



HAL
open science

Étude de revêtements thermochromes à base de VO₂ élaborés par voie PVD/HiPIMS

Jean-Louis Victor

► **To cite this version:**

Jean-Louis Victor. Étude de revêtements thermochromes à base de VO₂ élaborés par voie PVD/HiPIMS. Matériaux. Université de Bordeaux, 2019. Français. NNT : 2019BORD0275 . tel-03438102

HAL Id: tel-03438102

<https://theses.hal.science/tel-03438102>

Submitted on 21 Nov 2021

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 présentée par
Jean-louis Victor

Pour obtenir le grade de : Docteur de l'Université de Bordeaux

Ecole Doctorale des Sciences Chimiques
Spécialité : Physico-chimie de la Matière Condensée

**Étude de revêtements thermochromes à base de
VO₂ élaborés par voie PVD/HiPIMS**

Sous la direction de : Aline ROUGIER
Sous l'encadrement de : Corinne MARCEL et Laurent SAUQUES

Soutenue le 22 novembre 2019

Membres du jury :

M. Jean-Marc HEINTZ	Professeur, ICMCB, Bordeaux INP	Président
M ^{me} Cécile AUTRET-LAMBERT	Maître de Conférences, GREMAN, Université de Tours	Rapporteur
M. Jean-François PIERSON	Professeur, IJL, Université de Lorraine	Rapporteur
M ^{me} Aline ROUGIER	Directrice de Recherche CNRS, ICMCB	Examineur
M ^{me} Corinne MARCEL	Ingénieur chercheur CEA, Centre CEA Le Ripault, Monts	Examineur
M. Mario MAGLIONE	Directeur de Recherche CNRS, ICMCB	Examineur
M. Alain GIBAUD	Professeur, IMMM, Université du Mans	Examineur
M. Aurelian CRUNTEANU	Directeur de Recherche CNRS, XLIM, Université de Limoges	Examineur
M. Laurent SAUQUES	Expert Technique Référent Matériaux, DGA, Paris	Invité
M. François TRAN VAN	Professeur, PCM2E, Université de Tours	Invité

Remerciements

Ce travail est issu d'un cofinancement entre le CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique et aux énergies alternatives) et la DGA (Délégation Générale de l'Armement) à hauteur de 50 %. Je tiens en premier lieu à remercier ces deux organismes pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce sujet de thèse. Les travaux ont été réalisés au CEA le Ripault, au sein du Laboratoire des Revêtements Fonctionnels et Caractérisations du Département Matériaux. Je remercie mes deux chefs de laboratoire qui se sont succédé, **Karine** et **Bertrand**, pour leur accueil au sein de leur unité. Mes remerciements vont également à mes chefs de service et département **Guillaume** et **Danièle**.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à ma Directrice de thèse, Madame **Aline Rougier**, Directrice de Recherche au CNRS à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), qui a su m'apporter son soutien et diriger ces recherches avec une grande efficacité. Je la remercie pour sa disponibilité et les discussions fructueuses que nous avons pu avoir à de nombreuses reprises.

Je tiens à remercier Madame **Cécile Autret-Lambert**, Maître de Conférences au Groupement de Recherche en Matériaux, Microélectronique, Acoustique et Nanotechnologies (GREMAN) de l'Université de Tours, ainsi que Monsieur **Jean-François Pierson**, Professeur à l'Institut Jean Lamour (IJL) de l'Université de Lorraine, pour m'avoir fait l'honneur d'être les rapporteurs de ce travail. Je remercie également Monsieur **Alain Gibaud**, Professeur à l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM) de l'Université du Mans, Monsieur **Aurelian Crunteanu**, Chargé de Recherche au CNRS à l'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER) de l'Université de Limoges, Monsieur **Mario Maglione**, Directeur de Recherche au CNRS et Directeur de l'ICMCB, ainsi que Monsieur **Jean-Marc Heintz**, Professeur à l'ICMCB de l'Université de Bordeaux, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Enfin, je remercie Monsieur **Frédéric Schuster**, Directeur du Programme Transversal de Compétences Matériaux et Procédés au CEA Paris-Saclay, et Monsieur **François Tran-Van**, Directeur du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et des Electrolytes pour l'Énergie (PCM2E) et Professeur à l'Université de Tours, pour leur participation à ce Jury de thèse.

Mes remerciements vont tout particulièrement à Madame **Corinne Marcel** qui a encadré ces travaux de thèse au sein du CEA. Je la remercie pour la confiance qu'elle m'a portée tout au long de ces années, ainsi que pour son expérience et ses connaissances qu'elle m'a fait partager et qui m'ont permis d'accroître mes compétences. J'ai sincèrement apprécié les échanges scientifiques que nous avons eus quotidiennement. Elle m'a prouvé sa bienveillance à maintes reprises et a fait en sorte que la thèse se déroule pour le mieux malgré les difficultés techniques que nous avons pu rencontrer.

Je présente également ma gratitude à mon encadrant DGA, Monsieur **Laurent Sauques**, pour avoir partagé avec moi son expertise dans le domaine de la PVD et des matériaux thermochromes. Par ses conseils avisés, il m'a aidé à choisir de bonnes orientations dans la conduite des travaux à mener.

Des collaborations ont été entreprises tout au long de cette thèse. Je tiens donc à remercier chaleureusement toutes les personnes qui ont participé à l'avancée des travaux. Tout d'abord, merci à M. **Giljoo Song**, doctorant encadré par M^{me} **Aline Rougier** pour la Diffraction des Rayons X (DRX) en incidence rasante, ainsi qu'à M. **Nicolas Penin** pour les mesures quatre pointes en température effectuées à l'ICMCB. Merci également à M. **Abdelaziz Aït Abdelkadir**, étudiant en Master 2 encadré par M. **Alain Gibaud** à l'IMMM, pour les analyses DRX en température ainsi qu'à M. **Frédéric Amiard** pour les mesures spectrophotométriques en température opérées au sein de la Plateforme Spectroscopie Vibrationnelle de l'Université du Mans. Concernant les analyses ellipsométriques en température, merci une nouvelle fois à M. **Abdelaziz Aït Abdelkadir** co-encadré par M. **Guillaume Vignaud** à l'Université de Bretagne Sud. Je présente également ma gratitude à M^{me} **Christine Labrugère** pour les analyses de spectrométrie photo-électronique X (XPS) de la Plateforme Aquitaine de Caractérisation des Matériaux.

Je remercie également **Jean-Louis** pour les observations par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) du CEA le Ripault, ainsi que **Frédéric, Cyril et Jacques** pour les analyses spectrométriques par rétrodiffusion de Rutherford (RBS) au CEA de Bruyères-le-Châtel. Merci tout particulièrement à **Olivier** pour son soutien technique précieux sur les bâtis de pulvérisation et à toutes les personnes que j'ai pu rencontrer au cours de mes trois années passées au laboratoire. J'ai pris grand plaisir à discuter aux petites pauses café du matin où régnait une ambiance très conviviale. Merci aux footex du mercredi avec qui j'ai partagé de très bons moments.

Enfin, un dernier merci à toute ma famille et mes proches pour leur soutien sans faille tout au long de ces années d'études.

Table des Matières

Introduction générale	1
Chapitre I : Les interactions rayonnement-matière	7
I.1. Le rayonnement électromagnétique	9
I.1.1. Grandeurs énergétiques liées au rayonnement	10
I.1.2. Rayonnement d'un corps noir	12
I.1.3. Rayonnement d'un corps quelconque.....	13
I.2. Le rayonnement et l'atmosphère	15
I.2.1. Phénomène de diffusion atmosphérique.....	15
I.2.2. Phénomène d'absorption atmosphérique	16
I.2.3. Fenêtres atmosphériques.....	18
Chapitre II : Étude bibliographique	21
II.1. Les matériaux thermochromes actifs dans l'infrarouge	23
II.1.1. Les pérovskites de terres rares	23
II.1.1.A/ Les manganites	23
II.1.1.B/ Les nickelates	25
II.1.2. Les oxydes de vanadium.....	29
II.2. Étude du matériau VO₂	33
II.2.1. Les différentes phases cristallographiques de VO ₂	34
II.2.1.A/ La phase haute température VO ₂ (R)	34
II.2.1.B/ Les phases basse température VO ₂ (M1), VO ₂ (M2) et VO ₂ (T)	35
II.2.1.C/ Les phases métastables VO ₂ (B) et VO ₂ (A).....	38
II.2.2. Structure de bandes électroniques de VO ₂	39
II.2.3. Propriétés électriques et optiques de VO ₂	41
II.3. Facteurs impactant les propriétés de VO₂ en couches minces déposées par voie PVD	44
II.3.1. Influence des paramètres de dépôt	45
II.3.1.A/ Puissance d'alimentation de la cathode	45
II.3.1.B/ Pression partielle en oxygène	45
II.3.1.C/ Temps de dépôt.....	46

II.3.1.D/ Température du substrat.....	48
II.3.1.E/ Polarisation du substrat	48
II.3.2. Influence du mode d'alimentation de la cathode	49
II.3.3. Influence du dopage	51
II.3.3.A/ Dopage de type n.....	52
II.3.3.B/ Dopage de type p.....	53
II.3.3.C/ Phases cristallographiques obtenues	55
II.3.3.D/ Co-dopage.....	55
II.4. Conclusion du chapitre II	58
Références bibliographiques du chapitre II	58
Chapitre III : Techniques de dépôt et caractérisations de couches minces de VO₂	65
III.1. Méthodes de dépôt par voie PVD.....	67
III.1.1. Généralités.....	67
III.1.2. La pulvérisation cathodique magnétron	69
III.1.2.A/ Mécanismes mis en jeu	69
III.1.2.B/ Mode réactif et évolution des paramètres de décharge	80
III.1.2.C/ Modes d'alimentation	82
III.1.2.D/ Dispositifs expérimentaux.....	90
III.2. Méthodes de caractérisation	96
III.3. Conclusion du chapitre III.....	97
Références bibliographiques du chapitre III.....	98
Chapitre IV : Élaboration et caractérisation des couches minces de VO₂ et (V-W)O₂ déposées par PDCMS	101
IV.1. Étude des couches minces de VO ₂ déposées par PDCMS.....	103
IV.1.1. Conditions de dépôt utilisées et influence du débit d'O ₂ sur la composition des couches.....	103
IV.1.2. Étape de recuit post-dépôt.....	108
IV.1.3. Influence du recuit	109
IV.1.4. Caractérisation du VO ₂ à température ambiante (21 °C).....	113
IV.1.4.A/ Analyse MEB de la morphologie du dioxyde de vanadium	113
IV.1.4.B/ Analyse chimique XPS du dioxyde de vanadium	113
IV.1.4.C/ Mesures de transmittance dans le domaine visible et infrarouge du dioxyde de vanadium par spectrophotométrie.....	115

IV.1.5. Étude en température des propriétés structurales, électriques et optiques des couches minces de VO ₂	117
IV.1.5.A/ Analyse structurale en fonction de la température par DRX rasant	118
IV.1.5.B/ Étude des propriétés électriques du dioxyde de vanadium par des mesures de résistivité quatre pointes en température	120
IV.1.5.C/ Étude des propriétés optiques du dioxyde de vanadium en température dans la gamme 0,3 µm – 2,0 µm par des mesures ellipsométriques	122
IV.1.5.D/ Mesures de transmittance en fonction de la température d'une couche mince de VO ₂ dans la gamme IR 2,0 µm – 25 µm	127
IV.1.5.E/ Résumé et discussion sur les mesures en température	131
IV.2. Étude des couches minces de (V-W)O₂ déposées par PDCMS.....	132
IV.2.1. Réalisation des couches minces de VO ₂ dopé au tungstène	132
IV.2.1.A/ Méthode de dopage utilisée.....	132
IV.2.1.B/ Conditions de dépôt	134
IV.2.1.C/ Calcul du taux de dopage au tungstène théorique	134
IV.2.1.D/ Détermination du taux de dopage par analyses RBS et comparaison avec le calcul théorique.....	136
IV.2.1.E/ Influence du recuit sur le taux de dopage et l'homogénéité des films.....	137
IV.2.2. Caractérisation des films dopés au tungstène à température ambiante (21 °C)	138
IV.2.2.A/ Analyse MEB de la morphologie des couches dopées	138
IV.2.2.B/ Analyse chimique XPS des couches minces de VO ₂ dopé au tungstène	140
IV.2.2.C/ Analyse DRX des couches dopées	143
IV.2.3. Étude de la transition métal-isolant des couches minces dopées au tungstène par des mesures de transmittance en température dans la gamme spectrale 2,0 µm – 25 µm	144
IV.3. Dépôt de couches minces thermochromes à partir d'une grande cible : vers un transfert industriel	147
IV.3.1. Ajustement des conditions de dépôt.....	148
IV.3.2. Réalisation des couches minces de VO ₂ dopé au tungstène à partir de la grande cible de vanadium.....	151
IV.3.2.A/ Influence de la température de recuit sur les propriétés thermochromes des couches minces de VO ₂ dopé au W	151
IV.3.2.B/ Influence de l'épaisseur sur les propriétés thermochromes des couches minces de VO ₂ dopé au W	152
IV.4. Conclusion du chapitre IV	153
Références bibliographiques du chapitre IV.....	154
Chapitre V : Synthèse et caractérisation de couches minces de VO₂ élaborées à l'aide d'une alimentation HiPIMS.....	157
V.1. Dépôts HiPIMS à partir d'une cathode à magnétron équilibré [CME]	159

V.1.1. Influence de la durée du pulse sur la décharge HiPIMS [CME]	159
V.1.2. Influence du débit d'O ₂ sur les signaux courant-tension	161
V.1.3. Optimisation du débit d'O ₂ et caractérisation à température ambiante (21 °C) du VO ₂ déposé par HiPIMS [CME] et recuit à 500 °C.....	162
V.1.4. Étude de la transition métal-isolant du VO ₂ recuit à 500 °C	165
<i>V.1.4.A/ Suivi des propriétés électriques du dioxyde de vanadium par des mesures de résistivité quatre pointes en température</i>	<i>166</i>
<i>V.1.4.B/ Étude des propriétés optiques du dioxyde de vanadium dans la gamme 2 μm – 25 μm par des mesures de transmittance en température</i>	<i>167</i>
V.1.5. Abaissement de la température de recuit à 400 °C et 300 °C.....	169
V.2. Dépôts HiPIMS à partir d'une cathode à magnétron déséquilibré [CMD].....	170
V.2.1. Comparaison des modes HiPIMS et DCMS.....	171
<i>V.2.1.A/ Analyse du plasma par spectrométrie d'émission optique.....</i>	<i>171</i>
<i>V.2.1.B/ Évolution de la tension de décharge en milieu réactif.....</i>	<i>173</i>
V.2.2. Couches minces de VO ₂ élaborées par voie HiPIMS [CMD]	174
<i>V.2.2.A/ Conditions de recuit post-dépôt.....</i>	<i>175</i>
<i>V.2.2.B/ Mesure de la transmittance dans la gamme 2 μm – 22 μm</i>	<i>176</i>
<i>V.2.2.C/ Optimisation du débit d'O₂ pour un traitement thermique à 300 °C</i>	<i>178</i>
V.3. Conclusion du chapitre V	180
Références bibliographiques du chapitre V.....	181
Conclusion générale et perspectives.....	183
Annexes : Méthodes de caractérisation.....	187
Annexe A : Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS).....	189
Annexe B : Réflexion/Diffraction des rayons X (RRX et DRX).....	190
Annexe C : Spectrométrie photoélectronique (XPS)	192
Annexe D : Microscopie électronique à balayage (MEB)	193
Annexe E : Profilométrie.....	194
Annexe F : Mesure de résistivité en 4 pointes.....	194
Annexe G : Spectrophotométrie.....	195
Annexe H : Ellipsométrie spectroscopique	198

Introduction générale

Les matériaux ayant la capacité de changer de propriétés optiques avec la température sont qualifiés de matériaux thermochromes. Certains d'entre eux sont actifs dans le domaine visible. C'est notamment le cas des pigments organiques tels que les leuco-colorants à base de cristaux liquides, utilisés par exemple en tant qu'indicateurs de gel sur les routes avec un changement de couleur à température inférieure à 0 °C. Ils servent également dans la lutte contre la contrefaçon avec l'apparition d'une encre colorée dans le cas d'un document photocopie, ou encore dans le domaine alimentaire en affichant un changement de couleur lorsque la température de conservation est dépassée. D'autres matériaux thermochromes sont actifs dans le domaine infrarouge et peuvent servir à la gestion des flux thermiques pour l'efficacité énergétique de vitrages ou de parois dans les secteurs du bâtiment, de l'automobile ou encore dans le domaine du spatial. C'est le cas des pérovskites de terres rares et de certains oxydes de vanadium, qui présentent une transition métal-isolant et diffèrent les uns des autres par la température à laquelle se produit leur changement de phase.

Mes travaux de thèse portent sur le dioxyde de vanadium, de formule chimique VO_2 , qui passe d'un état semi-conducteur à un état métallique aux alentours de 68 °C. Cette commutation est réversible et confère au matériau une variation de ses propriétés optiques dès le proche infrarouge. Un film mince de VO_2 apposé sur un vitrage contribue à ajuster la température d'un habitacle en filtrant les apports solaires. En revanche, sa température de transition est trop élevée pour l'obtention d'un confort thermique. Un moyen d'abaisser cette température est doper le VO_2 par un dopage de type n.

Le dioxyde de vanadium paraît simple à élaborer étant donné que seulement deux éléments le composent. Néanmoins les différents degrés d'oxydation du vanadium conduisent à la formation des oxydes VO , V_2O_3 , V_2O_5 ainsi que des phases intermédiaires telles que V_3O_5 , V_4O_7 , V_5O_9 , V_6O_{11} . La plupart de ces oxydes ont un comportement thermochrome. En revanche, ils présentent une température de transition très éloignée de la température ambiante, ce qui n'offre pas d'intérêt pour les applications visées dans cette étude. Le moyen d'élaboration doit donc être maîtrisé pour élaborer un VO_2 stœchiométrique. La synthèse de couches minces par pulvérisation cathodique magnétron est relativement simple à mettre en œuvre, industrialisable et permet d'obtenir des matériaux denses et homogènes. C'est pourquoi, cette technique de dépôt sous vide (PVD) a été choisie pour synthétiser nos revêtements à base de VO_2 . Afin de cristalliser cet oxyde, un apport énergétique est néanmoins nécessaire. Une température généralement supérieure à 450 °C est indispensable à le rendre fonctionnel, ce qui rend impossible son élaboration sur des substrats thermiquement sensibles tels que les polymères. De récents travaux ont mis en évidence les bienfaits du mode HiPIMS (High Power Impulse Magnétron Sputtering) pour abaisser la température de

crystallisation du matériau VO_2 . Cette technique innovante a fait l'objet d'une étude approfondie au cours de la thèse.

Ce projet de thèse est issu d'un cofinancement DGA (Délégation Générale pour l'Armement) et CEA (Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives). L'objectif souhaité est d'obtenir des revêtements thermochromes commutant à différentes températures (de 0 °C à 70 °C) et possédant un contraste optique le plus élevé possible dans la gamme 2,0 μm – 25 μm . Pour ce faire, des dépôts de VO_2 et $(\text{V-W})\text{O}_2$ ont été réalisés par pulvérisation cathodique magnétron dans les locaux du CEA le Ripault. Le présent mémoire rend compte du travail réalisé ces trois dernières années et se compose de cinq chapitres.

Le premier chapitre aborde pour commencer les différentes grandeurs énergétiques liées aux interactions rayonnement-matière.

Le second chapitre est dédié à une étude bibliographique portant sur les matériaux thermochromes actifs dans l'infrarouge. Une partie détaillée sera consacrée à la description des propriétés cristallographiques, électriques et optiques du dioxyde de vanadium en fonction de la température. L'influence du dopage de type n et p sur les propriétés thermochromes du VO_2 sera finalement exposée.

Le troisième chapitre présente la méthode de synthèse par pulvérisation cathodique magnétron en conditions réactives. Les mécanismes mis en jeu lors de l'élaboration d'une couche mince ainsi que les différents modes possibles pour alimenter la cathode seront décrits. Enfin les méthodes ayant servi à caractériser nos revêtements seront énumérées.

Le quatrième chapitre concerne l'étude des propriétés physico-chimiques des couches minces thermochromes élaborées par pulvérisation cathode magnétron en milieu réactif via une alimentation PDCMS (Pulsed Direct Current Magnetron Sputtering). Des couches minces de VO_2 seront dans un premier temps étudiées. La transition métal-isolant de ce matériau sera illustrée par de nombreuses caractérisations en température (DRX, résistivité quatre pointes, ellipsométrie, FTIR). Nous étudierons en seconde partie l'influence du taux de dopage au W sur les propriétés thermochromes.

Le cinquième chapitre est consacré aux dépôts de VO_2 par voie HiPIMS. Nous verrons que, grâce à ce mode d'alimentation, une couche mince thermochrome fonctionnelle peut être obtenue avec une température de recuit considérablement abaissée.

Enfin, une conclusion générale sur nos résultats et les perspectives qui s'y rattachent refermeront ce manuscrit.

Chapitre I : Les interactions rayonnement-matière

I.1. Le rayonnement électromagnétique	9
I.1.1. Grandeurs énergétiques liées au rayonnement	10
I.1.2. Rayonnement d'un corps noir	12
I.1.3. Rayonnement d'un corps quelconque.....	13
I.2. Le rayonnement et l'atmosphère.....	15
I.2.1. Phénomène de diffusion atmosphérique.....	15
I.2.2. Phénomène d'absorption atmosphérique	16
I.2.3. Fenêtres atmosphériques.....	18

Les différentes interactions existantes entre un rayonnement électromagnétique émis par une source (le soleil par exemple) et la matière sont exposées dans le présent chapitre. Lorsqu'une source éclaire un objet, des interactions se produisent entre le rayonnement qu'elle émet et la cible illuminée. Ces interactions dépendent essentiellement des propriétés optiques de l'objet. Une partie du rayonnement peut alors être transmise à travers l'objet, réfléchi ou bien absorbée par celui-ci. Néanmoins avant que le rayonnement atteigne la cible, il traverse préalablement l'atmosphère qui peut diffuser ou absorber une partie de celui-ci. Ce premier chapitre permet d'introduire les grandeurs liées à ces différentes interactions.

I.1. Le rayonnement électromagnétique

Le rayonnement électromagnétique correspond à l'ensemble des radiations émises par une source sous forme d'ondes électromagnétiques. Une onde électromagnétique est composée à la fois d'un champ électrique et d'un champ magnétique oscillant à la même fréquence. Ces deux champs sont perpendiculaires l'un à l'autre et se propagent selon une direction orthogonale. La propagation d'une onde s'effectue à une vitesse qui dépend du milieu considéré. Une onde électromagnétique est caractérisée par sa fréquence ν et sa longueur d'onde λ . Ces deux grandeurs sont reliées par la relation suivante :

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

Équation I-1 : relation liant la longueur d'onde et la fréquence d'une onde électromagnétique

Avec c célérité de la lumière dans le vide (égale à $2,998.10^8 \text{ m.s}^{-1}$)
 ν fréquence de l'onde (s^{-1})

L'énergie d'un rayonnement électromagnétique se propage sous forme de paquets d'énergie via des corpuscules élémentaires immatériels, les photons. Chaque photon transporte un quantum d'énergie proportionnel à la fréquence de l'onde (**Équation I-2**).

$$E = h \cdot \nu$$

Équation I-2 : Equation de l'énergie d'un photon (en J)

Avec h constante de Planck ($6,626.10^{-34} \text{ J.s}$)
 ν fréquence de l'onde (s^{-1})

Le spectre électromagnétique correspond à la répartition des ondes électromagnétiques en fonction de leur longueur d'onde, de leur fréquence ou bien encore de leur énergie. Ce spectre est très large et divisé en plusieurs régions spectrales (**Figure I-1**).

Les rayons X et Gamma sont les rayons les plus énergétiques. Ils possèdent suffisamment d'énergie pour rompre des liaisons chimiques et ioniser la matière; ils sont de ce fait très nocifs pour l'homme (responsables de brûlures, cancers, mutations génétiques,..). Parmi les rayonnements non-ionisants, les rayons ultraviolets sont les plus énergétiques et sont responsables du bronzage. Ils interagissent avec la mélanine mais ne pénètrent généralement pas au-delà des couches superficielles de la peau. Vient ensuite le domaine visible correspondant à la partie du spectre électromagnétique perceptible par l'œil humain. Finalement, parmi les ondes les moins énergétiques, nous retrouvons le rayonnement infrarouge et les ondes radios.

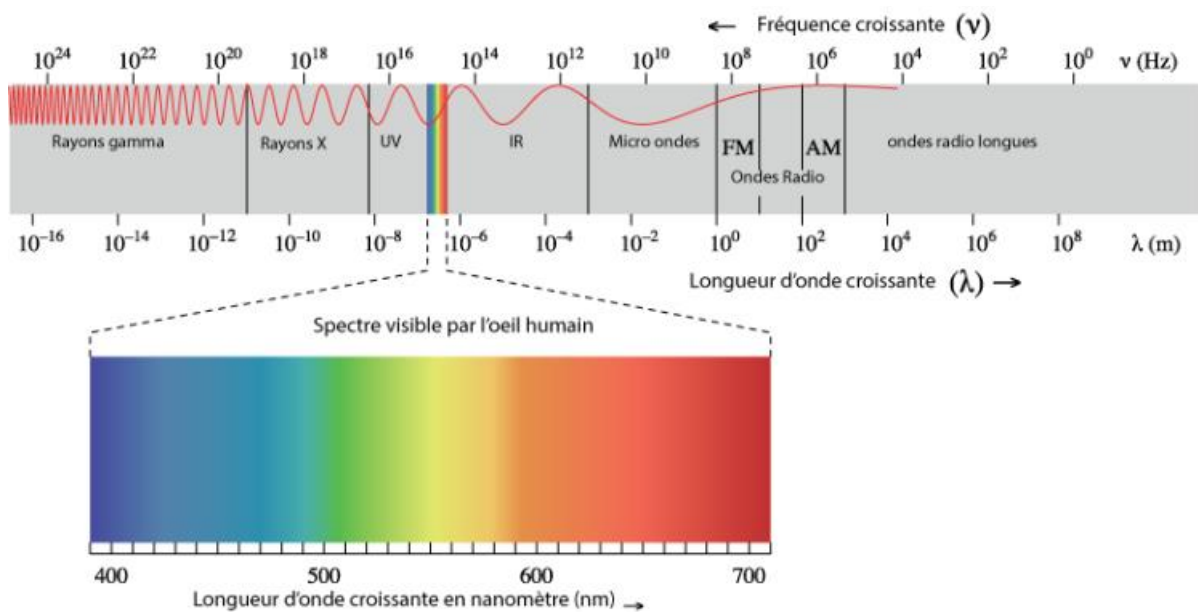


Figure I-1 : Spectre électromagnétique

I.1.1. Grandeurs énergétiques liées au rayonnement

Le rayonnement émis par une source transporte de l'énergie et l'énergie émise par unité de temps est le flux énergétique ϕ (en W).

Afin d'exprimer les grandeurs associées au flux énergétique, il est nécessaire d'introduire un milieu matériel. Soit S une surface rayonnante et dS un élément de cette surface centré sur le point O.

L'émittance énergétique M est définie comme le flux émis par élément de surface dS dans l'ensemble des directions constituant le demi-espace d'émission (**Équation I-3**).

$$M = \frac{d\phi}{dS}$$

Équation I-3 : Emittance énergétique exprimée en $W.m^{-2}$

Le flux ϕ et l'émittance M sont des grandeurs hémisphériques.

Introduisons désormais une direction Δ passant par O et faisant un angle θ avec la normale à dS. Un cône de sommet O peut être construit. Ce cône délimite un angle solide. Considérons une unité d'angle solide $d\Omega$ en stéradians (sr) (**Figure I-2**). Dans ce cône passe une partie du rayonnement émis par l'élément de surface dS ; c'est la luminance énergétique (**Équation I-4**).

$$L(\Delta) = \frac{d^2\phi}{(dS \cos\theta) d\Omega}$$

Équation I-4 : Luminance énergétique exprimée en $W.m^{-2}.sr^{-1}$

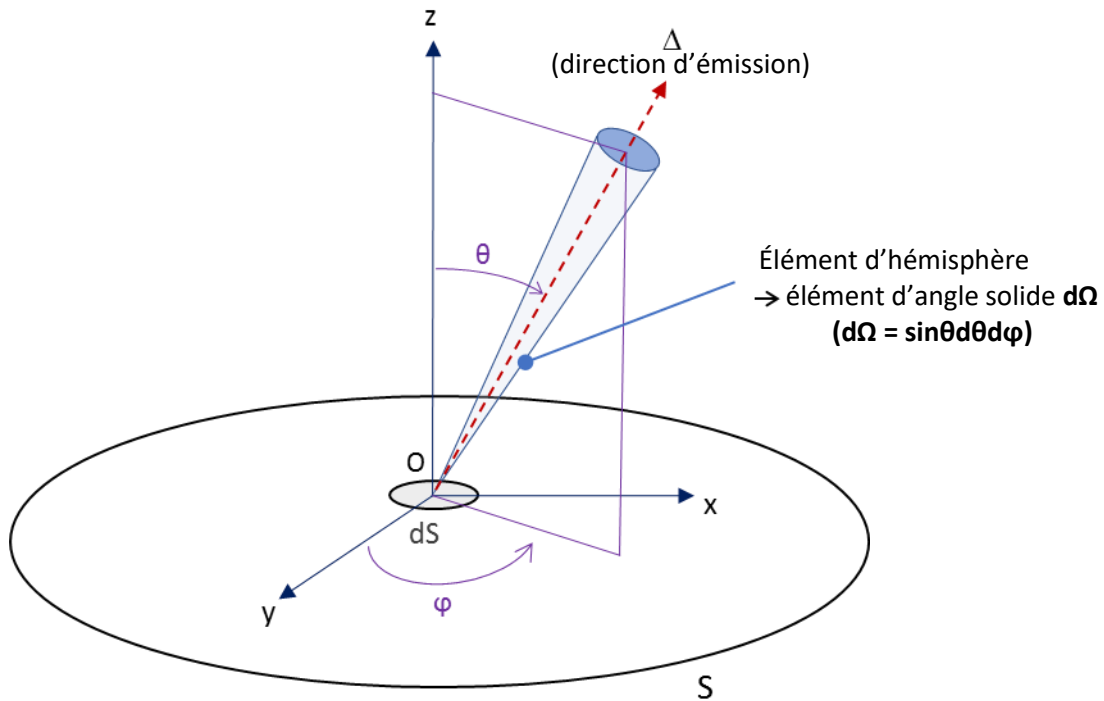


Figure I-2 : Coordonnées sphériques et définition de l'angle solide pour le calcul de la luminance

La surface rayonnante émet dans un spectre étendu ; la luminance énergétique à une longueur d'onde donnée est appelée luminance énergétique spectrale et s'exprime de la manière suivante :

$$L\lambda(\Delta) = \frac{d^2\phi}{(dS \cos\theta) d\Omega d\lambda}$$

Équation I-5 : Luminance énergétique spectrale exprimée en $W.m^{-2}.sr^{-1}.\mu m^{-1}$

I.1.2. Rayonnement d'un corps noir

Le corps noir, caractérisé par sa température thermodynamique T , est un corps idéal capable d'absorber puis de réémettre tout le rayonnement qui lui parvient, quelle que soit la longueur d'onde et la direction du rayonnement incident. Il ne réfléchit, ni ne transmet aucun rayonnement. La luminance spectrale qu'il émet est isotrope et ne dépend pas de la direction d'émission : c'est un corps lambertien. Planck calcula, en 1900, la luminance énergétique spectrale L° du corps noir à une température T donnée (**Équation I-6**). L'exposant ($^\circ$) s'applique pour un corps noir uniquement.

$$L^\circ(\lambda, T) = \frac{2 \cdot h \cdot c^2 \cdot \lambda^{-5}}{\exp\left(\frac{h \cdot c}{\lambda \cdot k_B \cdot T}\right) - 1}$$

Équation I-6 : Luminance spectrale du corps noir (loi de Planck), exprimée en $W \cdot m^{-2} \cdot sr^{-1} \cdot \mu m^{-1}$

Avec λ longueur d'onde (μm)
 h constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34} J \cdot s$)
 k_B constante de Boltzmann ($1,381 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}$)
 c célérité de la lumière ($2,998 \cdot 10^8 m \cdot s^{-1}$)
 T température absolue (K)

Le rayonnement du corps noir étant isotrope, son émittance est donné par la relation suivante :

$$M^\circ(\lambda, T) = \int L^\circ(\lambda, T) \cos\theta d\Omega = L^\circ(\lambda, T) \cdot \int_{\theta=0}^{\pi/2} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \cos\theta \sin\theta d\theta d\varphi = \pi \cdot L^\circ_\lambda(\lambda, T)$$

Équation I-7 : Emittance spectrale du corps noir, exprimée en $W \cdot m^{-2} \cdot \mu m^{-1}$

Le corps noir émet à toutes les longueurs d'onde : le spectre d'émission est un spectre continu. L'émission du corps noir ne dépend que de la longueur d'onde et de la température. La distribution spectrale de l'énergie émise par le corps noir à une température T donnée est décrite par les courbes de Planck (**Figure I-3**). L'élévation de la température induit une augmentation de l'émittance et un déplacement du maximum d'émission du corps noir vers les courtes longueurs d'onde. C'est la loi du déplacement de Wien. Cette loi permet de connaître la longueur d'onde associée au maximum d'émission à une température donnée (**Équation I-8**).

$$\lambda_{max} = \frac{2897,8}{T}$$

Équation I-8 : loi de déplacement de Wien

Avec λ_{max} longueur d'onde du maximum d'émission (μm)
 T température absolue (K)

Un corps noir émet sur une bande spectrale relativement étroite et centrée sur λ_{max} . Si sa température est proche de la température ambiante alors il émet essentiellement dans l'Infrarouge

(émittance maximale à environ 10 μm). Le maximum d'émittance se déplace vers les courtes longueurs d'onde lorsque la température du corps augmente. Il faut atteindre de très hautes températures comme celle du soleil (5777 K) pour avoir une émission dans le domaine du visible (0,4 – 0,8 μm). Son maximum d'émission survient notamment à environ 0,5 μm, soit au maximum de sensibilité de l'œil humain.

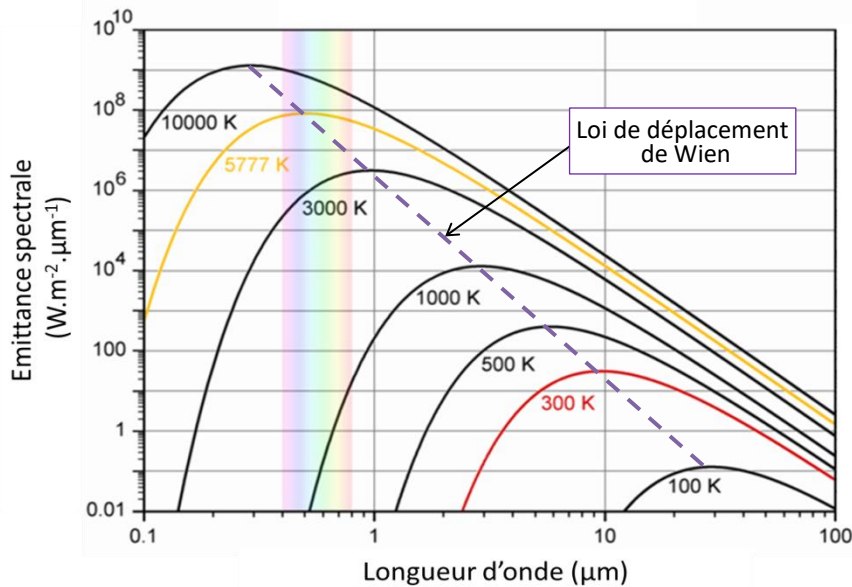


Figure I-3 : Rayonnement du corps noir entre 100 K et 10 000 K

Finalement, l'intégration de l'émittance sur l'ensemble du spectre conduit aux grandeurs totales caractérisant le corps noir qui sont données par les **lois de Stefan-Boltzmann et de Lambert** :

- L'émittance totale hémisphérique $M^o(T) = \sigma \cdot T^4$ (en $W.m^{-2}$)
- La luminance totale $L^o(T) = \frac{\sigma \cdot T^4}{\pi}$ (en $W.m^{-2}.sr^{-1}$)

Avec σ constante de Stefan-Boltzmann ($5,670 \cdot 10^{-8} W.m^{-2}.K^{-4}$)
 T température absolue (K)

I.1.3. Rayonnement d'un corps quelconque

Les corps réels se distinguent du corps noir idéal par le fait qu'ils n'absorbent qu'une partie de l'énergie rayonnante incidente.

Considérons un corps réel placé dans le vide et recevant un flux incident de rayonnement ϕ_i en provenance d'une source. Une partie de ce rayonnement peut être réfléchi (ϕ_R), absorbée (ϕ_A) ou alors transmise par ce corps (ϕ_T). La loi de conservation de l'énergie implique :

$$1 = \frac{\phi_R}{\phi_i} + \frac{\phi_A}{\phi_i} + \frac{\phi_T}{\phi_i}$$

Avec $\frac{\Phi_R}{\Phi_i} = \rho$ facteur de réflexion ou réflectance
 $\frac{\Phi_A}{\Phi_i} = \alpha$ facteur d'absorption ou absorptance
 $\frac{\Phi_T}{\Phi_i} = \tau$ facteur de transmission ou transmittance

D'où

$$1 = \rho + \alpha + \tau$$

Équation I-9 : Equation de conservation de l'énergie

Cette équation est valable à une longueur d'onde donnée. Elle peut s'étendre à une bande spectrale si les facteurs y sont constants.

En absorbant une partie du flux incident, le corps s'échauffe et émet un rayonnement fonction de la direction d'émission (θ), de la longueur d'onde (λ) et de la température (T). La loi du rayonnement de **Kirchhoff** permet de relier le facteur d'absorption d'un corps à son émissivité (noté ε). A l'équilibre thermodynamique, toute la chaleur absorbée par un corps est réémise sous forme radiative :

$$\alpha(\lambda, T, \theta) = \varepsilon(\lambda, T, \theta)$$

Équation I-10 : Loi de rayonnement de Kirchhoff

On peut donc écrire, pour un corps réel, la relation suivante : $1 = \rho + \varepsilon + \tau$

Dans le cas d'un corps opaque, c'est-à-dire pour un corps dont le rayonnement n'est pas transmis ($\tau = 0$), on en déduit que : $\varepsilon = 1 - \rho$

Le corps noir est un cas particulier des corps opaques. Il absorbe intégralement tous les rayonnements qui lui parviennent. Son facteur de réflexion est nul et ainsi $\varepsilon = 1$.

A température identique, le corps réel émet donc moins de rayonnement qu'un corps noir quelles que soient la longueur d'onde et la direction d'émission. Celui-ci sert alors de référence pour définir les propriétés radiatives d'un corps réel. Soit un élément de surface dS d'un corps quelconque, l'émissivité spectrale directionnelle est alors définie comme étant le rapport entre la luminance de dS sur celle d'un corps noir de même surface dans les mêmes conditions (λ, T, θ), soit :

$$\varepsilon(\lambda, T, \theta) = \frac{L(\lambda, T, \theta)}{L^0(\lambda, T, \theta)}$$

Équation I-11 : Emissivité spectrale directionnelle d'un corps réel

Lorsque l'émissivité d'un corps ne varie pas avec la longueur d'onde, on dit que c'est un corps gris.

Dans le cas contraire, c'est un corps sélectif.

Une fois émis, le rayonnement électromagnétique se propage dans l'atmosphère et va subir des interactions avec les molécules gazeuses et les particules présentes dans celle-ci. Deux phénomènes essentiels se produisent : l'absorption et la diffusion atmosphérique. Pour concevoir un système optronique dont le capteur se trouve éloigné de la source, il est nécessaire de se placer dans une gamme spectrale où la propagation du rayonnement est peu impactée par la présence atmosphérique. Il est donc indispensable de connaître les fenêtres spectrales où l'atmosphère est transparente.

I.2. Le rayonnement et l'atmosphère

L'atmosphère est constituée de gaz à concentration constante (azote N_2 : 78,1 %, oxygène O_2 : 20,8 %, argon Ar : 0,9 %) et de gaz dont la concentration est variable. C'est le cas de la vapeur d'eau H_2O , du dioxyde de carbone CO_2 , du méthane CH_4 , du monoxyde de carbone CO ou encore de l'ozone O_3 . La proportion de ces éléments est fonction des paramètres climatiques et géographiques et varie au cours du temps. Des particules extrêmement fines présentant une faible vitesse de chute sont également présentes dans l'atmosphère et désignées sous le nom d'aérosols. Les aérosols peuvent être solides (poussières microscopiques) ou liquides (brume, brouillard,...) et ont généralement une taille comprise entre 10^{-2} et $100 \mu m$.

Ces différents éléments présents dans l'atmosphère vont diffuser et/ou absorber une partie du rayonnement électromagnétique.

I.2.1. Phénomène de diffusion atmosphérique

Un rayonnement traversant la couche atmosphérique peut interagir avec les particules présentes dans l'atmosphère et être dévié de sa trajectoire, c'est le phénomène de diffusion.

Ce phénomène dépend essentiellement de la taille des particules rencontrées par le rayonnement.

Pour des tailles de particules nettement inférieures à la longueur d'onde du rayonnement ; la diffusion est décrite par la loi de **Rayleigh**. Elle s'applique donc en particulier dans le cas de la diffusion atomique ou moléculaire dont la taille est de l'ordre de 0,1 nm. L'intensité diffusée est inversement proportionnelle à la puissance 4 de la longueur d'onde du rayonnement incident. La diffusion de Rayleigh est par conséquent un phénomène sélectif qui se produit surtout pour les longueurs d'onde les plus courtes du spectre. Cette loi permet notamment d'expliquer la couleur bleue du ciel. Les longueurs d'onde les plus courtes du rayonnement solaire (violet, bleu) sont

davantage diffusées que les longueurs d'onde plus grandes (orange, rouge) ; de ce fait le ciel apparaît bleu pour l'observateur.

Pour les particules dont la taille est du même ordre de grandeur, ou plus grande, que la longueur d'onde (typiquement les aérosols), la théorie de Rayleigh ne s'applique plus ; la théorie de la diffusion de **Mie** est cette fois-ci utilisée. Beaucoup moins sélective que la diffusion de Rayleigh, l'intensité diffusée par la loi de Mie est inversement proportionnelle à la longueur d'onde du rayonnement incident. Elle se produit essentiellement dans les couches basses de l'atmosphère (qui contiennent plus d'aérosols) et donne à la couleur du ciel un aspect bleu délavé.

Finalement, lorsque la taille des particules atmosphériques est beaucoup plus grande que la longueur d'onde du rayonnement, l'optique géométrique peut être appliquée. La diffusion est dite non sélective. Les gouttelettes d'eau que l'on trouve dans les nuages induisent ce type de diffusion qui affecte toutes les longueurs d'onde et permet d'expliquer la couleur blanche des nuages.

1.2.2. Phénomène d'absorption atmosphérique

Le rayonnement peut céder tout ou partie de son énergie aux molécules avec lesquelles il rentre en collision, ce qui conduit à une atténuation du signal dans la direction de propagation du rayonnement : c'est le phénomène d'absorption. L'énergie des molécules ne peut prendre que des valeurs discrètes correspondant à des niveaux énergétiques quantifiés. L'absorption d'un rayonnement de fréquence ν permet à une molécule de passer d'un état d'énergie E_1 à un état d'énergie E_2 supérieur ($E_2 = E_1 + h \cdot \nu$). Les molécules présentent des états électroniques, ainsi que des états vibrationnels et rotationnels générés par les liaisons interatomiques. A chaque état électronique correspondent plusieurs états de vibration des atomes et à chaque état vibrationnel correspondent plusieurs états de rotation (**Figure I-4**).

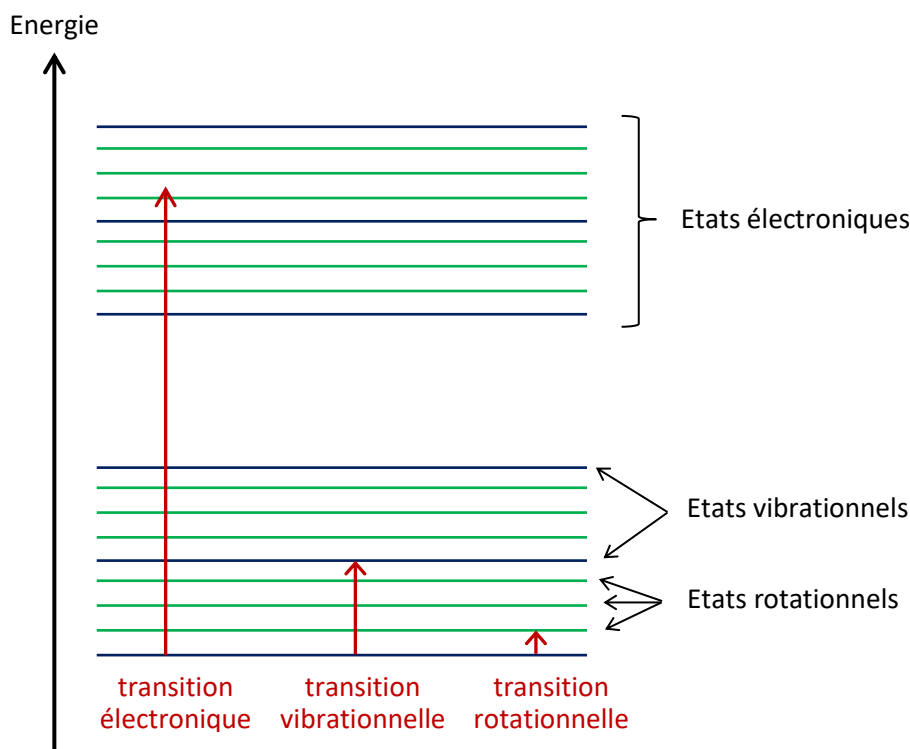


Figure I-4 : Schéma représentant les différentes transitions possibles au sein d'une molécule

L'absorption du rayonnement peut se manifester de trois façons différentes selon l'énergie du photon incident (**Tableau I-1**) :

- dans l'**ultraviolet** et le **visible**, l'énergie apportée par le photon est suffisante pour perturber le cortège électronique et permettre aux électrons qui gravitent autour d'un noyau de changer d'orbite ou même d'atome. La molécule se retrouve alors dans un état excité. En se désexcitant, la molécule émet à son tour un photon. Dans certains cas, un phénomène de dissociation de la molécule peut avoir lieu.
- dans l'**infrarouge « thermique »**, l'énergie absorbée permet aux atomes de vibrer dans l'axe de la liaison moléculaire ou perpendiculairement à cet axe.
- dans le domaine des **micro-ondes**, l'énergie absorbée permet à la molécule de tourner autour d'un de ses axes.

Type de transition	$\Delta E = E_2 - E_1$	$\lambda = (c.h) / \Delta E$	Région spectrale d'absorption
électronique	~ 10 eV	$\sim 83,3$ nm	Ultraviolet et visible
vibrationnelle	$\sim 10^{-1}$ eV	$\sim 8,33$ μ m	Infrarouge
rotationnelle	$\sim 10^{-3}$ eV	$\sim 0,833$ μ m	Micro-ondes

Tableau I-1 : régions spectrales d'absorption associées aux différentes transitions

Au cours de leur pénétration dans l'atmosphère, les photons entrent en collision avec les molécules gazeuses (CO₂, O₂, H₂O, ...) et sont progressivement absorbés à diverses longueurs d'onde.

Les phénomènes de diffusion et d'absorption conduisent à une atténuation globale de la transmission atmosphérique (**Figure I-5**) qui peut alors s'écrire, sur une distance D, sous la forme :

$$\tau(\lambda) = \exp[-\gamma(\lambda).D]$$

$$\gamma(\lambda) = \beta(\lambda) + \alpha(\lambda)$$

Avec $\tau(\lambda)$ transmission spectrale
 $\gamma(\lambda)$ coefficient d'extinction
 $\beta(\lambda)$ coefficient de diffusion
 $\alpha(\lambda)$ coefficient d'absorption

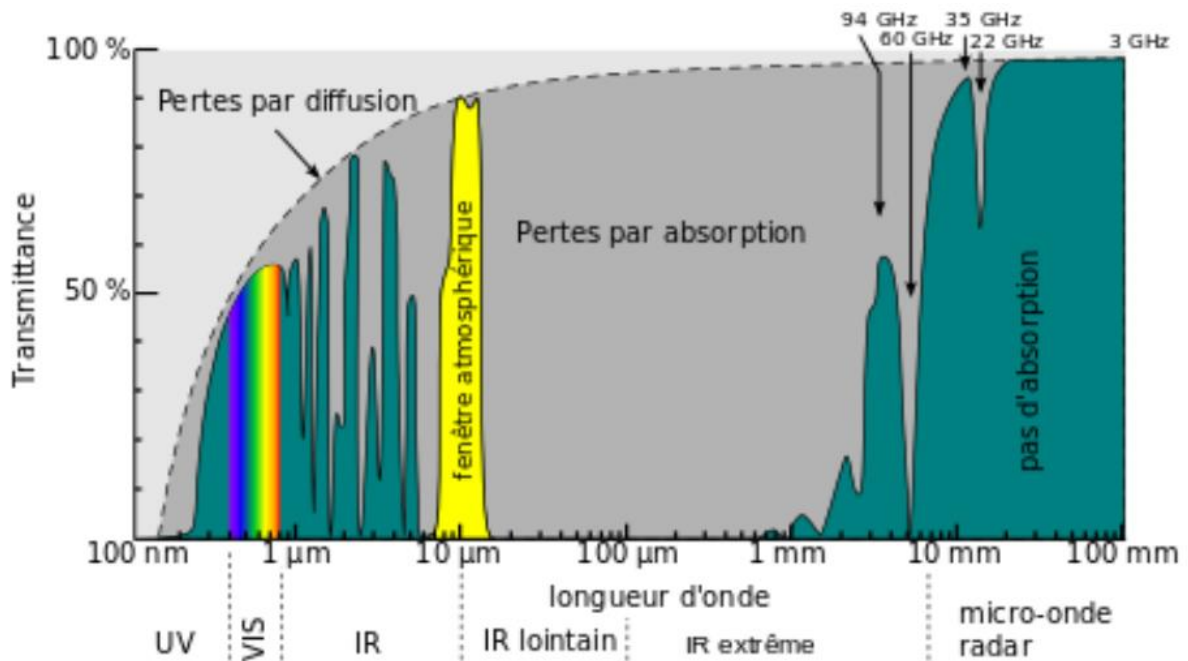


Figure I-5 : Transmittance globale de l'atmosphère

I.2.3. Fenêtres atmosphériques

L'absorption et la diffusion moléculaire sont des phénomènes sélectifs conduisant à une transmission spectrale de l'atmosphère présentant des zones transparentes, appelées fenêtres de transmission atmosphériques.

Ces fenêtres sont situées à différents intervalles de longueurs d'onde :

- 0,4 à 1,4 μm : bande visible et très proche IR
- 1,4 à 2,5 μm : bande IR I
- 3 à 5 μm : bande IR II
- 8 à 12 μm : bande IR III
- 1 mm à 11 m : bandes hyperfréquences

Tout objet dont la température est supérieure à celle du zéro absolu émet un rayonnement thermique spécifique. La détection d'un objet est rendue possible en infrarouge dans les trois domaines spectraux où l'atmosphère est transparente (bande I, II et III) : ce sont dans ces gammes où les caméras IR fonctionnent. Une caméra IR mesure donc l'intensité du rayonnement thermique (émittance) provenant d'un point chaud, qui se distinguera d'un point froid par une émittance plus élevée conformément à la loi de Stefan-Boltzmann relative au rayonnement du corps noir.

Pour rappel, l'émittance d'un objet dépend de son émissivité et de sa température ($M_{\text{objet}} = \epsilon_{\text{objet}} \cdot \sigma \cdot T_{\text{objet}}^4$). Les fuites thermiques d'un bâtiment sont ainsi apparentes à la caméra (**Figure I-6**).

Les matériaux X-chromes, activés par un potentiel électrique (électrochromes), une contrainte mécanique (barochromes) ou encore une variation de température (thermochromes) sont capables d'adapter leurs propriétés optiques en réponse à un stimulus. Ce sont donc de bons candidats pour gérer les flux thermiques lorsqu'ils sont apposés sur des vitrages pour le bâtiment ou l'automobile (qualifiés alors de « vitrages intelligents ») ou sur des parois de satellites afin de protéger leur électronique interne.



Figure I-6 : Détection des fuites thermiques (en rouge) à l'aide d'une caméra infrarouge

Chapitre II : Étude bibliographique

II.1. Les matériaux thermochromes actifs dans l'infrarouge	23
II.1.1. Les perovskites de terres rares	23
II.1.2. Les oxydes de vanadium.....	29
II.2. Étude du matériau VO ₂	33
II.2.1. Les différentes phases cristallographiques de VO ₂	34
II.2.2. Structure de bandes électroniques de VO ₂	39
II.2.3. Propriétés électriques et optiques de VO ₂	41
II.3. Facteurs impactant les propriétés de VO ₂ en couches minces déposées par voie PVD	44
II.3.1. Influence des paramètres de dépôt	45
II.3.2. Influence du mode d'alimentation de la cathode	49
II.3.3. Influence du dopage	51
II.4. Conclusion du chapitre II	58
Références bibliographiques du chapitre II	58

Certains matériaux sont dits intelligents car ils sont capables de modifier leur comportement physico-chimique en réponse à un stimulus. C'est le cas des matériaux thermochromes dont les propriétés optiques varient en fonction de la température. Ce chapitre fait état d'une synthèse bibliographique. Les différents matériaux thermochromes actifs dans l'infrarouge et leurs propriétés seront examinés dans un premier temps, avant de se recentrer sur le matériau thermochrome choisi pour ce projet de thèse : le dioxyde de vanadium. Les différents facteurs impactant les propriétés thermochromes de VO_2 seront par la suite étudiés. En particulier, le dopage influe sur la température de transition de phase de VO_2 et permet un ajustement de celle-ci selon les applications visées.

II.1. Les matériaux thermochromes actifs dans l'infrarouge

Un matériau thermochrome actif dans l'infrarouge (IR) se caractérise par une température de commutation à laquelle le matériau subit une transition métal-isolant (notée T_{MI} ou T_c). Le développement de systèmes intelligents permettant de réguler le rayonnement solaire dans le domaine infrarouge selon la température est l'un des atouts majeurs des matériaux thermochromes. Ils peuvent ainsi adapter l'émissivité d'une paroi selon sa température afin de réguler les flux thermiques la traversant.

A l'heure actuelle, peu de matériaux sont connus pour leur thermochromisme IR, principalement les pérovskites de terres rares et les oxydes de vanadium. Ils se distinguent les uns des autres par leur domaine d'activité, en température et en gamme spectrale.

II.1.1. Les pérovskites de terres rares

Il existe deux grandes familles de pérovskites de terres rares présentant un comportement thermochrome : les manganites et les nickelates.

II.1.1.A/ Les manganites

Les pérovskites manganites sont de type $A_{1-x}B_x\text{MnO}_3$ où A est un cation trivalent provenant de la famille des lanthanides ($A = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm} \dots$) et B un cation divalent appartenant à la famille des alcalino-terreux ($B = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$). Leur réseau cristallographique est formé d'un empilement régulier et tridimensionnel d'octaèdres MnO_6 . Les octaèdres sont reliés par leurs sommets et forment ainsi des cages octaédriques dans lesquelles s'insèrent les cations. Selon le degré d'oxydation du cation A(+III) ou B(+II) occupant le site interstitiel formé par les octaèdres, l'ion manganèse possèdera respectivement un degré d'oxydation (+III) ou (+IV).

Le caractère métallique de ces oxydes à basse température peut s'expliquer par un modèle de double échange entre les ions manganèse via l'oxygène [1]. Selon ce mécanisme, un électron e_g du niveau Mn^{3+} transite vers le niveau O^{2-} en même temps qu'un électron du niveau O^{2-} transite vers le niveau Mn^{4+} , augmentant ainsi la conductivité du matériau. Le caractère métallique dépend donc du taux de dopage en ions B(+II). Avec l'augmentation de la température, un abaissement de la symétrie des octaèdres MnO_6 conduit à l'apparition d'un gap rendant le matériau peu à peu isolant. Ces oxydes ont une température de transition relativement basse ($< 0\text{ }^\circ\text{C}$) et sont principalement étudiés pour la variation de leurs propriétés thermiques, électriques et magnétiques avec la température [2].

Wang et al. [3] ont étudié l'influence du taux de dopage en strontium dans le composé $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ sur les propriétés électriques du matériau. En augmentant le taux de Sr, le ratio Mn^{4+}/Mn^{3+} croît, ce qui améliore l'effet du « double échange ». L'augmentation de la concentration en Sr provoque ainsi une diminution de la résistivité et une augmentation de la température de transition ($T_{MI} = 250\text{ K}$ pour $x = 0,1$ et $T_{MI} = 270\text{ K}$ pour $x = 0,3$). Un taux de dopage nul ou trop important en Sr ($x > 0,4$) conduit néanmoins à une disparition de la transition (**Figure II-1**).

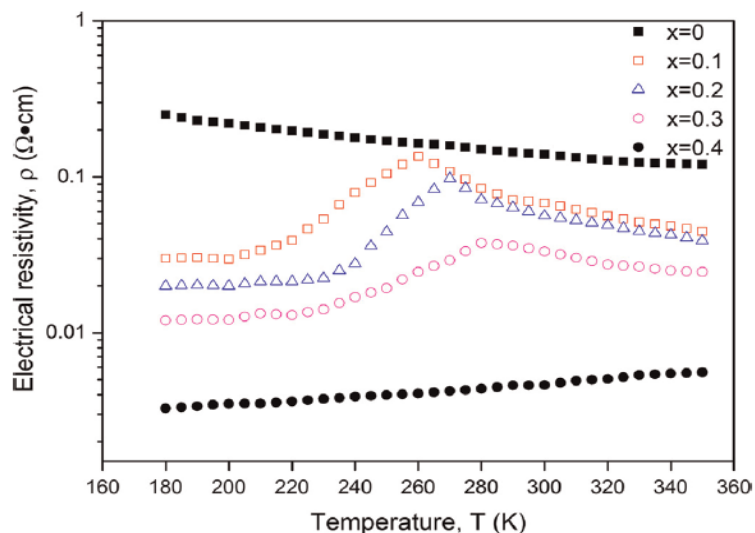


Figure II-1 : Dépendance en température de la résistivité de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($0 \leq x \leq 0,4$) [3]

Les pérovskites manganites à base de lanthane (de type $La_{1-x}B_xMnO_3$ avec B un alcalino-terreux) sont étudiées pour leur comportement thermochrome depuis les années 1990. Une équipe chinoise [4] a étudié l'influence du type de dopant sur la température de transition de phase en mesurant l'émissivité hémisphérique de $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$, $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ et $La_{0,7}Ba_{0,3}MnO_3$.

La taille du rayon ionique substituant La^{3+} joue sur la température de transition. En effet, le dopage affecte les distances interatomiques Mn-O et peut provoquer une distorsion locale de la structure qui est d'autant plus marquée que le rayon ionique du dopant est important.

En conséquence, une variation de la température de transition est observée (**Figure II-2**).

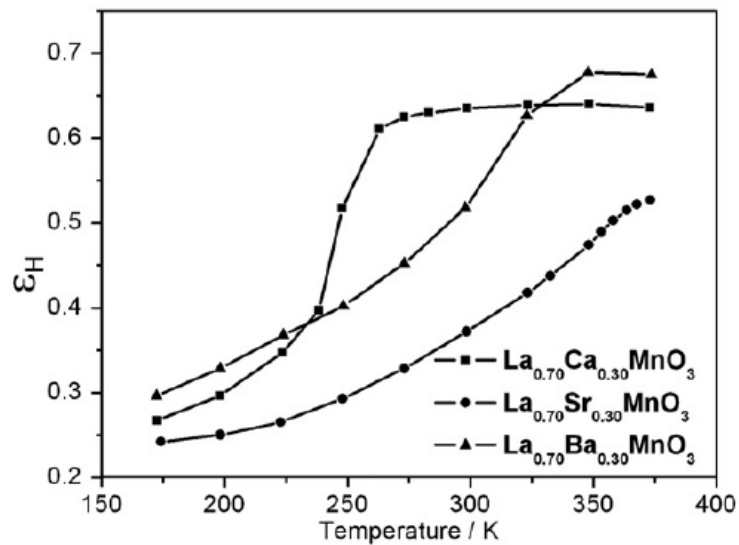


Figure II-2 : Dépendance en température de l'émissivité pour les composés de type $\text{La}_{0.7}\text{B}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($\text{B} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) [4]

Ces oxydes ont la particularité d'être faiblement émissifs au-dessous de la température de transition et fortement émissifs au-delà, ce qui les rend très attractifs dans le domaine spatial.

Une fine couche de manganite ($\approx 0,5 \mu\text{m}$) apposée sur les tuiles des satellites en orbite autour de la terre protège l'électronique embarquée. En effet, la variation d'émissivité provoquée par la fine couche d'oxyde permet de lisser les écarts de température à l'intérieur du satellite. A l'ombre (à -70°C) le satellite conserve sa chaleur. En revanche, lorsqu'il est exposé au soleil (à 120°C), la chaleur est réémise dans l'espace sous forme de rayonnement infrarouge.

Cette technologie est à la fois légère et très fiable puisque la réponse du matériau est régie par la température. Il s'agit donc d'un matériau « auto-adaptatif », contrairement à un matériau électrochrome qui nécessite une connectique supplémentaire compliquant son intégration.

II.1.1.B/ Les nickelates

Les composés nickelates ont pour formule générale RNiO_3 où R est une terre rare trivalente. Ils adoptent une structure dérivée de la pérovskite (modèle cubique non déformé). Le choix de la terre rare est primordial car sa taille influence l'angle Ni – O – Ni qui détermine la structure du composé et contrôle le recouvrement des orbitales de l'oxygène et du nickel.

La majorité des terres rares possède un rayon ionique faible, ce qui induit une distorsion de la structure pérovskite idéale et la transforme en structure orthorhombique. LaNiO_3 est le seul composé à cristalliser dans une structure rhomboédrique (**Figure II-3**).

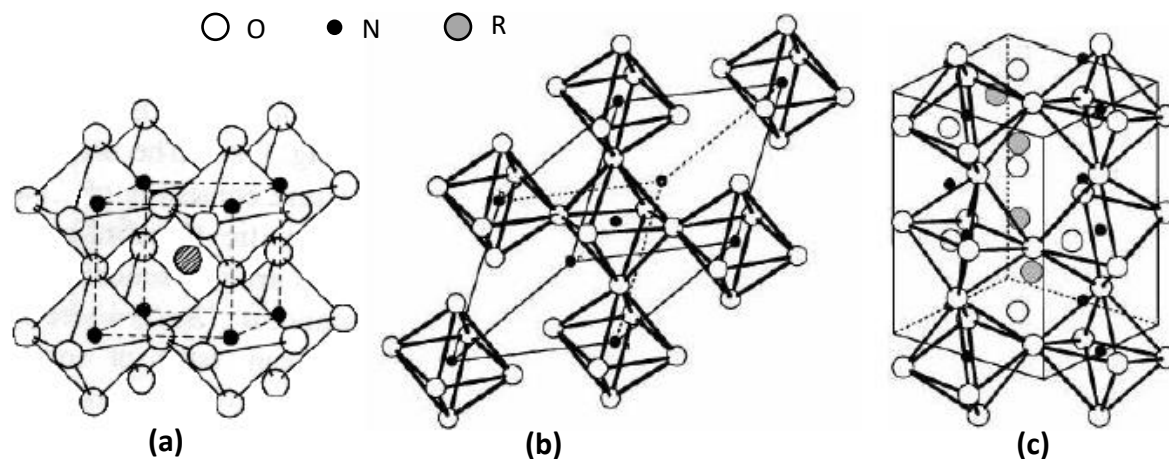


Figure II-3 : a) Structure modèle cubique non déformée b) Structure rhomboédrique c) Structure orthorhombique [5]

Les nickelates de terres rares présentent généralement une transition métal – isolant abrupte en fonction de la température, excepté le composé LaNiO_3 qui reste métallique jusqu'à 300K et au-delà (**Figure II-4.a**). Dans l'état isolant ($T < T_M$), la faible valeur de l'angle Ni – O – Ni ($< 180^\circ$) est responsable d'une absence de recouvrement entre les bandes 3d du nickel et 2p de l'oxygène, ce qui rend les oxydes isolants. L'augmentation de la température fournit une énergie suffisante afin d'aplanir l'angle Ni-O-Ni et permettre la fermeture du gap entre les orbitales 2p de l'oxygène et 3d du nickel rendant le matériau conducteur. La température de transition dépend du rayon de la terre rare [6]. Celle-ci a notamment tendance à diminuer avec l'augmentation de la taille de la terre rare (**Figure II-4.b**).

Pour LaNiO_3 , l'angle Ni – O – Ni est proche de 180° rendant le composé métallique quelle que soit la température. Des analyses Raman et de diffraction électronique ont montré que la transition métal - isolant s'accompagne d'une légère transition structurale entre la phase isolante monoclinique et la phase métallique orthorhombique [7].

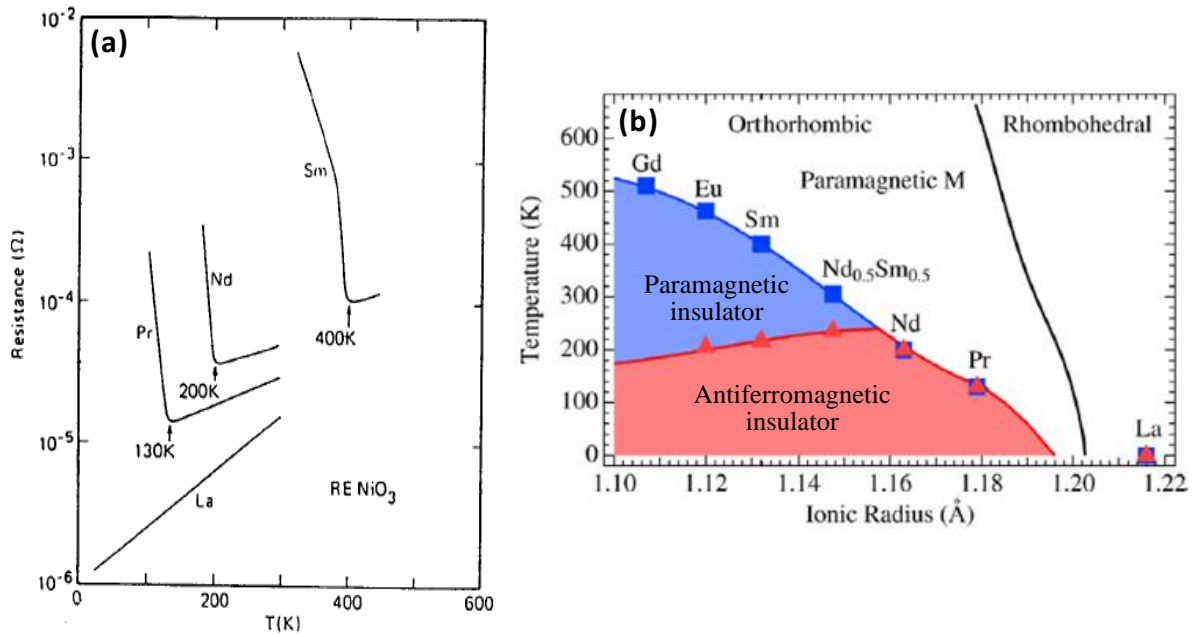


Figure II-4 : a) Résistance en fonction de la température des céramiques de nickelates de terres rares $RENiO_3$ ($R= La, Pr, Nd, Sm$) [8] b) Diagramme de phase de $RENiO_3$ en fonction de la taille de la terre rare [6]

A l'inverse des manganites, les nickelates de terres rares sont fortement émissifs à faible température et faiblement émissifs à haute température. Un moyen d'ajuster la température de transition est de réaliser des solutions mixtes avec deux types de terres rares. Frand et al. [9] ont notamment réussi à ajuster la plage de température active entre $-100\text{ }^\circ\text{C}$ et $100\text{ }^\circ\text{C}$ en réalisant des composés de type $Sm_{1-x}Nd_xNiO_3$ (Figure II-5).

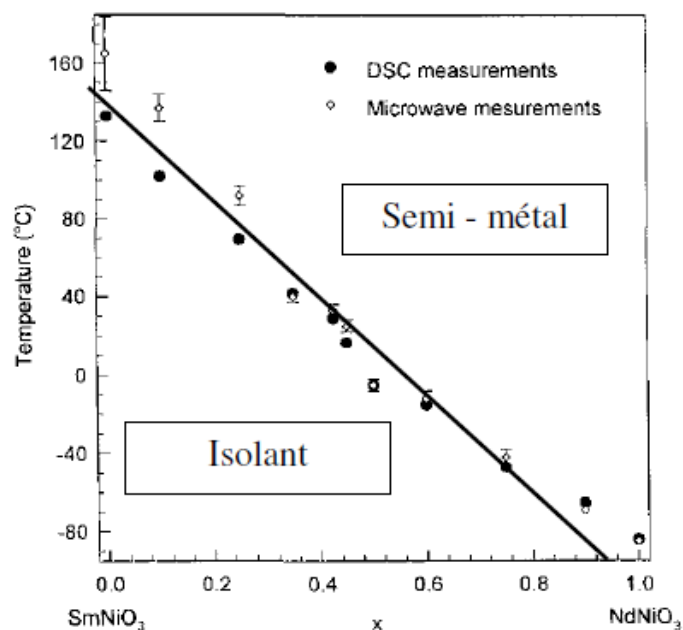


Figure II-5 : Evolution de la température de transition en fonction de x pour les composés $Sm_{1-x}Nd_xNiO_3$ [9]

Une température de transition de phase de 323 K a été observée sur une céramique de $Nd_{0.3}Sm_{0.7}NiO_3$ [10] dont les propriétés thermo-optiques ont été évaluées grâce à une caméra thermique infrarouge fonctionnant en bande III (8-12 μm) (**Figure II-6.b**). La céramique a été chauffée de 20 °C à 100 °C sur une plaque chauffante thermo-réglée aux côtés d'un quasi corps noir d'émissivité 0,965.

Avant la transition de phase, l'échantillon a une forte émissivité ($\approx 0,8$). De ce fait, le corps noir et la céramique ont quasiment la même température apparente. Lors de la transition de phase, l'émissivité de l'échantillon commence à baisser et une différence de température apparait entre le corps noir et la céramique. Au-delà de la transition, la céramique est faiblement émissive et semble donc plus froide que le corps noir (**Figure II-6.c**).

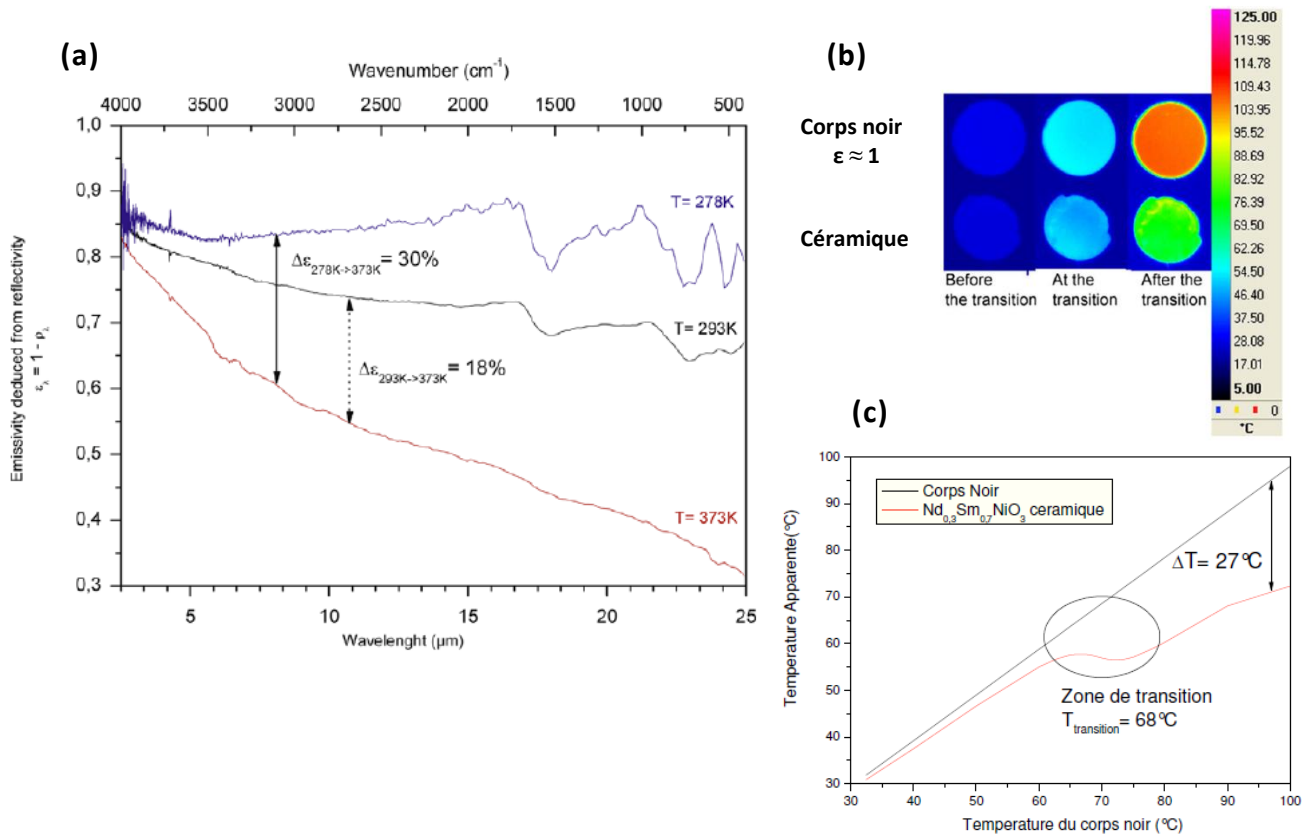


Figure II-6 : a) Dépendance en température de l'émissivité de la céramique Nd_{0.3}Sm_{0.7}NiO₃ b) Images en caméra thermique de Nd_{0.3}Sm_{0.7}NiO₃ en fonction de la température c) Evolution de la température apparente de la céramique en fonction de la température réelle [10]

De manière générale, les pérovskites sont difficiles à élaborer de par leur composition complexe. Elles nécessitent notamment une température et une pression de recuit élevées, ce qui est contraignant pour le choix du substrat. Une température supérieure à 550 °C est ainsi requise afin de cristalliser parfaitement des couches minces thermochromes de NdNiO₃ [5]. En revanche, certains oxydes de vanadium de composition binaire ou ternaire dans le cas d'un dopage présentent des propriétés thermochromes très intéressantes avec une température de recuit au plus égale à 550 °C. Ils constituent donc une bonne alternative aux pérovskites.

II.1.2. Les oxydes de vanadium

Le vanadium un métal blanc, brillant, dur et ductile. L'ion vanadium peut se trouver dans l'état V⁺², V⁺³, V⁺⁴ et V⁺⁵ pour former les oxydes VO, V₂O₃, VO₂ et V₂O₅. Néanmoins des phases intermédiaires telles que V₃O₅, V₄O₇, V₅O₉, V₆O₁₁... peuvent se créer [11]. H. Katzke et al. ont réussi, en couplant plusieurs résultats expérimentaux, à élaborer un diagramme de phases VO_x (Figure II-7).

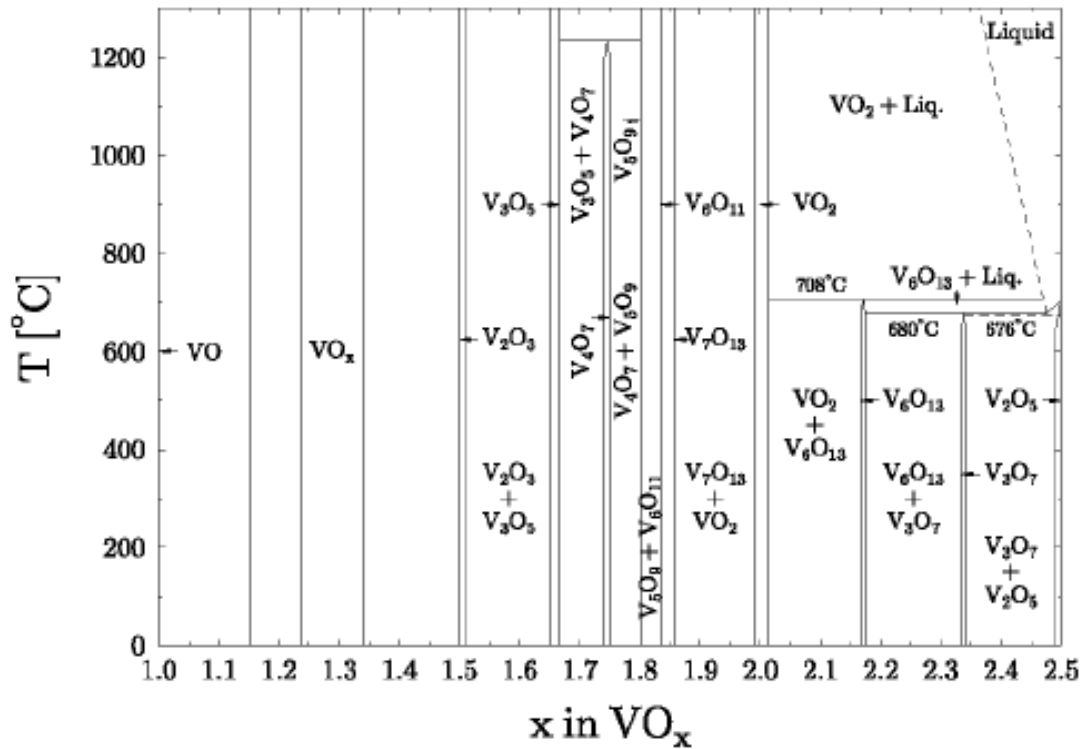


Figure II-7 : Diagramme de phases Vanadium-Oxygène [12]

Ce diagramme met en évidence la multitude d'oxydes de vanadium pouvant se former. Les phases de type V_nO_{2n-1} sont dites phases de Magnéli ; celles de type V_nO_{2n+1} sont appelées phases de Wadsley. L'élaboration d'un oxyde de vanadium donné nécessite un contrôle très précis de la composition en oxygène sous peine d'avoir la formation de couches polyphasées [13].

Certains de ces oxydes sont métalliques (V_7O_{13}), d'autres isolants (V_2O_5) et un grand nombre d'entre eux présentent une transition métal-isolant. Ces transitions s'effectuent sous l'effet de la température et s'accompagnent d'un changement structural.

La température de commutation (T_c ou T_{MI}) correspond à la température de transition, qui diffère d'un oxyde à l'autre (**Figure II-8**).

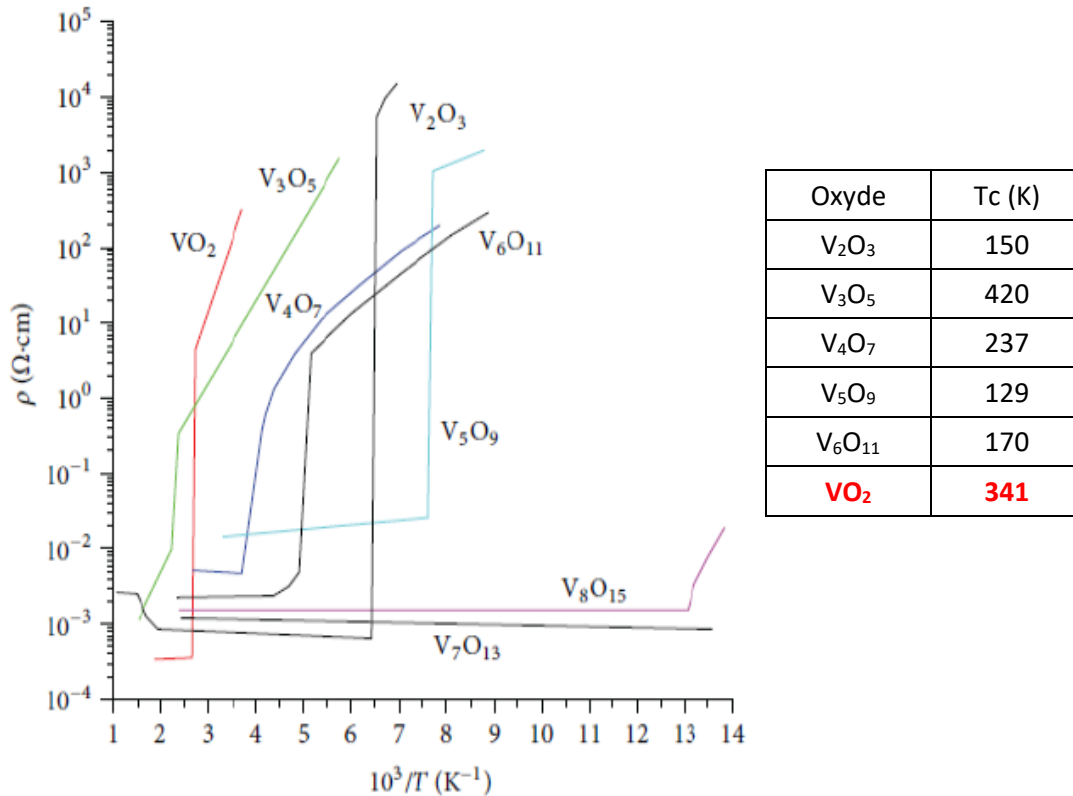


Figure II-8 : Mise en évidence de la transition métal - isolant de quelques oxydes de vanadium [14]

Parmi ces oxydes, le dioxyde de vanadium VO₂ transite d’une phase isolante vers une phase métallique aux alentours de 68 °C. Découvert par F. J. Morin en 1959 [15], ce matériau a été largement étudié depuis, tant pour la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de la transition que pour ses applications potentielles. Sa température de transition proche de l’ambiante et sa capacité à agir dès le proche IR le rendent attractif pour des applications novatrices répondant à des besoins actuels, notamment dans le domaine énergétique.

Un moyen d’abaisser sa température de transition est le dopage (cf. **partir II.3.3.**). Une fenêtre en verre recouverte d’une couche mince de VO₂ d’épaisseur inférieure à 100 nm contribue à réguler la température d’un habitacle en filtrant les apports solaires [16]. Au-dessous de la température de transition, l’état semi-conducteur de VO₂ laisse passer les rayons ce qui permet de chauffer l’habitable. Une fois la transition dépassée, le caractère métallique de VO₂ rend la fenêtre opaque (**Figure II-9**).

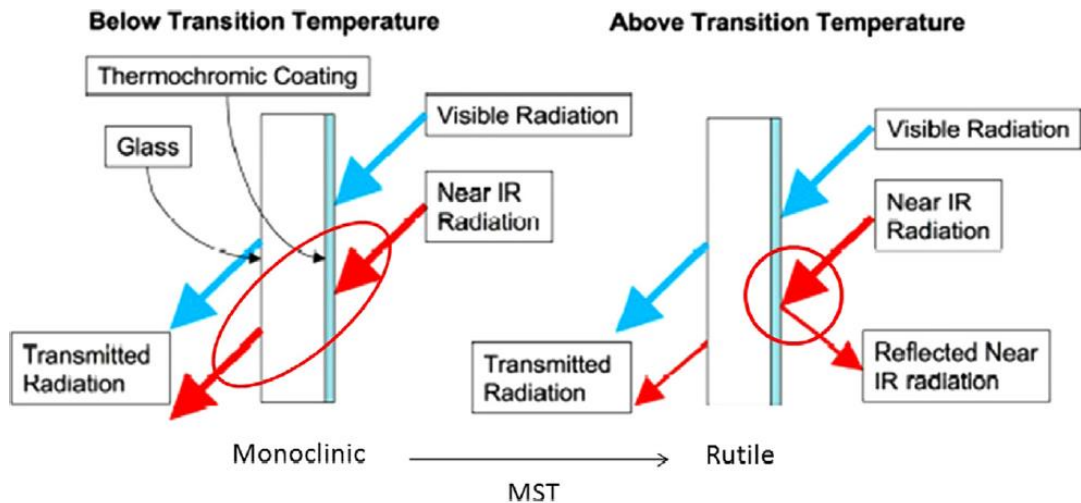


Figure II-9 : Représentation schématique d'une couche mince de VO_2 appliquée à un vitrage [17]

L'épaisseur de la couche de VO_2 influence fortement ses propriétés optiques [18]. VO_2 en épaisseur supérieure à 500 nm est fortement émissif à faible température et faiblement émissif à plus haute température. Liu et al. [19] ont calculé l'émissivité (pour $\lambda = 7,5-14 \mu\text{m}$) d'une couche opaque de VO_2 en forte épaisseur (900 nm) sur verre et observé une forte diminution de celle-ci avec la température. En effet, l'émissivité passe de 0,85 pour $T < 68^\circ\text{C}$ à 0,2 pour $T > 68^\circ\text{C}$ (Figure II-10). De ce fait, VO_2 est intéressant et très prometteur en tant que matériau alternatif aux pérovskites nickelates.

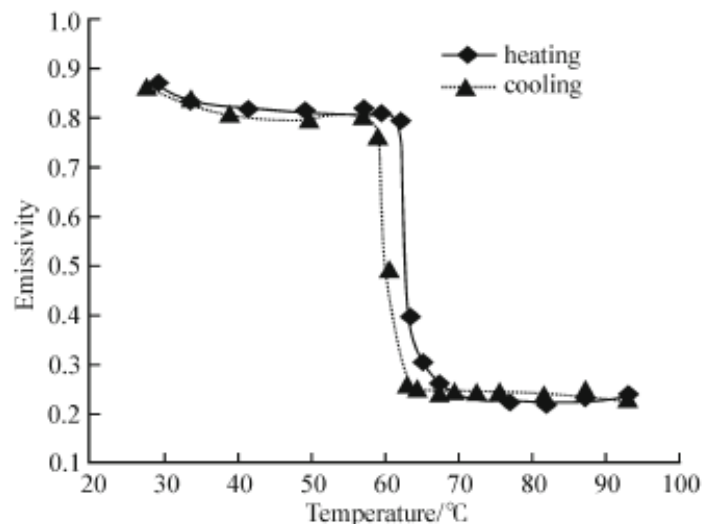


Figure II-10 : Dépendance en température de l'émissivité ($\lambda = 7,5-14 \mu\text{m}$) d'une couche de VO_2 d'épaisseur 900 nm sur verre [19]

Des empilements à base de VO_2 sur fond réflecteur permettent d'obtenir un comportement inverse. Wang et al. [20] ont notamment développé un empilement multicouche thermochrome ($VO_2/HfO_2/Ag$) sur substrat de silicium (Figure II-11.a). La couche mince de VO_2 (50 nm) et la couche

épaisse diélectrique HfO₂ (800 nm) permettent de gérer les flux thermiques selon la température. A basse température, la couche de VO₂ est isolante et transparente aux IR. La totalité des rayons IR est alors réfléchi par le fond réflecteur argenté. Une très faible émissivité est alors mesurée (**Figure II-11.b**). Avec l'augmentation de la température, VO₂ devient peu à peu métallique et se comporte comme une couche métallique semi-transparente. Une partie des rayons IR se retrouve absorbée par l'empilement. Au-delà de la température de transition, l'empilement devient très émissif. Cet empilement possède le même comportement que les pérovskites manganites et peut donc être utilisé dans le domaine spatial en tant que régulateur thermique.

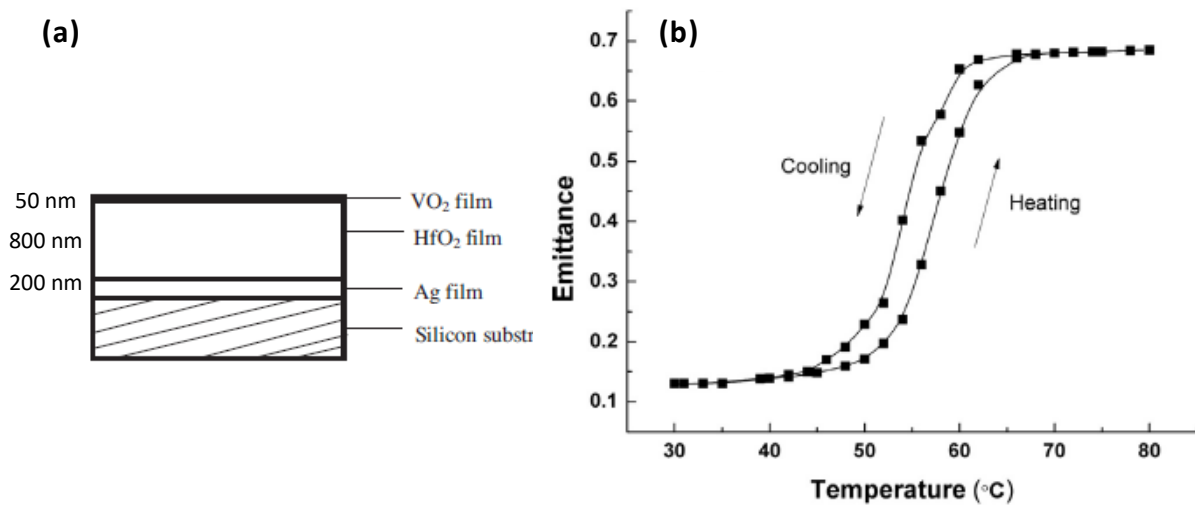


Figure II-11 : Dépendance en température de l'émissivité ($\lambda = 2,5-25 \mu\text{m}$) d'un empilement à base de VO₂ [20]

Le dioxyde de vanadium semble simple à élaborer et possède une température de transition très facilement modulable grâce au dopage, pouvant ainsi centrer son domaine d'activité autour de la température ambiante pour une application vitrage de bâtiment ou automobile. Son comportement thermochrome peut être inversé dans l'infrarouge lorsqu'il est placé en face avant d'un empilement diélectrique/réflecteur, ce qui le rend très intéressant en termes d'évacuation de chaleur par rayonnement au sein d'un habitacle [21]. Pour ces raisons, VO₂ a été choisi pour ce projet de thèse.

II.2. Étude du matériau VO₂

Le dioxyde de vanadium est un composé inorganique de formule VO₂ et de masse volumique 4,57 g.cm⁻³. Ce composé existe sous deux phases principales, une phase isolante pour des températures inférieures à 68 °C et une phase métallique au-delà de 68 °C avec une transition du premier ordre entre ces deux phases. Cette transition est réversible et s'accompagne d'un changement structural du matériau induisant une variation des propriétés électriques et optiques. Le dioxyde de vanadium passe d'un état semi-conducteur vers un état métallique. Ce comportement a aussi bien été étudié

d'un point de vue théorique [22] qu'applicatif [18, 23, 24]. La transition peut-être induite par la température [25], la pression [26], un champ électrique [27] ou encore la lumière [28].

II.2.1. Les différentes phases cristallographiques de VO₂

Le composé VO₂ peut cristalliser sous plusieurs formes lorsqu'il est dans son état semi-conducteur. Sa structure dépend de la méthode de croissance choisie et des paramètres expérimentaux associés. Il cristallise notamment dans les phases monocliniques stables VO₂(M1), VO₂(M2) ou dans une phase triclinique métastable VO₂(T). A l'état métallique, une structure quadratique VO₂(R) de type rutile est obtenue.

D'autres variétés métastables peuvent néanmoins apparaître selon le procédé de synthèse utilisé, telles que les phases VO₂(B) et VO₂(A) par voie sol-gel ou procédé polyol.

II.2.1.A/ La phase haute température VO₂(R)

Pour une température supérieure à 68 °C, le dioxyde de vanadium présente un caractère métallique. Sa structure quadratique VO₂(R) appartient au groupe d'espace P4₂/mnm avec les paramètres de maille suivants : a_R = b_R = 4,5546 Å et c_R = 2,8514 Å [29]. Les atomes de vanadium, de valence +IV, sont équidistants et forment des chaînes droites parallèles à l'axe c (**Figure II-12**). Aucune liaison métallique n'est présente entre ces cations. La distance interatomique vanadium-vanadium est unique et vaut 2,85 Å. Les atomes de vanadium sont disposés au centre et aux sommets de la maille. Ils sont entourés de six atomes d'oxygène formant ainsi un octaèdre VO₆. Les octaèdres des sommets et ceux du centre de la maille sont tournés de 90° les uns par rapport aux autres. Cette phase haute température a la particularité d'être opaque au rayonnement infrarouge.

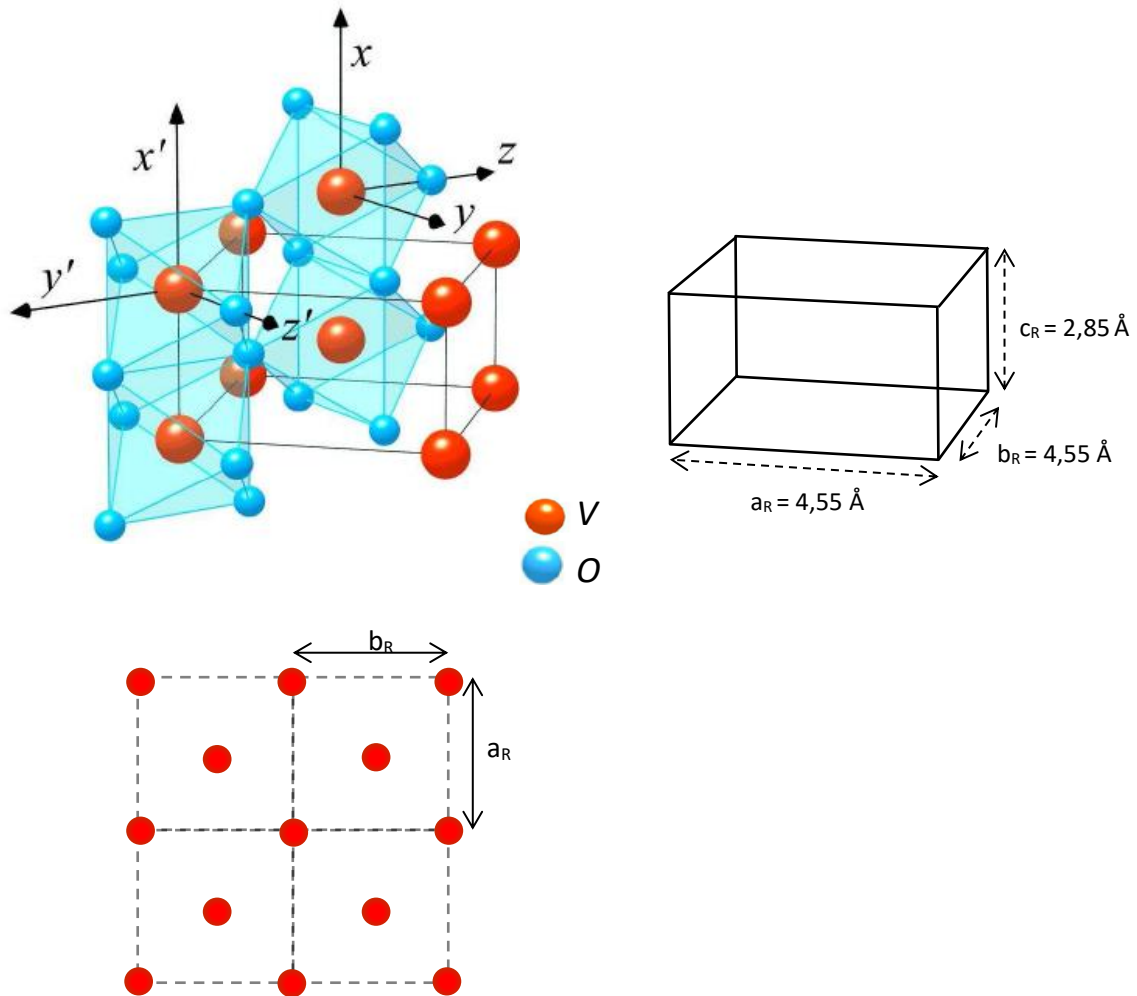


Figure II-12 : Structure cristalline quadratique de VO_2 à haute température [30]

II.2.1.B/ Les phases basse température $VO_2(M1)$, $VO_2(M2)$ et $VO_2(T)$

A température inférieure à 68 °C, le dioxyde de vanadium subit un changement structural. Les atomes de vanadium se rapprochent deux à deux pour former des liaisons métalliques V-V. Cet appariement abaisse la symétrie de la structure quadratique rutile haute température et forme une structure monoclinique. Plusieurs phases peuvent alors apparaître.

La phase $VO_2(M1)$ est la phase la plus fréquente. Cette phase appartient au groupe $P2_1/c$ et possède les paramètres de maille suivants : $a_{M1} = 5,7517 \text{ \AA}$, $b_{M1} = 4,5378 \text{ \AA}$, $c_{M1} = 5,3825 \text{ \AA}$ et $\beta_{M1} = 122,646^\circ$ [31]. Une distorsion de type antiferroélectrique provoque le déplacement des atomes de vanadium parallèlement à l'axe z pour les atomes du centre de la maille et parallèlement à l'axe z' pour les atomes des sommets (cf. **Figure II-12**). Des paires V-V inclinées par rapport à l'axe c_R provoquent ainsi la formation de chaînes en zig-zag le long de ce même axe (**Figure II-13**). Les distances V-V sont alternativement égales à 2,619 Å et 3,164 Å. La maille M1 se déduit de la maille rutile à l'aide des relations vectorielles $a_{M1} \approx 2c_R$, $b_{M1} \approx a_R$ et $c_{M1} \approx b_R - c_R$ [32]. Le déplacement des atomes de vanadium induit deux distances interatomiques différentes vanadium-oxygène. Ces

distances, notées $V-O_{(1)}$ et $V-O_{(2)}$, ont une longueur respective de 1,77 Å et 2,01 Å. L'introduction d'impuretés dans le réseau de VO_2 ou l'application d'une contrainte provoque l'apparition de phases intermédiaires entre $VO_2(M1)$ et $VO_2(R)$.

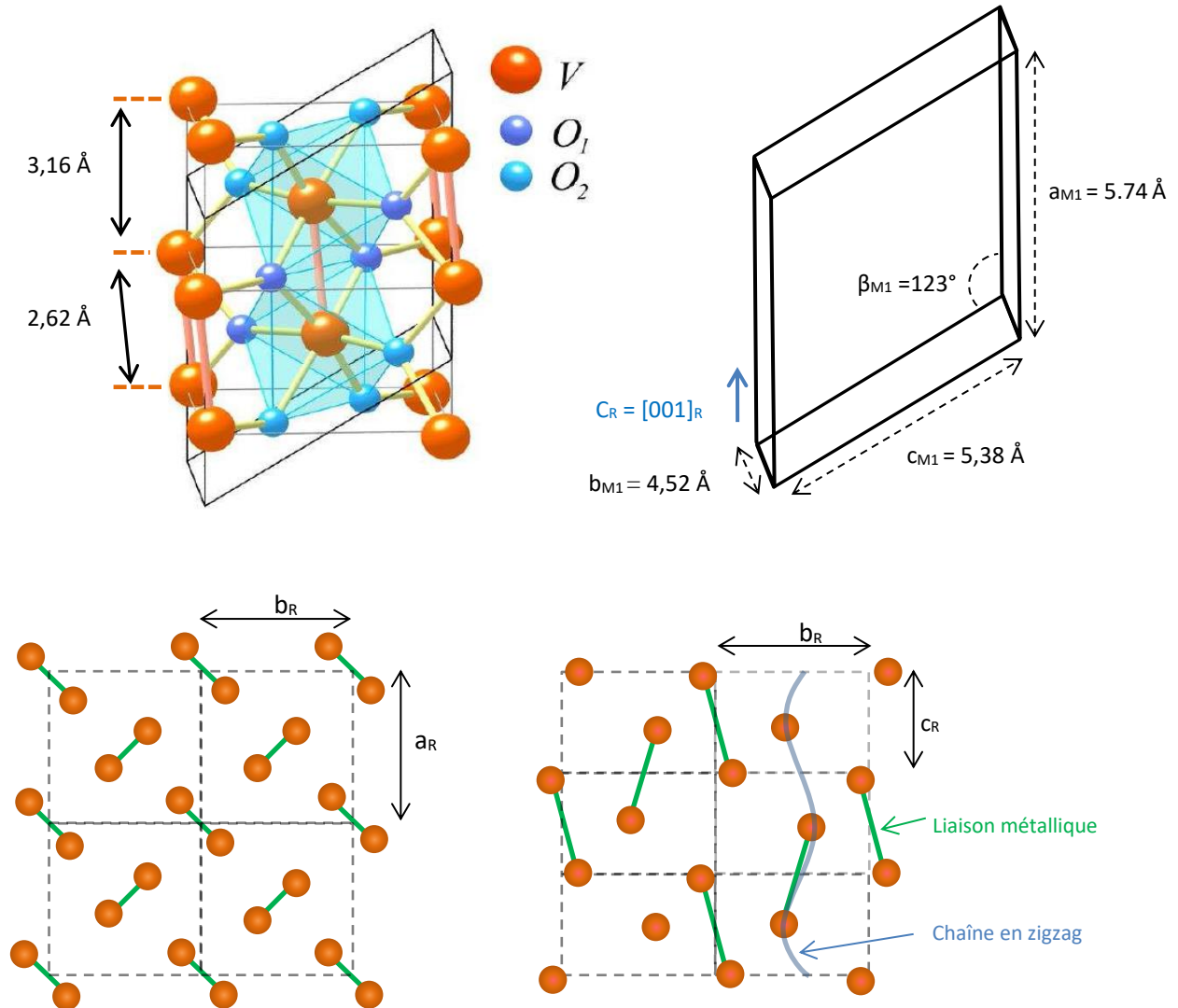


Figure II-13 : Structure cristalline monoclinique $VO_2(M1)$ basse température [30]

D'après la littérature, VO_2 peut cristalliser dans une autre phase monoclinique notée $VO_2(M2)$. Cette phase appartient au groupe $C2/m$ et se stabilise généralement lorsqu'une pression est appliquée de manière uniaxiale dans la direction $[110]_R$ [33]. Elle possède les paramètres de maille suivants : $a_{M2} = 9,0664$ Å, $b_{M2} = 5,7970$ Å, $c_{M2} = 4,5255$ Å et $\beta_{M2} = 91,88^\circ$ [34]. Dans cette phase, les liaisons V-V formées par les atomes des sommets de la maille (notés V_1 sur la **Figure II-14**) sont conservées mais ne sont plus inclinées. Les contraintes suppriment le décalage des atomes métalliques et les forcent à s'aligner le long de l'axe c_R . Les distances V_1-V_1 sont alternativement égales à 2,538 Å et 3,259 Å. Les liaisons V-V sont plus fortement liées que dans la phase $VO_2(M1)$. Les

atomes du centre de la maille (notés V_2) subissent quant eux une distorsion de type antiferroélectrique entraînant l'existence de chaînes V-V en zig-zag le long de l'axe C_R , sans pour autant appairer les atomes. La distance V_2-V_2 est unique et vaut 2,933 Å.

La maille de M2 peut se déduire de la maille rutile à l'aide des relations vectorielles $a_{M2} \approx 2b_R$, $b_{M2} \approx 2c_R$ et $c_{M2} \approx a_R$ [32].

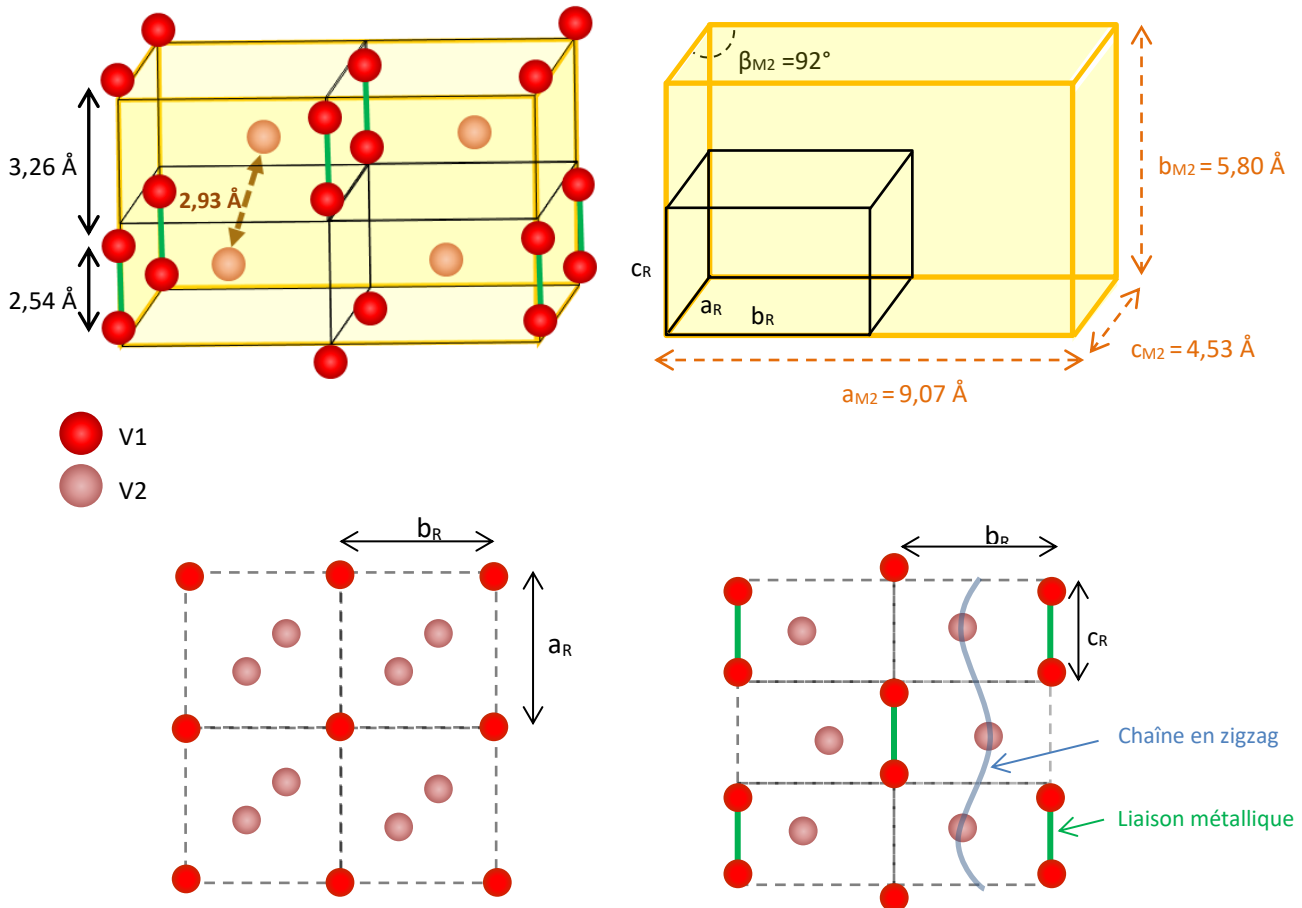


Figure II-14 : Structure cristalline monoclinique $VO_2(M2)$ basse température (les atomes d'oxygène n'étant pas représentés pour plus de clarté)

Le dopage est un des moyens les plus efficaces pour obtenir la phase $VO_2(M2)$. Il a été démontré que le dopage de VO_2 par certains éléments induit des contraintes internes au sein du matériau favorisant l'apparition de cette phase. Le dopage de VO_2 par du chrome [34], de l'aluminium [35] ou encore par du fer [36] a notamment permis de stabiliser la phase $VO_2(M2)$. G. Villeneuve et al. [36] ont montré qu'à basse température et à faible taux de dopage en fer ($x < 0,005$) seule la phase M1 existe. La phase M2 apparait quant à elle pour des taux de dopage un peu plus élevés. Ces résultats (**Figure II-15**) ont également mis en évidence l'apparition d'une forme triclinique notée $VO_2(T)$ pouvant être vue comme une phase de transition entre $VO_2(M1)$ et $VO_2(M2)$.

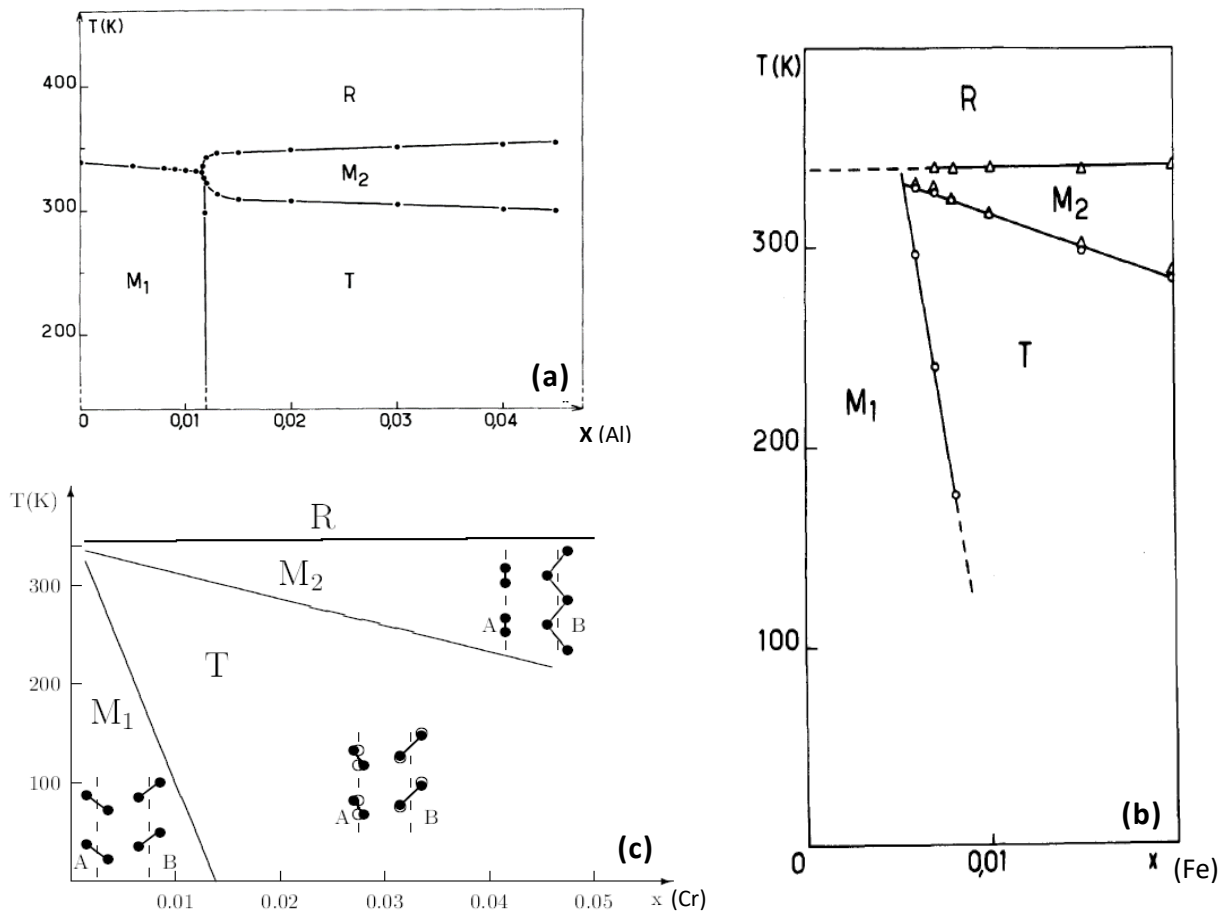


Figure II-15 : Diagramme de phases de a) $V_xAl_{1-x}O_2$ [35] b) $V_xFe_{1-x}O_2$ [36] c) $V_xCr_{1-x}O_2$ [37] (les cercles représentent les atomes de vanadium ; les cercles blancs dans la phase T font références aux positions des atomes dans la phase M2)

Les phases $VO_2(M1)$ et $VO_2(M2)$ présentent toutes deux un caractère semi-conducteur leur conférant une transparence au rayonnement infrarouge. Elles transitent dans la phase $VO_2(R)$ lorsque la température devient supérieure à T_c .

II.2.1.C/ Les phases métastables $VO_2(B)$ et $VO_2(A)$

L'oxyde de vanadium élaboré par voie chimique peut aboutir à la formation de phases métastables. C'est le cas des phases $VO_2(B)$ et $VO_2(A)$ qui sont généralement obtenues par synthèse hydrothermale à basse température. F. Théobald et al. [38] se sont penchés sur le sujet dès les années 70. Ils ont obtenu la phase $VO_2(B)$ par traitement thermique d'une suspension d'un mélange de V_2O_3 et de V_2O_5 à température comprise entre 180 °C et 220 °C. Au-delà de 220 °C $VO_2(B)$ se transforme en $VO_2(A)$, puis en $VO_2(R)$ à partir de 350 °C. $VO_2(A)$ est donc une phase intermédiaire entre les phases $VO_2(B)$ et $VO_2(R)$.

L'inconvénient de ces deux phases métastables est qu'elles ne sont pas thermochromes. Leur transformation en phase $VO_2(R)$ est donc une étape cruciale impactant directement la morphologie

et donc les propriétés optiques de VO₂. L'évolution VO₂(B) → VO₂(A) → VO₂(R) est irréversible. Un moyen d'éviter la formation de ces deux phases est donc de chauffer à plus haute température pour obtenir directement VO₂(R), qui se refroidit ensuite en VO₂(M1).

II.2.2. Structure de bandes électroniques de VO₂

La transformation réversible de la phase rutile VO₂(R) vers la phase monoclinique VO₂(M) s'accompagne d'un changement de structure de bandes électroniques pouvant s'expliquer grâce à la théorie des orbitales moléculaires.

À haute température, des liaisons ioniques sont présentes entre les niveaux d'énergie du vanadium (3d) et ceux de l'oxygène (2p). Des orbitales liantes ($\sigma, \pi, d_{||}$) et antiliantes (σ^*, π^*) sont alors formées. Le niveau de Fermi de VO₂ étant situé dans le recouvrement entre la bande $d_{||}$ et la bande π^* (**Figure II-16.a**), aucun gap n'est présent. Cela explique le fait que le matériau soit métallique à haute température.

A basse température, le matériau présente des liaisons métalliques V-V qui sont assez fortes énergétiquement pour supplanter les liaisons ioniques V-O et responsables d'une rupture de la symétrie de l'octaèdre VO₆. Ces liaisons sont à l'origine d'un éclatement de la bande $d_{||}$ en deux bandes $d_{||}$ et $d_{||}^*$. Un gap (noté E_{g1}) apparaît alors entre les bandes $d_{||}$ et π^* (**Figure II-16.b**) conférant au matériau son caractère semi-conducteur. La valeur du gap E_{g1} expérimentale est comprise entre 0,6 et 0,7 eV [39].

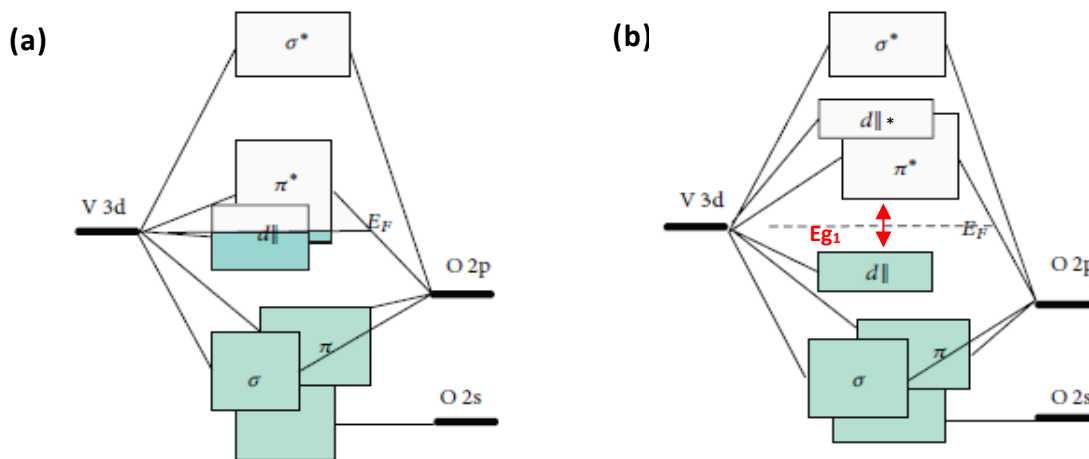


Figure II-16 : Structure de bandes de VO₂(R) (a) et VO₂(M) (b) [40]

Deux principaux modèles théoriques ont été retenus par la communauté scientifique afin de décrire la transition métal-isolant du dioxyde de vanadium : le modèle de Peierls et le modèle de Mott-Hubbard.

Le mécanisme de **Peierls** repose sur des interactions électrons-phonons [41]. A haute température, le matériau possède une structure dans laquelle tous les atomes sont équidistants. L'énergie thermique est suffisante pour permettre le passage des électrons d'atome en atome. Une diminution de la température provoque une distorsion du réseau (plus stable énergétiquement). Un rapprochement suffisant des sites métalliques conduirait à la formation des liaisons covalentes V-V avec l'apparition d'une nouvelle périodicité. L'énergie thermique devient trop faible pour délocaliser les électrons conférant au matériau son état isolant.

Le mécanisme de **Mott-Hubbard** se base sur des interactions purement électroniques [42]. La transition de Mott repose sur les interactions coulombiennes électrons-trous. Les métaux de transition possédant des électrons de type d ou f proches du niveau de Fermi sont essentiellement concernés par ce modèle. A basse température, l'attraction coulombienne entre électron et trous empêche tout mouvement des électrons d'un site à l'autre. Les électrons ne peuvent donc pas conduire le courant électrique. L'augmentation de la température permet d'apporter l'énergie nécessaire à certains électrons pour vaincre ce potentiel d'attraction et les rendre « libres ». Lorsque la densité de charges atteint une valeur critique, les interactions électrons-trous deviennent négligeables devant celle des électrons (répulsion coulombienne) provoquant la transition vers un état métallique du matériau.

Les mécanismes à l'origine de la transition métal-isolant du dioxyde de vanadium restent encore à ce jour sujet de débat. La distorsion structurale induite par la température et la présence de chaînes de vanadium en zigzag dans la structure monoclinique laisse penser à une transition de Peierls [43]. En revanche, T. Lin et Al. [44] ont montré que la transition du VO₂ pouvait se produire sans déformation structurale. Pour cela, ils ont réalisé des analyses DRX en température sur une couche mince de VO₂ d'épaisseur 80 nm déposée par HiPiMS. Les résultats n'ont révélé aucun changement structural. Néanmoins, des mesures de transmittance en température ont mis en évidence un changement d'état électronique du matériau. Ces résultats dénotent que dans le cas présent, la transition est uniquement régit par des interactions électroniques et peut donc être considérée comme une transition de Mott-Hubbard. Finalement plusieurs auteurs optent pour une coexistence des deux mécanismes [45, 46]. La transition de VO₂ reposerait sur une transition orbitale sélective de Mott accompagnée d'une distorsion de Peierls.

La transition métal-isolant du VO₂ dépend de nombreux paramètres tels que le moyen d'élaboration, les contraintes, le dopage, la densité, la cristallinité, ... il semble donc très difficile de généraliser l'origine de cette transition.

II.2.3. Propriétés électriques et optiques de VO₂

La transition de phases de VO₂ entraîne une modification des propriétés électriques et optiques du matériau. A basse température, VO₂ est sous sa forme monoclinique et la présence du gap optique induit une forte transmittance dans le domaine de l'infrarouge (IR) (**Figure II-17**). En effet, l'énergie apportée par le rayonnement proche-infrarouge (de 780 à 2500 nm) et infrarouge moyen (à partir de 2500 nm) est insuffisante pour permettre aux électrons de surmonter la barrière énergétique E_g . Lorsque la température augmente, le nombre de porteurs libres augmente progressivement provoquant une baisse de la transmittance du dépôt. Quand la transition isolant-métal s'amorce (autour de 68 °C), le matériau devient métallique. Le chevauchement entre la bande de valence et la bande de conduction provoque l'effondrement du gap. De ce fait, l'échantillon réfléchit la quasi-totalité du signal. La transmittance de la couche dans le domaine du visible (de 380 à 780 nm) n'est en revanche quasiment pas affectée par la modification de la température.

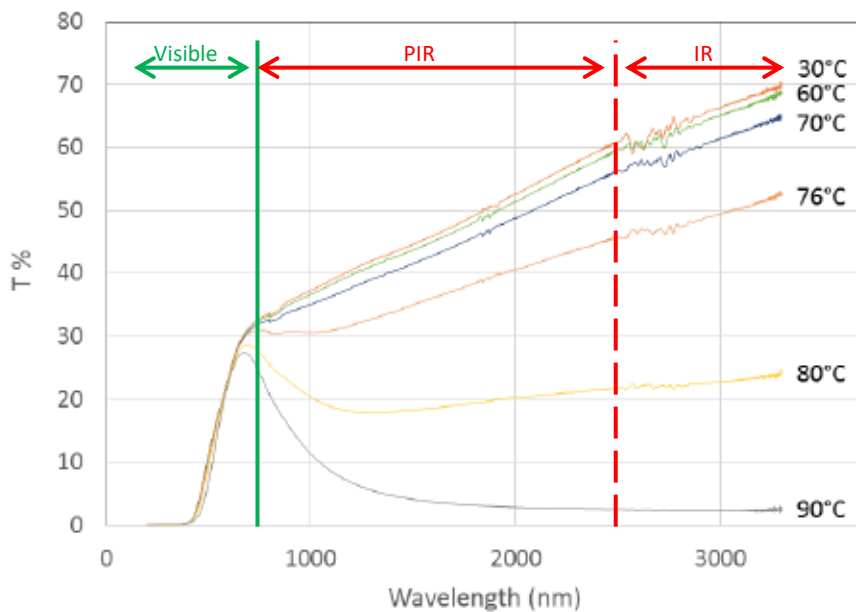


Figure II-17 : Transmittance optique d'une couche mince de VO₂ en fonction de la longueur d'onde à différentes températures [47]

Lors du chauffage, dans le cas précis de VO₂, le matériau transite et voit sa phase métallique VO₂(R) germer dans la phase semi-conductrice VO₂(M1). En refroidissant, la phase semi-conductrice va à son tour germer dans la phase métallique mais à une température différente. De ce fait, un cycle

d'hystérésis apparaît (**Figure II-18**). Plusieurs caractéristiques peuvent être déterminées à partir de ce cycle :

- La température de transition moyenne du matériau $T_c = \frac{T_{\text{chauffe}} + T_{\text{refroidissement}}}{2}$, où T_{chauffe} et $T_{\text{refroidissement}}$ sont respectivement la température de commutation lors de la chauffe et lors du refroidissement
- La largeur d'hystérésis $\Delta T_c = T_{\text{chauffe}} - T_{\text{refroidissement}}$
- Le contraste optique $\sigma_{Tr} = Tr_{\text{max}} - Tr_{\text{min}}$, où Tr_{max} et Tr_{min} représentent respectivement la transmittance maximale et la transmittance minimale.

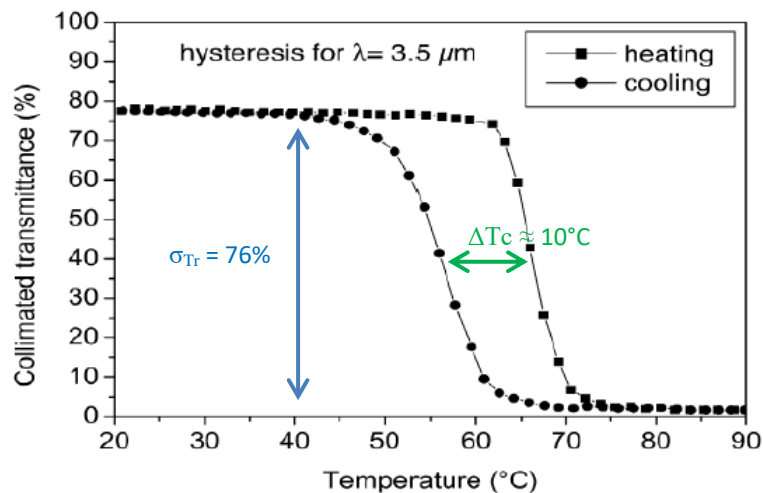


Figure II-18 : Cycle d'hystérésis de VO₂ pour λ = 3,5 μm [48]

Une couche de VO₂ présentant un contraste élevé et une largeur d'hystérésis la plus faible possible est idéalement recherchée. Un moyen de diminuer la largeur d'hystérésis est de supprimer la barrière énergétique g_B séparant les phases rutile et monoclinique (**Figure II-19.a**).

Il a été démontré que la transformation structurale se produisant lors de la transition de phase est responsable de l'apparition de cette barrière énergétique [49]. Le dopage de VO₂ par certains cations provoque la déformation du réseau cristallin et fragilise la phase monoclinique. De ce fait, la transformation en phase métallique se fait plus « facilement », diminuant ainsi la valeur de g_B .

Le phénomène est associé à une baisse de la largeur d'hystérésis. Les contraintes internes et l'introduction de défauts provoqués par le dopage vont quant à elles être responsables d'une inhomogénéité de la couche. Une plage de température plus importante est alors nécessaire afin que la transition d'une phase à l'autre soit complètement effectuée (**Figure II-19.b**).

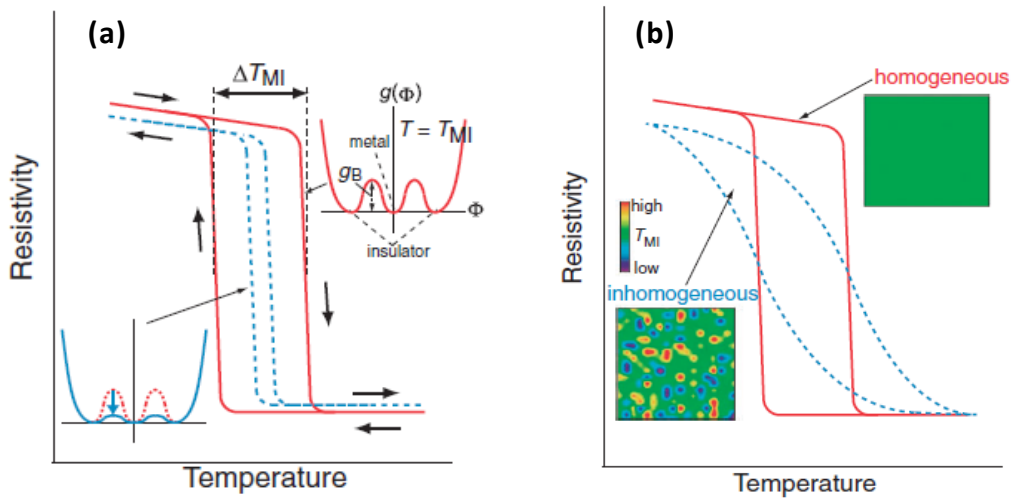


Figure II-19 : Influence de la barrière énergétique g_B a) et de l'homogénéité de la couche b) sur le cycle d'hystérésis [49]

La modification des propriétés optiques de VO_2 lors de la transition de phases entraîne également une modification de ses indices optiques n (indice de réfraction) et k (coefficient d'extinction). Deux équipes de recherche [50, 51] ont réalisé des mesures par ellipsométrie sur une couche de VO_2 d'environ 100 nm et ont constaté que la transition de la phase monoclinique en phase rutile s'accompagne d'une nette diminution de l'indice n et d'une forte augmentation de l'indice k dans le proche infrarouge (**Figure II-20.a**). Dans l'infrarouge moyen n et k augmentent grandement, dénotant un comportement métallique du matériau (**Figure II-20.b**).

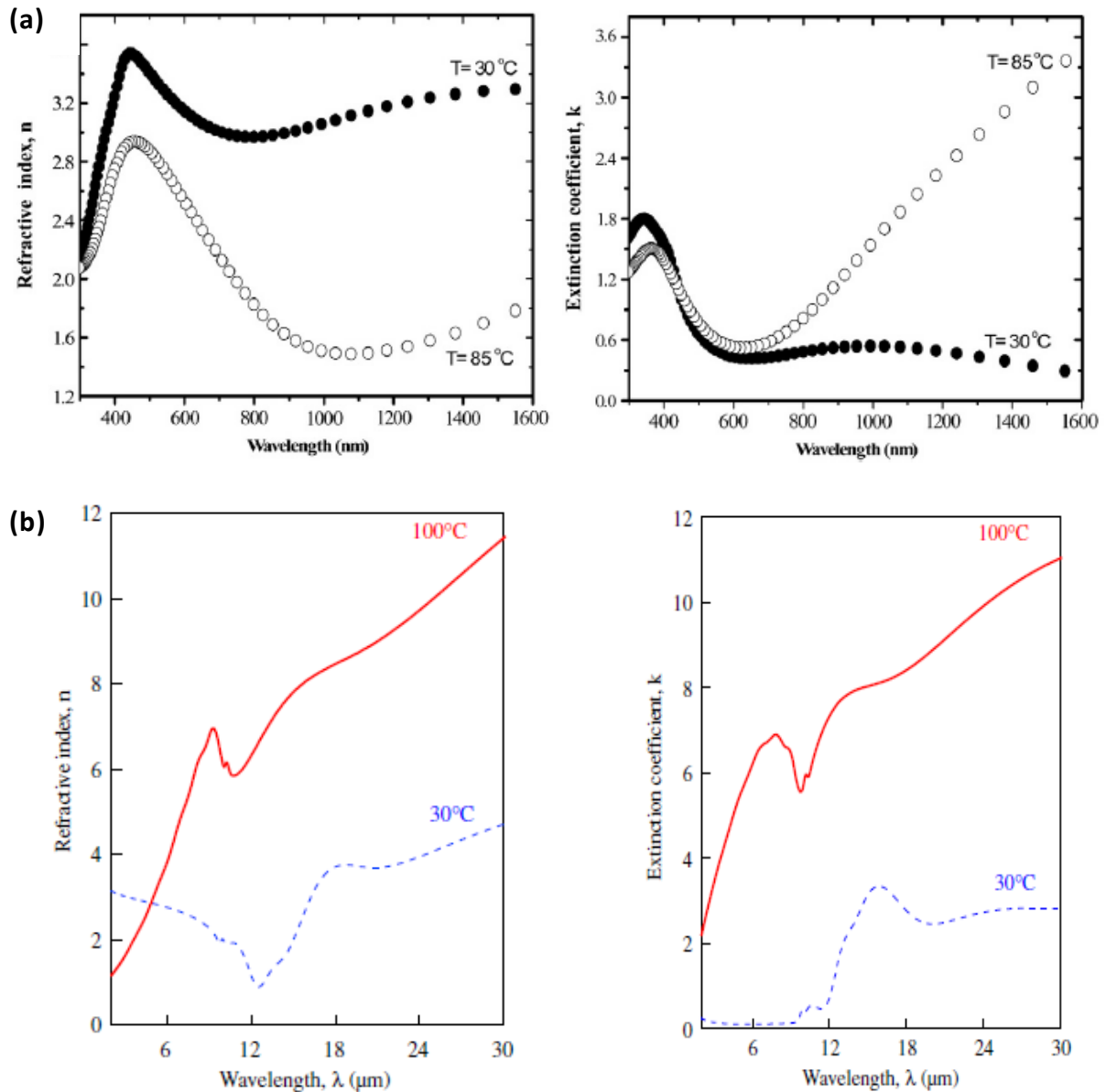


Figure II-20 : a) Indices optiques n et k de VO_2 dans le domaine visible-PIR pour $T = 30^\circ\text{C}$ et $T = 85^\circ\text{C}$ [50] b) Indices optiques n et k de VO_2 dans l'IR (2-30 μm) pour $T = 30^\circ\text{C}$ et $T = 100^\circ\text{C}$ [51]

II.3. Facteurs impactant les propriétés de VO_2 en couches minces déposées par voie PVD

Les propriétés thermochromes (T_c , hystérésis et contraste optique) dépendent fortement de la morphologie et de la microstructure du matériau élaboré en couches minces. Les paramètres de dépôt, le mode d'alimentation et le dopage ont une influence majeure sur le comportement des couches de VO_2 . Il est donc important de bien connaître les effets de ces différents facteurs.

II.3.1. Influence des paramètres de dépôt

Nous nous intéressons ici aux couches de VO₂ déposées par pulvérisation cathodique magnétron dont le principe est détaillé au prochain chapitre. Les paramètres utilisés lors de la phase de dépôt (puissance cathodique, pression partielle en oxygène, temps de dépôt, température du substrat) affectent la morphologie des couches (taille des grains, forme des grains, rugosité) ainsi que la structure cristalline de VO₂.

II.3.1.A/ Puissance d'alimentation de la cathode

X. Xu et al. [52] ont étudié le rôle de la puissance cathodique lors de l'élaboration de couches de VO₂ par pulvérisation cathodique magnétron. Ils ont prouvé que la puissance de la cathode déterminait la forme géométrique des grains ainsi que la rugosité de la couche (**Figure II-21.a**). L'obtention d'une couche de VO₂ constituée de grains sous forme de lamelles avec une rugosité la plus faible possible permet alors de réduire la barrière énergétique entre la phase métallique et la phase semi-conductrice, minimisant ainsi la largeur de l'hystérésis.

Ils ont ainsi réussi à obtenir une largeur d'hystérésis de seulement 0,4 °C avec une puissance appliquée de 132 W (**Figure II-21.b**).

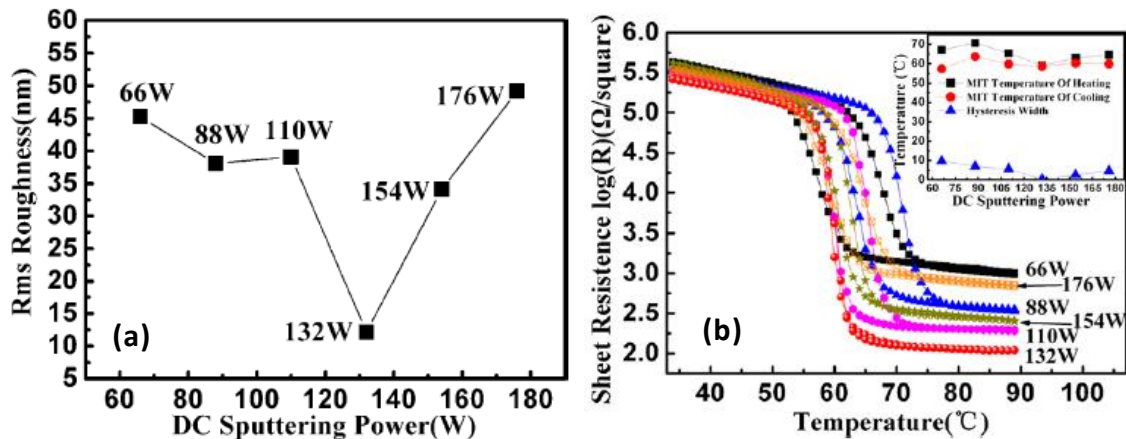


Figure II-21 : a) Rugosité des couches de VO₂ réalisées à différentes puissances b) Influence de la puissance sur l'hystérésis [52]

II.3.1.B/ Pression partielle en oxygène

En milieu réactif, la pression partielle en oxygène introduit lors du dépôt influe sur la structure cristalline de la couche [53]. Diminuer la pression partielle en oxygène (ou le ratio O₂/Ar) durant le dépôt provoque des défauts au sein de la structure cristalline (atomes de vanadium interstitiels et/ou lacunes d'oxygène). Cette sous-stœchiométrie locale en oxygène a tendance à former des phases de Magnéli V_nO_{2n-1} (avec 3 ≤ n ≤ 7) présentant une température de transition inférieure à celle de VO₂.

En effet, les sites d'oxygène vacants augmentent la concentration électronique [54] conduisant à un dopage de type n (cf. **partie II.3.3.A/**).

M. Jiang et al. [55] ont réalisé des couches minces de VO₂ (70 nm) par pulvérisation cathodique magnétron et étudié l'influence de la pression partielle en oxygène lors du dépôt sur la température de transition T_c. En diminuant le débit d'O₂ introduit, la valeur de T_c a pu être abaissée à 46 °C (**Figure II-22**).

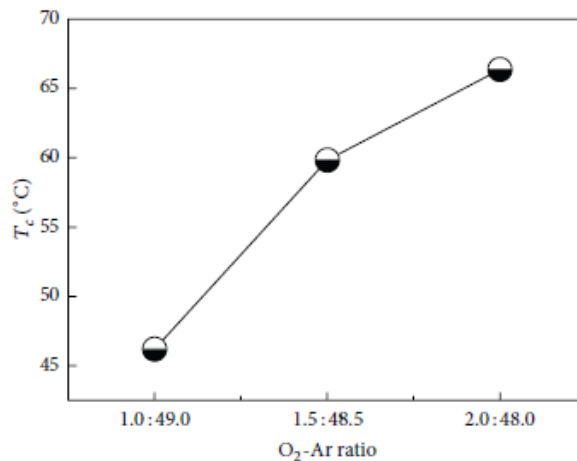


Figure II-22 : Température de transition de couches minces de VO₂ à différents débits d'O₂ et d'Ar (sccm) [55]

II.3.1.C/ Temps de dépôt

Le temps de dépôt permet de contrôler l'épaisseur de la couche, choisie de manière optimale en fonction des applications thermo-optiques visées. Ainsi, pour une application vitrage (automobile ou bâtiment), il est nécessaire que l'épaisseur de la couche de VO₂ ne soit pas trop grande de façon à avoir une bonne transmission lumineuse (pourcentage de la lumière visible du soleil transmise à travers un vitrage) [56]. Une transmission lumineuse supérieure à 50% est généralement requise pour toute application vitrage [57].

Z. Zhang et son équipe [58] ont étudié l'influence de l'épaisseur de VO₂ dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Ils ont démontré que la transmission lumineuse dépendait grandement de l'épaisseur de la couche (**Figure II-23**). Les dépôts les moins épais (< 30 nm) présentent la transmittance la plus élevée dans le visible (≈ 80 %) mais un contraste relativement faible dans le proche infrarouge (< 30 %). Les couches plus épaisses (> 100 nm) ont quant à elles une faible transmittance dans le visible (< 30 %) mais un très bon contraste dans le proche infrarouge (> 50 %). Selon les auteurs, pour une application vitrage, une épaisseur comprise entre 40 et 80 nm conduit à une transmission lumineuse suffisamment élevée (> 60 %) tout en gardant un contraste optique optimum dans le proche infrarouge (> 45 %).

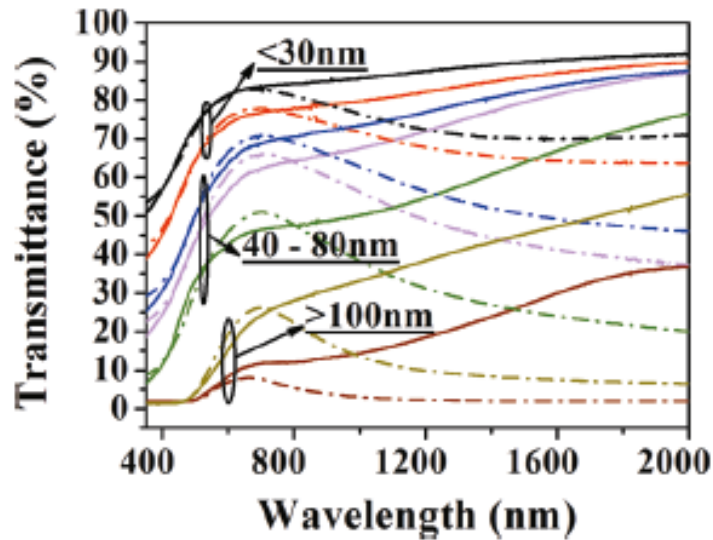


Figure II-23 : Influence de l'épaisseur sur la transmittance dans le domaine visible-PIR [58]

F. Guinneton et al. [48] ont étudié l'influence de l'épaisseur sur le contraste optique dans le domaine de l'infrarouge. Pour cela, ils ont réalisé des échantillons de VO_2 sur verre à épaisseur variable par pulvérisation cathodique magnétron. Les dépôts ont par la suite été analysés en transmittance et en réflectance à une longueur d'onde de $3,5\ \mu\text{m}$ (**Figure II-24**). Les résultats mettent en évidence qu'une couche trop peu épaisse ($< 50\ \text{nm}$) possède un contraste en réflectance quasiment nul (**Figure II-24.b**). Ceci s'explique principalement par le fait qu'une couche trop fine n'a pas encore ses propriétés intrinsèques. Une couche trop épaisse va quant à elle devenir opaque induisant une diminution de la transmittance et donc du contraste (**Figure II-24.a**). Les auteurs ont démontré qu'une épaisseur d'environ $120\ \text{nm}$ était requise pour avoir des propriétés optiques optimales pour $\lambda = 3,5\ \mu\text{m}$.

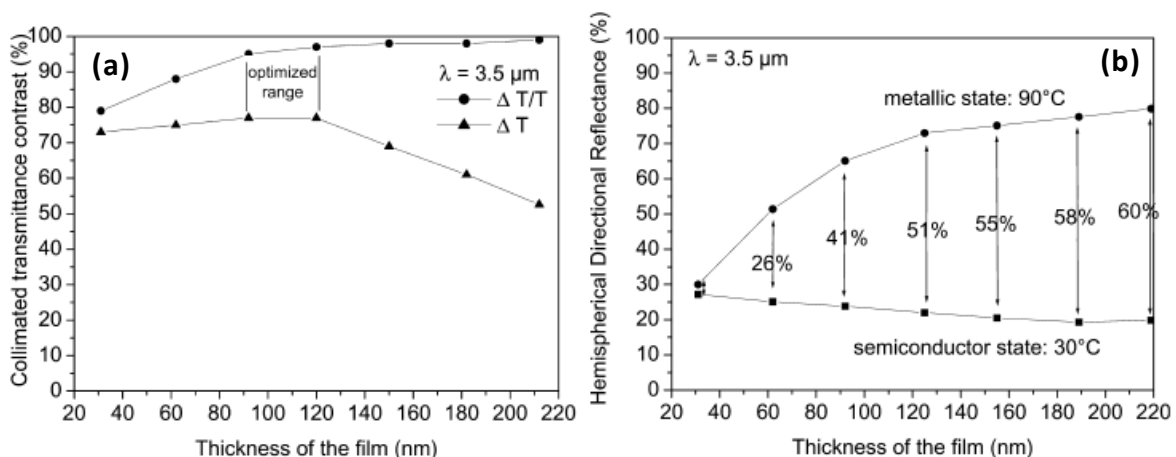


Figure II-24 : a) Influence de l'épaisseur sur le contraste en transmittance à $\lambda = 3,5\ \mu\text{m}$ b) Influence de l'épaisseur sur le contraste en réflectance à $\lambda = 3,5\ \mu\text{m}$ [48]

II.3.1.D/ Température du substrat

Le dioxyde de vanadium nécessite un apport de chaleur pour fournir aux adatoms (atomes adsorbés à la surface du substrat) une énergie suffisante afin qu'ils s'agencent correctement sous forme de cristaux. Cette énergie supplémentaire peut être produite après la phase de dépôt grâce à une étape de recuit ou durant la phase de dépôt en chauffant directement le porte-substrat. La température nécessaire à la cristallisation de VO₂ dépend du procédé de dépôt. Typiquement, pour une couche de VO₂ élaborée par pulvérisation cathodique magnétron, une température de 450 °C suffit pour cristalliser la couche [59]. De nombreuses études ont été réalisées afin de voir l'influence de la température du substrat lors du dépôt. Les travaux de F. Guinneton et al. [48] ont montré qu'une température d'au moins 420 °C était nécessaire afin que la phase monoclinique soit correctement cristallisée. En dessous de cette température, c'est la phase VO₂(B) non thermochrome qui se forme.

Le temps de recuit a également été étudié dans la littérature. Un temps de recuit trop court (< 30 min) ne permet pas la coalescence des grains. De petits grains sont formés, induisant un nombre de joints de grains important. Or plus celui-ci est élevé, plus la germination de phases se fait difficilement. Une couche de VO₂ constituée de nanograins aura donc tendance à présenter une largeur d'hystérésis importante [60].

II.3.1.E/ Polarisation du substrat

Lors d'un dépôt par pulvérisation cathodique magnétron, une partie des atomes pulvérisés s'ionise positivement sous l'effet du champ électrique [61]. Appliquer une polarisation négative au substrat (tension bias) permet de contrôler l'énergie des ions métalliques [62]. L'énergie incidente des ions métalliques arrivant sur le substrat va quant à elle influencer sur les contraintes internes de la couche et donc sur l'évolution structurale du dépôt.

Une force de compression selon l'axe c (axe associé aux chaînes de vanadium) fragilise les liaisons V-V et stabilise la phase métallique : une valeur de T_c plus faible est alors observée [63]. N. Hanis Azhan et al. [64] ont étudié l'influence de la polarisation du substrat (0 W < P < 40 W) sur les contraintes internes du dépôt et sur la valeur de T_c. Pour cela, ils ont réalisé par pulvérisation cathodique magnétron des couches minces de VO₂ sur un substrat saphir (001) en polarisant celui-ci à différentes puissances. Dans le cas de faibles valeurs de puissances (0 W < P < 15 W), des forces en tension produisent peu d'effet sur la valeur de T_c.

En revanche, pour des puissances plus élevées ($15 \text{ W} < P < 40 \text{ W}$), des forces en compression favorisent une nette diminution de T_c (**Figure II-25**). La valeur de T_c la plus faible est ainsi obtenue pour une puissance de 30 W et vaut 54°C .

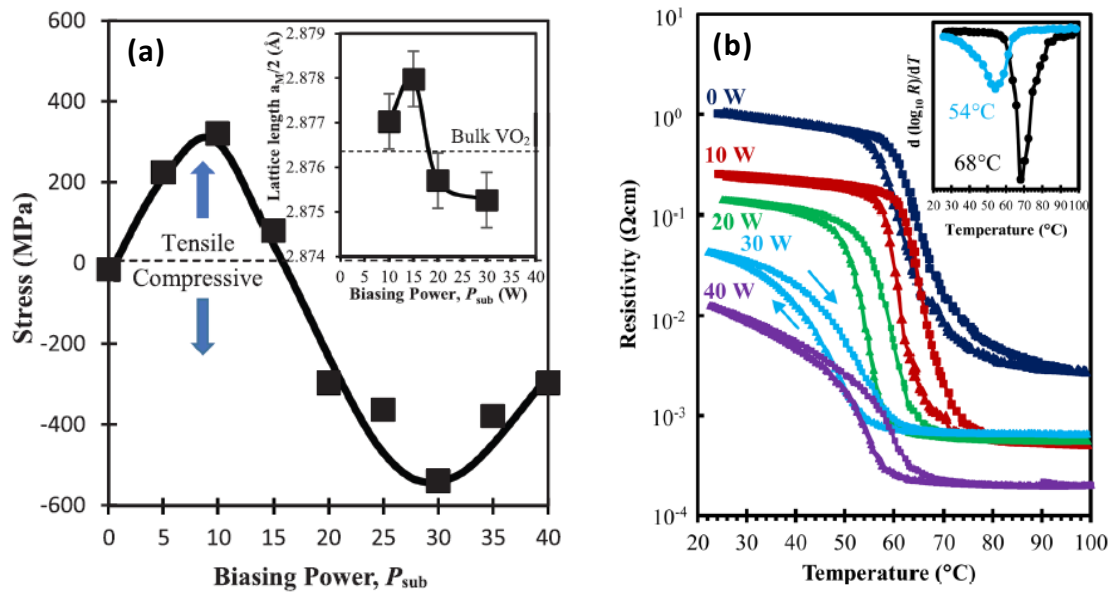


Figure II-25 : a) Influence de la puissance de polarisation du substrat sur les contraintes internes b) Influence de la puissance de polarisation du substrat sur T_c [64]

Néanmoins, la vitesse de dépôt diminue avec l'augmentation de la puissance de polarisation du substrat. En effet, une puissance trop élevée fournit une énergie trop importante aux ions métalliques qui, au lieu de se déposer sur la couche en cours de croissance, arrachent une partie des atomes de la couche déjà présents. Une polarisation trop importante va donc avoir tendance à détériorer la structure de VO_2 [65].

II.3.2. Influence du mode d'alimentation de la cathode

Selon le mode d'alimentation de la cathode, les propriétés physico-chimiques de la couche varient en termes de composition chimique, de rugosité de surface, de densité, de cristallinité ou encore d'adhérence. Les indices optiques et la résistance à l'usure s'en trouvent alors modifiés.

Le mode HiPIMS permet de réaliser des dépôts très denses (cf. **chapitre 3**) empêchant la diffusion volumique de l'oxygène au sein de la couche. Le dépôt aura de ce fait une meilleure stabilité environnementale.

Dans les travaux de S. Loquai et al. [66], deux couches de VO_2 élaborées par RFMS et HiPIMS ont été placées dans un environnement hostile (80°C avec une humidité relative de 100 %) durant 52 heures. Des analyses en transmittance (**Figure II-26**) ont alors mis en évidence une dégradation

flagrante des propriétés thermochromes pour la couche déposée en mode RFMS, car le contraste optique initial de 55,2 % chute à 9 %. Comme attendu, une meilleure stabilité est observée pour la couche réalisée en mode HiPIMS, puisque le contraste optique initial de 56,4 % est maintenu à 46,7 % après vieillissement.

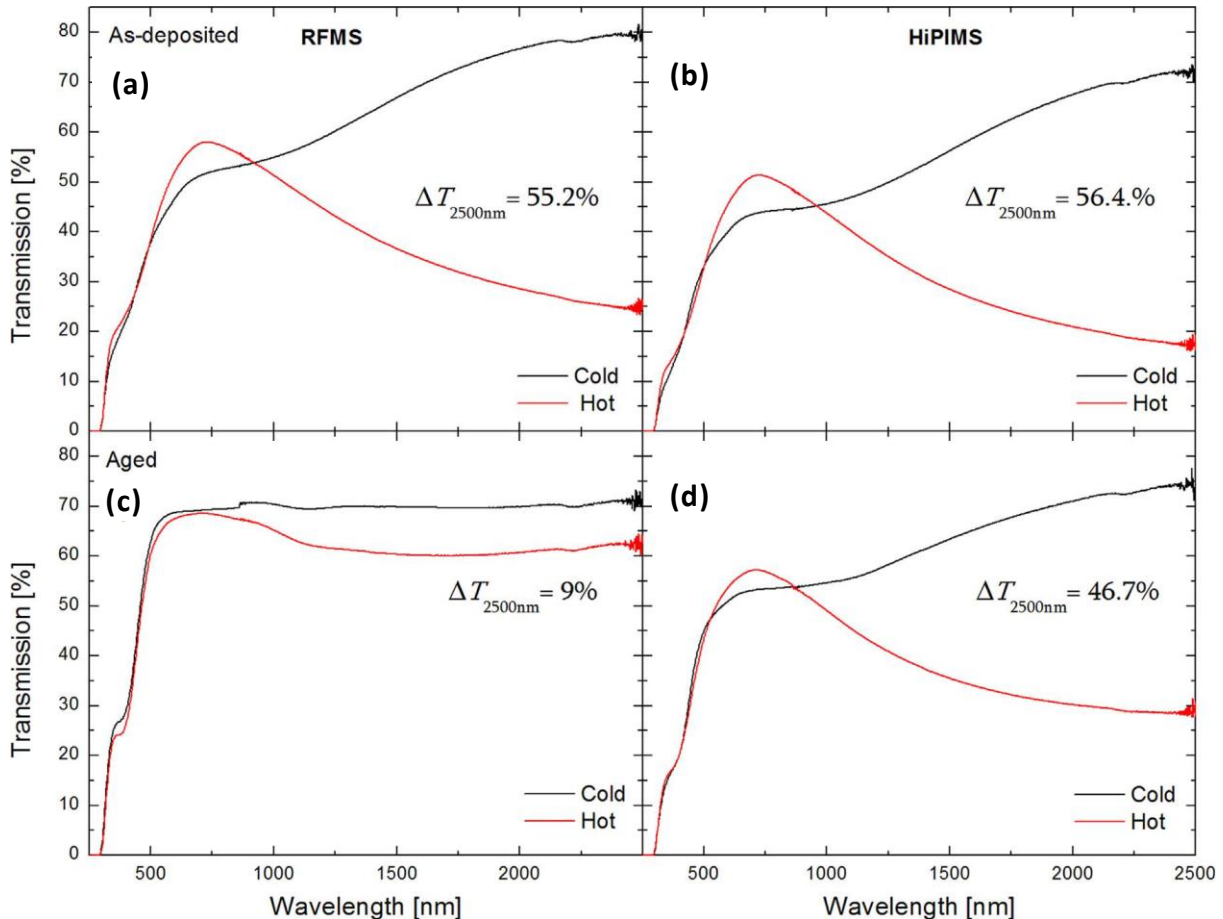


Figure II-26 : Analyses en transmittance d'une couche de VO₂ a) RFMS juste après dépôt b) HiPIMS juste après dépôt c) RFMS après 52h en milieu hostile d) HiPIMS après 52h en milieu hostile [66]

L'énergie incidente des ions métalliques arrivant sur le substrat influe également sur l'évolution structurale du dépôt. Grâce au mode HiPIMS, l'énergie fournie aux atomes voisins lors du dépôt leur permet de diffuser dans la surface et de se réorganiser de façon à former un réseau. Une « précristallisation » a donc lieu durant la phase de dépôt. En conséquence, l'énergie thermique nécessaire à la cristallisation de VO₂ est moindre.

Fortier et son équipe [67] sont ainsi parvenus à obtenir une couche mince performante de VO₂ (contraste optique de 61 % pour $\lambda = 2500$ nm) en chauffant le porte-substrat *in situ* à 300 °C (**Figure II-27**). A. Aijaz et al. [68] ont quant à eux réalisé des couches minces fonctionnelles de VO₂ à 200 °C tout en polarisant le substrat, augmentant par conséquent l'énergie des ions métalliques.

Les bombardements ioniques hautement énergétiques contribuent également à la formation de contraintes internes au sein du film responsables d'une déformation du réseau selon l'axe c,

réduisant donc la valeur de la température de transition de VO₂ [63]. T_c a pu alors être abaissée de 68 °C à 50 °C [67].

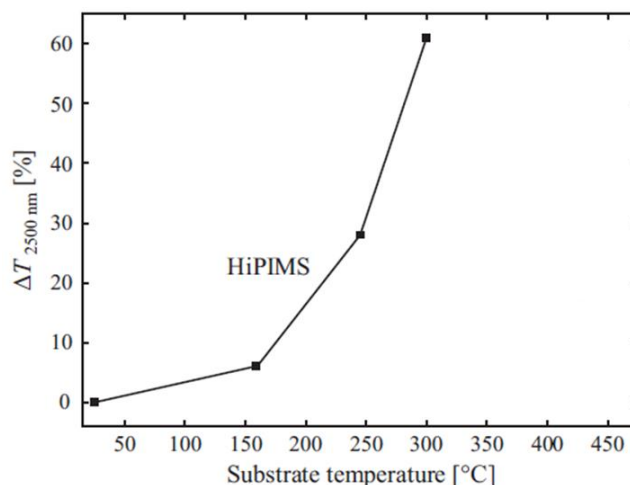


Figure II-27 : Contraste optique à 2500 nm d'une couche mince de VO₂ chauffée pendant le dépôt [67]

II.3.3. Influence du dopage

La température de transition de phase d'une couche de VO₂ pure est de 68 °C. Selon les applications souhaitées, il est nécessaire de trouver un moyen pour faire varier cette température. Dans le cas d'une application vitrages pour le bâtiment [23], il est préférable de l'abaisser aux alentours de 20 °C. Le dopage est un des moyens les plus efficaces pour effectuer cette tâche. Néanmoins ce processus influence également la largeur d'hystérésis et le contraste optique.

Le dopage d'un matériau consiste à substituer certains de ses atomes par les atomes d'un autre matériau. La concentration des atomes du matériau dopant reste néanmoins négligeable devant celle des atomes du matériau initial. Lorsque le taux de dopage est trop important (> 5 % généralement), il n'existe plus de solution solide avec l'oxyde de vanadium et une phase contenant les atomes excédentaires se forme au sein de la couche (clusters détectables par DRX si cette phase est cristallisée). Un taux de dopage trop élevé va donc conduire à une détérioration des propriétés thermochromes.

Une différence de valence entre l'atome initial et l'atome dopant modifie la densité électronique du système et va directement impacter la conductivité électrique globale du matériau. Une différence de taille entre les atomes va quant à elle conduire à la formation de contraintes internes causant une modification de la structure cristallographique initiale.

Lors d'un dopage, de nouvelles phases cristallographiques sont donc susceptibles d'apparaître.

II.3.3.A/ Dopage de type n

Dans le cas de VO_2 , les atomes de valence supérieure à V^{4+} (tels que W^{6+} , Mo^{6+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} ...) sont considérés comme des dopants de types n (donneurs d'électrons). La substitution de V^{4+} par de tels atomes provoque une augmentation de la densité électronique. Les électrons libres introduits par les dopants vont se déplacer dans la bande de conduction de VO_2 , stabilisant ainsi la phase métallique. L'effet majeur de ce type de dopage est, en théorie, un abaissement de la température de commutation [69]. Le tungstène est considéré comme l'un des dopants les plus efficaces pour réduire la température de transition de VO_2 .

W. Burkhardt et son équipe [70] ont réalisé par pulvérisation cathodique magnétron des couches de VO_2 dopées au tungstène. Ils ont démontré que pour de faibles taux de dopage (0 – 3 %), la température de transition diminuait linéairement. Ils ont réussi, en dopant à 2,6 %, à abaisser T_c à environ 10 °C (**Figure II-28.a**). D'après Tang et al. [71], l'incorporation de W^{6+} au sein du réseau conduit à une fragilisation des liaisons $\text{V}^{4+}-\text{V}^{4+}$. Les deux électrons apportés par W^{6+} seraient transférés aux ions vanadium les plus proches en formant des paires $\text{V}^{3+}-\text{W}^{6+}$ et de $\text{V}^{3+}-\text{V}^{4+}$. La perte des liaisons $\text{V}^{4+}-\text{V}^{4+}$ déstabiliserait la phase semi-conductrice et diminuerait ainsi la valeur de T_c . Des films de VO_2 dopés au niobium (incorporation d'ions Nb^{5+} au sein du réseau) ont également été réalisés [72] et une valeur de T_c égale à 35 °C a été obtenue avec un taux de dopage au niobium de 3 % (**Figure II-28.b**).

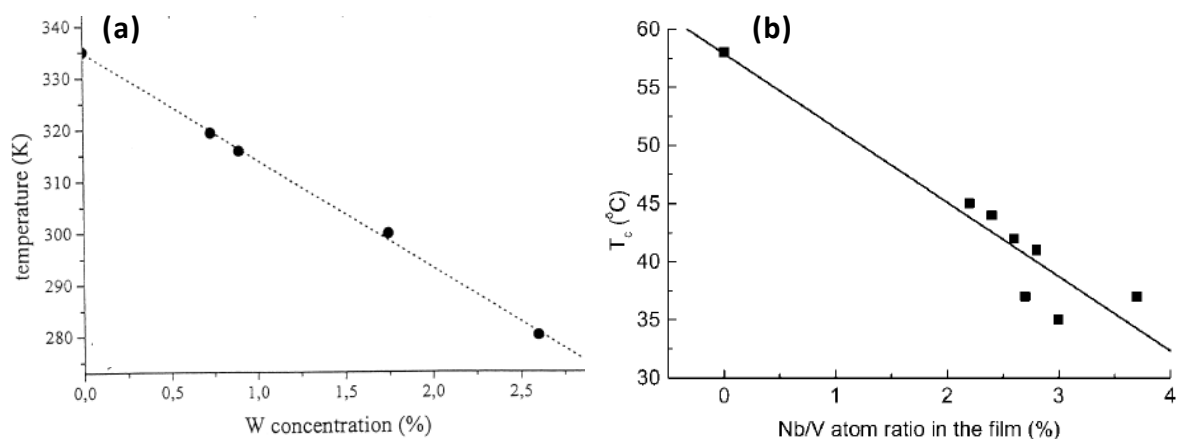


Figure II-28 : a) Influence d'un dopage au W sur T_c [70] b) Influence d'un dopage au Nb sur T_c [72]

Le molybdène est également utilisé comme dopant car une faible concentration en ions Mo^{6+} permet un abaissement considérable de T_c (≈ 34 °C) tout en gardant de bonnes propriétés optiques de VO_2 [73]. G.R. Khan et al. [74] ont récemment tenté de donner une explication plus approfondie à ce phénomène. Selon eux, l'introduction d'électrons supplémentaires au sein du réseau cristallin amenés par l'ion Mo^{6+} forme un nouveau niveau d'énergie (E_d) dans la bande interdite provoquant un déplacement du niveau de Fermi proche de la bande π^* (**Figure II-29**).

Les électrons du niveau E_d peuvent alors basculer dans la bande π^* à des températures plus faibles (car l'énergie nécessaire pour exciter ces électrons est moindre que celle des électrons se trouvant dans la bande $d_{||}$). En conséquence, la transition de phase se fait à plus basse température.

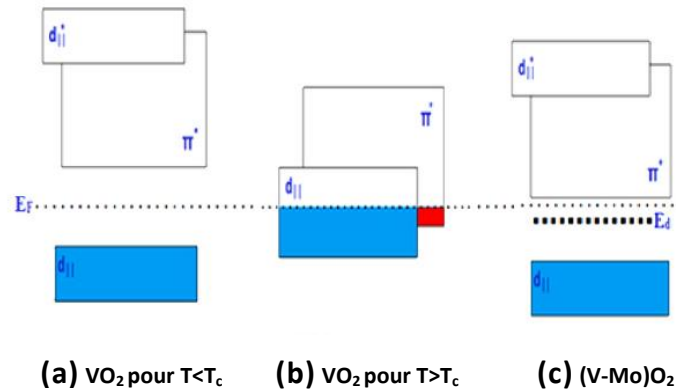


Figure II-29 : Diagramme de bandes de VO_2 (a) Phase semi-conductrice de VO_2 (b) Phase métallique de VO_2 (c) VO_2 dopé au Mo [74]

II.3.3.B/ Dopage de type p

Le dopage de VO_2 par des atomes de valence inférieure à IV (tels que Cr^{3+} , Ga^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , ...) est considéré comme un dopage de type p. Dans la majorité des cas, une augmentation de la température de transition est observée lorsque l'un de ces dopants est utilisé. Néanmoins, dans certains cas, l'effet inverse se produit. Un paramètre important à prendre en considération est le rayon ionique du dopant.

Une substitution par des éléments possédant un rayon ionique plus faible ou proche de celui de l'ion V^{4+} (≈ 58 pm) induit la formation d'ions V^{5+} qui tend à stabiliser les phases T et M2, provoquant ainsi une augmentation de la température de transition de phase [75]. Les ions Cr^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} et Fe^{3+} qui ont respectivement un rayon ionique de 61 pm, 54 pm, 62 pm et 55 pm permettent d'augmenter la valeur de T_c [76]. La température de transition de couches minces de VO_2 déposées par ablation [47] a été augmentée jusqu'à 87 °C pour un dopage au chrome de 7% (**Figure II-30**). Des analyses DRX des échantillons de $V_{(1-x)}Cr_xO_2$ ont alors mis en évidence la présence d'une phase VO_2 dont le pic caractéristique est de plus en plus décalé vers les petits angles par rapport à la position de diffraction de VO_2 non dopé. Ce décalage est dû à la modification des contraintes au sein de la couche et donc à la modification des paramètres de maille. Une analyse par spectroscopie Raman a finalement révélé la formation de la phase M2 pour tous les échantillons possédant un pourcentage de chrome supérieur à 2,9%.

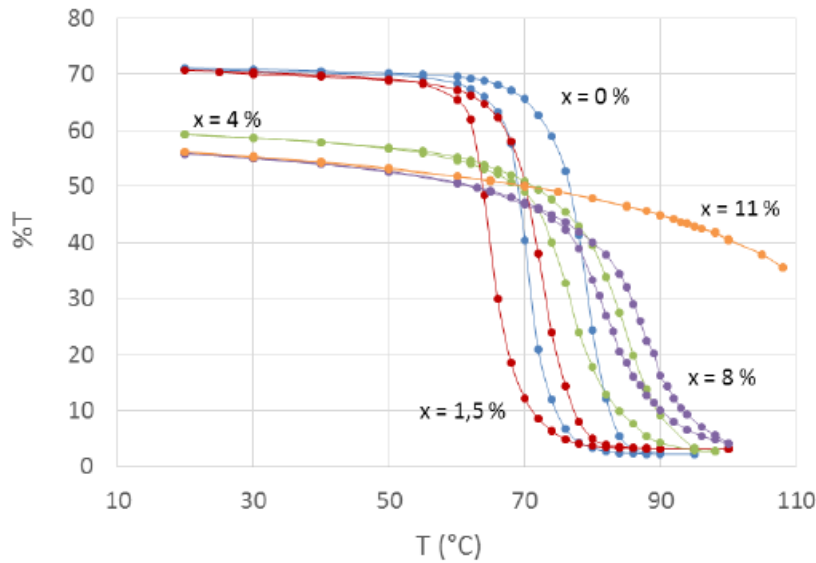


Figure II-30 : Transmittance optique à $3 \mu\text{m}$ des échantillons $V_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{O}_2$ en fonction de la température [47]

En revanche, les dopants possédant un rayon ionique nettement supérieur à V^{4+} ont tendance à diminuer la température de transition. C'est le cas des cations Y^{3+} et Gd^{3+} de rayon ionique respectif 90 et 93 pm. La substitution de V^{4+} par de tels éléments crée des contraintes internes considérables au sein de la couche. En effet, une force de compression s'exerce au niveau des chaînes V-V, provoquant une distorsion du réseau cristallin et notamment une distorsion des octaèdres $[\text{VO}_6]$. Une rupture des paires V-V se produit alors, déstabilisant la phase M1 [77]. La distorsion du réseau conduit à une interaction entre les orbitales V_{3d} et O_{2p} et fragilise notamment l'hybridation entre O_{2p} et $V\pi^*$. Ce phénomène conduit à un abaissement de la bande π^* et donc à une réduction du gap entre les bandes $d_{//}$ et π^* [78].

Une distorsion de la structure cristalline couplée à un changement de structure électronique amène une diminution de la température de transition. D. Gu et al. [79] ont étudié ce type de dopage en réalisant des couches de VO_2 dopé au gadolinium (Gd^{3+}) par co-pulvérisation. Ils ont montré qu'un dopage à 3% de Gd entraînait une diminution de la valeur de T_c à $54,5 \text{ °C}$ par diminution du gap (**Figure II-31**). La valeur de gap la plus faible (0,26 eV) a ainsi été mesurée pour un taux de dopage de 4%. Au-delà, il apparaît une forte détérioration des propriétés thermochromes.

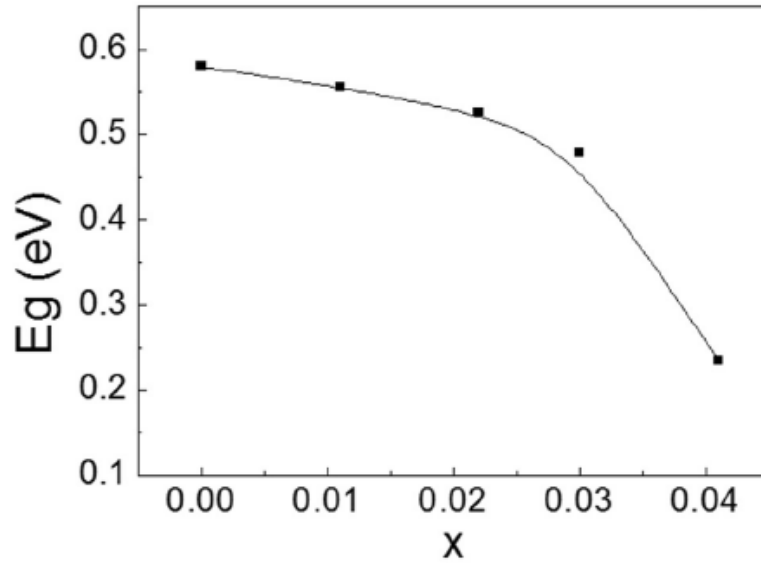


Figure II-31 : Influence du taux de dopage au Gd sur la valeur du gap de VO₂ [79]

II.3.3.C/ Phases cristallographiques obtenues

Pour résumer, le dopage de type n est assimilé à une réduction de V⁴⁺ et permet une diminution de la température de transition de phase. Le dopage de type p (avec $r_{\text{dopant}} \leq r_{\text{V}^{4+}}$) est quant à lui considéré comme une oxydation de V⁴⁺ qui favorise la formation des phases T et M2 associée à une augmentation de la température de transition. Strelcov et son équipe [76] ont schématisé l'effet de ces dopants sur la distribution de phases (Figure II-32).

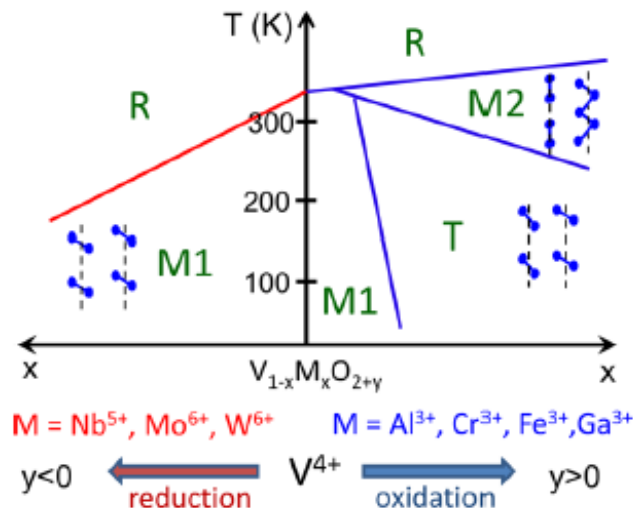


Figure II-32 : Influence du dopage de type n et p sur la distribution de phase [76]

II.3.3.D/ Co-dopage

L'inconvénient majeur d'un dopage de type n ou de type p est qu'en règle générale il s'accompagne d'une baisse du contraste optique. La transmittance dans le domaine visible est également abaissée, ce qui est contraignant pour des applications vitrages. Une couche de VO₂ dopé

n ou p présente souvent une transmission lumineuse inférieure à 30%. Cette faible transmittance est due à la présence de gros grains inhomogènes d'une part et à une diminution du gap d'autre part [80].

Un moyen de remédier à ce phénomène est le dopage de VO_2 par des métaux ionisés de même valence que V^{4+} tels que Si^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} ou encore Pb^{4+} [81]. La substitution de V^{4+} par l'un de ces métaux n'a pas d'influence sur la densité électronique, mais opère un remplacement des liaisons V-O (donc moins d'absorption) et une diminution de la taille des grains induisant une nette augmentation de la clarté.

L'addition d'un dopant au sein d'une couche de VO_2 induit des défauts dans le réseau qui tendent à restreindre la croissance et la coalescence des grains [82]. Une augmentation de la transmission lumineuse de 18,9 % et du contraste optique dans la gamme du spectre solaire de 6 % a ainsi été constatée sur des couches de $\text{VO}_2\text{-SiO}_2$ élaborées par voie sol-gel [83]. Un dopage de VO_2 par du silicium a permis d'atteindre une transmission lumineuse de 48,5 % contre 29,6 % pour une couche de VO_2 non dopée. La température de transition reste néanmoins inchangée (**Figure II-33.b**). Li et al. ont quant à eux estimé qu'un film de $\text{VO}_2(\text{M})\text{-SnO}_2$ permettait d'augmenter la transmission lumineuse d'environ 15% [84].

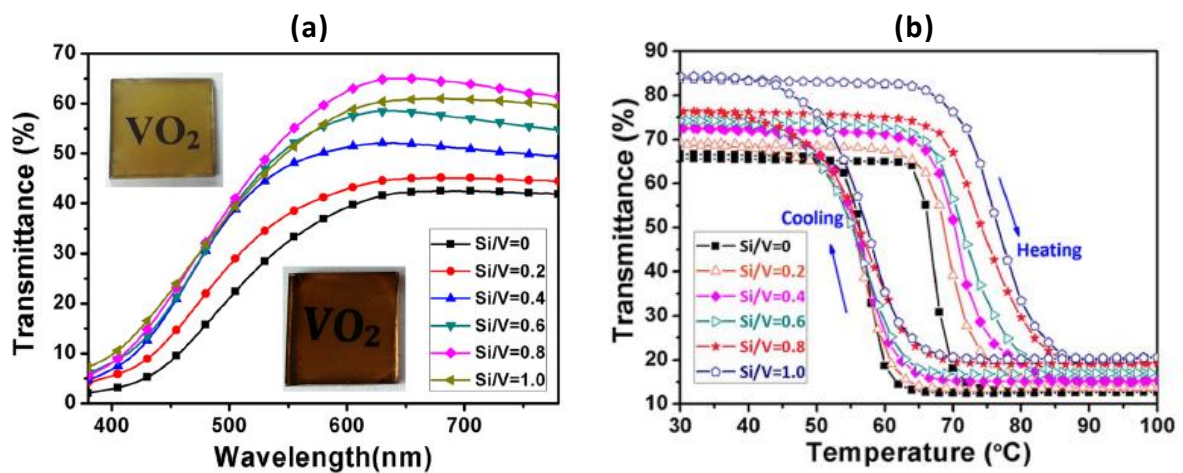


Figure II-33 : Influence du dopage au Si sur (a) la transmittance dans le domaine visible (mesures effectuées à 30 °C) (b) le cycle d'hystérésis à 2000 nm [83]

Un co-dopage de VO_2 d'un tel métal associé à un dopant de type n (W^{6+} , Mo^{6+} , Nb^{5+} ...) pourrait donc à la fois permettre de diminuer la valeur de T_c tout en gardant une bonne transmittance dans le visible. Le dopage au tungstène d'une couche de $\text{VO}_2\text{-SiO}_2$ a notamment permis d'obtenir une transmission lumineuse de 43,3 % tout en abaissant la température de transition à 34,2 °C, ce qui est un excellent compromis (**Figure II-34**).

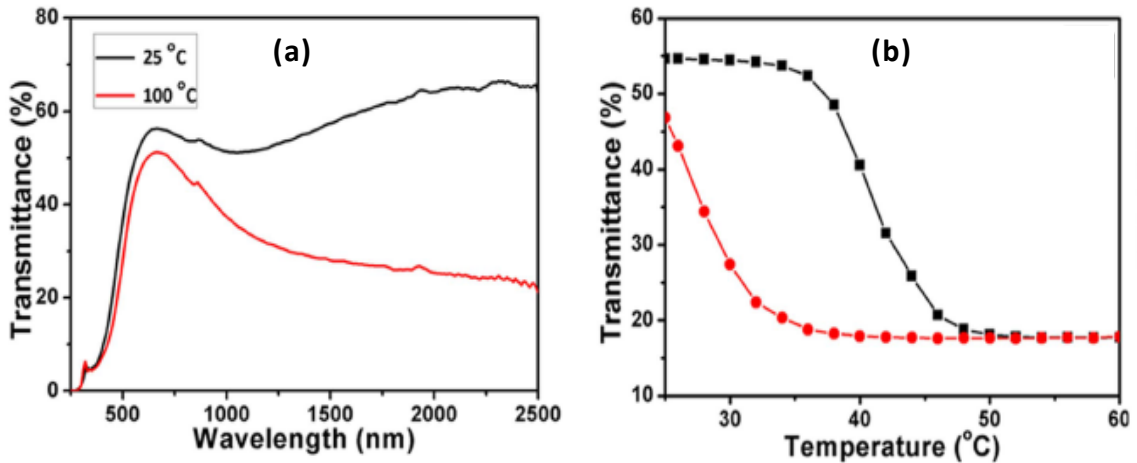


Figure II-34 : Influence du dopage au W (avec un ratio molaire W/V=0,015) d'une couche VO₂-SiO₂ sur (a) la transmittance à 25 °C et 100 °C (b) le cycle d'hystérésis à 2000 nm [83]

De manière générale, le dopage a tendance à diminuer la largeur d'hystérésis. En effet, l'introduction d'ions métalliques au sein d'une couche favorise l'apparition de défauts qui facilitent la germination d'une phase à l'autre. De ce fait, un taux de dopage important induit de nombreux défauts dans la couche abaissant de façon considérable la largeur d'hystérésis [85]. Les dopants ayant un rayon ionique plus élevé que celui de V⁴⁺ vont agir davantage que les dopants à faible rayon ionique. Le silicium, par exemple, a la même valence que V⁴⁺ et possède un rayon ionique plus faible (≈ 40 pm) ; il va donc peu influencer sur la largeur d'hystérésis (**Figure II-33.b**). Le dopage à l'étain (même valence que V⁴⁺) va quant à lui affecter le cycle d'hystérésis du fait de son rayon ionique important (≈ 68 pm). Un dopage à l'étain a notamment permis d'abaisser la largeur d'hystérésis d'environ 7 °C (**Figure II-35**). La diminution de la largeur d'hystérésis pour un dopage de type n et p peut également s'expliquer par le changement de structure électronique impliqué par ce type de dopage [49].

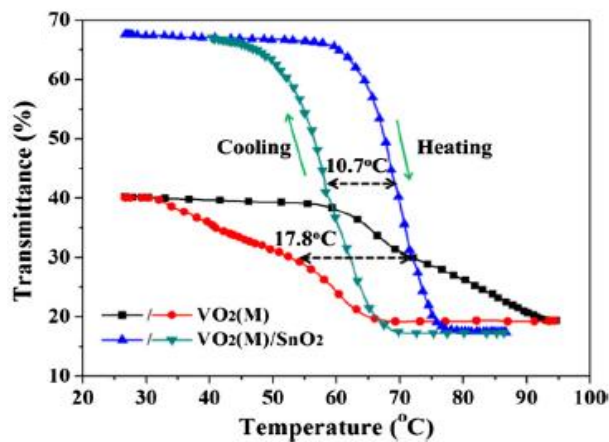


Figure II-35 : Influence du dopage à l'étain sur le cycle d'hystérésis pour $\lambda = 2000$ nm [84]

II.4. Conclusion du chapitre II

Cette étude nous a permis de dégager les tendances principales pour comprendre et optimiser les propriétés de couches minces à base de VO₂, dont la température de commutation se situe à 68 °C. Dans notre cas, nous souhaitons obtenir des revêtements à T_c variables de 0 à 70 °C. Pour cela, nous envisageons de réaliser un dopage progressif de nos couches VO₂ à l'aide d'un bâti PVD multi-cibles. En effet, un dopage de type n au tungstène (multicouches VO₂/W) va notablement diminuer la valeur de T_c.

La seconde mission de ce projet de thèse est de cristalliser nos couches thermochromes à température de recuit compatible avec un substrat vitrage (400 °C) ou idéalement polymère (250 °C), Cette tâche est effectuée au moyen d'une alimentation HiPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering).

Néanmoins, de manière à comprendre les différents mécanismes mis en jeu lors de la pulvérisation cathodique magnétron, il est nécessaire de s'attarder en détail sur cette technique de dépôt. Le chapitre suivant sera donc consacré à la description de cette méthode. Les moyens utilisés pour caractériser les films déposés seront également exposés.

Références bibliographiques du chapitre II

1. C. Zener, "Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferro-magnetic compounds of manganese with perovskite structure". Phys. Rev., 1951. **82**: p. 403-405.
2. V. Caignaert, F. Millange, M. Hervieu, E. Suard, B. Raveau, "The manganite Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃: a rare distortion of the perovskite". Solid State Communications, 1996. **99**(3): p. 173-177.
3. C.B. Wang, Y.J. Shen, Y.X. Zhu, L.M. Zhang "Transport properties of La_{1-x}Sr_xMnO₃ ceramics above metal-insulator transition temperature". Physica B, 2015. **461**: p. 57-60.
4. G. Tang, Y. Yu, W. Chen, Y. Cao, "Thermochromic properties of manganese oxides La_{1-x}A_xMnO₃ (A=Ca, Ba)". Materials Letters, 2008. **62**: p. 2914-2916.
5. Boileau, A., "Élaboration de films minces d'oxydes de nickel et de manganèse et terres rares et caractérisation des propriétés thermo-émisives. Application à la furtivité infrarouge et à la régulation thermique". 2013.
6. J.W. Freeland, M. Van Veenendaal, J. Chakhalian, "Evolution of electronic structure across the rare-earth RNiO₃ series". Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2016. **208**: p. 56-62.
7. M. Zaghrioui, M. Bulou, P. Lacorre and P. Laffez, "Electron diffraction and Raman scattering evidence of a symmetry breaking at the metal-insulator transition of NdNiO₃". Phys. Rev. B, 2001. **64**(081102).
8. P. Lacorre, J. B. Torrance, J. Pannetier, A. I. Nazzari, P. W. Wang, T. C. Huang, "Synthesis, crystal structure and properties of metallic PrNiO₃ : comparison with metallic NdNiO₃ and semiconducting SmNiO₃". Journal of Solid State Chemistry, 1991. **91**: p. 225-237.

9. G. Frand, O. Bohnke, P. Lacorre, J. L. Fourquet, A. Carré, B. Eid, J. G. Théobald, A. Gire, "Tuning of Metal/Insulator Transition around Room Temperature of Perovskites $Sm_{1-x}Nd_xNiO_3$ ". Journal of Solid State Chemistry, 1995. **120**: p. 157-163.
10. C. Napierala, M. Edely, P. Laffez, L. Sauques, "Thermo-optical effect of $Nd_{0.3}Sm_{0.7}NiO_3$ ceramic in the infrared range". Optical Materials, 2009. **31**: p. 1498-1501.
11. H.A. Wriedt, "The O-V (oxygen-Vanadium) system". Bulletin of Alloy Phase Diagrams 1989. **10**(3).
12. H. Katzke, P. Tolédano, and W. Depmeier, "Theory of morphotropic transformations in vanadium oxides". Physical review B, 2003. **68**(024109).
13. Y. D. Ji, T. S. Pan, Z. Bi, W. Z. Liang, Y. Zhang, H. Z. Zeng, Q. Y. Wen, H. W. Zhang, C. L. Chen, Q. X. Jia, Y. Lin, "Epitaxial growth and metal-insulator transition of vanadium oxide thin films with controllable phases". Applied Physics Letters, 2012. **101**(071902).
14. M. Yethiraj, "Pure and doped vanadium sesquioxide: A brief experimental review". J. Solid State Chem., 1990. **88**: p. 53-69.
15. F.J. Morin, "Oxides which show a metal-to-insulator transition at the Neel temperature". Phys. Rev. Lett., 1959. **3**: p. 34-36.
16. S.-Y. Li, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, "Thermochromic fenestration with VO_2 -based materials: Three challenges and how they can be met". Thin Solid Films, 2012. **520**: p. 3823–3828.
17. M. Kamalisarvestani, R. Saidur, S. Mekhilef, F.S. Javadi, "Performance, materials and coating technologies of thermochromic thin films on smart windows". Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013. **26**: p. 353-364.
18. R. Li Voti, M.C. Larciprete, G. Leahu, C. Sibilia, M. Bertolotti, "Optimization of thermochromic VO_2 based structures with tunable thermal emissivity". Journal of Applied Physics, 2012. **112**(034305).
19. D. Liu, H. Cheng, W. Zheng, C. Zhang, "Infrared Thermochromic Properties of VO_2 Thin Films Prepared through Aqueous Sol-gel Process". Journal of Wuhan University of Technology-Mater, 2012.
20. X. Wang, C. Yunzhen, Y. Zhang, L. Yan, Y. Li, "Fabrication of VO_2 -based multilayer structure with variable emittance". Applied Surface Science, 2015. **344**: p. 230-235.
21. S. Remaury, C. Marcel, F. Sabary et X. Verdalet Guardiola, Brevet CNES*/CEA FR2017/052092 « Dispositif thermochrome tout-solide, et procédé de préparation de ce dispositif ». 28 juillet 2016 déposé en PCT le 28 juillet 2017.
22. N. Mott, "Metal-Insulator Transitions". Taylor & Francis, 1990.
23. M.J. Powell, R. Quesada-Cabrera, A. Taylor, D. Teixeira, I. Papakonstantinou, R.G. Palgrave, G. Sankar, I.P. Parkin, "Intelligent Multifunctional $VO_2/SiO_2/TiO_2$ Coatings for Self-Cleaning, Energy-Saving Window Panels". Chemistry of materials, 2016. **28**: p. 1369-1376.
24. N. Émond, A. Hendaoui, M. Chaker, "Low resistivity $W_xV_{1-x}O_2$ -based multilayer structure with high temperature coefficient of resistance for microbolometer applications". Applied Physics Letters, 2015. **107**(143507).
25. F. Guinneton, L. Sauques, J-C. Valmalette, F. Cros, J-R. Gavarri, "Optimized infrared switching properties in thermochromic vanadium dioxide thin films: role of deposition process and microstructure". Thin Solid Films, 2004. **446**: p. 287-295.
26. E. Arcangeletti, L. Baldassarre, D. Di Castro, S. Lupi, L. Malavasi, C. Marini, A. Perucchi, P. Postorino, "Evidence of a pressure-induced metallization process in monoclinic VO_2 ". Phys. Rev. Lett, 2007. **98**(196406).

27. B-G. Chae, H-T. Kim, D-H. Youn, K-Y. Kang, "Abrupt metal–insulator transition observed in VO_2 thin films induced by a switching voltage pulse". *Physica B Condensed Matter*, 2005. **369**: p. 76.
28. M. F. Becker, A. Bruce Buckman, R. M. Walser, T. Lépine, P. Georges, A. Brun, "Femtosecond laser excitation of the semiconductor-metal phase transition in VO_2 ". *Appl. Phys. Lett.*, 1994. **65**.
29. D. B. McWhan, M. Marezio, J. P. Remeika, P. D. Dernier, *Phys. Rev. B*, 1974. **10**: p. 490.
30. Volker Eyert, "The metal-insulator transitions of VO_2 : a band theoretical approach". *Ann. Phys. (Leipzig)*, 2002. **11**(9).
31. J. M. Longo, P. Kierkegaard, "A refinement of the structure of VO_2 ". *Acta Chim. Scand.*, 1970. **24**: p. 420-426.
32. G. Villeneuve, M. Drillon, P. Hagenmuller, "Contribution à l'étude structurale des phases $V_{1-x}Cr_xO_2$ ". *Mat. Res. Bull.*, 1973. **8**(9).
33. J. P. Pouget, H. Launois, J. P. D'Haenens, P. Merenda, T. M. Rice, "Electron Localization Induced by Uniaxial Stress in Pure VO_2 ". *Phys. Rev. Lett.*, 1975. **35**(873).
34. M. Marezio, D. B. McWhan, J. P. Remeika, P. D. Dernier, "Structural aspects of the metal-insulator transitions in Cr-Doped VO_2 ". *Phys. Rev. B*, 1972. **5**(7): p. 2541-2551.
35. M. Drillon, G. Villeneuve, "Diagramme de phases du système $V_{1-x}Al_xO_2$ ". *Mat. Res. Bull.*, 1974. **9**: p. 1199-1208.
36. E. Pollert, G. Villeneuve, F. Ménil, "Le système $V_{1-x}Fe_xO_2$: propriétés structurales et magnétiques". *Mat. Res. Bull.*, 1976. **11**: p. 159-166.
37. J. P. Pouget, H. Launois, "Metal-insulator phase transition in VO_2 ". *J. Phys.*, 1976. **37**.
38. F. Théobald, R. Cabala, J. Bernard, "Essai sur la Structure de $VO_2(B)$ ". *Journal of Solid State Chemistry*, 1976. **17**: p. 431-438.
39. J. B. Goodenough, "The two components of the crystallographic transition in VO_2 ". *J. Solid State Chem.*, 1971. **3**(4): p. 490-500.
40. W.K. Hong, J. Inn Sohn, "Metal-Insulator Phase Transition in Quasi-One-Dimensional VO_2 Structures". *Journal of Nanomaterials*, 2015.
41. R. E. Peierls, "Quantum theory of Solids". Clarendon Press. Oxford, 1955.
42. N. F. Mott, "The Basis of the Electron Theory of Metals, with Special Reference to the Transition Metals". *Proc. Phys. Soc. Sect. A.*, 1949. **62**(7): p. 416.
43. V. Eyert, " VO_2 : a novel view from band theory". *Phys. Rev. Lett.*, 2011. **107**(016401).
44. T. Lin, Y. Zhang, "Metal-insulator transition of monoclinic VO_2 thin film without Peierls distortion. *Vacuum*, 2019. **163**: p. 338-341.
45. C. Weber, D. D. O'Regan, N. D. M. Hine, M. C. Payne, G. Kotliar, P. B. Littlewood., "Vanadium dioxide : A peierls-mott insulator stable against disorder". *Phys. Rev. Lett.*, 2012. **108**.
46. R.M. Wentzcovitch, W.W. Schulz, P.B. Allen, " VO_2 : Peierls or Mott-Hubbard ? A View from Band Theory ". *Phys. Rev. Lett.*, 1994. **72**.
47. R. Zaabi, "Films minces intelligents à propriétés commandables pour des applications électroniques et optiques avancées : dopage du dioxyde de vanadium", 2015, université de Limoges.
48. F. Guinneton, L. Sauques, J-C Valmalette, F. Cros, J-R Gavarri, "Optimized infrared switching properties in thermochromic vanadium dioxide thin films: role of deposition process and microstructure". *Thin Solid Films*, 2003. **446**: p. 287-295.
49. K. Miyazaki, K. Shibuya, M. Suzuki, H. Wado, A. Sawa, "Correlation between thermal hysteresis width and broadening of metal–insulator transition in Cr- and Nb-doped VO_2 films". *Japanese Journal of Applied Physics*, 2014. **53**(071102).

50. J.B. Kana Kana, J.M. Ndjaka, G. Vignaud, A. Gibaud, M. Maaza "Thermally tunable optical constants of vanadium dioxide thin films measured by spectroscopic ellipsometry". *Optics Communications*, 2011. **284**: p. 807-812.
51. M. Benkahoul, M. Chaker, J. Margot, E. Haddad, R. Kruzelecky, B. Wong, W. Jamroz, P. Poinas, "Thermochromic VO₂ film deposited on Al with tunable thermal emissivity for space applications". *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2011. **95**: p. 3504-3508.
52. X. Xua, X.H., H. Wanga, Q. Gua, S. Shia, H. Xinga, C. Wanga, J. Zhanga, X. Chenb, J. Chub, "The extremely narrow hysteresis width of phase transition in nanocrystalline VO₂ thin films with the flake grain structures". *Applied Surface Science*, 2012. **261**: p. 83-87.
53. C. H. Griffiths, H. K. Eastwood, "Influence of stoichiometry on the metal-semiconductor transition in vanadium dioxide". *Journal of Applied Physics*, 1974. **45**.
54. S. Zhang, I. S. Kim, and L. J. Lauhon, "Stoichiometry engineering of monoclinic to rutile phase transition in suspended single crystalline vanadium dioxide nanobeams". *Nano Letters*, 2011. **11**: p. 1443-1447.
55. M. Jiang, Y. Li, S. Li, H. Zhou, X. Cao, S. Bao, Y. Gao, H. Luo, P. Jin, "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". *Journal of Nanomaterials*, 2014(183954).
56. J. Zhou, Y. Gao, Z. Zhang, H. Luo, C. Cao, Z. Chen, L. Dai, X. Liu, "VO₂ thermochromic smart window for energy savings and generation". *Scientific Reports*, 2013. **3**(3029).
57. C. S. Blackman, C. Piccirillo, R. Binions, I. P. Parkin, "Atmospheric pressure chemical vapour deposition of thermochromic tungsten doped vanadium dioxide thin films for use on architectural glazing". *Thin Solid Films*, 2009. **517**: p. 4565-4570.
58. Z. Zhang, Y. Gao, Z. Chen, J. Du, C. Cao, L. Kang, H. Luo, "Thermochromic VO₂ Thin Films: Solution-Based Processing, Improved Optical Properties, and Lowered Phase Transformation Temperature". *Langmuir*, 2010. **26**(13): p. 10738-10744.
59. S.-Y. Li, K. Namura, M. Suzuki, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, "Thermochromic VO₂ nanorods made by sputter deposition : growth conditions and optical modeling". *Journal of Applied Physics*, 2013. **114**(033516).
60. H. Zhang, Z. Wu, X. Wu, W. Yang, Y. Jiang, "Transversal grain size effect on the phase-transition hysteresis width of vanadium dioxide films comprising spheroidal nanoparticles". *Vacuum*, 2014. **104**: p. 47-50.
61. U. Helmersson, M.L., J. Bohlmark, A.P. Ehasarian, J.T. Gudmundsson, *Ionized physical vapor deposition (IPVD) : a review of technology and applications*. *Thin Solid Films*, 2006. **513**: p. 1-24.
62. M. Aiempnakit, U. Helmersson, A. Aijaz, P. Larsson, R. Magnusson, J. Jensen, T. Kubart, "Effect of peak power in reactive high power impulse magnetron sputtering of titanium dioxide". *Surf. Coat. Technol*, 2011. **205**: p. 4828-4831.
63. J.H. Park, J.M. Coy, T.S. Kasirga, C. Huang, Z. Fei, S. Hunter, "Measurement of a solid-state triple point at the metal-insulator transition in VO₂". *Nature* 500 2013: p. 431-434.
64. N. Hanis Azhan, K. Su, K. Okimura, J. Sakai, "Radio frequency substrate biasing effects on the insulator-metal transition behavior of reactively sputtered VO₂ films on sapphire (001)". *Journal of Applied Physics*, 2015. **117**(185307).
65. H. Miyazaki, I. Yasui, "Substrate bias effect on the fabrication of thermochromic VO₂ films by reactive RF sputtering". *Journal of Applied Physics*, 2006. **39**: p. 2220-2223.
66. S. Loquai, B. Baloukas, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, "HiPIMS-deposited thermochromic VO₂ films with high environmental stability". *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2017. **160**: p. 217-224.

67. J.P. Fortier, B. Baloukas, O. Zabeida, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, "Thermochromic VO₂ thin films deposited by HiPIMS". *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2014. **125**: p. 291-296.
68. A. Aijaz, Y.X. Ji, J. Montero, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, T. Kubart, "Low-temperature synthesis of thermochromic vanadium dioxide thin films by reactive high-power impulse magnetron sputtering". *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2016. **149**: p. 137-144.
69. Y. Wu, L. Fan, W. Huang, S. Chen, F. Chen, C. Zou, Z. Wu, "Depressed transition temperature of W_xV_{1-x}O₂: mechanistic insights from the X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy". *Phys. Chem*, 2014. **16**: p. 17705-17714.
70. W. Burkhardt, T. Christmann, B.K. Meyer, W. Niessner, D. Schalch, A. Scharmann, "W- and F-doped VO₂ films studied by photoelectron spectrometry". *Thin Solid Films*, 1999: p. 229-235.
71. C. Tang, P. Georgopoulos, M.E. Fine, J.B. Cohen, M. Nygren, G.S. Knapp, A. Aldred, "Local atomic and electronic arrangements in W_xV_{1-x}O₂". *Phys. Rev. B*, 1985. **31**: p. 1000-1011.
72. C. Piccirillo, R. Binions, I.P. Parkin, "Nb-Doped VO₂ Thin Films Prepared by Aerosol-Assisted Chemical Vapour Deposition". *ResearchGate*, 2007: p. 4050-4055.
73. S.J. Liu, H.W. Fang, Y.T. Su, J.H. Hsieh, "Metal-insulator transition characteristics of Mo- and Mn-doped VO₂ films fabricated by magnetron cosputtering technique". *Jap. J. Appl. Phys.*, 2014. **53**(063201).
74. G.R. Khan, K. Asokan, B. Ahma, "Room temperature tunability of Mo-doped VO₂ nanofilms across semiconductor to metal phase transition". *Thin Solid Films*, 2017. **625**: p. 155-162.
75. J. Pouget, H. Launois, T. Rice, P. Dernier, A. Gossard, G. Villeneuve, P. Hagenmuller, "Dimerization of a linear Heisenberg chain in the insulating phases of V_{1-x}Cr_xO₂". *Phys. Rev.*, 1974. **10**.
76. E. Strlcov, A. Tselev, I. Ivanov, J.D. Budai, J. Zhang, J.Z. Tischler, I. Kravchenko, S.V. Kalinin, A. Kolmakov, "Doping-Based Stabilization of the M2 Phase in Free-Standing VO₂ Nanostructures at Room Temperature". *Nano Lett.*, 2012. **12**: p. 6198-6205.
77. Y. Wu, L. Fan, Q. Liu, S. Chen, W. Huang, F. Chen, G. Liao, C. Zou, Z. Wu, "Decoupling the lattice distortion and charge doping effects on the phase transition behavior of VO₂ by titanium (Ti⁴⁺) Doping". *Sci. Rep.*, 2015. **5**(9328).
78. H. Asayesh-Ardakani, A. Nie, P. M. Marley, Y. Zhu, P.J. Phillips, S. Singh, F. Mashayek, G. Sambandamurthy, K. bLow, R.F. Klie, "Atomic origins of monoclinic-tetragonal (Rutile) phase transition in doped VO₂ nanowires". *Nano Lett.*, 2015. **15**: p. 7179-7188.
79. D. Gu, X. Zhou, Z. Sun, Y. Jiang, "Influence of Gadolinium-doping on the microstructures and phase transition characteristics of VO₂ thin films". *Journal of Alloys and Compounds*, 2017. **705**: p. 64-69.
80. H. Zhang, Z. Wu, X. Wu, X. Wei, Y. Jiang, "Preparation and phase transition properties of nanostructured zirconium-doped vanadium oxide films by reactive magnetron sputtering". *Thin Solid Films*, 2014. **568**: p. 63-69.
81. L. Chen, X. Wang, D. Wan, Y. Cui, B. Liu, S. Shi, H. Luo, Y. Gao, "Energetics, electronic and optical properties of X (X = Si, Ge, Sn, Pb) doped VO₂(M) from first-principles calculations". *Journal of Alloys and Compounds*, 2017. **693**: p. 211-220.
82. J. Du, Y. Gao, H. Luo, L. Kang, Z. Zhang, Z. Chen, C. Cao, "Significant changes in phase transition hysteresis for Ti-doped VO₂ films prepared by polymer-assisted deposition". *Sol. Energy Mater.*, 2011. **95**: p. 469-475.
83. L. Zhao, L. Miao, C. Liu, C. Li, T. Asaka, Y. Kang, Y. Iwamoto, S. Tanemura, H. Gu, H. Su, "Solution-Processed VO₂-SiO₂ Composite films with Simultaneously Enhanced Luminous Transmittance, Solar Modulation Ability and Anti-Oxidation property". *Scientific Reports*, 2014.

84. W. Li, S. Ji, K. Qian, P. Jin, "Preparation and characterization of $VO_2(m)$ - SnO_2 thermochromic films for application as energy-saving smart coatings". J. Colloid. Interf. Sci., 2015. **456**: p. 166-173.
85. R. Lopez, T. E. Haynes, L. A. Boatner, L. C. Feldman, R. F. Haglund, "Size effects in the structural phase transition of VO_2 nanoparticles". Phys. Rev. B, 2002. **65**(224113).

Chapitre III : Techniques de dépôt et caractérisations de couches minces de VO₂

III.1. Méthodes de dépôt par voie PVD	67
III.1.1. Généralités.....	67
III.1.2. La pulvérisation cathodique magneton	69
III.2. Méthodes de caractérisation.....	96
III.3. Conclusion du chapitre III.....	97
Références bibliographiques du chapitre III.....	98

Ce chapitre présentera, dans un premier temps et de manière succincte, les différentes techniques possibles pour élaborer les couches minces. Notre intérêt se portera par la suite sur la pulvérisation cathodique magnétron, méthode utilisée durant ce projet de thèse.

Les techniques d'analyse mises en œuvre pour caractériser la morphologie, l'environnement chimique et cristallographique ainsi que les propriétés électriques et optiques des films déposés seront énumérés en seconde partie de ce chapitre.

III.1. Méthodes de dépôt par voie PVD

III.1.1. Généralités

Une couche est dite mince lorsque son épaisseur varie de quelques couches atomiques à une dizaine de micromètres. Les dépôts de couches minces peuvent se faire soit en phase liquide (par voie sol-gel ou par application d'un potentiel électrochimique) soit en phase vapeur (par voie CVD ou PVD).

Parmi les techniques de dépôt en phase liquide, la voie sol-gel est la plus souvent privilégiée pour synthétiser des couches minces de VO₂. Cette technique consiste à former un gel à partir d'un mélange d'une poudre métallique de vanadium et d'un précurseur. La fixation du gel sur le substrat peut se faire, soit par trempe (dip-coating), soit par tournette (spin-coating). Une étape de recuit est par la suite nécessaire afin de calciner la couche déposée, permettant l'obtention d'une couche mince de VO₂. La température de recuit dépend essentiellement de la technique de fixation utilisée et du précurseur choisi [1]. L'utilisation du spin-coating à partir d'une poudre de V₂O₅ a permis d'élaborer des couches minces fonctionnelles de VO₂ en chauffant à 440 °C sous atmosphère de N₂ [2]. La méthode sol-gel permet un contrôle précis de la composition chimique du film mais nécessite une température de recuit relativement élevée empêchant l'utilisation de certains substrats. Des problèmes d'adhérence et d'homogénéité peuvent également apparaître.

Les dépôts en phase vapeur sont réalisés sous vide au sein d'un réacteur. On distingue deux grandes catégories : les méthodes par voie chimique appelées CVD (Chemical Vapor Deposition) et les méthodes par voie physique appelées PVD (Physical Vapor Deposition).

Le dépôt par voie chimique (CVD) est un procédé pour lequel des précurseurs gazeux sont transportés en phase vapeur jusqu'à la surface d'un substrat chauffé. Ils réagissent au voisinage ou à la surface du substrat pour former une couche mince et des sous-produits volatils qui sont évacués en dehors du réacteur. Les dépôts se font à pression variable et nécessitent un apport énergétique

pour favoriser ces réactions. Plusieurs techniques CVD existent. Elles sont différenciées les unes des autres par le type d'énergie utilisée pour activer les réactions chimiques (Plasma Enhanced CVD, Laser Induced CVD, Photo Assisted CVD,...), la pression de travail utilisée (Low Pressure CVD, Atmospheric Pressure CVD, Ultra Vacuum CVD, ...) ou encore la nature du précurseur choisi (Metal Organic CVD,...). La méthode CVD permet de réaliser des dépôts d'épaisseur et de composition uniformes. En revanche les films obtenus sont généralement contaminés par des résidus de précurseurs.

Lors d'un dépôt par voie physique (PVD), la vapeur du matériau à déposer est produite par des phénomènes purement physiques. L'évaporation [3], l'ablation laser [4] et la pulvérisation cathodique [5] font partie des techniques PVD les plus exploitées pour réaliser des couches minces de VO₂. L'épitaxie par jets moléculaires consiste à porter le métal (cible) à sa température d'ébullition sous ultravide ($< 5 \cdot 10^{-11}$ mbar). Les atomes évaporés, qui possèdent un libre parcours moyen élevé, se déplacent en ligne droite sans aucun choc avant de se déposer sur le substrat. Cette méthode permet de réaliser des dépôts monocristallins mais nécessite l'utilisation d'une puissance suffisante via un canon à ions pour mettre en vapeur le composé métallique. L'ultravide impose de grosses contraintes (dégazage, transfert des échantillons,...) et rend cette technique lourde, demandant un savoir-faire important. Dans le cas de l'ablation laser (PLD), un faisceau laser impulsif est focalisé sur une cible sous vide ou sous pression de gaz contrôlée. Sous l'impact du faisceau laser, de la matière est éjectée de la cible et se dépose sur le substrat placé en face. L'avantage principal de cette technique réside dans sa capacité à conserver la stœchiométrie d'un alliage constituant la cible, alors que ses inconvénients majeurs sont l'inhomogénéité des films synthétisés et la présence de gouttelettes sur la surface des films. Enfin, la pulvérisation cathodique, qui est le procédé utilisé dans le cadre de ce travail, repose sur la condensation sur un substrat d'une vapeur métallique formée par bombardement d'une cible métallique à l'aide d'un gaz plasmagène. Cette technique est détaillée dans la partie suivante.

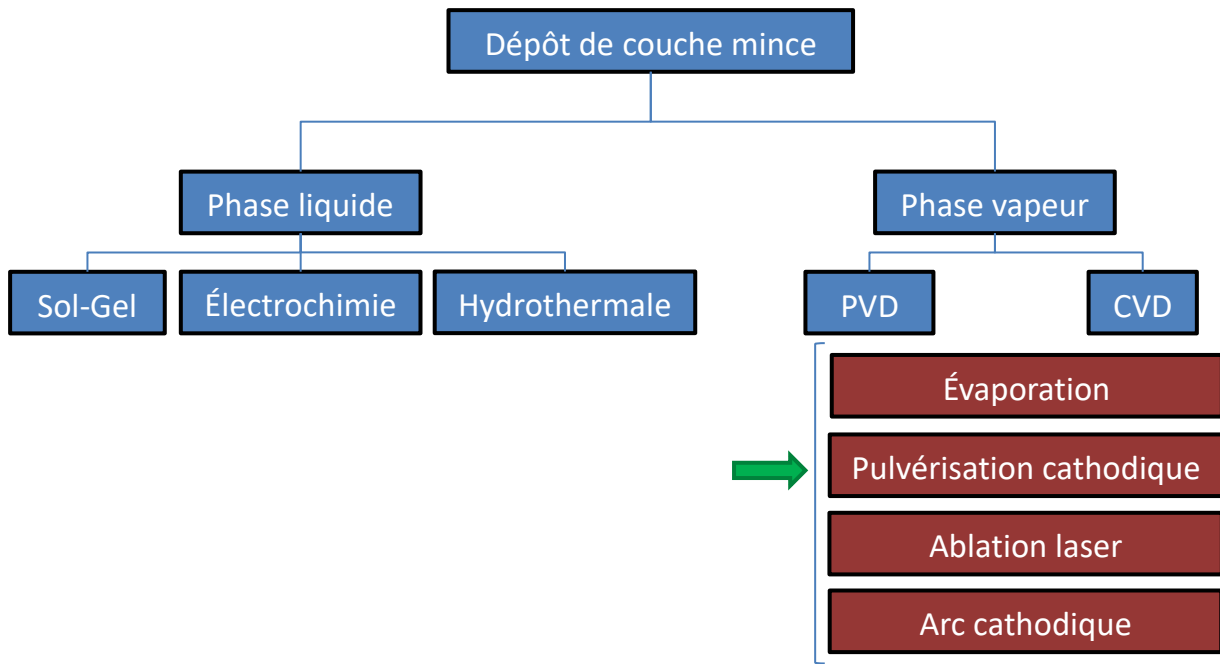


Figure III-1 : Principales techniques de synthèse de couches minces

III.1.2. La pulvérisation cathodique magnétron

En 1852, Grove constate qu'une décharge électrique entre deux électrodes séparées par un gaz sous très basse pression entraîne la formation d'une fine couche à l'anode constituée du même matériau que la cathode [6]. C'est la découverte de la pulvérisation cathodique mais ce n'est finalement qu'à partir des années 1950 que la pulvérisation cathodique commence son expansion, en particulier en 1972 avec l'invention de la cathode magnétron.

Une installation de pulvérisation comprend :

- Une enceinte de dépôt
- Un groupe de pompage capable d'atteindre une pression inférieure à 10^{-6} mbar et de pomper efficacement lors de la phase de dépôt ($\approx 10^{-2}$ mbar)
- Une armoire d'alimentation électrique haute tension

III.1.2.A/ Mécanismes mis en jeu

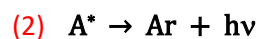
L'élaboration d'une couche mince par pulvérisation cathodique se déroule en trois grandes étapes. La première consiste à amorcer le plasma en appliquant une tension électrique entre les deux électrodes. A l'issue de cette première étape ; une partie du gaz est ionisée. Sous l'effet du champ électrique, les ions formés sont attirés en direction de la cible et une partie d'entre eux la pulvérise. Il s'agit de la deuxième étape. Les atomes de la cible éjectés vont par la suite traverser le plasma et finir par se condenser sur le substrat créant une couche continue. Un dépôt du matériau cible sur le substrat est alors visible à l'issue de cette ultime étape.

1. Amorçage du plasma

Le matériau à déposer, appelé matériau cible, est introduit dans l'enceinte à vide sous forme d'une plaque de quelques millimètres d'épaisseur. Cette cible est fixée sur une électrode refroidie portée à une tension négative (cathode) dans une atmosphère raréfiée en gaz neutre (10⁻³ à 10⁻¹ mbar). De manière simplificatrice, on peut considérer que le substrat, relié à la masse, joue le rôle d'anode. Celle-ci peut être constituée d'un anneau métallique situé près de la cathode (le substrat est alors dit à potentiel flottant, les parois du réacteur étant reliées à la masse.). Le gaz qui se trouve entre les deux électrodes contient toujours quelques électrons libres. Ces électrons proviennent de l'ionisation par les rayons ultraviolets ou cosmiques ambiants.

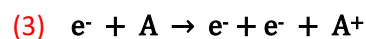
En appliquant une tension négative à la cible, les électrons sont fortement accélérés par le champ électrique. L'énergie des électrons est transférée aux atomes du gaz lors des collisions. Deux cas apparaissent :

- L'énergie cinématique de l'électron est insuffisante pour arracher un électron de l'atome percuté mais est suffisante pour perturber son cortège électronique. Des transitions électroniques se produisent et l'atome est amené dans un état excité (1). Après un laps de temps très court, l'atome revient à un état stable en émettant un photon d'énergie $E = h\nu$ (2). Ce phénomène est responsable de la lumière émise par le plasma. Une analyse de la lumière émise par spectroscopie optique d'émission renseigne précisément sur les espèces excitées et donc présentes dans le plasma.



Équation III-1 : Réaction d'excitation (1) et de désexcitation (2) du gaz

- L'énergie transférée est supérieure à l'énergie d'ionisation de l'atome. Dans ce cas, un ou plusieurs électrons lui sont arrachés. Des ions et des électrons supplémentaires sont alors produits à l'issue de ce phénomène (3). Un effet d'avalanche électronique se produit.



Équation III-2 : Réaction d'ionisation du gaz

L'énergie d'ionisation étant supérieure à l'énergie d'excitation, c'est le processus d'excitation qui domine le plus souvent car les collisions avec de faibles transferts d'énergie sont les plus probables.

L'application d'une tension suffisamment élevée est nécessaire pour accroître le taux d'ionisation des atomes et amorcer la décharge. Cette tension, nommée tension d'amorçage et notée V_B , dépend de la nature du gaz d'une part et du produit pression × distance interélectrodes d'autre part.

Elle se traduit par les courbes de Paschen (**Figure III-2**). Ces courbes sont uniques pour chaque gaz puisqu'elles dépendent de la facilité d'ionisation de l'élément. Elles mettent en évidence l'existence d'une tension électrique minimum à appliquer pour une certaine distance entre les électrodes à pression donnée pour permettre au courant électrique de se décharger dans le gaz. Il s'agit du minimum de Paschen.

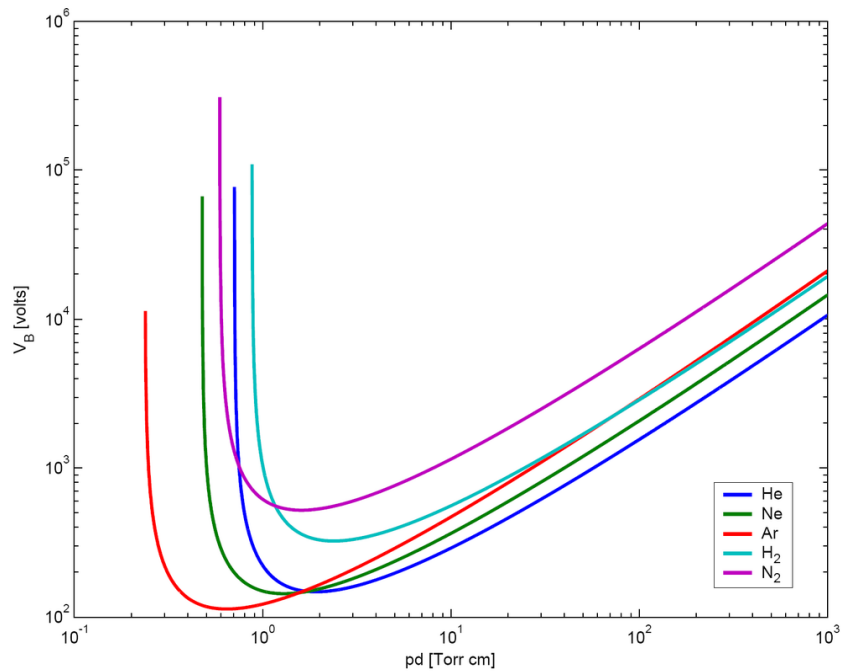


Figure III-2 : Tension d'amorçage pour différents gaz [7]

Une fois amorcée, la décharge est auto-entretenu tant qu'une tension V_{\min} , inférieure à V_B , est appliquée aux bornes des deux électrodes. Un courant électrique s'établit alors entre les deux électrodes : le gaz devient conducteur. Les électrons sont attirés par l'anode et les ions positifs par la cathode (cible) formant les gaines cathodiques et anodiques. Un phénomène de pulvérisation de la cible a alors lieu.

L'argon a été choisi comme gaz plasmagène lors de ce projet en raison de sa neutralité chimique (gaz rare), de sa masse relativement élevée ($M = 40$) et de son coût modique par rapport aux autres gaz neutres.

2. Pulvérisation de la cible

Les ions Ar^+ , formés lors de la décharge, sont accélérés en direction de la cathode et acquièrent de l'énergie qu'ils libèrent lors de leur impact à la surface de la cible. L'énergie des ions incidents doit dépasser un certain seuil pour que la pulvérisation devienne possible (généralement entre 15 et 30 eV pour la plupart des métaux). Plusieurs situations peuvent apparaître (**Figure III-3**) :

- Les ions de faible énergie ont tendance à être réfléchis par les atomes de la cible. La plupart des ces ions sont neutralisés en frappant la surface du solide et sont réfléchis sous forme de particules neutres (1).
- Les ions dont l'énergie incidente dépasse l'énergie de liaison des atomes de la cible sont adsorbés en surface et provoquent l'éjection d'un atome cible (2).
- Les ions les plus énergétiques pénètrent dans le solide en déplaçant les atomes de la cible par transfert de quantité de mouvement. L'ion peut soit rebondir sur un atome A1 et éjecter un atome A2 de la surface en lui transférant son énergie restante (3), soit éjecter un atome A3 dans le volume qui éjecte à son tour un atome A4 de la surface (4). Dans les deux cas l'ion reste implanté dans la cible.

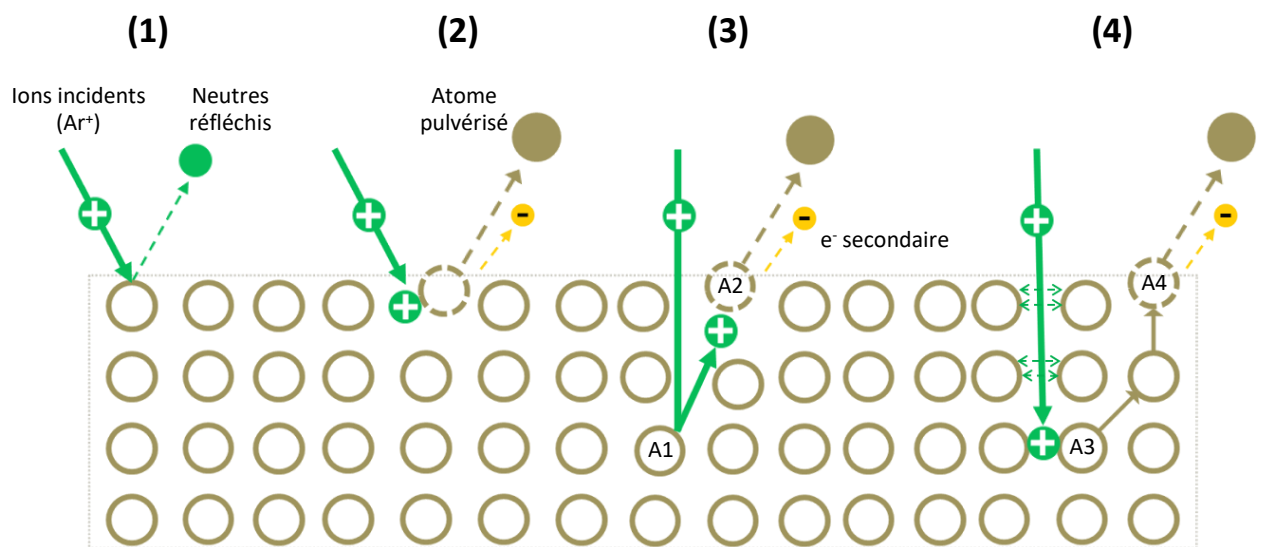


Figure III-3 : Interactions ions-solide et mécanisme de pulvérisation cathodique

Le rendement de pulvérisation est défini comme étant le nombre d'atomes pulvérisés par ion incident. La formule générale du rendement de pulvérisation est relativement complexe. Dans le cas des basses énergies ($E_{\text{ions incidents}} < 1 \text{ keV}$), son expression se simplifie et s'exprime sous la forme :

$$Y = \frac{3}{4 \times \pi^2} \alpha \frac{4M_i M_T}{(M_i + M_T)^2} \frac{E}{U}$$

Équation III-3 : Rendement de pulvérisation dans le cas des basses énergies [8]

- Avec
- Y rendement de pulvérisation
 - α fonction du rapport M_T/M_i
 - M_i masse de l'ion incident
 - M_T masse de l'atome pulvérisé
 - E énergie des ions incidents
 - U énergie de sublimation du matériau cible

La nature du gaz utilisé, l'énergie des ions incidents (ajustable avec la tension appliquée) et l'énergie de sublimation du matériau cible influent sur le rendement de pulvérisation. La pulvérisation d'atomes s'accompagne d'une émission d'électrons secondaires qui dépend principalement de l'énergie cinétique des ions incidents et de la nature du matériau constituant la cible. Le coefficient d'émission électronique secondaire, noté γ , est alors défini comme étant le rapport du nombre d'électrons émis par la cathode au nombre d'ions positifs qui y sont collectés. Ces électrons permettent à leur tour d'ioniser les atomes du gaz et d'entretenir la décharge. Les électrons qui ne rencontrent pas de molécules de gaz s'éloignent perpendiculairement à la cathode et sont captés par l'anode. Afin de favoriser les collisions, il est généralement nécessaire de travailler à haute pression ($> 10^{-2}$ mbar). Cette contrainte conduit à de faibles vitesses de dépôt d'une part et à la forte thermalisation des atomes pulvérisés d'autre part entraînant la synthèse de revêtements poreux. Pour éviter ces deux inconvénients, la cible est généralement équipée d'un dispositif magnétron.

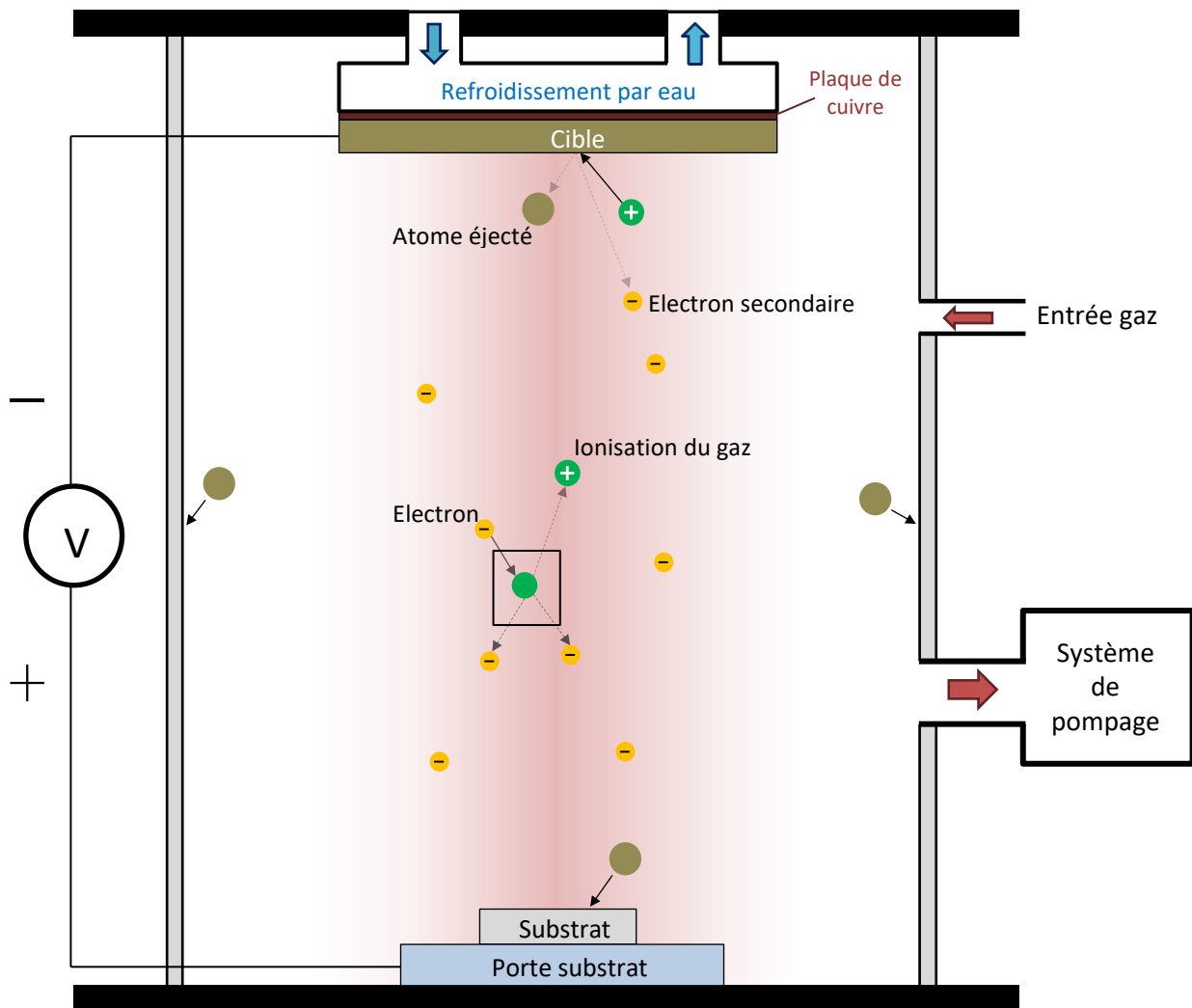


Figure III-4 : Principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique

Le dispositif magnétron consiste à ajouter des aimants permanents de polarité inverse sous la cathode afin de créer un champ magnétique perpendiculaire au champ électrique. Les électrons secondaires qui sont éjectés lors de la pulvérisation obéissent à la force de Lorentz (**Équation III-4**).

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

Équation III-4 : Expression de la force de Lorentz

Avec \vec{F} force de Lorentz
 q charge électrique de la particule
 \vec{E} champ électrique
 \vec{v} vitesse instantanée de la particule
 \vec{B} champ magnétique

Les électrons viennent s'enrouler autour des lignes du champ (**Figure III-5**). Ils adoptent une trajectoire hélicoïdale et se retrouvent confinés au voisinage de la cathode. C'est l'effet magnétron. L'efficacité d'ionisation des électrons secondaires émis par la cathode est ainsi augmentée du fait de l'allongement de leurs trajectoires. L'augmentation du nombre d'ions présents à proximité de la cathode entraîne une augmentation importante du bombardement ionique de la cible et par conséquent un accroissement de la quantité de matière pulvérisée. Des vitesses de dépôt beaucoup plus importantes sont obtenues grâce à ce dispositif. L'utilisation de ce champ magnétique permet également de maintenir la décharge luminescente à des pressions beaucoup plus basses que sans champ magnétique. Une cathode magnétron peut fonctionner jusqu'à 10⁻³ mbar en tension continue favorisant la synthèse de revêtements denses.

En revanche, le confinement des électrons dans certaines zones a pour inconvénient d'induire un plasma intense localisé responsable d'une érosion non uniforme (race track) de la surface de la cible. Le matériau s'use en forme de sillon et une grande quantité du matériau est inutilisée. Le second inconvénient est l'échauffement plus important de la cible du fait du bombardement ionique accru. Un système de refroidissement sous la cible par contact d'un circuit d'eau froide est alors nécessaire.

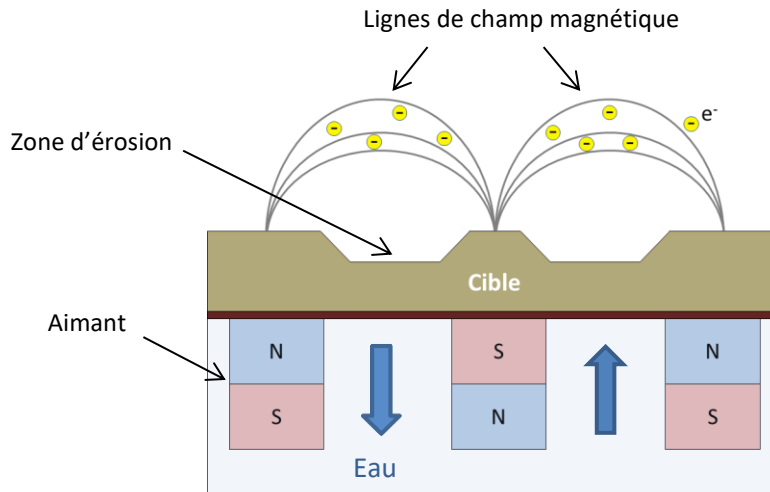


Figure III-5 : Dispositif magnétron

Plusieurs configurations magnétiques d'une cathode magnétron sont possibles (**Figure III-6**). Un magnétron est dit équilibré lorsque le plasma reste confiné au niveau de la cible. Le courant ionique atteignant le substrat est alors relativement faible et ne permet pas de modifier la structure du film déposé. Parmi les magnétrons déséquilibrés, on distingue le magnétron de type 1 où les aimants centraux présentent des inductions magnétiques plus fortes que les aimants périphériques. Les lignes de champ sont alors dirigées vers la chambre de dépôt et la densité du plasma au voisinage du substrat est très faible. Ce type de configuration produit des films très poreux. Le magnétron de type 2 possède quant à lui des aimants périphériques avec des inductions magnétiques plus fortes que les aimants centraux. Certaines lignes de champ sont dirigées vers le substrat. Les ions métalliques produits aux abords de la cathode suivent la trajectoire de ces lignes ce qui permet d'augmenter le courant ionique au niveau du substrat. Des couches denses et structurées sont obtenues mais cette configuration induit généralement des dépôts inhomogènes.

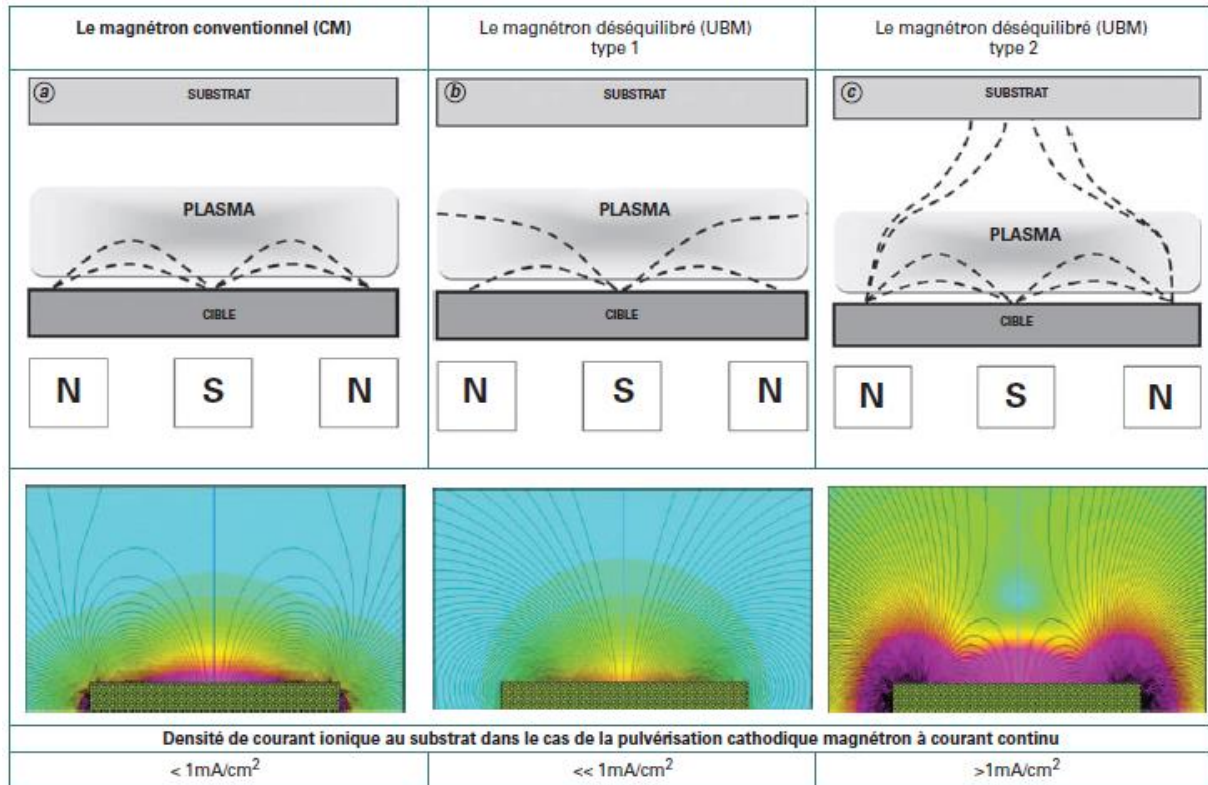


Figure III-6 : Types de configurations de champs magnétiques possibles pour une cathode magnétron [9]

3. Condensation de la vapeur métallique

Les particules expulsées sous l'impact des ions Ar⁺ sont des particules électriquement neutres possédant une énergie de quelques eV [10]. Une faible partie du flux de particules, qui s'ionise en traversant le plasma, est davantage énergétique. La fraction de particules ionisées dépend du courant de décharge mais ne dépasse pas les 1 % en règle générale. Un moyen d'augmenter ce taux est d'utiliser une alimentation HiPIMS (cf. **partie suivante**). Avant d'atteindre et de se condenser sur les surfaces alentours, les atomes pulvérisés vont subir un certain nombre de collisions avec les particules environnantes (atomes d'argon majoritairement) qui vont modifier leur énergie cinétique et leur direction. La probabilité de collision est régie par le libre parcours moyen qui représente la distance moyenne parcourue par les particules entre deux collisions successives (**Équation III-5**).

$$l_{pm} = \frac{kT}{\sqrt{2} P \pi (r_p + r_g)^2}$$

Équation III-5 : Libre parcours moyen d'une particule pulvérisée

Avec l_{pm} libre parcours moyen des particules pulvérisées
 k constante de Boltzmann = $1,381.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
 T température
 r_g rayon des atomes du gaz
 r_p rayon des atomes pulvérisés
 P pression de travail

Lorsque le lpm est supérieur à la distance inter-électrodes, les particules pulvérisées subissent peu de collisions et atteignent le substrat en gardant leur énergie cinétique (**Figure III-7.a**). Le matériau déposé est généralement dense. En revanche, lorsque le lpm est nettement inférieur à la distance inter-électrodes, les particules pulvérisées subissent une ou plusieurs collisions et perdent en énergie cinétique (**Figure III-7.b**). Après un certain nombre de collisions, elles se thermalisent : leur énergie cinétique est semblable aux atomes neutres, soit environ 0,03 eV. La pression du gaz est le facteur prépondérant pour le libre parcours moyen. Une pression trop importante conduit à une thermalisation rapide des particules pulvérisées et aboutit à des dépôts généralement poreux (cf. **Figure III-9**).

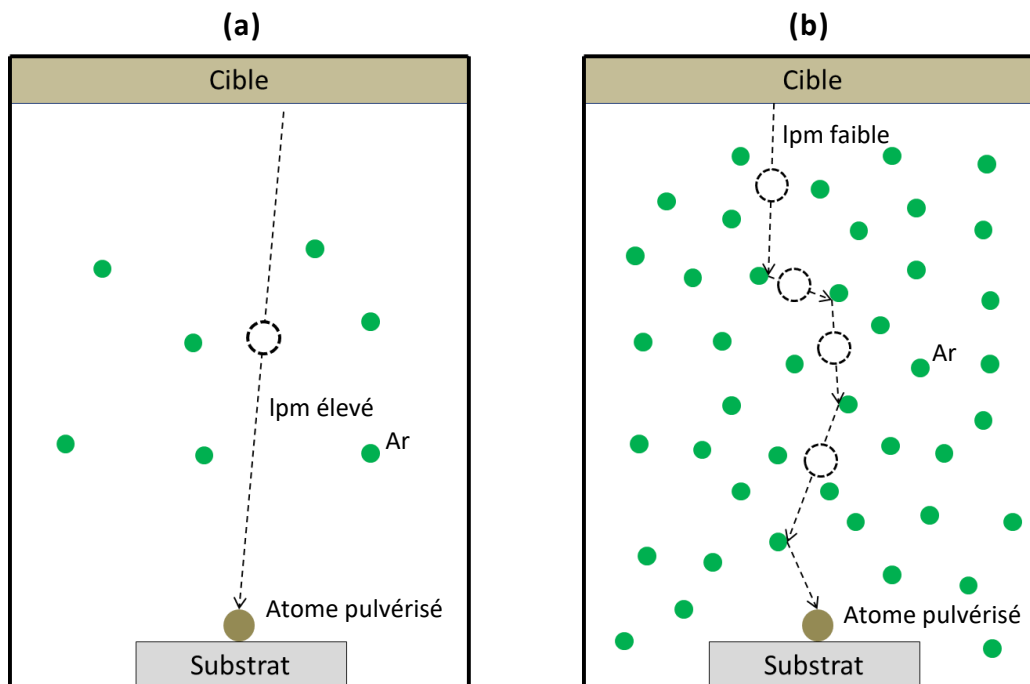


Figure III-7 : Représentation schématique du libre parcours moyen des atomes pulvérisés à basse pression (a) et haute pression (b)

En arrivant sur le substrat, l'atome pulvérisé diffuse en surface sous l'effet de la température. Il se déplace de site en site jusqu'à interagir avec d'autres atomes adsorbés pour créer des clusters ou être désorbés (**Figure III-8**). Les clusters vont croître et devenir des îlots qui, à leur tour, vont grossir puis coalescer pour former une couche continue.

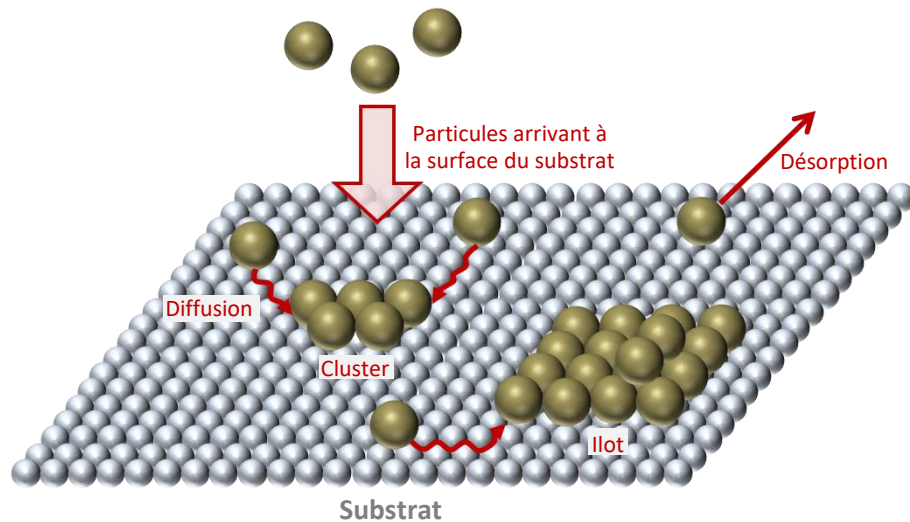


Figure III-8 : Représentation des phénomènes conduisant à la croissance d'une couche mince

La structure finale du film dépend essentiellement de la température du substrat et de la pression de dépôt [11]. La température du substrat joue sur les processus de diffusion de surface et de volume, qui engendrent les phénomènes de recristallisation et de réarrangement atomique. L'élévation de la température du substrat augmente la diffusion des atomes en surface et facilite la jonction des îlots permettant l'obtention de couches denses et cristallisées. La pression de dépôt caractérise quant à elle, via le libre parcours moyen, l'énergie des atomes qui arrivent sur la couche en croissance. A haute pression, les espèces qui se déposent sont peu énergétiques. En conséquence, les revêtements sont colonnaires et soumis à des contraintes d'extension. Les revêtements compacts réalisés à basse pression sont quant à eux soumis à des contraintes de compression. Le diagramme de Thornton (**Figure III-9**) présente l'évolution de la microstructure d'une couche mince en fonction du rapport T/T_f , où T est la température de dépôt et T_f la température de fusion du matériau déposé, et de la pression de dépôt.

- **zone 1** : la mobilité des adatoms est fortement restreinte et les îlots ont tendance à croître dans le sens du flux de matière, c'est-à-dire préférentiellement à la normale au plan du substrat. Il en résulte une structure colonnaire composée de cristallites allongées avec un sommet en forme de dôme. Les cristallites sont séparées par des vides inter-colonnaires dus aux effets d'ombrage. Cette zone est moins étendue à basse pression. Ceci s'explique principalement par le fait qu'aux basses pressions les particules incidentes, très énergétiques, favorisent la mobilité des adatoms. La structure colonnaire n'est de ce fait pas conservée.
- **zone T (Transitionnelle)** : les espaces inter-colonnaires présentés dans la zone 1 sont ici comblés grâce à une augmentation significative de la diffusion de surface. Il en découle une structure de grains fibreux séparés par des joints denses. Les adatoms, plus énergétiques

que dans la zone 1, diffusent davantage diminuant de manière considérable la rugosité du film.

- **zone 2** : la croissance s'effectue sous formes de gros grains colonnaires denses séparés par des joints de grains bien définis. La largeur des colonnes est fixe sur l'épaisseur de la couche et augmente avec la température.
- **zone 3** : la diffusion de volume, qui est le phénomène prépondérant dans cette zone, engendre une recristallisation du dépôt. La structure n'est plus colonnaire mais formée de grains équiaxiaux.

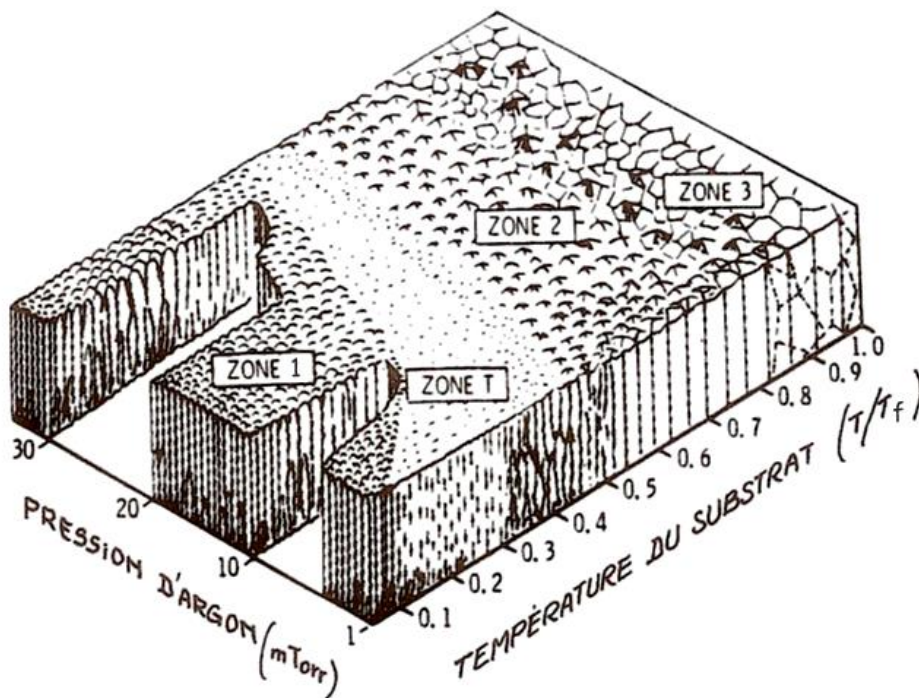


Figure III-9 : Diagramme de zones structurales proposé par Thornton (T_f température de fusion du matériau déposé)

Ce diagramme est une représentation qualitative et schématique du lien existant entre les conditions de dépôt et la morphologie obtenue. Dans la pratique, les limites des zones peuvent varier selon les techniques de dépôts utilisées, le mode d'alimentation employé ou encore le matériau déposé.

Le mode HiPIMS améliore considérablement la qualité des films. En effet, ce mode augmente de manière significative le taux d'ionisation des espèces pulvérisées (cf. **partie III.1.2.c**). Les ions, plus énergétiques que les espèces neutres, vont libérer leur énergie lors de l'impact et favoriser la mobilité des adatoms. Des couches plus denses avec une adhérence accrue sont généralement obtenues grâce à ce mode. L'utilisation d'un magnétron déséquilibré de type 2 pour diriger le flux ionique vers le substrat lors d'un dépôt HiPIMS est un moyen efficace pour obtenir des dépôts de

très bonne qualité. Finalement, la technique « bias sputtering » qui consiste à appliquer une polarisation négative au substrat permet également d'augmenter sensiblement la qualité des revêtements en accélérant les ions métalliques.

III.1.2.B/ Mode réactif et évolution des paramètres de décharge

La pulvérisation magnétron est dite réactive lorsqu'un gaz chimiquement actif est ajouté en plus du gaz inerte. Une fraction de ce gaz va interagir avec les différentes surfaces en contact, la fraction restante étant évacuée par le groupe de pompage. La réactivité est néanmoins plus élevée au voisinage de la cible du fait du confinement du plasma par l'effet magnétron. Les couches de VO₂ ont été élaborées à partir d'une cible métallique de vanadium au sein d'un mélange d'argon et de dioxygène. La stœchiométrie de la couche déposée dépend du débit d'O₂ injecté dans le réacteur. La synthèse d'une phase de VO₂ demande un contrôle très rigoureux de ce paramètre.

Le débit de gaz réactif introduit au sein du réacteur agit fortement sur l'état de la cible. Pour un faible débit de dioxygène, la vitesse d'érosion de la cible est supérieure à la vitesse d'oxydation. La surface conserve un caractère métallique. En augmentant la quantité d'espèces réactives, la vitesse d'oxydation devient petit à petit supérieure à la vitesse d'érosion. Une couche partielle d'oxyde va progressivement se former sur la cible. Au-delà d'un certain débit, la surface de la cible est totalement recouverte. Elle est dite « empoisonnée ». Le taux de pulvérisation d'un oxyde étant nettement inférieur à celui d'un métal, cela conduit à une chute drastique de la vitesse de dépôt.

La modification de l'état physicochimique des différentes surfaces du réacteur, causée par l'ajout du gaz réactif, induit également un changement de son impédance (plasma + surfaces) qui conduit à une variation des paramètres électriques de la décharge. Ceci s'explique principalement par le fait que le coefficient d'émission électronique secondaire (γ) est fortement impacté par le changement d'état de la cible [12]. Ce coefficient est inversement proportionnel à la tension de décharge. La formation progressive d'une couche d'oxyde au niveau de la cathode provoque donc une variation des paramètres de décharge. Deux catégories de matériaux peuvent être recensées :

- ceux pour lesquels $\gamma_{\text{métal}} > \gamma_{\text{oxyde}}$
- ceux pour lesquels $\gamma_{\text{métal}} < \gamma_{\text{oxyde}}$

Le vanadium fait partie de la première catégorie. L'oxydation de la cible de vanadium provoque une diminution de γ conduisant de ce fait à une augmentation de la tension de décharge.

A. Lafort et al. [13] ont suivi l'évolution de la tension de décharge et de la vitesse de dépôt en fonction du débit d'O₂ introduit lors de dépôts réalisés par DCMS (**Figure III-10**). Pour de faibles débits d'O₂, la quantité de gaz réactif adsorbée par la cible est insuffisante pour former une couche continue. Elle est pulvérisée ce qui permet à la cible de garder un caractère métallique. Au-delà de 3 sccm d'O₂, la quantité d'oxyde recouvrant la cible devient supérieure à celle pulvérisée. Une transition du mode « métallique » vers le mode « empoisonné » se produit, induisant une chute brutale de la vitesse de dépôt et une augmentation de la tension de décharge. Certains dépôts ont par la suite été analysés par DRX. Les phases cristallographiques formées à l'issue du procédé sont très sensibles au débit d'O₂ introduit durant la phase de dépôt. En effet, un débit de 4,5 sccm d'O₂ conduit à la formation du VO₂. Une variation de quelques sccm d'O₂ conduit en revanche à la formation d'autres phases telles que V₄O₇ ou V₂O₅.

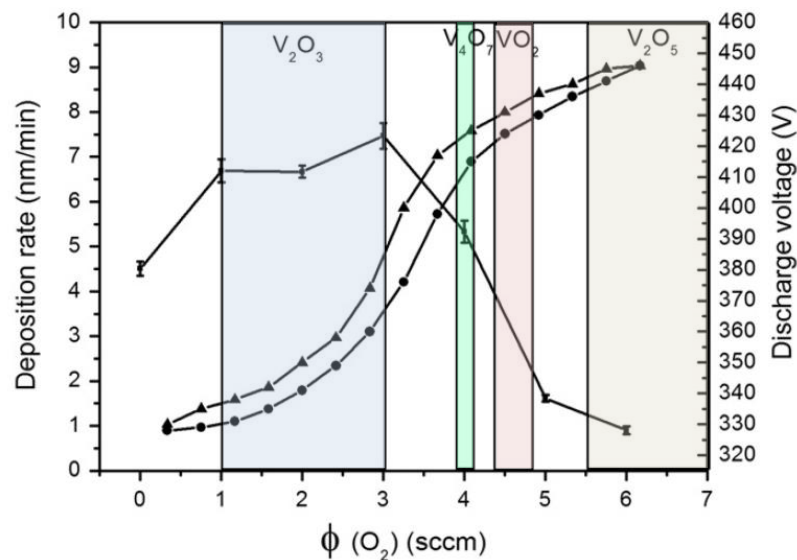


Figure III-10 : Vitesse de dépôt (I) et tension de décharge (montée en débit ● descente en débit Δ) en fonction du débit d'oxygène [13]

Comme l'atteste la **Figure III-10**, la tension de décharge présente un phénomène d'hystérésis. Cet effet est lié aux mécanismes de transition des modes. La contamination de la cible se fait pour une certaine valeur de flux du gaz réactif. En revanche, la transition du mode « empoisonné » vers le mode « métallique » est décalée vers une valeur plus faible en débit. Ce phénomène d'hystérésis rend difficile le contrôle du procédé de pulvérisation.

Un moyen de réduire cet hystérésis est d'utiliser une vitesse de pompage élevée [14]. En effet, l'évacuation rapide du gaz réactif permet de diminuer l'adsorption des particules de gaz sur la cible évitant ainsi son oxydation. Le phénomène d'hystérésis peut également être supprimé par l'utilisation de procédés HiPIMS [15].

III.1.2.C/ Modes d'alimentation

Plusieurs modes d'alimentation de la cathode magnétron peuvent être utilisés afin de créer une décharge plasma stable, offrant un contrôle des mécanismes de croissance des films et donc des propriétés des revêtements réalisés.

- a) DCMS (Direct Current Magnetron Sputtering)
- b) PDCMS (Pulsed Direct Current Magnetron Sputtering)
- c) RFMS (Radio Frequency Magnetron Sputtering)
- d) HiPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering)

Le choix de l'alimentation dépend surtout de la nature de la cible et du milieu dans lequel celle-ci est plongée.

1. DCMS (Direct Current Magnetron Sputtering)

Le mode DCMS est le plus simple. Il consiste à appliquer à la cible un courant continu et est généralement utilisé pour réaliser la pulvérisation de cibles métalliques en milieu non réactif. Dès lors qu'on se retrouve dans un environnement réactif, ce mode est moins adapté. En effet, lorsqu'un débit seuil de gaz réactif est dépassé (cf. **paragraphe précédent**), la cible est totalement recouverte d'une couche isolante. Les ions Ar⁺ qui viennent frapper la surface de la cathode ne peuvent plus être évacués et s'accumulent à la surface du diélectrique. L'accumulation de ces charges positives entraîne le claquage du diélectrique menant à l'éjection de microgouttelettes et de débris qui nuisent à la qualité du revêtement (**Figure III-11**). Les dépôts obtenus sont généralement granuleux et poreux (**Figure III-13.a**).

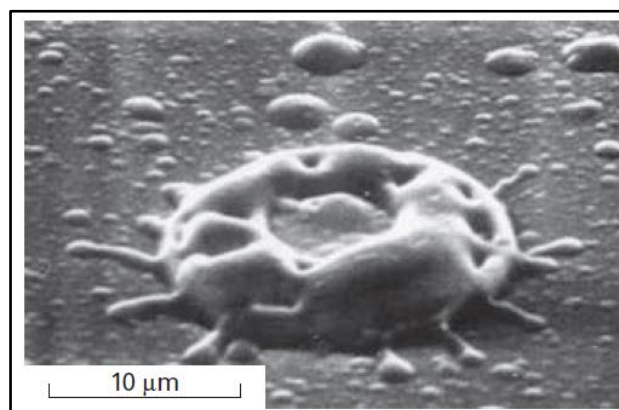


Figure III-11 : Microgouttelette projetée par une cible aluminium lors d'un dépôt réalisé par DCMS dans un mélange réactif argon-oxygène [16]

2. PDCMS (Pulsed Direct Current Magnetron Sputtering)

La technique PDCMS est à privilégier pour pulvériser une cible métallique en milieu réactif. L'utilisation d'un courant pulsé à moyenne fréquence (10 à 100 kHz) évite le claquage de la couche diélectrique formée sur la cible. En effet, une fois la décharge coupée, une polarisation positive de la cible permet d'attirer les électrons situés au voisinage de la cible. Sous l'effet du bombardement électronique, les charges accumulées durant la décharge sont neutralisées limitant ainsi l'apparition d'arcs (**Figure III-12**). Le temps de claquage du diélectrique étant de l'ordre d'une dizaine de microsecondes, la durée de la décharge (τ_{on}) ne doit pas excéder cet ordre de grandeur.

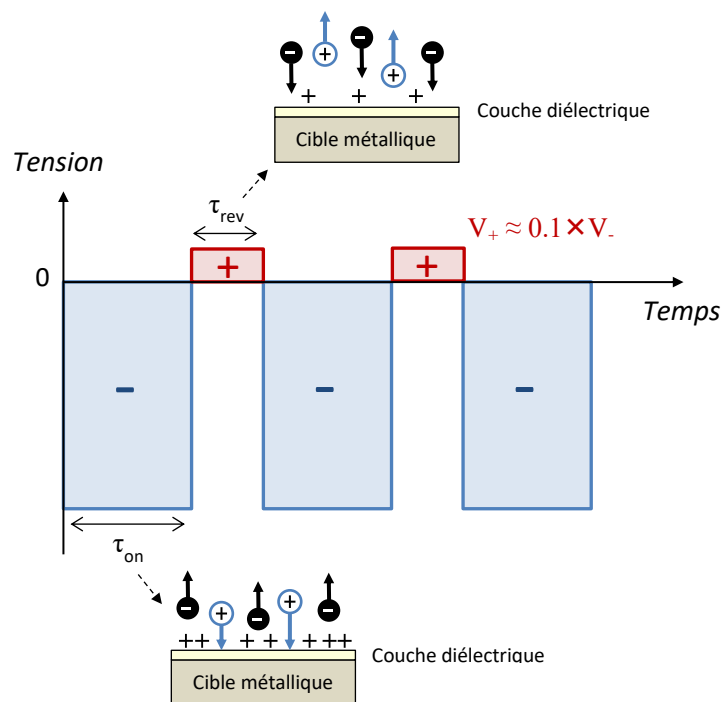


Figure III-12 : Exemple de signal d'un générateur PDCMS

Le déchargement complet d'une cible contaminée dure quelques microsecondes [17]. Typiquement, des fréquences d'environ 50 kHz sont utilisées pour supprimer complètement les phénomènes d'arc électriques [18]. Les dépôts obtenus en milieu réactif via ce mode sont denses sans défauts de structures apparents (**Figure III-13.b**). En revanche, l'alimentation PDCMS n'est plus adaptée si la cible est isolante. Il convient alors d'utiliser le mode RFMS.

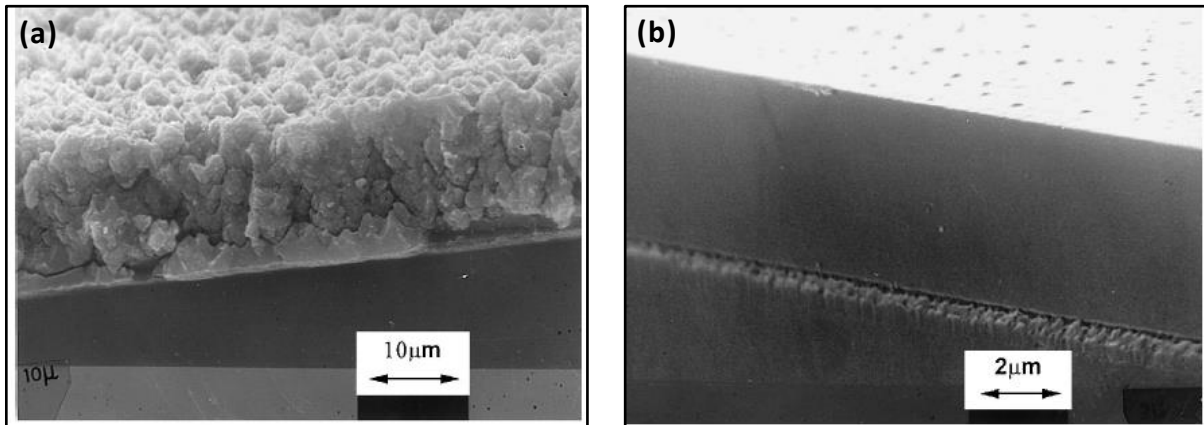


Figure III-13 : Images MEB d'une couche d'Al₂O₃ élaborée en milieu réactif par DCMS (a) et PDCMS (b) [19]

3. RFMS (Radio Frequency Magnetron Sputtering)

Les tensions alternatives RF sont utilisées pour pulvériser des cibles diélectriques. Une fréquence de 13,56 MHz est communément utilisée. Néanmoins, à de telles fréquences, si la ligne n'est pas accordée à une même impédance il se produit des réflexions de puissances qui peuvent endommager le générateur. Un circuit d'impédance (composé de deux capacités réglables et une inductance fixe) est alors intercalé entre le générateur et le réacteur afin d'éviter ce phénomène. L'accord d'impédance se fait en règle générale sur une impédance de 50 Ω. Le circuit d'accord doit alors faire en sorte (en ajustant les deux capacités) que l'impédance de l'ensemble (circuit d'accord + décharge) ait une impédance de 50 Ω, correspondant à l'impédance de sortie du générateur RF.

Durant l'alternance de tension, du fait de la grande différence de mobilité entre les ions et les électrons, l'électrode RF s'autopolarise à un potentiel négatif. Cette polarisation spontanée peut s'expliquer de la manière suivante : lors de la première demi-période, un flux intense d'électrons arrive sur l'électrode dû à la forte mobilité des électrons ; lors de la seconde demi-période, un flux d'ions relativement faible est attiré dû à la faible mobilité des ions. Puisque aucune charge ne peut s'écouler à travers une cible isolante, le potentiel de surface de l'électrode s'ajuste de façon à égaliser les flux de charges positives et négatives sur une période afin que le courant moyen sur l'électrode soit nul.

Un des inconvénients majeurs d'une alimentation RF est la faible efficacité de pulvérisation en raison de l'alternance de tension. La vitesse de dépôt est de ce fait fortement réduite comparée à une alimentation DCMS ou PDCMS.

4. HiPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering)

Une limitation de la pulvérisation cathodique conventionnelle est liée au refroidissement de la cible puisque la plupart de la puissance électrique est dissipée au sein de la cible de pulvérisation en énergie thermique suite au bombardement ionique. La technologie HiPIMS, introduite pour la première fois par Kouznetsov et al. à la fin des années 90 [20], consiste à générer des courants instantanés très élevés sous forme d'impulsions de courtes durées ce qui permet d'éviter un échauffement de la cible. Le taux de pulvérisation est donc très élevé durant les pulsations mais reste, en moyenne, relativement faible. La vitesse de dépôt globale est donc réduite, ce qui présente un inconvénient dans le cas de procédés industriels.

La durée des impulsions est généralement comprise entre 10 et 500 µs, la fréquence est quant à elle adaptée de manière à obtenir un rapport cyclique (= durée du pulse / période) inférieur à 10%. La **Figure III-14** présente un signal type d'une décharge HiPIMS.

La puissance moyenne fournie au plasma peut être calculée par l'équation suivante :

$$P_{moy} = \frac{1}{T} \int_0^{t_1} u(t) \times i(t) dt$$

Équation III-6 : Puissance moyenne fournie au plasma lors d'une décharge HiPIMS

Avec P_{moy} puissance moyenne fournie au plasma
 T période du signal
 t_1 durée du pulse
 $u(t)$ tension instantanée
 $i(t)$ courant instantané

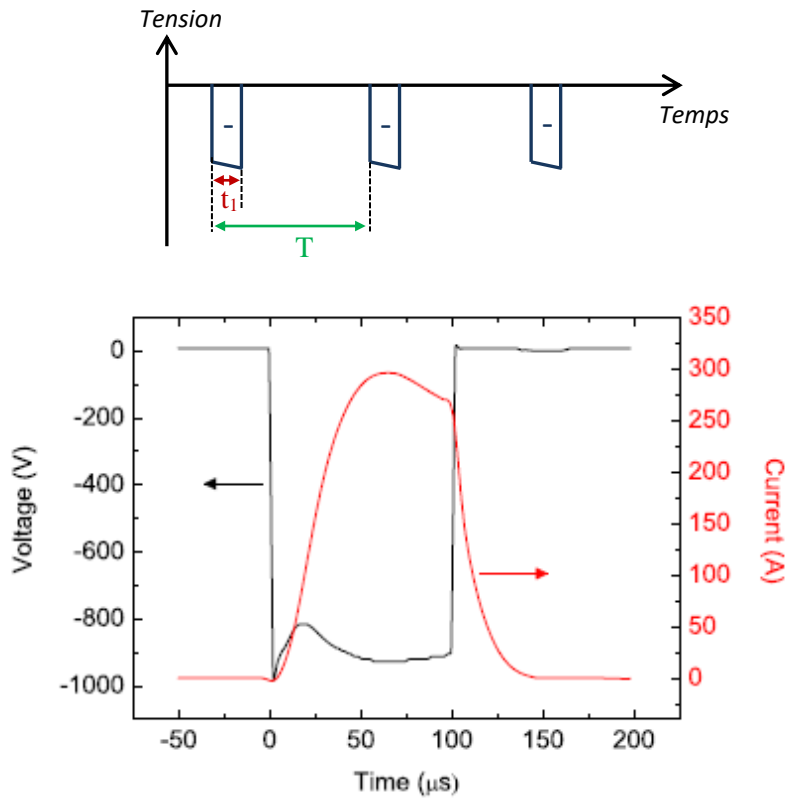


Figure III-14 : Exemple de signal d'un générateur HiPIMS [21]

Contrairement aux alimentations conventionnelles (RFMS, DCMS, PDCMS) qui génèrent des courants de décharge limités à quelques ampères, un générateur HiPIMS peut produire des courants de décharge de plusieurs centaines d'ampères durant la pulsation. Le champ électrique au voisinage de la cathode est très intense et sous l'effet de celui-ci, une grande partie des atomes pulvérisés est ionisée. Le taux d'ionisation dépend, d'une part du courant de décharge, et d'autre part de la nature des atomes constituant la cible (**Figure III-15**). L'alimentation HiPIMS permet ainsi d'obtenir des taux d'ionisation dépassant les 60% (cible en titane) [22] contre quelques pourcents avec les alimentations conventionnelles [23].

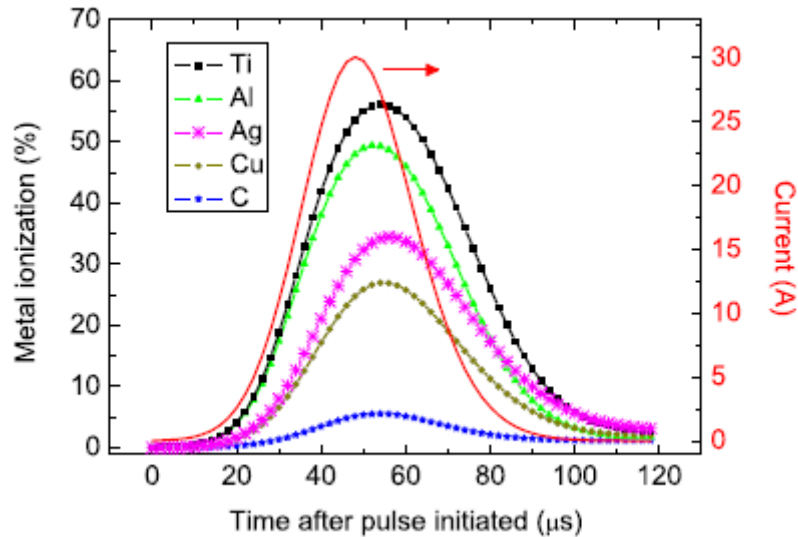


Figure III-15 : évolution des taux d'ionisation métalliques lors de la pulvérisation de cibles de différentes natures durant une décharge HiPIMS (simulation) [22]

L'équipe de Sarakinos a expérimentalement comparé les plasmas générés lors de décharges HiPIMS et DCMS par des mesures par spectroscopie d'émission optique [24]. Ces résultats ont mis en évidence une augmentation flagrante de la teneur en ions métalliques avec l'alimentation HiPIMS (Figure III-16).

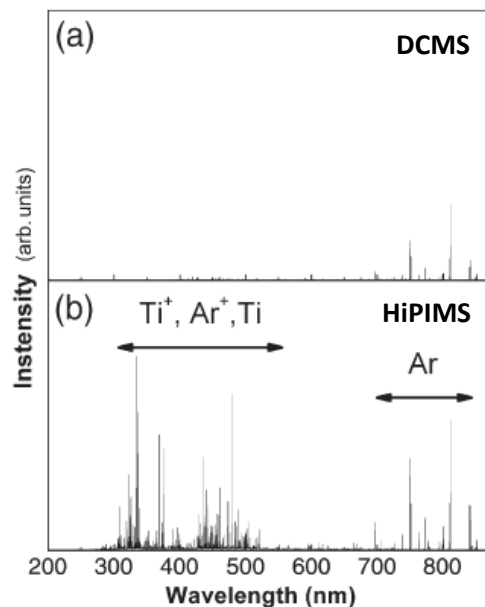


Figure III-16 : Spectres d'émission optique obtenus lors de la pulvérisation d'une cible en titane via une alimentation conventionnelle DCMS a) et HiPIMS b) [24]

Un facteur influant sur le courant de décharge et donc sur la quantité d'espèces métalliques ionisées présentes au sein du plasma est la configuration du pulse.

Pour des pulsations de courtes durées (<10 μs) le courant de décharge n'a pas le temps d'atteindre son pic maximal. Ceci s'explique principalement par le fait qu'un délai de plusieurs μs est nécessaire pour ioniser le gaz et entamer le phénomène de pulvérisation (**Figure III-17**). Par conséquent, le taux d'ionisation des atomes pulvérisés est moindre [25], et la vitesse de dépôt reste relativement proche du mode DCMS. Konstantinidis et al [25] ont notamment réussi à obtenir une vitesse de dépôt égale à 70% de celle obtenue en DCMS (à puissance moyenne égale) pour une durée de pulse de 5 μs. Il a également été montré que l'application de courtes impulsions à fréquence élevée était à privilégier en milieu réactif [26].

En augmentant la durée du pulse, le courant de décharge atteint un plateau ce qui permet aux atomes pulvérisés de baigner suffisamment longtemps dans le champ magnétique pour être ionisés plusieurs fois [27]. La présence d'ions métalliques avec un degré d'ionisation supérieur à 2 peut ainsi être détectée [28]. En revanche un phénomène d'auto-pulvérisation apparaît : une fraction des ions métalliques formés est attirée par la cathode (chargée négativement) et participe à la pulvérisation de la cible [29]. Un nombre moins important d'atomes pulvérisés atteint la cible, ce qui conduit à une diminution de la vitesse de dépôt [30].

Pour des pulses dont la durée dépasse les 200 μs, la proportion de la vapeur métallique à proximité de la cible augmente et provoque un échauffement local du gaz (argon). Les atomes du gaz percutés par les atomes pulvérisés sont entraînés loin du magnétron. Une diminution partielle de la pression du gaz se fait alors ressentir : un effet de raréfaction du gaz apparaît [31]. La pulvérisation de la cible se fait alors uniquement grâce à la vapeur métallique : le phénomène d'auto-pulvérisation est prédominant. Ce régime affecte les conditions de décharges et provoque généralement une diminution drastique du courant [32].

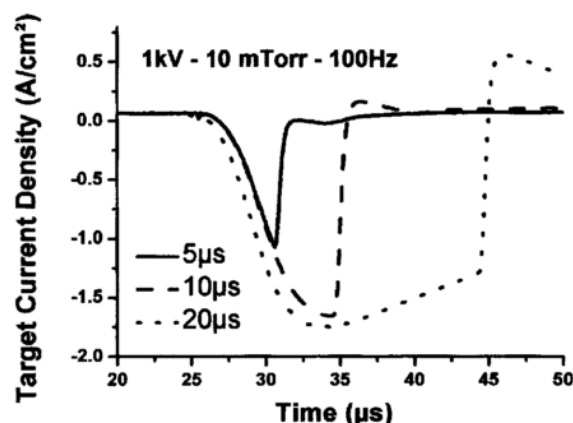


Figure III-17 : Influence de la durée du pulse sur l'allure du courant lors de la pulvérisation d'une cible en titane [25]

La technologie HiPIMS permet donc d'obtenir un plasma fortement ionisé avec des ions hautement énergétiques qui bombardent le substrat avec une énergie pouvant dépasser les 20 eV [33]. L'application d'une tension au niveau du substrat permet d'accélérer davantage les ions métalliques vers le substrat qui peuvent alors atteindre des énergies d'environ 100 eV [34]. Sous l'effet de ce bombardement très énergétique, les adatoms diffusent en surface et en volume, compactant la couche au fur et à mesure de sa croissance. Des dépôts denses et adhérents sont ainsi obtenus. La **Figure III-18** présente des images MEB de couches déposées par DCMS et HiPIMS. Le dépôt réalisé par DCMS (**Figure III-18.a**) présente une microstructure colonnaire avec une porosité intercolonnaire caractéristique d'un dépôt peu énergétique (diffusion en surface et en volume limitée). L'utilisation d'une alimentation HiPIMS permet d'obtenir une microstructure nettement plus dense (**Figure III-18.b/c/d**). Un flux ionique élevé au niveau du substrat favorise les phénomènes de renucléation; ce qui empêche les grains de croître. L'utilisation d'un courant de décharge élevé, induisant un flux ionique important, aura donc tendance à produire une structure nanocristalline très dense (**Figure III-18.d**).

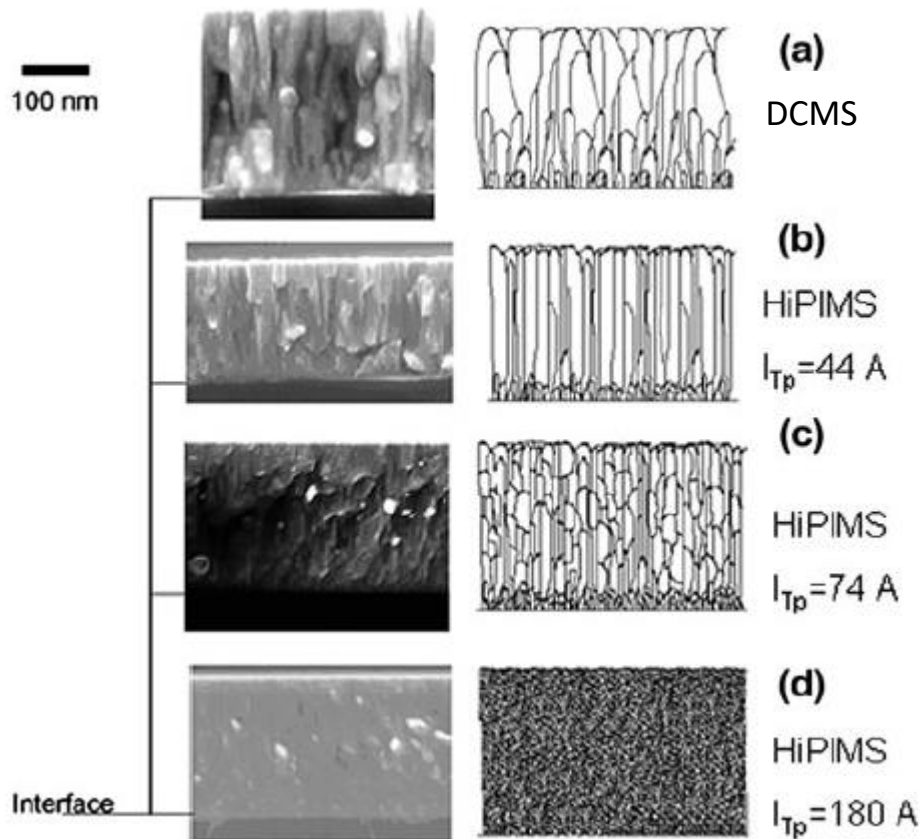


Figure III-18 : Images MEB de films de CrN déposés sur Si par DCMS (a), HiPIMS avec un pic de courant de décharge de 44 A (b), 74 A (c) et 180 A (d) [21, 35]

L'utilisation d'une alimentation HiPIMS permet également d'améliorer l'adhérence des films. En effet, les ions métalliques ont suffisamment d'énergie pour « s'imprégner » dans le substrat créant de cette manière des liaisons fortes avec celui-ci.

III.1.2.D/ Dispositifs expérimentaux

Deux bâtis de pulvérisation sous vide construits par la société Alliance Concept ont été utilisés pour élaborer les couches minces de notre étude.

1. Bâti DP650

Le système DP650 (**Figure III-19**) est un petit bâti dédié à la recherche et au développement. Il est composé d'un module de pilotage, d'une enceinte de dépôt et d'un sas, ainsi que d'un système de pompage et d'une platine source.



Figure III-19 : Bâti de pulvérisation cathodique DP650

Le module de pilotage

L'équipement est géré à l'aide d'un automate contrôlé depuis un PC grâce à la supervision AC3000. Cette automatisation de pilotage permet d'actionner les différents composants (pompes, vannes, moteurs, ...) et de recevoir les informations des différents capteurs. Plusieurs modes sont disponibles : un mode manuel, un mode semi-automatique et un mode automatique. Le mode manuel permet le pilotage des différents actionneurs avec inhibition de certaines sécurités et est généralement utilisé lors de la maintenance du bâti. Le mode semi-automatique permet le pilotage par fonction (pompage, entrée d'air, isolement, pulvérisation, ...)

sans inhibition des sécurités ; tous les défauts sont signalés. C'est le mode le plus fréquemment utilisé. Pour finir, le mode automatique permet le pilotage par association séquentielle de fonctions. Ce dernier sera notamment utilisé pour réaliser des multicouches.

L'enceinte de dépôt et le sas

L'enceinte de dépôt, à base d'acier inoxydable, est constituée d'une chambre cylindrique à axe vertical de hauteur 320 mm et de diamètre 650 mm. La partie supérieure de l'enceinte est fermée par une platine amovible reliée à un vérin de levage permettant une ouverture et un pivotement sur le côté. Le porte-substrat se trouve sur la platine inférieure de l'enceinte. Il est équipé d'un porte-échantillon à même d'accueillir des substrats carrés de 60 mm de côté. La platine est tournante et rend possible de travailler sous différents modes (statique/balayage/dynamique). Le mode balayage nous servira à réaliser des couches de (V-W)O₂.

Les fonctions fondamentales du procédé peuvent être visualisées en temps réel à travers deux hublots obturables situés sur la paroi latérale de l'enceinte.

Un sas situé à l'avant permet, à l'aide d'un bras de transfert (**Figure III-20**), d'introduire et de retirer le porte-échantillon sans avoir à remettre à pression atmosphérique l'enceinte. Un gain de temps considérable est ainsi obtenu grâce à ce système.



Figure III-20 : Vue du sas et du bras de transfert

Avant chaque procédé de dépôt, des vides inférieurs à 10⁻⁶ mbar sont nécessaires afin d'obtenir des couches minces de bonne qualité. Pour obtenir de telles pressions, un système de pompage performant est indispensable.

Le système de pompage

Le système de pompage est équipé de deux pompes. La première, une pompe à palette Edwards E2M175, réalise le vide primaire (10^3 mbar à 10^{-3} mbar). La seconde, une pompe turbomoléculaire ADIXEN ATP900, permet d'obtenir le vide secondaire (10^{-3} mbar à 10^{-8} mbar).

Les caractéristiques des pompes sont résumées dans le tableau suivant :

	Edwards E2M175	ADIXEN ATP900
Type de pompe	à palettes bi-étagée	turbomoléculaire
Débit (m³/h)	175	2700
Pression limite (mbar)	De 10^3 à 10^{-3}	De 10^{-3} à 10^{-8}

Tableau III-1 : Caractéristiques des pompes

Le cycle de pompage se déroule de la manière suivante :

- Réalisation d'un vide primaire jusqu'à un seuil préprogrammé de 8.10^{-2} mbar
- Passage en vide secondaire dans l'enceinte : la pompe primaire pompe alors au refoulement de la pompe turbo moléculaire (cf. **Figure III-22**)

Une jauge BCG 450, pouvant mesurer des pressions de 1000 mbar à 10^{-10} mbar, permet de connaître la pression dans l'enceinte durant le cycle de pompage. Lorsque le vide est satisfaisant, la vanne entre l'enceinte et la pompe turbomoléculaire se met en position laminée (position intermédiaire entre ouverte et fermée). Elle est ajustable manuellement et sert à limiter le pompage pendant les phases de dépôt pour obtenir des pressions suffisamment élevées (10^{-2} à 10^{-3} mbar) nécessaires au bon fonctionnement du procédé. Une jauge capacitive INFICON CDG 045 de 100 mTorr, située sur le côté gauche de la chambre à vide, permet de contrôler la pression dans l'enceinte durant le dépôt.

Les cathodes magnétrons et les alimentations de puissance

La platine source est située sur la partie supérieure de l'enceinte. Elle est équipée de quatre cathodes sur lesquelles sont apposées les cibles : deux cathodes au diamètre 150 mm de conception ALLIANCE CONCEPT et deux autres au diamètre 75 mm de conception GENCOA. Un cache pneumatique, présent sous chacune des cibles, est utilisé pour l'étape de prépulvérisation.



Figure III-21 : Cathodes et cibles sur la platine amovible supérieure

Le DP650 dispose de deux générateurs pour alimenter les cathodes :

- Un générateur Radio Fréquence Hüttinger Quinto 2010 de puissance maximale 2000 W. Ce générateur est utilisé pour la polarisation des cibles en mode RF.
- Un générateur Direct Current Advanced Energy Pinnacle de puissance maximale 5000 W. Ce générateur est utilisé pour la polarisation des cibles en modes DC et DC pulsé.

La présence de commutateurs permet de pouvoir choisir la cible sur laquelle on désire appliquer la puissance.

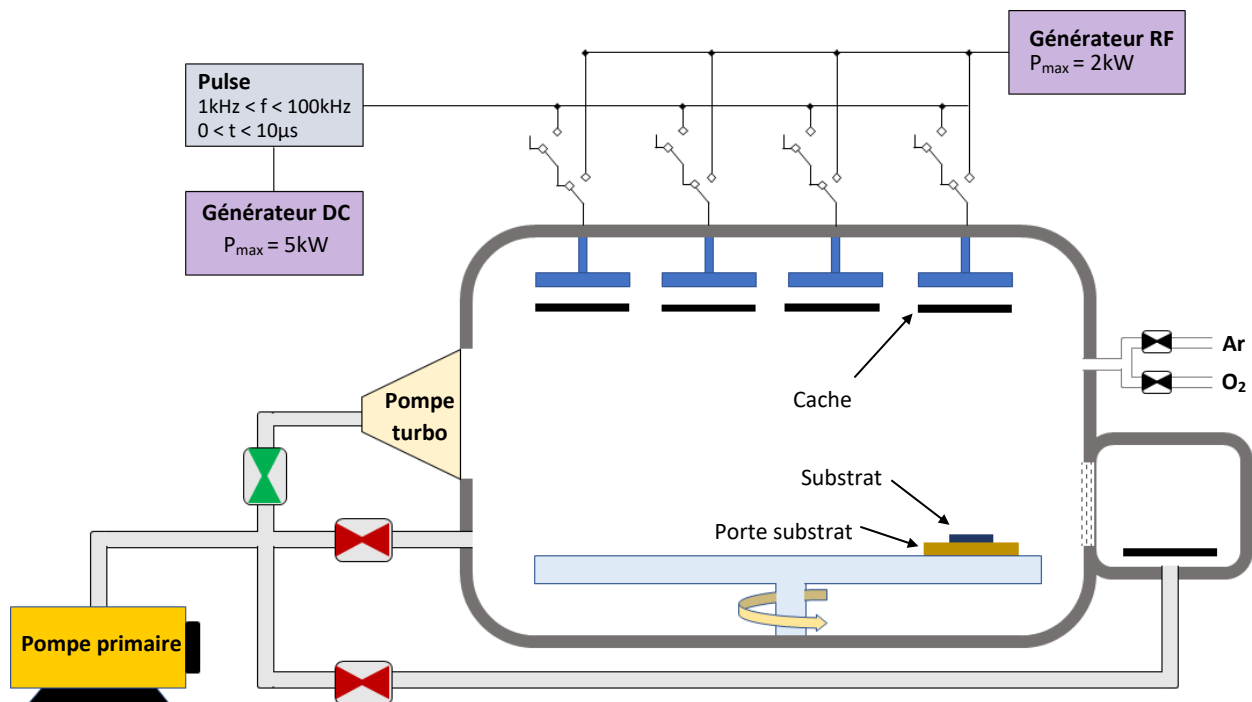


Figure III-22 : Schéma de fonctionnement du DP650

2. Bâti WD1500

Le système WD1500 est un bâti semi-industriel plus grand que le DP650 pouvant servir à la R&D mais également à la production. Contrairement au DP650 il n'y a pas de SAS, ce qui oblige à remettre l'enceinte à la pression atmosphérique pour placer les substrats. Un groupe froid de type « polycold » est en revanche présent, permettant une descente en vide plus rapide.

Le module de pilotage

Le WD1500 est piloté de la même manière que le DP650, à savoir grâce au logiciel AC3000. Un mode automatique est également disponible sur ce bâti mais ne sera pas utilisé dans le cadre de cette thèse.

L'enceinte de dépôt

Elle est réalisée en acier inoxydable poli. Elle est constituée d'un volume de forme cylindrique de diamètre 1,5 m et de longueur 1,5m.



Figure III-23 : Bâti de pulvérisation cathodique WD1500

L'enceinte est équipée de deux portes circulaires soutenues chacune par un chariot coulissant dans l'axe longitudinal de l'enceinte. Une plaque rectangulaire de longueur 80 cm et de largeur 40 cm est disposée dans l'enceinte afin d'apposer les substrats. Une série de 4 hublots est disponible sur l'enceinte afin de visualiser le plasma durant un dépôt.

Le système de pompage

Le groupe de pompage est constitué d'une pompe primaire à palettes LEYBOLD SV200 surmontée d'une pompe ROOTS LEYBOLD WAU 1001 permettant d'atteindre un vide primaire d'environ 8.10^{-3} mbar. La mesure de pression primaire est effectuée via une jauge PIRANI PSG 400 (gamme de

mesure : 10³ mbar – 10⁻⁴ mbar). Un circuit de pompage inter-joints, réalisé par une pompe primaire ALCATEL ADIXEN à palettes 2005 SD, permet de garder une parfaite étanchéité de l'enceinte.

Une pompe cryogénique CTI On Board 400 et son compresseur 9600 assurent le vide secondaire contrôlé par une jauge INFICON BPG 400 (gamme de mesure : 10³ mbar – 10⁻¹⁰ mbar). Cette configuration de pompage garantit un vide enceinte inférieur à 3.10⁻⁷ mbar en 24h depuis la pression atmosphérique.

Durant le procédé, une jauge INFICON CDG 045 permet une mesure de la pression totale du gaz. La vanne secondaire se met en position laminée et s'ajuste automatiquement (contrairement au DP650) selon la pression de travail souhaitée.

Les cathodes magnétron et les alimentations de puissance

Deux emplacements sont pourvus en partie basse de la chambre à vide : le premier permet d'installer une cathode magnétron plane rectangulaire de dimensions 744 × 225 × 135 mm³ et le second une cathode cylindrique de 5" de diamètre.

Deux cathodes planes ont été utilisées : une cathode équilibrée dont les lignes de champ sont proches de la cible (conception **Balzers**) et une cathode déséquilibrée dont les lignes de champs sont dirigées vers le substrat (conception **DEPHIS**).

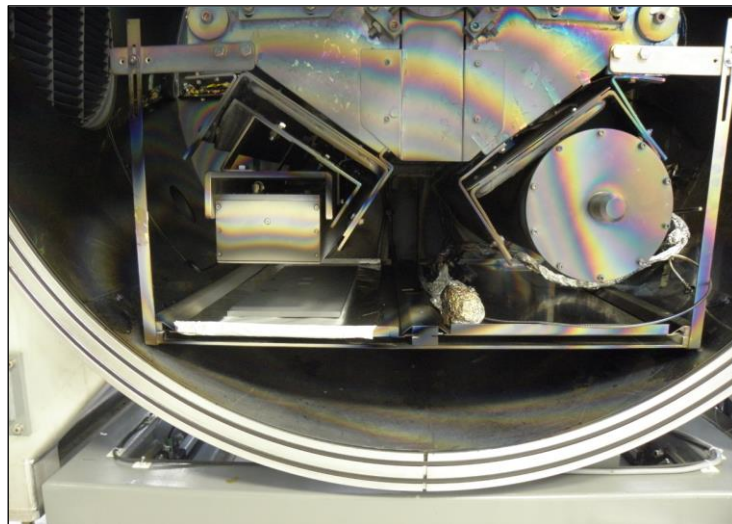


Figure III-24 : Cathodes du bâti WD1500

La polarisation des cathodes peut se faire en mode DCMS par un générateur ADVANCED ENERGY Pinnacle 20 kW ou en mode HiPIMS par un générateur SOLVIX HIP3 5 kW. Avec l'alimentation HiPIMS, les pulsations peuvent durer entre 10 et 500 µs et être répétées à une fréquence allant de 50 à 1000 Hz.

III.2. Méthodes de caractérisation

Après avoir été déposées, les couches minces ont été caractérisées par plusieurs techniques complémentaires. Tout d'abord des analyses RBS (Spectroscopie de Rétrodiffusion de Rutherford) nous ont renseignés sur la stœchiométrie des couches. Cette première technique a notamment permis d'adapter les conditions de dépôt (débit d'O₂ essentiellement) dans le but d'obtenir la composition souhaitée. Par la suite, afin de s'assurer que le VO₂ déposé était cristallin et sous sa phase monoclinique, une étude DRX (Diffraction des Rayons X) a été réalisée. L'environnement chimique a quant à lui été déterminé par analyses XPS (Spectrométrie Photoélectronique X). La microstructure des couches a également été examinée via des clichés MEB (Microscopie Electronique à Balayage).

Une fois la stœchiométrie, la phase cristallographique et l'environnement chimique vérifiés, des mesures en température ont finalement permis de connaître les propriétés thermochromes des couches. Le **Tableau III-2** regroupe les différentes techniques utilisées pour caractériser les couches minces thermochromes. Le principe de chacune de ces techniques ainsi que le matériel utilisé est explicité en **annexes**. Les techniques soulignées sont celles qui ont été réalisées en température afin d'étudier la transition métal-isolant des films.

La plupart de ces études ont été réalisées dans le cadre de collaborations avec :

- L'IMMM (Institut des Molécules et Matériaux du Mans) où des mesures de DRX et de transmittance en température ont été réalisées.
- L'ICMCB (Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux) pour les mesures de résistivité en température et de DRX à température ambiante
- PLACAMAT (Plateforme Aquitaine de Caractérisation des MATériaux) pour l'XPS
- Le CEA-DIF pour la RBS
- L'UBS (Université de Bretagne Sud) à Lorient pour les mesures ellipsométriques en température

Informations recherchées	Technique utilisée – Informations obtenues	Localisation
Composition	Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) -Stœchiométrie -Densité -Homogénéité -Rugosité	CEA-DIF

Propriétés cristallographiques	<u>Diffraction des rayons X (DRX)</u> -Taux de cristallinité -Phases cristallographiques prédominantes -Taille des cristallites	ICMCB & IMMM
Environnement chimique	Spectrométrie photoélectronique (XPS) -Degrés d'oxydation	PLACAMAT
Morphologie	Microscopie électronique à balayage (MEB) -Microstructure -Taille des grains -Densité des couches -type de croissance	CEA le Ripault
	Profilométrie -Épaisseur (> 50 nm)	CEA le Ripault
	Réflectométrie des rayons X (RRX) -Épaisseur (< 100 nm) -Rugosité	IMMM
Propriétés électriques	<u>Mesure de résistivité 4 pointes</u> -Résistivité électronique	ICMCB
Propriétés optiques	Spectrophotométrie UV-Visible-PIR -Transmittance	CEA le Ripault
	<u>Spectrophotométrie IR</u> -Transmittance	CEA le Ripault & IMMM
	<u>Ellipsométrie spectroscopique</u> -Indices optiques n et k	UBS

Tableau III-2 : Tableau résumant les différentes méthodes dédiées à la caractérisation des couches minces thermochromes

III.3. Conclusion du chapitre III

Ce chapitre a permis, dans sa première partie, de revenir sur les aspects fondamentaux de la pulvérisation cathodique magnétron en conditions réactives. Cette technique d'élaboration étant celle utilisée pour la croissance de nos films thermochromes. Les dispositifs expérimentaux ayant servi à l'élaboration des couches ont également été présentés. Les différents moyens mis en œuvre pour caractériser les films déposés ont finalement été décrits en seconde partie de ce chapitre. Une description complète de chacune des techniques utilisées est disponible en **annexes**.

Le chapitre suivant est consacré à la synthèse et à la caractérisation de couches minces thermochromes élaborées par PDCMS. Une étude complète de la transition métal-isolant des films sera notamment réalisée grâce aux différentes analyses en température.

Références bibliographiques du chapitre III

1. S. Wang, M. Liu, L. Kong, Y. Long, X. Jiang, A. Yu, "Recent progress in VO₂ smart coatings : Strategies to improve the thermochromic properties". *Progress in Materials Science*, 2016. **81**: p. 10-11.
2. J. Wu, W. Huang, Q. Shi, J. Cai, D. Zhao, Y. Zhang, J. Yan, "Effect of annealing temperature on thermochromic properties of vanadium dioxide thin films deposited by organic sol-gel method". *Applied Surface Science*, 2013. **268**: p. 556-560.
3. M. Wang, J. Bian, H. Sun, W. Liu, Y. Zhang, Y. Luo, "n-VO₂/p-GaN based nitride-oxide heterostructure with variousthickness of VO₂ layer grown by MBE". *Applied Surface Science*, 2016. **389**: p. 199-204.
4. M. Maaza, K. Bouziane, J. Maritz, D. S. McLachlan, R. Swanepool, J. M. Frigerio, M. Every, "Direct production of thermochromic VO₂ thin film coatings by pulsed laser ablation". *Optical Materials*, 2000. **15**: p. 41-45.
5. H. N. Cui, V. Teixeira, L. J. Meng, R. Wang, J. Y. Gao, E. Fortunato, "Thermochromic properties of vanadium oxide films prepared by dc reactive magnetron sputtering". *Thin Solid Films*, 2008. **516**: p. 1484-1488.
6. W. R. Grove, "On the electro-chemical polarity of gases". *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, 1852. **142**: p. 87-101.
7. M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg, "Principles of Plasma Discharges". 2005.
8. P. Sigmund, "Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets". *Physical Review*, 1969. **184**: p. 384-416.
9. M. Michiels, S. Konstantinidis, R. Snyders, "La pulvérisation cathodique magnétron en régime d'impulsions de haute puissance (HiPIMS)". *Techniques de l'ingénieur*, 2003. **1**.
10. R. V. Stuart, G. K. Wehner, G. S. Anderson, "Energy Distribution of Atoms Sputtered from Polycrystalline Metals". *Journal of Applied Physics*, 1969. **40**: p. 803.
11. A. Kameneva, "Evolution of the Film Structure in the Various Evaporation Processes Article". *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 2015: p. 951-959.
12. D. Depla, S. Heirweigh, S. Mahieu, J. Haemers, R. De Gryse,, J. Appl. Phys., 2007. **101**.
13. A. Lafort, H. Kebaili, S. Goumri-Said, O. Deparis, R. Cloots, J. De Coninck, M. Voué, F. Mirabella, F. Maseri, S. Lucas, "Optical properties of thermochromic VO₂ thin films on stainless steel : Experimental and theoretical studies". *Thin Solid Films*, 2011. **519**: p. 3284.
14. I. Safi, "Recent aspects concerning dc reactive magnetron sputtering of thin films : a review". *Surface and Coatings Technology*, 2000. **127**.
15. E. Wallin, U. Helmersson, "Hysteresis-free reactive high power impulse magnetron sputtering". 2008: p. 1-12.
16. A. Billard, F. Perry, "Pulvérisation cathodique magnétron". *Techniques de l'Ingénieur*, 2005. **1(M1654)**: p. 12.
17. P. J. Kelly, P. S. Henderson, R. D. Arnell, G. A. Roche, D. Carter, "Reactive pulsed magnetron sputtering process for alumina films". *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2000. **18(6)**: p. 2890-2896.
18. L. B. Jonsson, T. Nyberg, I. Katardjiev, S. Berg, "Frequency responce in pulsed DC reactive sputtering processes". *Thin Solids Films*, 2000. **365**: p. 43-48.
19. P. J. Kelly, R. D. Arnell, "Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*, 2000. **56**: p. 167.

20. V. Kouznetsov, K. Macak, J.M. Schneider, U. Helmersson, I. Petrov, "A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities". Surface and Coatings Technology, 1999. **122**: p. 290–293.
21. D. Lundin, K. Sarakinos, "An introduction to thin film processing using high-power impulse magnetron sputtering". Journal of Materials Research, 2012. **27**: p. 780-792.
22. M. Samuelsson, D. Lundin, J. Jensen, M.A. Raadu, J.T. Gudmundsson, U. Helmersson, "On the film density using high power impulse magnetron sputtering". Surface & Coatings Technology, 2010. **205**: p. 591-596.
23. C. Christou, Z.H. Barber, "Ionization of sputtered material in a planar magnetron discharge". Journal of Vacuum Science & Technology 2000. **18**(2897).
24. K. Sarakinos, J. Alami, C. Klever, M. Wuttig, "Growth of TiO_x films by high power pulsed magnetron sputtering from a compound TiO_{1,8} target". Rev. Adv. Mater .Sci. , 2007. **15**: p. 44-48.
25. S. Konstantinidis, J. P. Dauchot, M. Ganciu, A. Ricard, M. Hecq, "Influence of pulse duration on the plasma characteristics in high-power pulsed magnetron discharges". Journal of Applied Physics, 2006. **99**(013307).
26. M. Aiempanakit, T. Kubart, P. Larsson, K. Sarakinos, J. Jensen, U. Helmersson, "Hysteresis and process stability in reactive high power impulse magnetron sputtering of metal oxides". Thin Solid Films, 2011. **519**: p. 7779-7784.
27. K. Sarakinos, J. Alami, S. Konstantinidis, "High power pulsed magnetron sputtering: a review on scientific and engineering state of the art". Surf. Coat. Technol., 2010: p. 1661-1684.
28. J. Andersson, A.P. Ehasarian, A. Anders, "Observation of Ti⁴⁺ ions in a high power impulse magnetron sputtering plasma". Applied Physics Letters, 2008. **93**(071504).
29. D. J. Christie, "Target material pathways model for high power pulsed magnetron sputtering". Journal of Vacuum Science & Technology, 2005. **23**(330).
30. J. Lazar, J. Vlček, and J. Rezek, "Ion flux characteristics and efficiency of the deposition processes in high power impulse magnetron sputtering of zirconium". J. Appl. Phys., 2010. **108**(063307).
31. S.M. Rossnagel, and H.R. Kaufman, "Charge transport in magnetrons". Journal of Vacuum Science & Technology, 1987. **5**(2276).
32. D. Horwat, A. Anders, "Compression and strong rarefaction in high power impulse magnetron sputtering discharges". Journal of Applied Physics, 2010.
33. J. Bohlmark, M. Lattemann, J.T. Gudmundsson, A.P. Ehasarian, Y. Aranda Gonzalvo, N. Brenning, U. Helmersson, "The ion energy distributions and ion flux composition from a high power impulse magnetron sputtering discharge". Thin Solid Films, 2006. **515**: p. 1522-1526.
34. L. Wei, M. Zhong-Quan, W. Ye, W. De-Ming, "Optimization of energy scope for titanium nitride films grown by ion beam-assisted deposition". Chin. Phys. Lett., 2006. **23**.
35. J. Alami, K Sarakinos, F. Uslu, M. Wuttig, "On the relationship between the peak target current and the morphology of chromium nitride thin films deposited by reactive high power pulsed magnetron sputtering. J. Phys. D: Appl. Phys., 2009. **42**(015304).

Chapitre IV : Élaboration et caractérisation des couches minces de VO₂ et (V-W)O₂ déposées par PDCMS

IV.1. Étude des couches minces de VO ₂ déposées par PDCMS	103
IV.1.1. Conditions de dépôt utilisées et influence du débit d'O ₂ sur la composition des couches.....	103
IV.1.2. Étape de recuit post-dépôt.....	108
IV.1.3. Influence du recuit	109
IV.1.4. Caractérisation du VO ₂ à température ambiante (21 °C).....	113
IV.1.5. Étude en température des propriétés structurales, électriques et optiques des couches minces de VO ₂	117
IV.2. Étude des couches minces de (V-W)O ₂ déposées par PDCMS	132
IV.2.1. Réalisation des couches minces de VO ₂ dopé au tungstène	132
IV.2.2. Caractérisation des films dopés au tungstène à température ambiante (21 °C)	138
IV.2.3. Étude de la transition métal-isolant des couches minces dopées au tungstène par des mesures de transmittance en température dans la gamme spectrale 2,0 µm – 25 µm	144
IV.3. Dépôt de couches minces thermochromes à partir d'une grande cible : vers un transfert industriel	147
IV.3.1. Ajustement des conditions de dépôt.....	148
IV.3.2. Réalisation des couches minces de VO ₂ dopé au tungstène à partir de la grande cible de vanadium.....	151
IV.4. Conclusion du chapitre IV	153
Références bibliographiques du chapitre IV	154

Largement étudié dans la littérature, le VO₂ reste néanmoins compliqué à élaborer à cause des nombreux autres oxydes de vanadium pouvant se former (tels que V₂O₃, V₄O₇, V₃O₇, V₂O₅, ...). Nous verrons dans la première partie de ce chapitre la démarche expérimentale mise en place pour réaliser les couches minces de VO₂ par pulvérisation cathodique magnétron via une alimentation PDCMS dans un environnement réactif. L'importance de bien contrôler le débit d'O₂ durant le procédé afin d'obtenir une couche de bonne qualité sera notamment montrée. Différentes caractérisations à température ambiante seront par la suite exposées (RBS, DRX, FTIR, XPS) afin de confirmer la présence de la phase VO₂(M) une fois l'étape de recuit achevée. La transition métal-isolant sera quant à elle étudiée par des caractérisations en température (DRX, résistivité, ellipsométrie, FTIR). Nous étudierons en deuxième partie de ce chapitre les dépôts de (V-W)O₂ réalisés sous forme de multicouches et l'influence du taux de dopage sur les propriétés thermochromes sera détaillée.

IV.1. Étude des couches minces de VO₂ déposées par PDCMS

IV.1.1. Conditions de dépôt utilisées et influence du débit d'O₂ sur la composition des couches

Les dépôts de VO₂ ont dans un premier temps été réalisés à l'aide du bâti DP650. Une alimentation PDCMS a été utilisée afin de pulvériser une petite cible de vanadium ($\phi = 75$ mm) au sein d'un mélange gazeux Ar + O₂. De manière à étudier l'influence du débit d'O₂ sur la composition des films déposés, les autres paramètres de dépôt ont été fixés et choisis afin de garantir une bonne stabilité du plasma. Le **Tableau IV-1** résume les conditions de dépôts utilisées.

Distance cible-substrat (cm)	10
Pression avant dépôt (mbar)	$1,0 \cdot 10^{-6}$
Pression de dépôt (mbar)	$1,5 \cdot 10^{-2}$
Débit d'Ar (sccm)	60
Type d'alimentation	PDCMS (50 kHz, 2 μ s)
Puissance de décharge (W)	250
Temps de dépôt (min)	7

Tableau IV-1 : Conditions de dépôt utilisées en PDCMS sur une petite cible de vanadium

Des dépôts à différents débits d'O₂ (0-5 sccm) ont tout d'abord été réalisés sur des substrats carrés de silicium de 2 cm de côté. Avant chaque dépôt, la cible de vanadium a été pulvérisée durant

2 minutes sous Ar puis durant 1 minute avec le mélange Ar + O₂ afin de stabiliser le plasma. Durant le dépôt, la tension de décharge a été prélevée toutes les minutes. Un scotch Kapton a également été apposé sur chaque substrat avant dépôt afin d'obtenir une marche qui a par la suite été mesurée à l'aide d'un profilomètre DEKTAK « 8 stylo profiler » de manière à connaître l'épaisseur déposée.

La **Figure IV-1** présente l'évolution de la vitesse de dépôt et de la tension de décharge en fonction du débit d'O₂. Pour un débit d'O₂ compris entre 0 et 2,4 sccm, la vitesse de dépôt augmente de 40 % en passant de 32 nm.min⁻¹ (0 sccm d'O₂) à 45 nm.min⁻¹ (2,4 sccm d'O₂), alors que la tension de décharge n'augmente que très légèrement (de 283 V à 293,5 V soit une augmentation de 3,5 %). Ceci peut s'expliquer par le fait que pour de faibles débits d'O₂, la cible reste principalement métallique. Son taux de pulvérisation reste constant avec l'augmentation d'O₂, la tension de décharge n'est de ce fait pratiquement pas impactée. En revanche le dioxygène présent va s'incorporer dans le film en croissance conduisant à une augmentation de la vitesse de dépôt [1]. Au-delà de 2,4 sccm, le dioxygène est partiellement absorbé par la cible induisant une diminution du coefficient d'émission secondaire (γ) et donc une augmentation de la tension de décharge (cf. **partie III.1.2.B/**). Le taux de pulvérisation du vanadium oxydé étant nettement inférieur à celui du vanadium seul, une quantité moindre de matière est pulvérisée conduisant à une chute drastique de la vitesse de dépôt. Après 4 sccm d'O₂ les courbes stagnent signifiant que la cible est totalement oxydée au-delà de ce débit.

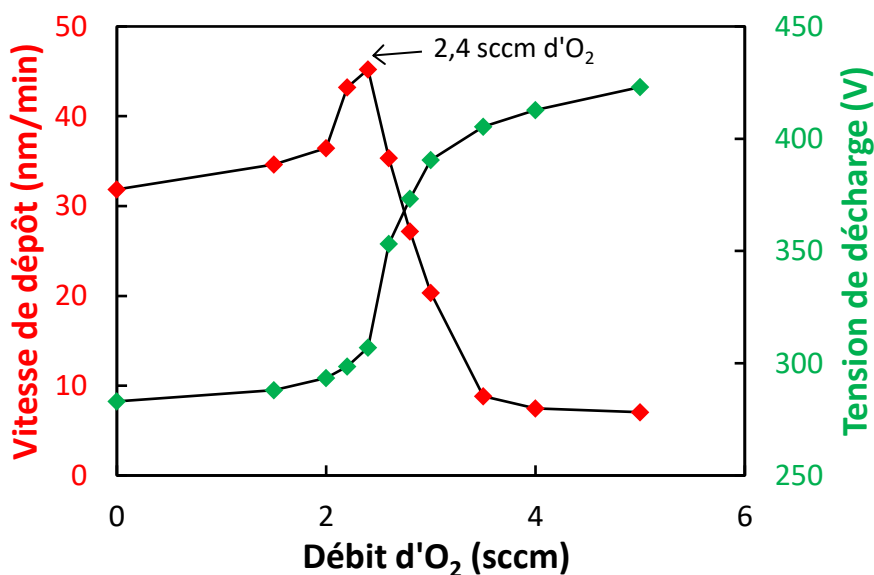


Figure IV-1 : Evolution de la tension de décharge et de la vitesse de dépôt en fonction du débit d'O₂

L'évolution de la vitesse de dépôt et de la tension de décharge met donc en évidence une oxydation progressive de la cible métallique avec l'augmentation du débit d'O₂. La stœchiométrie du dépôt récupéré sur le substrat va de ce fait être fortement impactée par le débit d'O₂ introduit.

Afin de connaître l'influence du débit d'O₂ sur la composition du film, certains échantillons ont été analysés par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) au moyen de l'accélérateur électrostatique Van de Graaf (particules α, 4 MeV) situé au Département de Physique Théorique et Appliquée du CEA-DIF.

La **Figure IV-2** présente les résultats associés à l'échantillon déposé avec un débit d'O₂ de 2,4 sccm. L'énergie de la particule détectée (représentée en abscisse sur la **Figure IV-2**) est fonction de la masse du noyau cible rencontré (section efficace) ainsi que de la profondeur à laquelle a eu lieu la collision, puisque tout trajet dans la matière induit une perte d'énergie proportionnelle à la quantité de matière traversée. L'intensité d'un pic (représentée en ordonnée sur la **Figure IV-2**) est quant à elle directement liée au pourcentage atomique de l'élément et est d'autant plus marquée que celui-ci est lourd.

Ainsi l'analyse RBS renseigne à la fois sur les atomes constitutifs de l'échantillon et leur homogénéité en profondeur. Les marqueurs bleus sur la **Figure IV-2** représentent les données expérimentales qui ont été étudiées à l'aide du logiciel SIMNRA. Une fois les paramètres expérimentaux de l'accélérateur rentrés et la cible virtuelle formée (dans le cas présent la cible est représentée par un empilement composée d'une première couche contenant du vanadium et de l'oxygène et d'une seconde représentant le substrat de silicium) le spectre simulé est lancé. La stœchiométrie et le nombre total d'atomes dans la couche (en atomes.cm⁻²) sont alors ajustés de manière à ce que la simulation coïncide le mieux possible avec le diagramme expérimental. La composition de la couche et sa masse volumique peuvent alors être évaluées via la formule suivante :

$$\mu(\text{film}) = \frac{\sum(A(X) \times M(X))}{N_a \times e(\text{film})}$$

Équation IV-1 : Calcul de la masse volumique d'une couche par RBS

Avec	$\mu(\text{film})$	masse volumique du film (g.cm ⁻³)
	$A(X)$	nombre d'atomes de l'élément X dans le film (at.cm ⁻²)
	$M(X)$	masse molaire de l'élément X (g.mol ⁻¹)
	$e(\text{film})$	épaisseur du film (cm)
	N_a	nombre d'Avogadro (6,022.10 ²³ at.mol ⁻¹)

Comme l'atteste la **Figure IV-2**, les spectres expérimental et simulé sont superposés, rendant compte d'une bonne modélisation de l'échantillon.

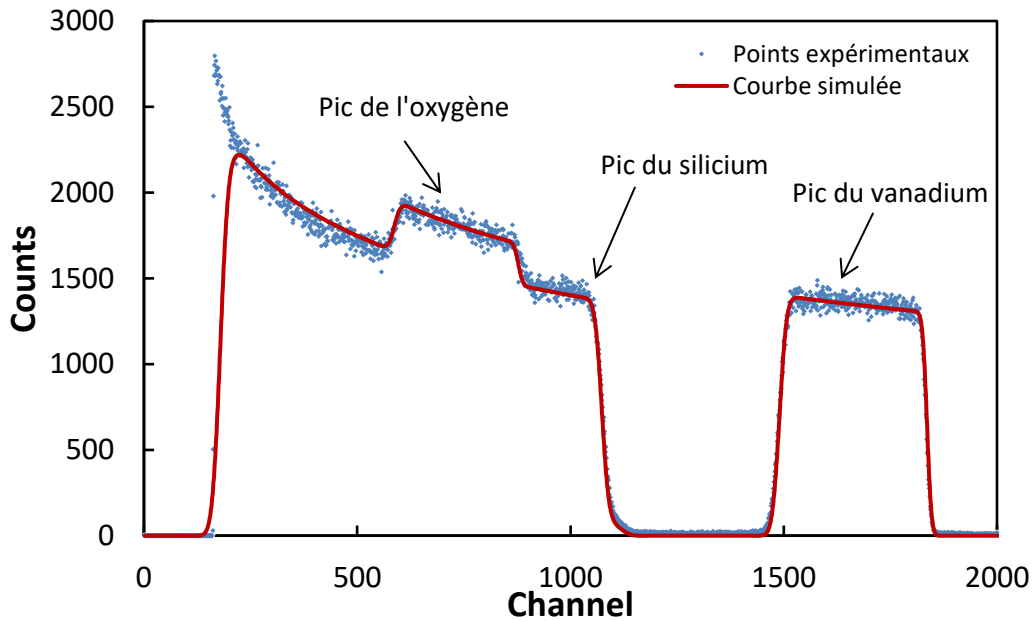


Figure IV-2 : Spectre RBS en énergie d'un dépôt d'oxyde de vanadium réalisé avec un débit d'O₂ de 2,4 sccm sur substrat de silicium

Cette démarche a été réalisée sur plusieurs échantillons déposés à différents débits d'O₂. Les spectres simulés obtenus sont représentés **Figure IV-3**. L'augmentation du débit d'O₂ induit une réduction flagrante de la largeur des pics du vanadium et de l'oxygène ce qui est directement liée à la diminution de l'épaisseur des couches. Une augmentation de l'intensité du pic de l'oxygène et un affaissement de celui de vanadium est également visible confirmant une composition en oxygène plus élevée pour les couches réalisées à plus fort débit d'O₂. La contribution du silicium est également détectée par l'analyse RBS. En revanche, son pic apparaît à une énergie différente selon les échantillons. Plus la couche déposée est épaisse, plus les particules incidentes perdent de l'énergie avant d'atteindre le substrat ; son pic apparaît donc à une énergie plus faible lorsque l'épaisseur du dépôt augmente.

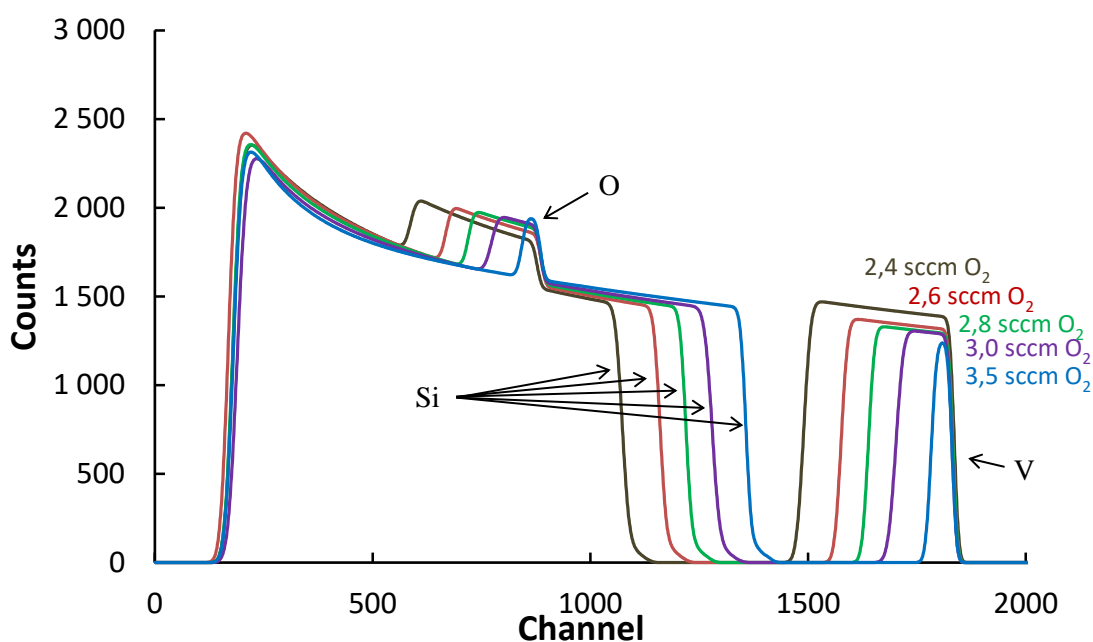


Figure IV-3 : Spectres RBS simulés de couches minces d'oxyde de vanadium déposées à différents débits d'O₂

La composition et la masse volumique de chaque film ont par la suite été calculées puis résumées dans **Tableau IV-2**. Comme attendu, l'augmentation du débit d'O₂ durant le procédé de dépôt induit une augmentation de la teneur en oxygène au sein de la couche mince déposée et une diminution de sa masse volumique.

Débit d'O ₂ (sccm)	Nbre d'atomes (10 ¹⁵ at.cm ⁻²)	Taux de Vanadium Oxygène		Rapport (O/V)	Épaisseur (nm)	Masse volumique (g.cm ⁻³)
2,4	2700	0,397	0,603	1,521	317	4,22
2,6	2110	0,360	0,640	1,778	248	4,04
2,8	1630	0,343	0,657	1,915	190	3,98
3,0	1103	0,325	0,675	2,077	142	3,53
3,5	425	0,310	0,690	2,226	62	3,05

Tableau IV-2 : Paramètres extraits et calculés à partir des spectres RBS sur couches non recuites

Un tracé de la masse volumique et du rapport atomique (O/V) en fonction du débit d'O₂ est finalement présenté en **Figure IV-4** afin de mieux visualiser les résultats obtenus.

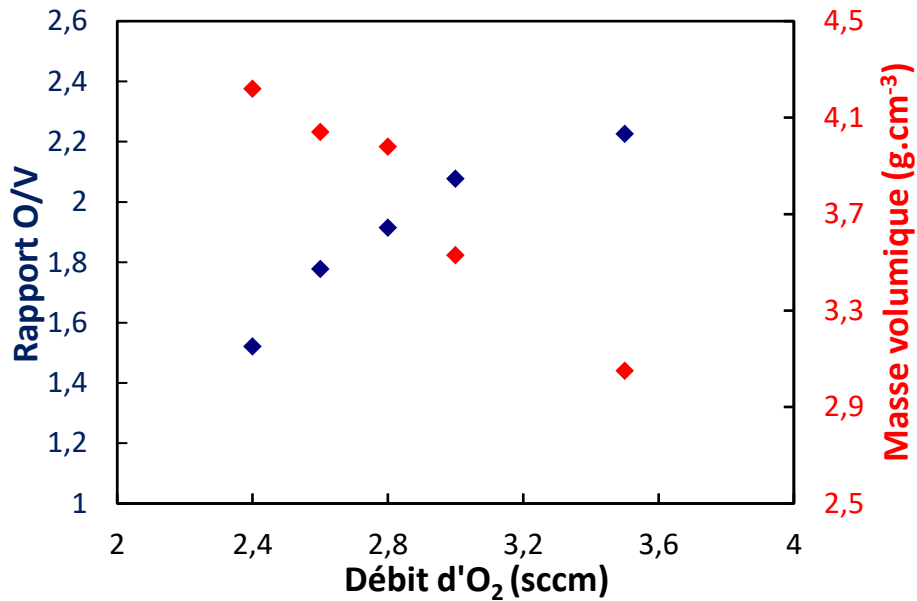


Figure IV-4 : Evolution du rapport O/V et de la masse volumique des couches en fonction du débit d'O₂

Ces dépôts ont été obtenus **sans chauffer le porte-substrat** ; les couches sont de ce fait amorphes. Rappelons que pour réaliser une couche fonctionnelle de VO₂, il est impératif que la phase cristalline VO₂(M) soit obtenue. Afin d'obtenir un tel résultat, une étape de recuit post-dépôt est donc nécessaire.

IV.1.2. Étape de recuit post-dépôt

Une fois déposées, les couches ont subi un traitement thermique. Pour ce faire un four tubulaire Pyrox en alumine a été utilisé. Les recuits ont été réalisés sous atmosphère d'argon à pression atmosphérique sans pompage préliminaire. Une bouteille d'argon pur à 99,9 % a permis d'alimenter le four de manière continue avec un flux d'argon fixé à 0,5 L.min⁻¹. La température a été contrôlée avec précision à l'aide de 3 thermocouples répartis à différents endroits du four et reliés à un automate permettant la programmation du recuit. Le chauffage est réalisé à l'aide d'une résistance chauffante située autour du tube en alumine et un circuit d'eau réfrigérée permet son refroidissement. Le programme de recuit est représenté **Figure IV-5**. Un palier d'une heure à 500 °C a été choisi en premier lieu afin de cristalliser au mieux les films. Des températures de 400 et 450 °C ont également été testées et seront étudiées plus loin dans ce chapitre.

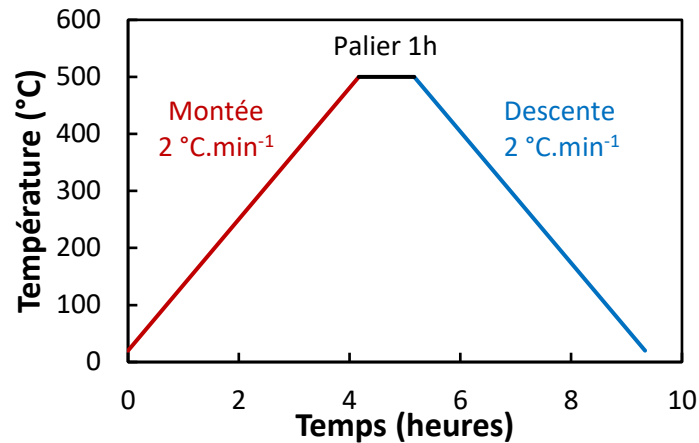


Figure IV-5 : Programme de recuit

IV.1.3. Influence du recuit

Une fois le traitement thermique effectué à 500 °C, l'épaisseur de chaque échantillon a été de nouveau mesurée par profilométrie (**Figure IV-6.a**). L'épaisseur des couches déposées avec un débit inférieur à 2,6 sccm d'O₂ est fortement impactée par le recuit et une augmentation flagrante de celle-ci est constatée, l'exemple le plus frappant étant pour le dépôt réalisé sans O₂ qui voit son épaisseur doublée après recuit. Cette variation d'épaisseur peut être due à une incorporation d'atomes d'oxygène au sein des couches durant l'étape de recuit [2] laissant donc penser que le recuit est oxydant. Cet apport d'oxygène provient de l'atmosphère. En effet, le flux d'argon introduit dans le four étant relativement faible, l'oxygène présent initialement n'est pas totalement évacué. Le vanadium étant très réactif, il réagit avec cet oxygène durant le traitement thermique. En revanche, au-delà de 2,6 sccm d'O₂, le vanadium réagit essentiellement avec l'oxygène présent initialement dans la couche et non avec l'oxygène présent dans le four. L'épaisseur est de ce fait peu impactée par l'étape de recuit.

Afin de valider l'hypothèse d'un recuit oxydant et de connaître la composition des films après traitement thermique, les échantillons ont été analysés en RBS. La **Figure IV-6.b** présente les résultats obtenus en montrant l'influence du recuit sur la composition des couches. On remarque une augmentation de la teneur en oxygène après recuit confirmant ainsi l'hypothèse d'un recuit oxydant. En revanche, la composition des couches déposées à fort débit d'O₂ est moins impactée par le recuit ce qui est en accord avec les résultats obtenus **Figure IV-6.a**. Une couche de stœchiométrie VO₂ a finalement été obtenue pour un débit d'O₂ de 2,6 sccm.

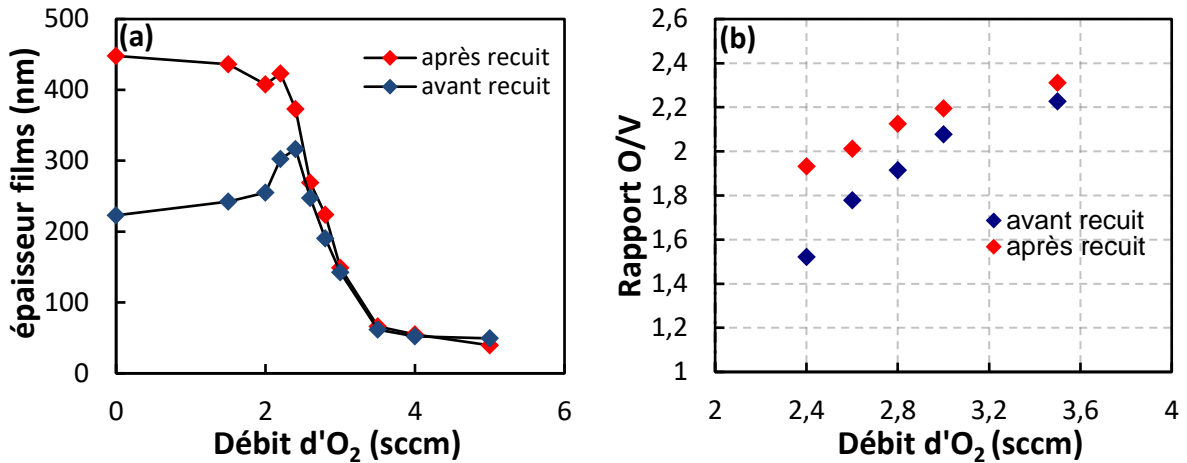
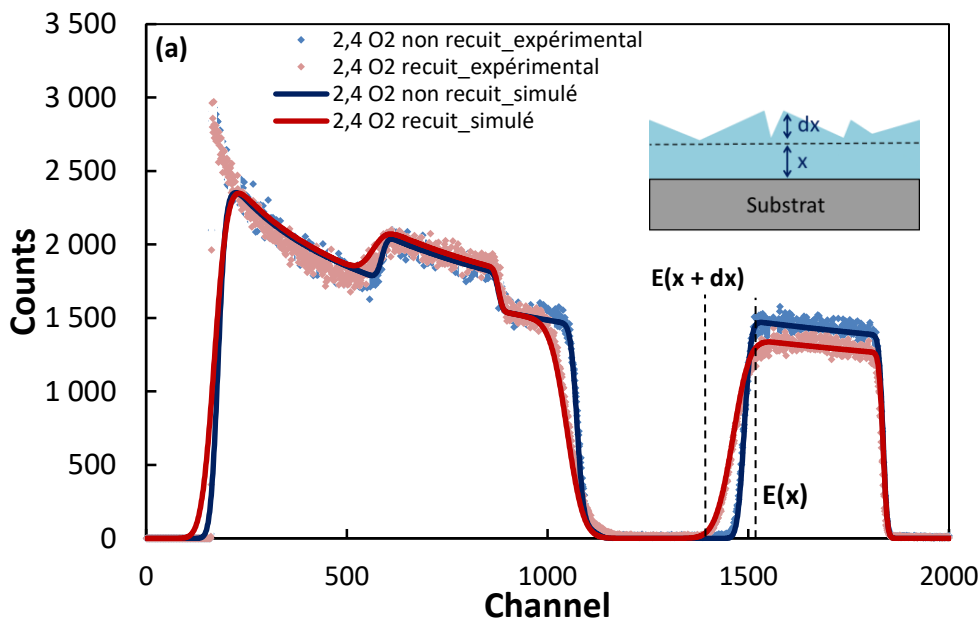


Figure IV-6 : Influence du traitement thermique sur (a) l'épaisseur et (b) la composition des films

Un recuit oxydant a néanmoins tendance à augmenter la rugosité d'une couche mince [3]. L'analyse RBS permet de visualiser ce phénomène. En effet, une couche rugueuse induit une diminution progressive de l'énergie des particules incidentes et présente donc des pics avec des pentes étalées. Les spectres des couches déposées avec un débit de 2,4 sccm et 3,0 sccm sont présentés **Figure IV-7**. Pour un débit de 2,4 sccm d'O₂ (**Figure IV-7.a**), une pente des pics plus faible après recuit confirme l'apparition d'une rugosité et révèle ainsi une forte oxydation de la couche durant le recuit. Ce phénomène n'est en revanche pas visible sur la couche déposée à 3,0 sccm d'O₂ (**Figure IV-7.b**), affirmant de nouveau l'hypothèse d'un recuit moins oxydant pour les couches élaborées à plus forts débits.



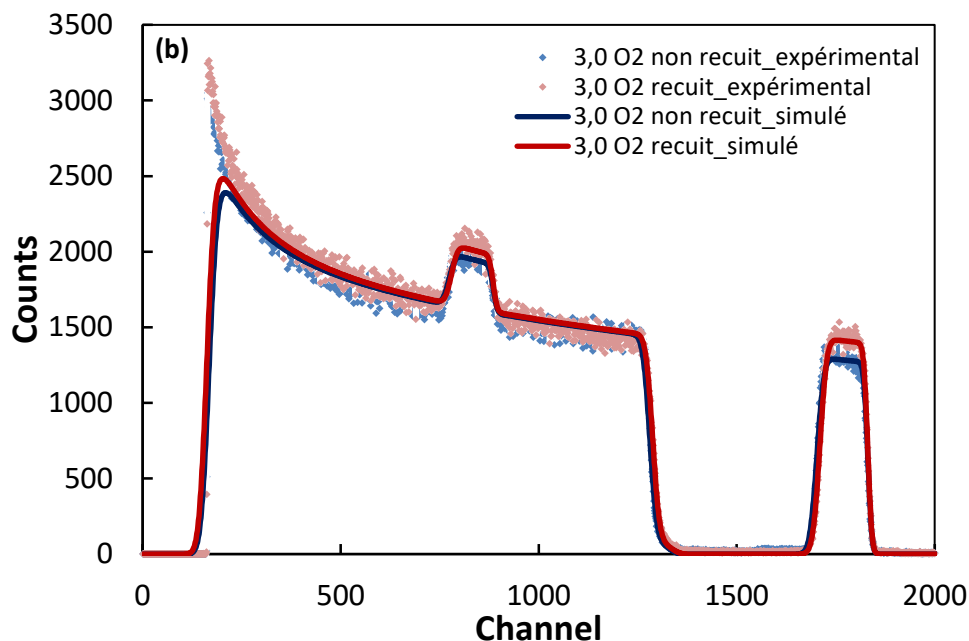


Figure IV-7 : Spectres RBS (expérimentaux et simulés) des films élaborés avec un débit d'O₂ de (a) 2,4 sccm (b) 3,0 sccm

L'influence du débit d'O₂ sur les phases cristallographiques des couches après traitement thermique a par la suite été étudiée par Diffraction des Rayons X (DRX). Ces mesures ont été réalisées à température ambiante en mode rasant à l'aide du diffractomètre haute résolution Bruker D8 Discover de l'ICMCB. Un angle d'incidence de 2° a été utilisé afin de s'affranchir complètement de la contribution du substrat, à savoir dans le cas présent du silicium.

La **Figure IV-8.a** présente les résultats obtenus. Pour un débit de 1,8 sccm d'O₂, un film biphasé composé des phases V₂O₃ et VO₂(M) est obtenu. Avec l'augmentation du débit d'O₂, la phase V₂O₃ disparaît pour laisser place à des films polycristallins composés uniquement de la phase VO₂(M). Pour un débit d'O₂ de 2,4 et 2,6 sccm, les diffractogrammes sont semblables et une orientation préférentielle dans la direction (011) est observée. La **Figure IV-8.b** présente l'analyse DRX de l'échantillon déposé à 2,6 sccm d'O₂ correspondant le mieux avec la fiche JCPDS associée à la phase VO₂(M) [groupe d'espace P 21/c]. Pour un débit d'O₂ de 2,8 sccm, la phase VO₂(M) est toujours présente avec une orientation préférentielle dans la direction (200). L'excès d'oxygène dans le film avec un tel débit (rapport atomique O/V déterminé en RBS = 2,13) pourrait expliquer ce changement d'orientation préférentielle. Pour un débit de 3,5 sccm d'O₂, la phase VO₂(M) disparaît complètement pour laisser apparaître une couche biphasée V₄O₉/V₂O₅.

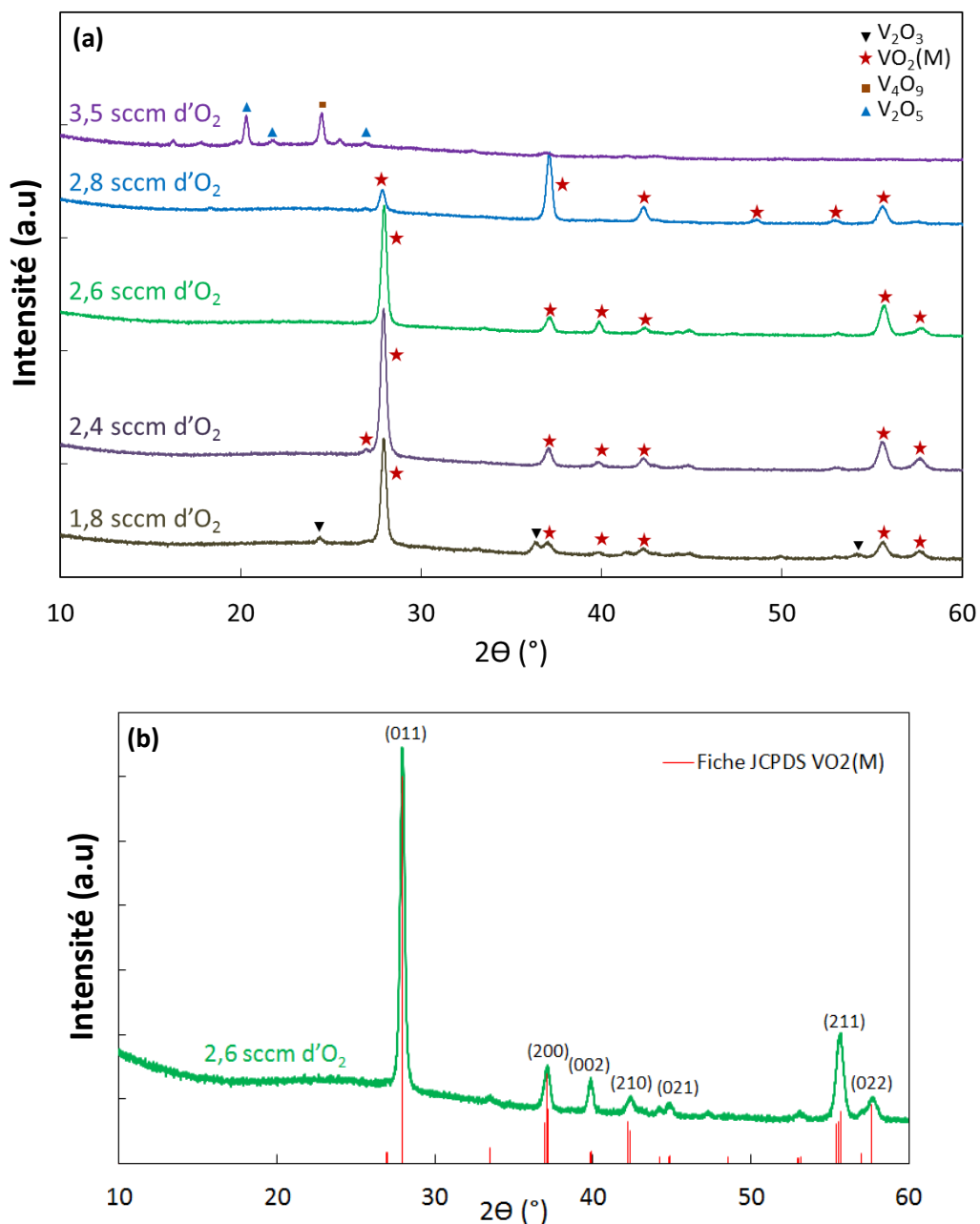


Figure IV-8 : Diffractogrammes des rayons X de films déposés à différents débits d'O₂ sur silicium

Les résultats RBS et DRX permettent de confirmer la présence d'un film pur VO₂ parfaitement cristallisé sous sa phase monoclinique après recuit lorsqu'un débit d'O₂ de 2,6 sccm est utilisé durant la phase de dépôt. La phase VO₂(M) est également obtenue pour un débit de 2,4 sccm malgré une légère sous-stœchiométrie observée en RBS (rapport O/V = 1,94). La fenêtre expérimentale du débit d'O₂ à introduire pour déposer un film de VO₂ est donc relativement restreinte (2,4 sccm < dO₂ < 2,8 sccm).

Une couche d'environ 80 nanomètres d'épaisseur a par la suite été déposée avec un débit d'O₂ fixé à 2,6 sccm d'O₂ sur substrat silicium intrinsèque poli deux faces et sur verre borosilicaté. Les deux échantillons ont été recuits dans les conditions énoncées **Figure IV-5**. Plusieurs caractérisations ont alors été réalisées à température ambiante afin de déterminer les propriétés physico-chimiques du dioxyde de vanadium lorsqu'il est sous sa phase monoclinique.

IV.1.4. Caractérisation du VO₂ à température ambiante (21 °C)

IV.1.4.A/ Analyse MEB de la morphologie du dioxyde de vanadium

La morphologie du dépôt de VO₂ déposé sur silicium puis recuit à 500 °C a été observée au CEA le Ripault à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage de type FEI Quanta 200 FEG. Les micrographies obtenues sont présentées sur la **Figure IV-9**. Suite au recuit, la surface du film (**Figure IV-9.a**) est lisse et homogène sans rugosité apparente. Aucun trou ni craquelure ne sont détectés. L'observation en section transverse (**Figure IV-9.b**) confirme une épaisseur de dépôt de 80 nm. Toutefois, la résolution du MEB n'a pas permis de pouvoir visualiser la nanoporosité potentiellement présente au sein de la couche.

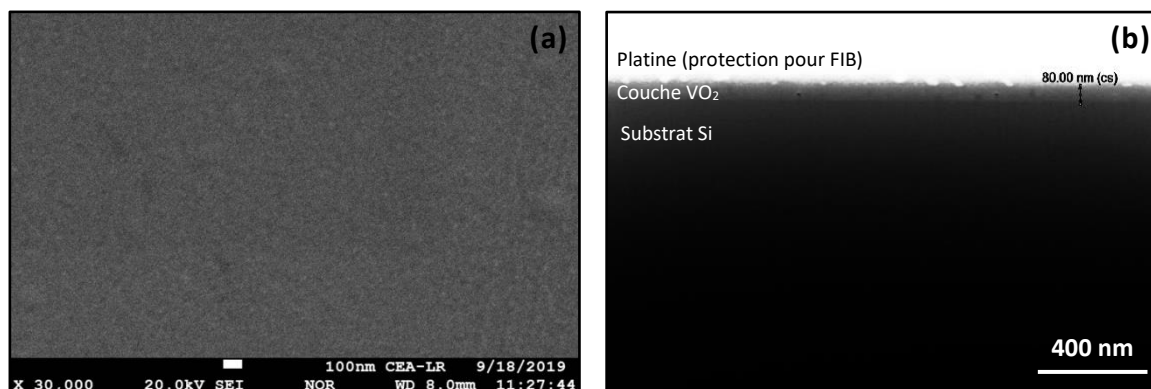


Figure IV-9 : Micrographies de la morphologie de surface (a) et coupe transverse (b) de la couche mince de VO₂ déposée sur silicium et recuite à 500 °C

IV.1.4.B/ Analyse chimique XPS du dioxyde de vanadium

Le film d'épaisseur 80 nm déposé sur silicium a par la suite été analysé par XPS afin de déterminer les degrés d'oxydation du vanadium. Le spectromètre ThermoFisher Scientific K-ALPHA de PLACAMAT a été utilisé pour l'analyse.

Une première acquisition a tout d'abord été réalisée sur une large gamme en énergie. La **Figure IV-10** présente le spectre XPS obtenu entre 0 et 800 eV. Deux contributions principales sont observées : celle liée à l'élément oxygène (O_{1s} ~ 530 eV) et celle liée à l'élément vanadium (V_{2p_{3/2}} ~ 515 eV). Le carbone et le silicium sont également détectés. La présence du carbone est attribuable à

une pollution de l'échantillon par l'atmosphère. Le silicium provient très certainement de la découpe qui a été nécessaire afin d'adapter la dimension de l'échantillon pour l'analyse XPS. Des atomes de silicium du substrat ont très probablement été projetés sur le dépôt expliquant la présence de celui-ci en surface.

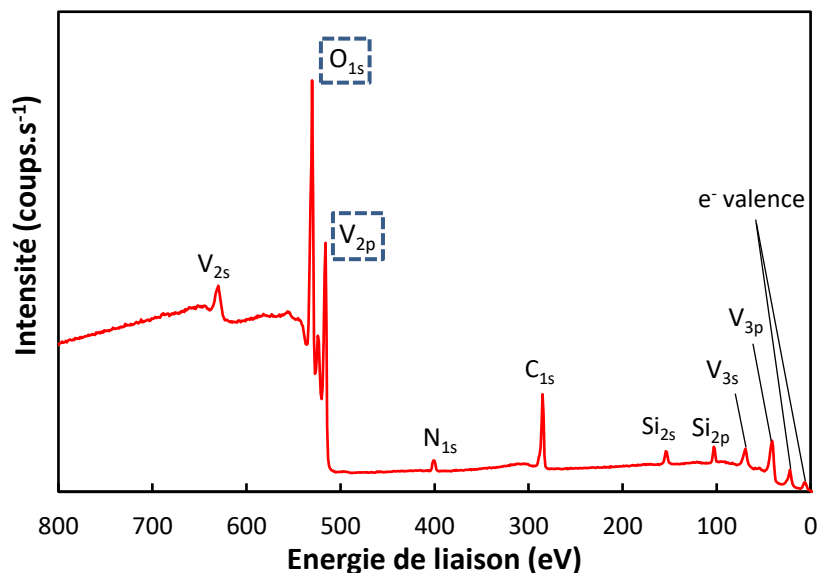


Figure IV-10 : Spectre XPS entre 0 et 800 eV d'une couche mince de VO₂ d'épaisseur 80 nm et recuite à 500 °C

Des acquisitions hautes résolutions centrées sur les pics O_{1s} et V_{2p} ont été enregistrées. L'asymétrie de la composante 2p_{3/2} du vanadium est significative de la présence de plusieurs degrés d'oxydation de l'élément vanadium (**Figure IV-11.a**). La désomation du pic a permis de différencier deux contributions provenant de deux degrés d'oxydation différents : le degré d'oxydation +IV (assimilé au pic à 515,8 eV) et le degré +V (assimilé au pic à 517,2 eV). La présence du degré d'oxydation +V est surprenante étant donné qu'une phase pure VO₂(M) avait été détectée en DRX. Le vanadium étant très réactif, une contamination à l'air ambiant est probablement responsable de la formation de l'oxyde V₂O₅ en surface. L'XPS étant une analyse de surface ; la présence de l'ion V⁵⁺ est ainsi légitime. De nombreuses publications viennent conforter cette hypothèse [4-6].

La proportion de l'ion V⁴⁺ est définie par l'équation suivante :

$$\text{Proportion de } V^{4+} = \frac{\text{Aire } V^{4+}}{\text{Aire } V^{4+} + \text{Aire } V^{5+}}$$

Équation IV-2 : Proportion de l'ion V⁴⁺ en surface de la couche mince de VO₂

Une proportion d'ion V⁴⁺ de 72,8 % est finalement estimée après calcul.

Le spectre O_{1s} de l'oxygène est présenté **Figure IV-11.b**. Une première contribution à 532,0 eV, caractéristique de liaisons Si-O, témoigne de la présence d'atomes de silicium ayant réagi en surface avec l'oxygène de l'air. La contribution à 530,6 eV peut provenir des liaisons entre l'oxygène et les

ions V⁵⁺, de groupements OH ou encore des lacunes d'oxygène. Le pic à 529,6 eV correspond quant à lui aux liaisons entre l'oxygène et les ions V⁴⁺.

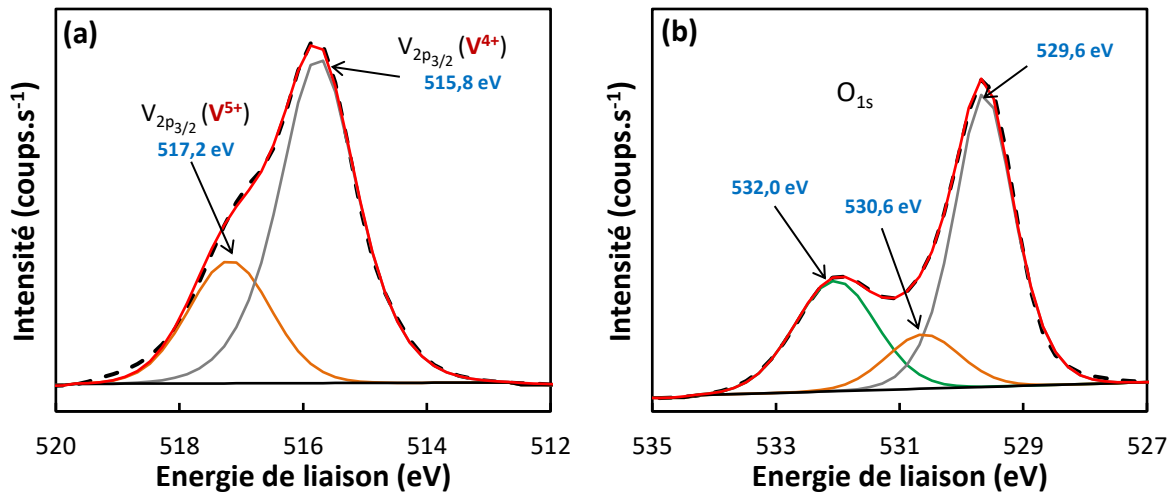


Figure IV-11 : Analyses XPS des niveaux 2p_{3/2} du vanadium (a) et 1s de l'oxygène sur une couche mince de VO₂ d'épaisseur 80 nm et recuite à 500 °C

IV.1.4.C/ Mesures de transmittance dans le domaine visible et infrarouge du dioxyde de vanadium par spectrophotométrie

La couche mince déposée sur verre a été caractérisée à température ambiante dans la gamme 400 – 1100 nm afin de voir le comportement de VO₂ dans le domaine du visible. La **Figure IV-12.a** présente le spectre du substrat nu ainsi que celui de l'ensemble VO₂/substrat. Le substrat utilisé (verre borosilicaté) est transparent à environ 92 % sur toute la gamme de longueur d'onde analysée. Afin d'enlever la contribution de celui-ci, la transmittance totale (VO₂/verre) a été divisée par la transmittance du verre. La transmittance de la couche de VO₂ seule est présentée **Figure IV-12.b**. Au-delà de 550 nm, une transparence dépassant les 35 % est constatée avec un pic de transmittance (= 44,7 %) à 630 nm. Une forte absorption est en revanche observable en deçà de 550 nm mettant en évidence la présence d'un gap optique. Ce gap correspond aux transitions électroniques entre les bandes 2p de l'oxygène et 3d du vanadium dont la valeur est estimée aux alentours de 2,3 eV [7]. Des analyses ellipsométriques, présentées un peu plus loin dans ce chapitre, ont été réalisées afin de déterminer la valeur exacte de ce gap. Cette forte absorption dans le bleu confère à la couche un aspect jaunâtre comme le laisse apparaître une photographie de l'échantillon (**Figure IV-12.c**).

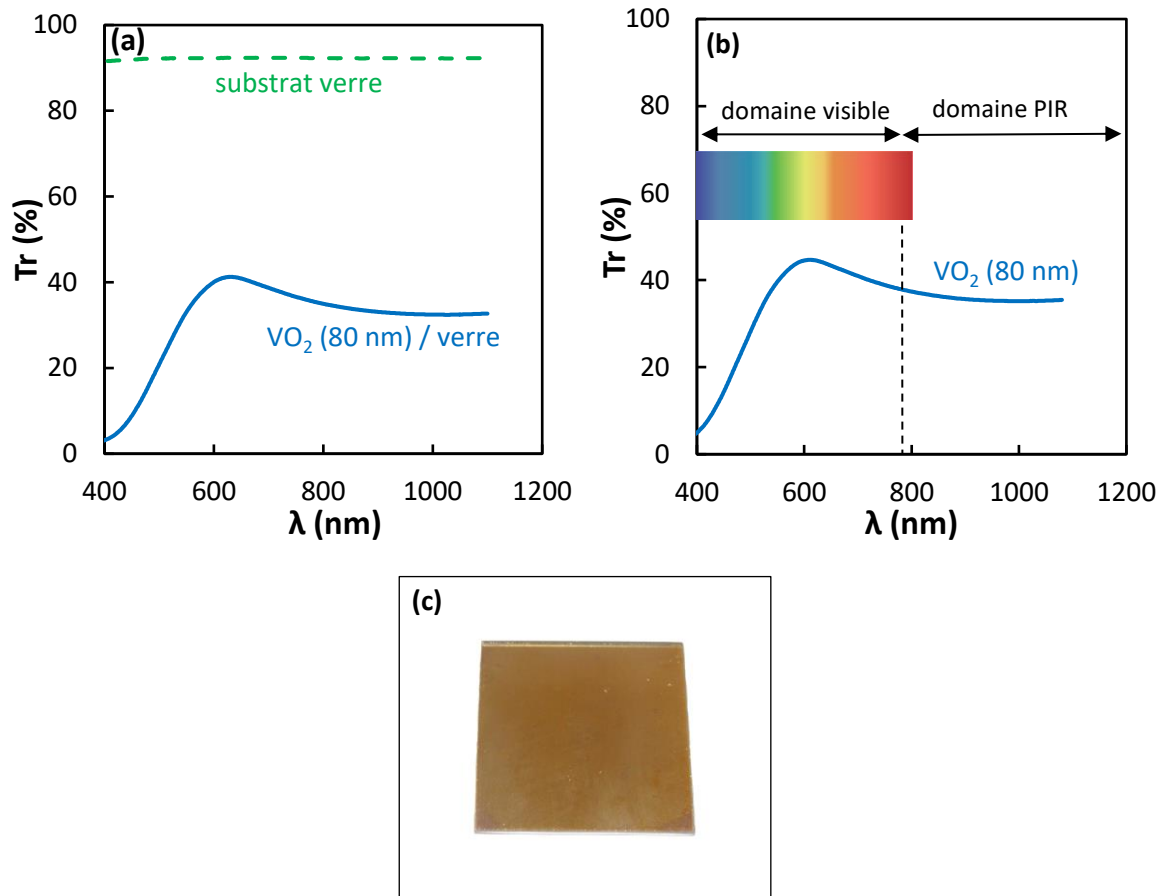


Figure IV-12 : Spectres de transmittance dans la gamme 400 nm-1100 nm à température ambiante de (a) VO₂/verre (b) VO₂. Une photographie de l'échantillon mesuré est présentée en (c)

Des mesures de transmittance dans la gamme 2,5 μm- 22 μm ont finalement été réalisées avec le spectrophotomètre PerkinElmer « Spectrum Two FT-IR » afin de connaître le comportement du dioxyde de vanadium à température ambiante. Un spectre infrarouge a l'avantage de donner des informations sur l'état électronique du film (transmittance globale) mais également sur sa structure (pics d'absorption liés aux vibrations des liaisons moléculaires). Le verre étant totalement absorbant sur la gamme étudiée, le substrat de silicium intrinsèque a été choisi pour cette étude.

Les courbes de transmittance à température ambiante sont exposées **Figure IV-13**. La transmittance du VO₂ seul est présentée **Figure IV-13.b** et a été obtenue en faisant le rapport de la transmittance de l'ensemble VO₂/Si sur la transmittance du silicium. Le VO₂ est totalement transparent entre 2,5 et 12 μm avec une transmittance dépassant les 98 % confirmant l'état semi-conducteur du matériau à température ambiante. Au-delà de 12 μm deux bandes d'absorption apparaissent à 16,6 μm et 19,2 μm. Ces absorptions sont attribuées aux vibrations des liaisons V-O-V au sein du réseau cristallin de VO₂ [8].

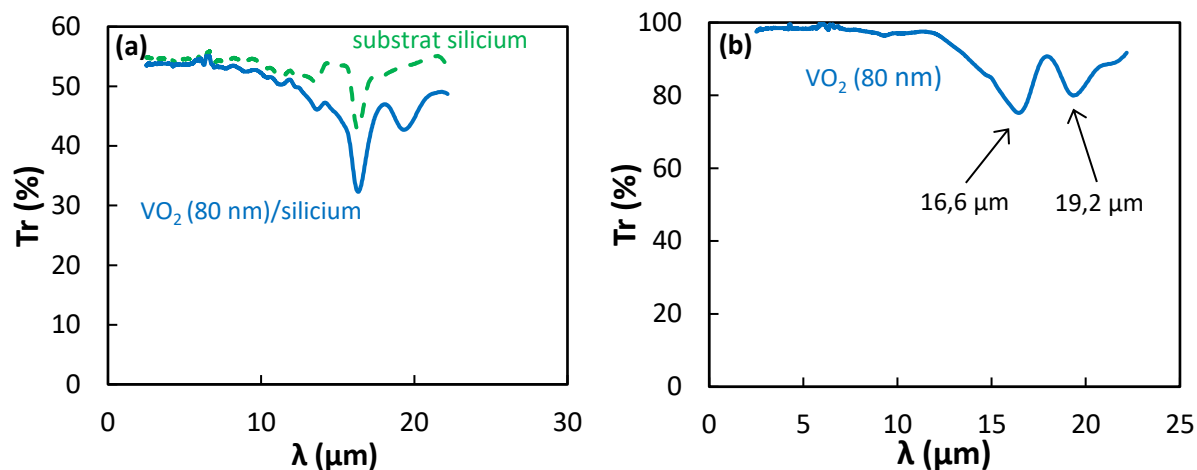


Figure IV-13 : Spectres de transmission dans la gamme 2,5 µm-22 µm à température ambiante de (a) VO₂/Si (b) VO₂

Ce spectre IR est très important car il illustre la signature d'un film de VO₂ dans son état semi-conducteur dont la qualité a été confirmée par des analyses RBS et DRX. Il a donc par la suite été utilisé comme référence. Après recuit, chaque dépôt a été analysé en IR et le spectre obtenu a systématiquement été comparé à ce spectre de référence afin de déterminer la qualité du dépôt. Sachant que l'obtention d'un spectre ne prend que quelques secondes, un gain de temps considérable a été obtenu en évitant une caractérisation systématique par RBS et DRX.

IV.1.5. Étude en température des propriétés structurales, électriques et optiques des couches minces de VO₂

La transition de phase du dioxyde de vanadium induit une variation de ses propriétés structurales, électriques, et optiques. Afin de déceler ces différents phénomènes, plusieurs analyses en fonction de la température ont été réalisées. Tout d'abord une analyse DRX a permis de montrer le changement structural occasionné lors de la transition de la phase monoclinique VO₂(M) vers la phase rutile VO₂(R). Une mesure de résistivité quatre pointes en température a ensuite permis de suivre l'évolution de l'état électronique de VO₂ en fonction de la température. Finalement l'évolution des propriétés optiques a été caractérisée par des mesures ellipsométriques et spectrophotométriques.

Les mesures de DRX et d'ellipsométrie en température ont été réalisées par Abdelaziz AIT ABDELKADIR dans le cadre de son stage de MASTER 2 à l'Institut des Molécules et des Matériaux du Mans, sous l'encadrement d'Alain GIBAUD, Professeur à l'Université du Mans et de Guillaume VIGNAUD, Maître de Conférences à l'Université de Bretagne Sud.

IV.1.5.A/ Analyse structurale en fonction de la température par DRX rasant

Les propriétés structurales de la couche mince de VO₂ d'environ 80 nm d'épaisseur déposée sur silicium (100) et recuite à 500 °C ont été analysées par l'équipe du laboratoire IMMM via le diffractomètre Empyrean de Panalytical.

Une analyse DRX en fonction de la température a tout d'abord été réalisée. Afin de voir au mieux l'évolution structurale de VO₂, l'étude s'est portée sur le pic associé à l'orientation préférentielle (011) de la phase VO₂(M). La **Figure IV-14** montre la position de ce pic à différentes températures lors de la chauffe. A 30 °C, le pic obtenu se situe à $2\theta = 27,90^\circ$ ce qui correspond à la phase monoclinique VO₂(M). Avec l'augmentation de la température, le pic s'atténue et un pic à $2\theta = 27,70^\circ$ apparaît peu à peu. Ce pic correspond à l'orientation (110) de la phase rutile du VO₂ [9]. Ces résultats mettent en évidence le changement structural du dioxyde de vanadium avec la variation de température. Une contribution des deux phases semble alors apparaître de manière égale à environ 72,2 °C (représentée par la courbe grise).

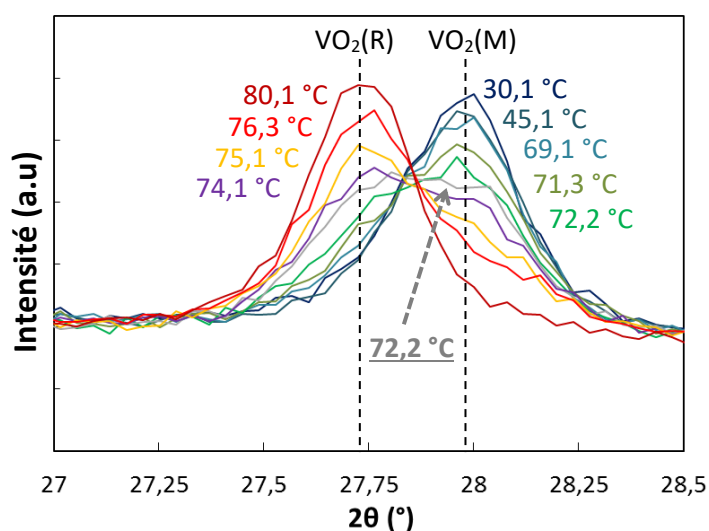


Figure IV-14 : Evolution du pic (011) de la phase VO₂(M) lors de la chauffe

La même démarche a été réalisée lors de la descente en température. Une déconvolution des pics obtenus a par la suite permis de connaître la contribution de chaque phase à une température donnée (**Figure IV-15.a**). Ce travail a permis de tracer un cycle d'hystérésis représentant l'évolution du pourcentage de phase monoclinique présente en fonction de la température (**Figure IV-15.b**). Lors de la chauffe, le dioxyde de vanadium est uniquement sous sa phase monoclinique jusqu'à 60 °C. Au-delà de cette température, un phénomène de germination de la phase rutile dans la phase monoclinique commence à apparaître. A 74 °C, 50% du dioxyde de vanadium est sous sa phase monoclinique VO₂(M) et 50% sous sa phase rutile VO₂(R). Cette température peut donc être définie comme la température de transition de phase du VO₂ d'un point de vu structural lors de la montée

en température. A 80 °C, la transition de phase peut être considérée comme achevée puisque la phase VO₂(R) est l'unique phase présente.

Lors de la descente en température le phénomène inverse se produit. Cependant le dioxyde de vanadium est sous la forme de ces deux phases à proportion égale à seulement 65 °C ; cette température peut donc être considérée comme la température de transition structurale de VO₂ lors de la descente en température. Finalement, à 35 °C, VO₂ est de nouveau sous sa phase monoclinique dénotant la parfaite réversibilité de la transition.

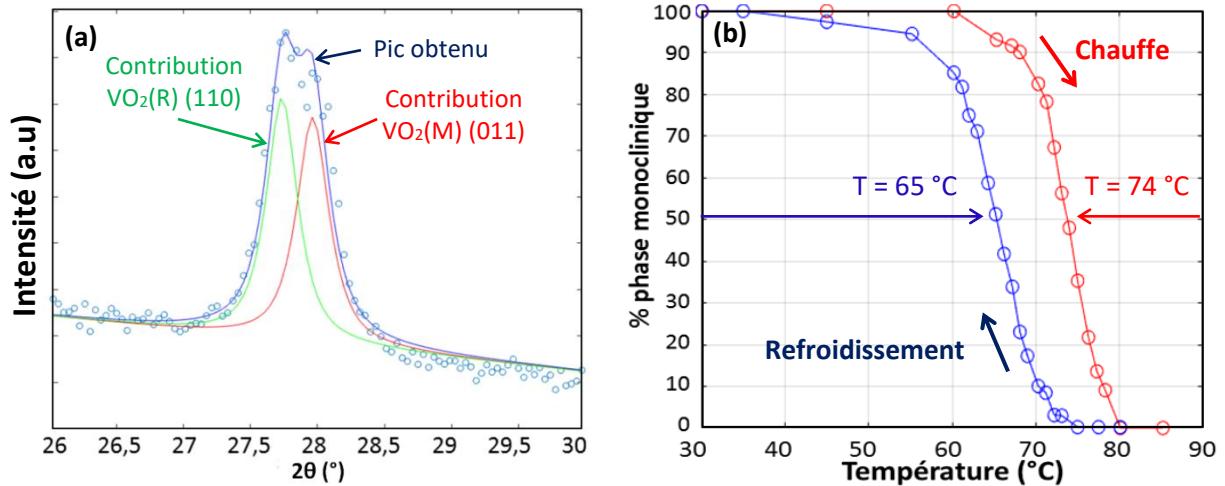


Figure IV-15 : Dissociation du pic DRX obtenu en deux contributions (a) et cycle d'hystérésis décrivant le % de la phase monoclinique présente dans VO₂ en couche mince en fonction de la température (b)

Les résultats obtenus en couches minces sont en accord avec ceux de la littérature [10, 11]. En revanche, les analyses effectuées par les auteurs sont uniquement réalisées lors de la montée en température et ne permettent donc pas de tracer un cycle d'hystérésis complet. Il est à noter qu'une étude de DRX en température a été menée sur nanopoudres et a conduit à un cycle complet avec deux températures critiques égales à 65 °C et 70 °C [12, 13].

L'évolution de l'épaisseur de la couche mince avec la température a également été étudiée par réflectivité des rayons X. Cette méthode d'analyse permet une mesure très précise de l'épaisseur et renseigne également sur la rugosité de la couche. Des analyses réalisées à 25 °C et 80 °C sont présentées **Figure IV-16**. Les résultats montrent la présence de franges marquées et relativement espacées significatives d'un dépôt peu rugueux et fin. La transition de phase induit une augmentation d'épaisseur de seulement 0,11 %; la variation d'épaisseur lors du passage de la phase monoclinique vers la phase rutile est donc négligeable.

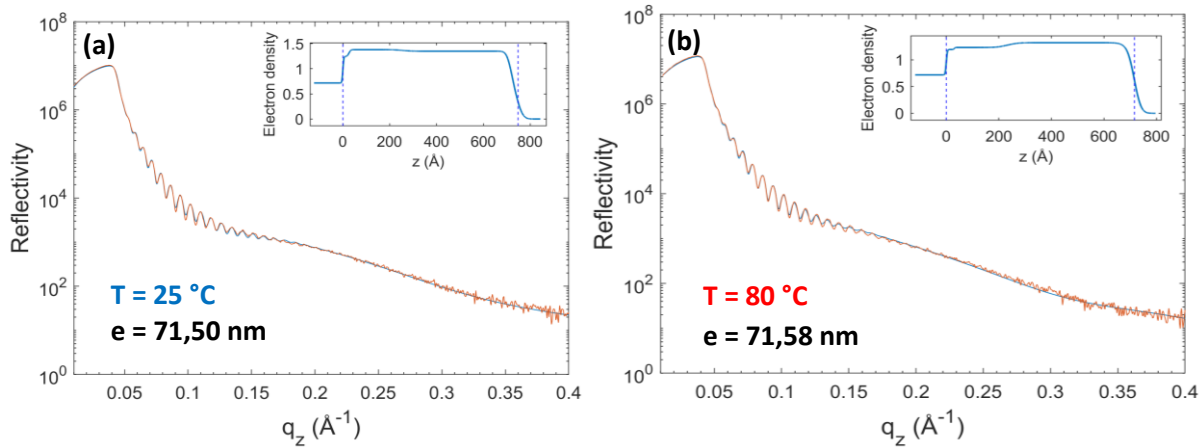


Figure IV-16 : Réflectivité des rayons X d'une couche mince de VO₂ à (a) 25 °C et (b) 80 °C

IV.1.5.B/ Étude des propriétés électriques du dioxyde de vanadium par des mesures de résistivité quatre pointes en température

Les propriétés électriques du dioxyde de vanadium synthétisé sur silicium ont été étudiées par des mesures de résistivité quatre pointes. La **Figure IV-17.a** présente la variation de la résistivité du dioxyde de vanadium en fonction de la température. Une chute d'environ trois ordres de grandeur est observée entre la résistivité à basse température (20 °C) et à haute température (100 °C). Cette chute de résistivité rend compte du changement d'état électronique du matériau. A basse température, la phase monoclinique du VO₂ lui confère un état semi-conducteur induisant une résistivité électronique élevée. A haute température, l'état métallique du VO₂ engendré par sa phase rutil le rend cette fois-ci fortement conducteur. Tout comme en DRX, un cycle d'hystérésis est présent. Afin de déterminer la température de transition, la dérivée première $d(\ln\rho)/dT$ a été tracée (**Figure IV-17.b**). La position en température du minimum de chaque courbe est alors définie comme étant la température de transition d'état électronique du VO₂. Des valeurs de 72 °C et 60 °C sont respectivement obtenues lors de la montée et de la descente en température. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus dans la littérature [10]. Certains auteurs ont néanmoins réussi à obtenir une différence de résistivité dépassant quatre ordres de grandeur avec une largeur du cycle d'hystérésis de seulement 5 °C pour des films VO₂ monocristallins [14].

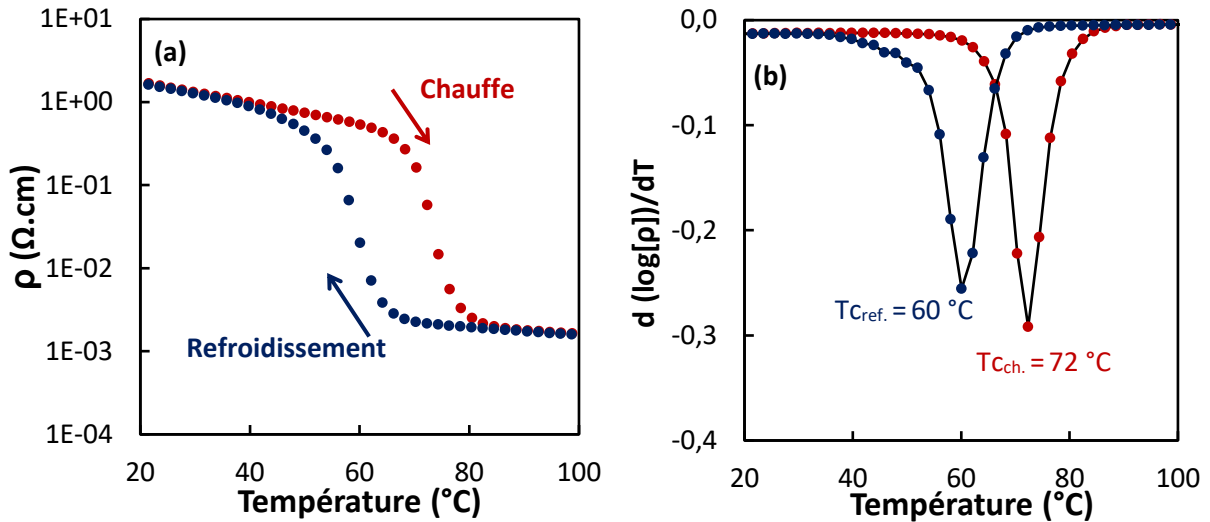


Figure IV-17 : Courbe de résistivité du dioxyde de vanadium (a) et dérivée première associée (b)

La courbe de résistivité a également permis de déterminer l'énergie d'activation du dioxyde de vanadium qui peut être définie comme étant l'énergie nécessaire à donner au matériau pour le rendre conducteur. La conductivité électrique d'un semi-conducteur est activée thermiquement en suivant une loi de type Arrhenius [15] définie selon l'équation suivante :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

Équation IV-3 : Expression de la conductivité électrique d'un semi-conducteur selon la loi d'Arrhenius

Avec	σ	conductivité électrique du matériau ($S.cm^{-1}$)
	σ_0	conductivité électrique du matériau quand $T \rightarrow \infty$ ($S.cm^{-1}$)
	E_a	énergie d'activation thermique (J)
	k_B	constante de Boltzmann ($1,381.10^{-23} J.K^{-1}$)
	T	température (K)

En traçant l'évolution de $\ln(\sigma)$ en fonction de $1/T$ dans une gamme de température où VO₂ est à l'état semi-conducteur, il est possible de déterminer graphiquement la valeur de E_a . Les calculs ont été réalisés entre 25 °C et 55 °C, gamme de température où VO₂ est sous sa phase monoclinique. La **Figure IV-18** présente la courbe obtenue. L'énergie d'activation trouvée de 0,22 eV correspond à la moitié du plus petit gap électronique de VO₂ [16] dont la valeur est donc estimée à 0,44 eV. Or le plus petit gap énergétique de VO₂ monoclinique vaut environ 0,6 eV [17]. Cette légère différence peut être expliquée par la présence de contraintes, de défauts ou encore d'impuretés au sein du film.

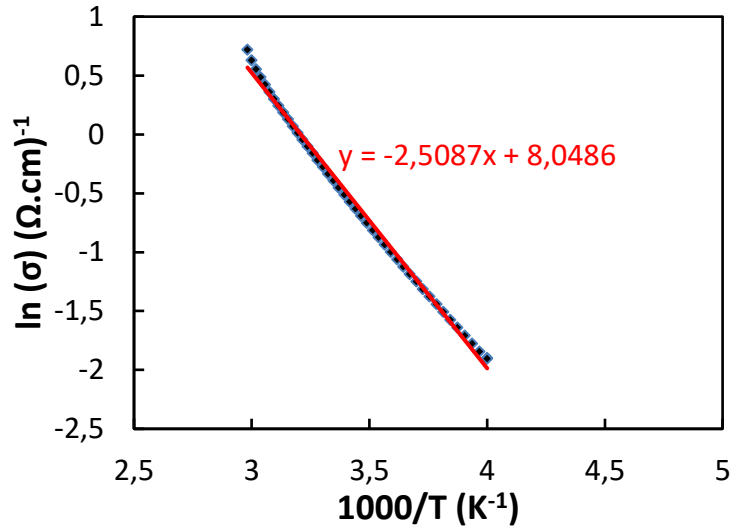


Figure IV-18 : Tracé de $\ln(\sigma)$ en fonction de $1000/T$ dans le but de déterminer l'énergie d'activation de VO₂

IV.1.5.C/ Étude des propriétés optiques du dioxyde de vanadium en température dans la gamme 0,3 μm – 2,0 μm par des mesures ellipsométriques

Afin de déterminer l'évolution des propriétés optiques du dioxyde de vanadium en fonction de la température, des analyses ellipsométriques ont été réalisées dans la gamme 0,3 μm – 2,0 μm entre 25 °C et 90 °C. Les mesures ont été effectuées sur l'échantillon déposé sur silicium (100) dont l'épaisseur exacte (71,5 nm) a préalablement été déterminée en réflectivité des rayons X (cf. **Figure IV-16**). L'échantillon a été modélisé sous la forme d'un empilement présenté **Figure IV-19**.

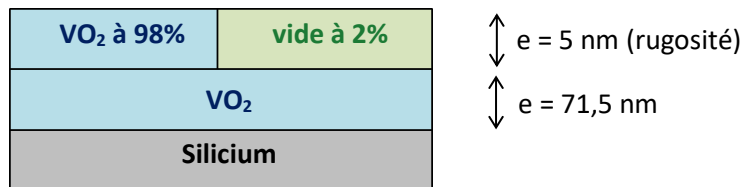


Figure IV-19 : Empilement utilisé pour la modélisation d'une couche mince de VO₂ sur silicium

Un modèle de Lorentz a été utilisé pour simuler l'état semi-conducteur de VO₂ ainsi qu'un modèle de Drude pour son état conducteur. La **Figure IV-20** montre la comparaison entre les données expérimentales et celles issues de la modélisation. Les courbes obtenues étant quasiment superposées, l'étape de modélisation a été validée. Les coefficients mesurés (I_s et I_c) sont présentés et définis en annexe.

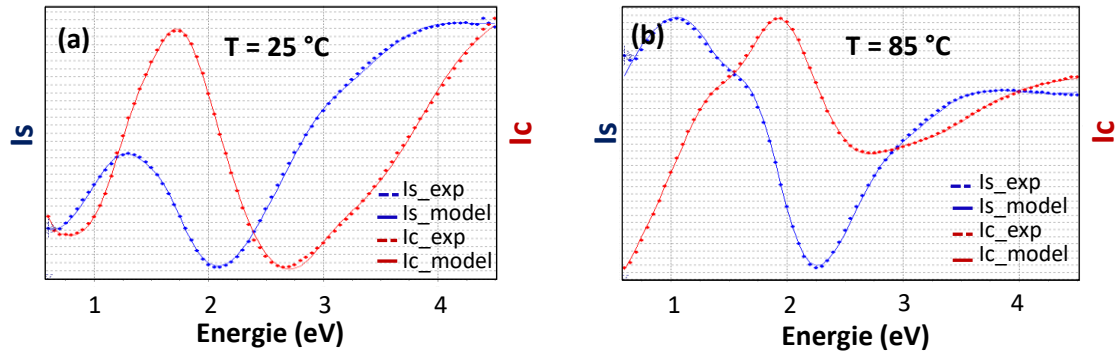


Figure IV-20 : Spectres expérimentaux et issus de la modélisation de *Is* et *Ic* à (a) 25 °C et (b) 85 °C

L'indice de réfraction (*n*) et le coefficient d'extinction optique (*k*) ont par la suite été obtenus à partir des données issues de la modélisation. Afin de déterminer les gaps électroniques du dioxyde de vanadium lorsqu'il est sous sa phase monoclinique, ses indices *n* et *k* ont tout d'abord été analysés à température ambiante. Comme le montre la **Figure IV-21.a**, son indice *n* oscille autour de 3 selon la longueur d'onde. Son coefficient *k* est quant à lui proche de zéro mais présente néanmoins deux maximas autour de 350 et 1000 nm significatifs d'une forte absorption liée aux deux gaps électroniques du VO₂. Un moyen de calculer ces gaps est d'utiliser la relation de Tauc [18] définie comme suit :

$$(\alpha E)^{1/2} = A(E - E_g)$$

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

Équation IV-4 : formule de Tauc pour un gap indirect

Avec *A* coefficient de proportionnalité
E énergie photonique (eV)
E_g gap optique du matériau (eV)
α coefficient d'absorption (cm⁻¹)
k coefficient d'extinction

Les gaps électroniques du matériau peuvent ainsi être déterminés en extrapolant la partie linéaire de $(\alpha E)^{1/2}$ avec l'axe des abscisses. Un premier gap, noté *E_{g1}*, apparaît à 0,57 eV et correspond au phénomène déjà observé via la courbe de résistivité en température (**Figure IV-18**). Rappelons que ce gap optique est uniquement présent lorsque le VO₂ est sous sa phase monoclinique et résulte de la séparation de la bande d'énergie des états 3d des atomes de vanadium. On remarque la présence d'un second gap *E_{g2}* (évoqué en partie **IV.1.4.C/**) dont la valeur est estimée à 2,05 eV. Ce gap est lié aux transitions électroniques entre les bandes 2p de l'oxygène et 3d du vanadium. Ces valeurs, très proches des valeurs théoriques de 0,6 eV et 2,3 eV, sont en accord avec les valeurs déterminées par M. Jiang et al. qui ont utilisé la même méthode [19].

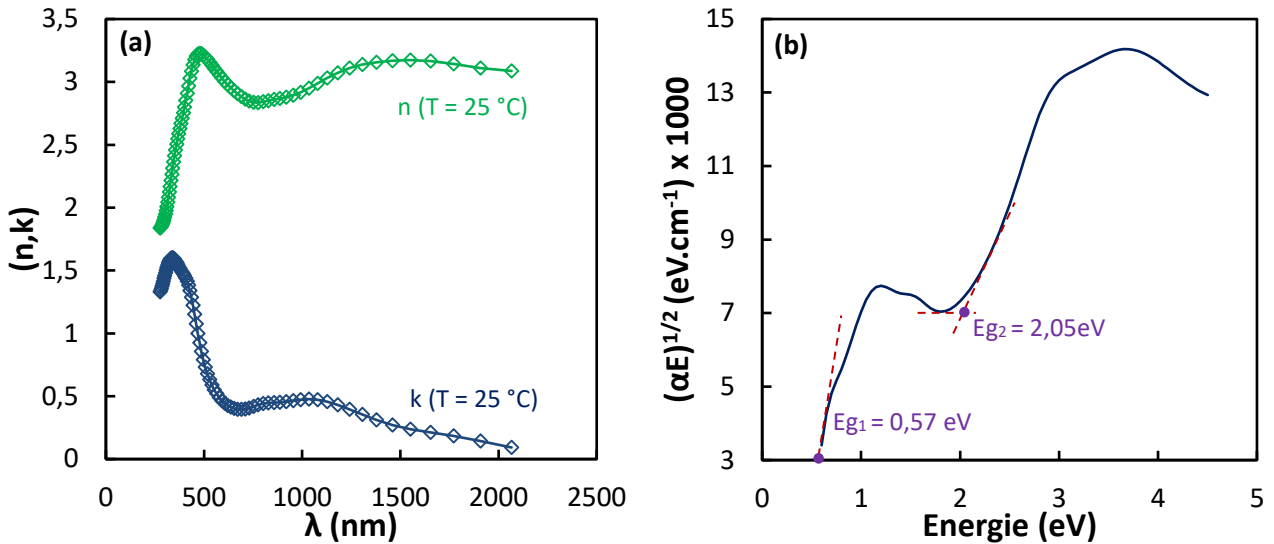


Figure IV-21 : Indice n et k d'une couche mince de VO₂ à $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ (a) et courbe de T_{auc} tracée pour $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ (b)

Des mesures lors de la montée en température ont par la suite été effectuées et sont présentées **Figure IV-22**. Avec l'augmentation de la température, une diminution de l'indice n et une très forte augmentation du coefficient d'extinction k sont observées dans le domaine proche infrarouge marquant le passage de l'état semi-conducteur à l'état métallique du VO₂. La courbe de T_{auc} , tracée pour $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ **Figure IV-22.c**, révèle cette fois la présence d'un seul gap $E_{g2} = 2,1 \text{ eV}$. Le recouvrement entre la bande $d//$ et π^* lors de la transition de phase provoque une disparition du gap E_{g1} .

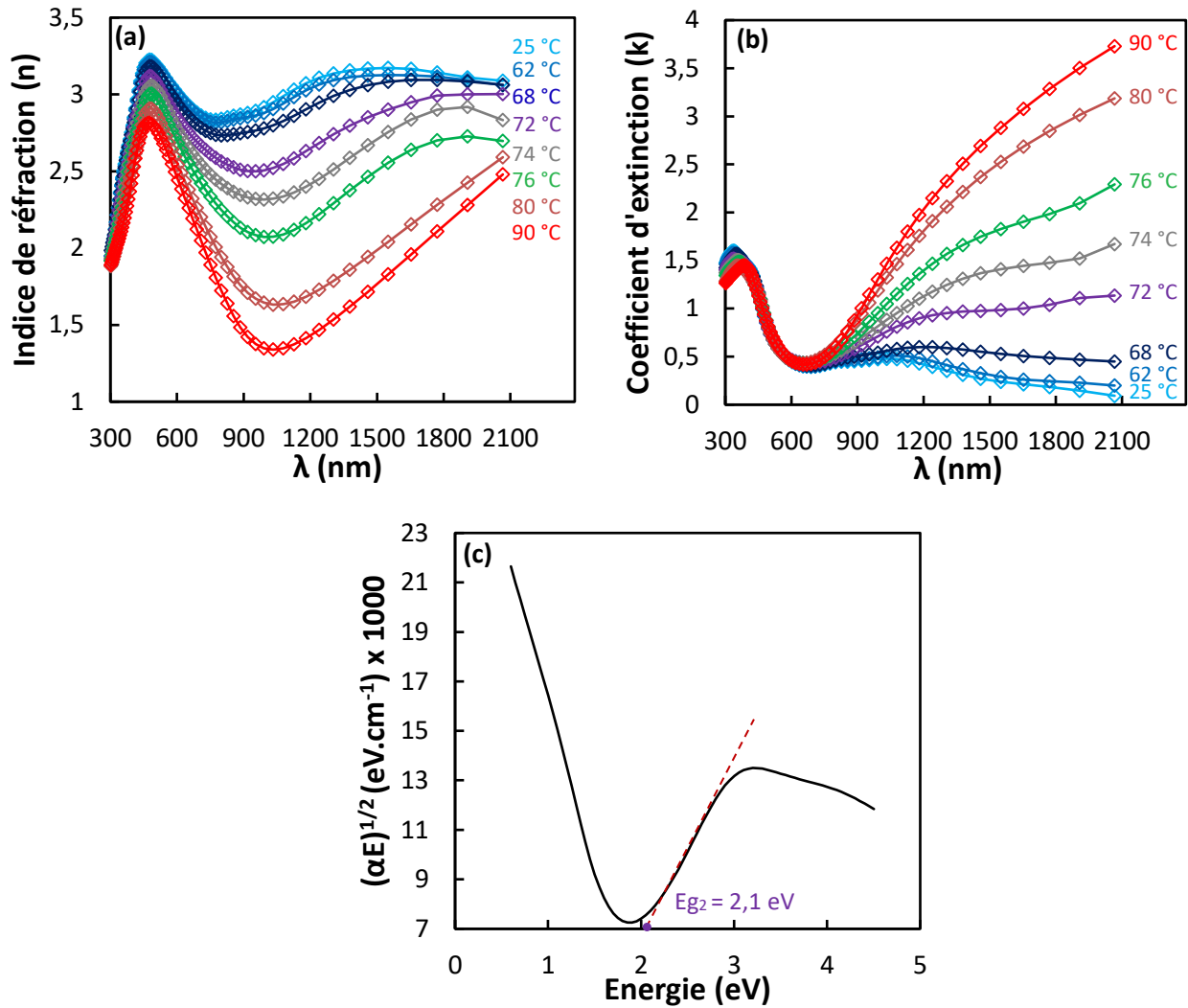


Figure IV-22 : Variation de l'indice de réfraction n (a) et du coefficient d'extinction k (b) d'une couche mince de VO₂ en fonction de la température lors de la chauffe et courbe de Tauc pour $T = 90$ °C (c)

La même démarche expérimentale a été effectuée lors de la descente en température. Un cycle d'hystérésis représentant la variation de k en fonction de la température a ainsi pu être tracé à différentes longueurs d'onde **Figure IV-23.a**. Les résultats mettent en évidence les propriétés thermochromes de VO₂. En effet, pour $\lambda = 500$ nm et $\lambda = 750$ nm le coefficient d'extinction ne varie pratiquement pas avec l'augmentation de la température : le domaine visible n'est donc pas impacté par la transition de phase. En revanche, à 1000 nm, la valeur de k passe de 0,5 à 1,5 avec l'augmentation de la température : l'effet thermochrome apparaît. Finalement le contraste optique (différence entre la valeur de k à haute température et celle à basse température) est de plus en plus élevé lorsqu'on se décale dans le domaine infrarouge. Un contraste $\Delta k = 3,5$ est notamment observé à $\lambda = 1990$ nm. L'évolution du contraste en fonction de la longueur d'onde est présentée **Figure IV-23.b**. Ces résultats coïncident parfaitement avec ceux obtenus par Huang et al. en 2018 [11].

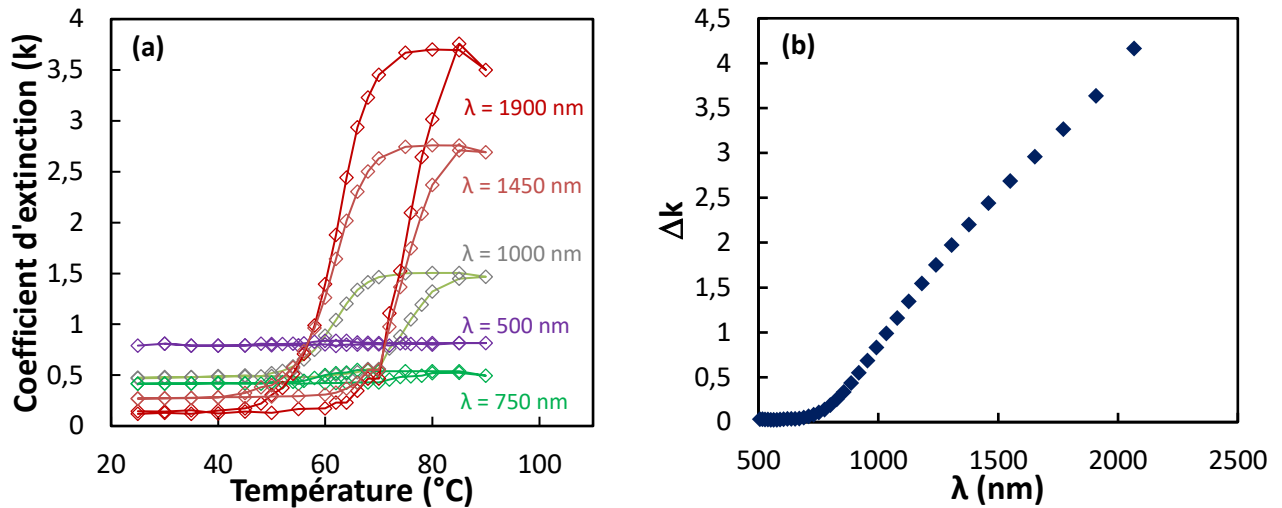


Figure IV-23 : Suivi du coefficient d'extinction k en fonction de la température à différentes longueurs d'onde (a) et évolution du contraste Δk (k à $T = 90$ °C – k à $T = 25$ °C) en fonction de la longueur d'onde (b)

Afin de déterminer la pulsation plasma (notée ω_p) de VO₂ lorsqu'il est sous sa forme métallique, le comportement de la constante diélectrique complexe définie par l'Équation IV-5 a également été étudié.

$$\begin{aligned}\varepsilon(\omega) &= \varepsilon_1(\omega) - i\varepsilon_2(\omega) = N^2 \\ N^2 &= (n - ik)^2 = n^2 - k^2 - 2ink \\ \varepsilon_1(\omega) &= n^2 - k^2; \quad \varepsilon_2(\omega) = 2nk\end{aligned}$$

Équation IV-5 : Expression de la constante diélectrique complexe en fonction des indices optiques (relations de Maxwell)

Avec N indice optique complexe
 $\varepsilon(\omega)$ fonction diélectrique complexe
 $\varepsilon_1(\omega)$ partie réelle de la fonction diélectrique
 $\varepsilon_2(\omega)$ partie imaginaire de la fonction diélectrique

La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique à $T = 25$ °C et $T = 90$ °C sont présentées respectivement **Figure IV-24.a** et **Figure IV-24.b**. Le signe de la partie réelle de la constante diélectrique renseigne sur l'état électronique du matériau. Elle s'annule lorsque la pulsation de l'onde incidente est égale à la pulsation plasma du milieu. La pulsation plasma caractérise les oscillations collectives d'un gaz d'électrons au sein d'un métal. Pour $\omega > \omega_p$, l'onde traverse le matériau. En revanche, pour $\omega < \omega_p$, le mouvement des électrons provoque une réflexion totale de l'onde incidente. Dans notre cas, la partie réelle de la fonction diélectrique s'annule pour $\lambda = 1000$ nm. Ce résultat est cohérent avec la littérature puisqu'une valeur très proche ($\lambda = 992$ nm) a été trouvée par J. B. Kana Kana et al. [20]. Le comportement métallique de VO₂ à haute température est donc très marqué au-delà de cette longueur d'onde.

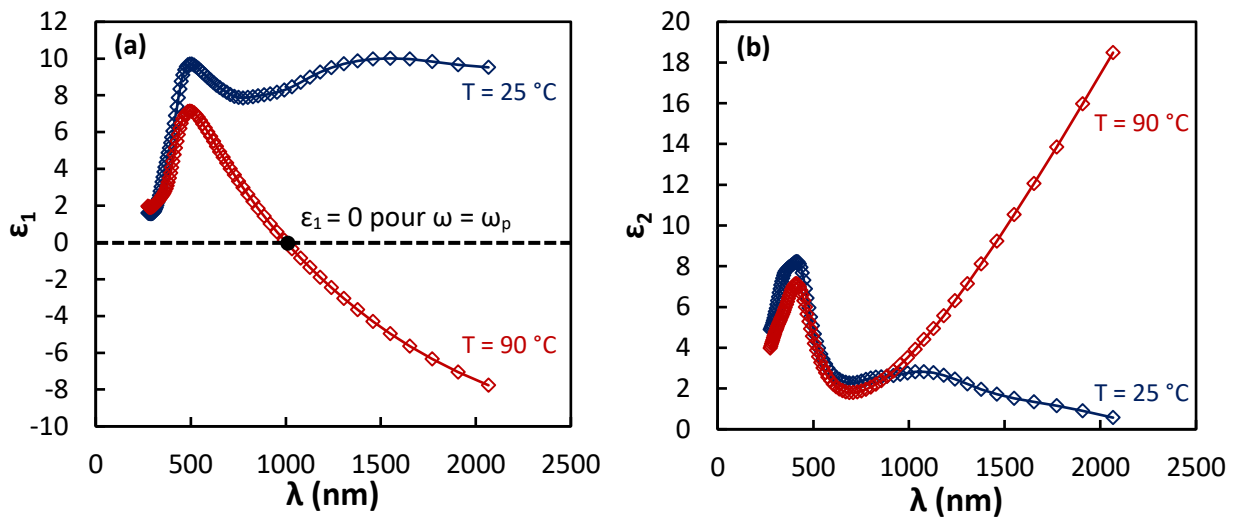


Figure IV-24 : Evolution de la partie réelle ϵ_1 (a) et imaginaire ϵ_2 (b) à $T = 25$ °C et $T = 90$ °C en fonction de la longueur d'onde

IV.1.5.D/ Mesures de transmittance en fonction de la température d'une couche mince de VO₂ dans la gamme IR 2,0 μm – 25 μm

Finalement, les propriétés optiques de la couche mince de VO₂ d'épaisseur 71,5 nm déposée sur silicium ont été caractérisées en température dans la gamme PIR-IR (2,0 μm – 25 μm) à l'aide d'un spectrophotomètre Bruker Vertex 70v muni d'un cryostat refroidi à l'azote liquide, puis réchauffé à l'aide d'une résistance. Afin de visualiser au mieux l'influence de la température sur le comportement de VO₂, la contribution du silicium a été enlevée en divisant la transmittance totale (VO₂/Si) par celle du silicium. Les spectres obtenus lors de la chauffe sont présentés **Figure IV-25**. A température ambiante, la couche est totalement transparente aux rayons infrarouges, ce qui est significatif d'un état semi-conducteur du matériau à cette température. Les deux pics d'absorption observés à 16,6 μm et 19,2 μm viennent confirmer que le dioxyde de vanadium se trouve sous sa phase monoclinique [8]. Avec l'augmentation de la température, la phase rutile germe dans la phase monoclinique et provoque une augmentation de la densité électronique. La transmittance diminue alors progressivement jusqu'à finalement atteindre environ 20 % à 80 °C, car la fine épaisseur du dépôt ($e = 71,5$ nm) n'occulte pas totalement le rayonnement. Les deux pics initialement présents s'atténuent lors de la chauffe, marquant la disparition progressive de la phase monoclinique. En revanche, une forte absorption apparaît peu à peu aux faibles longueurs d'onde ($\lambda < 5$ μm). Cette absorption, attribuée à la phase rutile du dioxyde de vanadium, est due à la résonance plasmon au sein de la couche métallique [21, 22].

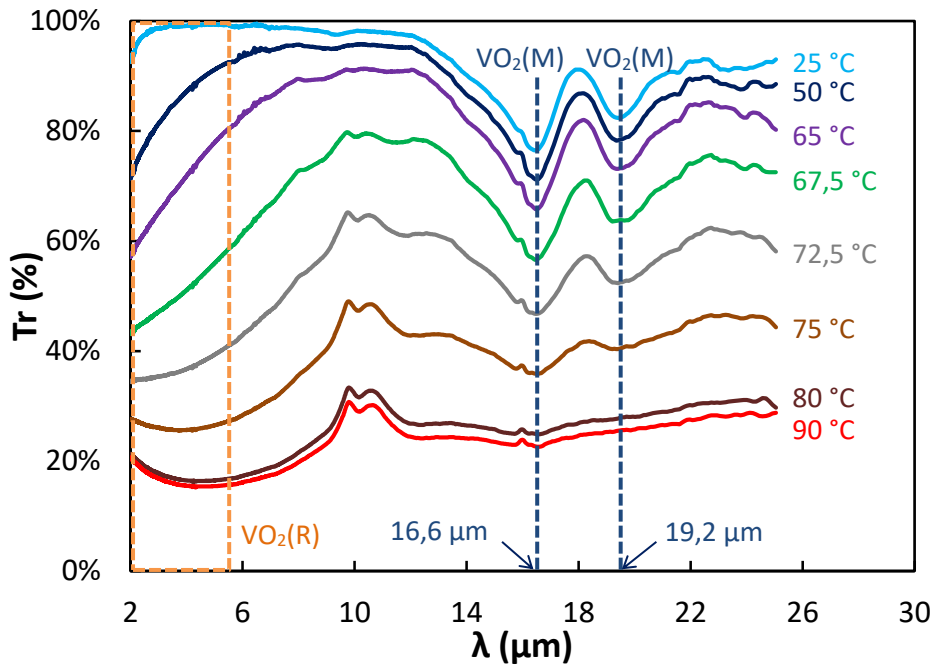


Figure IV-25 : Mesures de transmittance en fonction de la température lors de la chauffe dans la gamme 2,0 μm – 25 μm d'une couche mince de VO₂ synthétisée sur substrat de silicium

Les spectres ont également été collectés lors du refroidissement. Afin de former le cycle d'hystérésis (**Figure IV-26**), la transmittance à 12 μm a été relevée pour chaque température. Cette longueur d'onde a été choisie afin de s'affranchir des différentes absorptions induites par les deux phases de VO₂. Un contraste optique, dont l'expression est donnée **partie II.2.3**, est obtenu à 71,5 %. La largeur à mi-hauteur permet de déterminer les températures de commutation. Une température de commutation de 70 °C a été obtenue lors de la montée en température contre 57 °C lors de la descente. Cette méthode sera systématiquement utilisée par la suite afin de déterminer les propriétés thermochromes d'une couche.

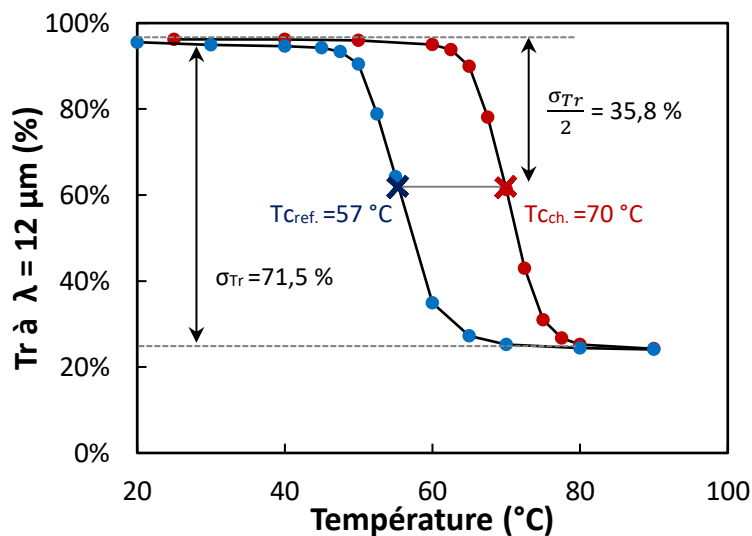


Figure IV-26 : Cycle d'hystérésis d'une couche mince de VO₂ de 71,5 nm déposée sur silicium pour λ = 12 μm

Comme nous l'avons vu en **partie IV.1.5.C/**, l'évolution des indices n et k du dioxyde de vanadium a été suivie par ellipsométrie de 0,3 μm à 2 μm . Afin d'élargir cette étude à la gamme 2 μm - 25 μm , un travail de modélisation a été réalisé à partir des spectres de transmittance à l'aide du logiciel WVASE. Dans un premier temps, le substrat de silicium a été modélisé à l'aide d'oscillateurs de type Lorentz. La **Figure IV-27.a** présente la comparaison entre le spectre expérimental et le spectre simulé. Les analyses IR et ellipsométriques ayant été effectuées sur le même dépôt, l'échantillon a été modélisé sous la forme du même empilement (cf. **Figure IV-19**). Des oscillateurs de type Lorentz ont été utilisés afin de simuler l'état semi-conducteur du VO₂ (à $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$). Le modèle de Drude a quant à lui servi à modéliser son état métallique (à $T = 90\text{ }^\circ\text{C}$). Comme le montre la **Figure IV-27.b**, la transmittance simulée se superpose à celle issue des données expérimentales, ce qui permet de valider le choix des modèles utilisés.

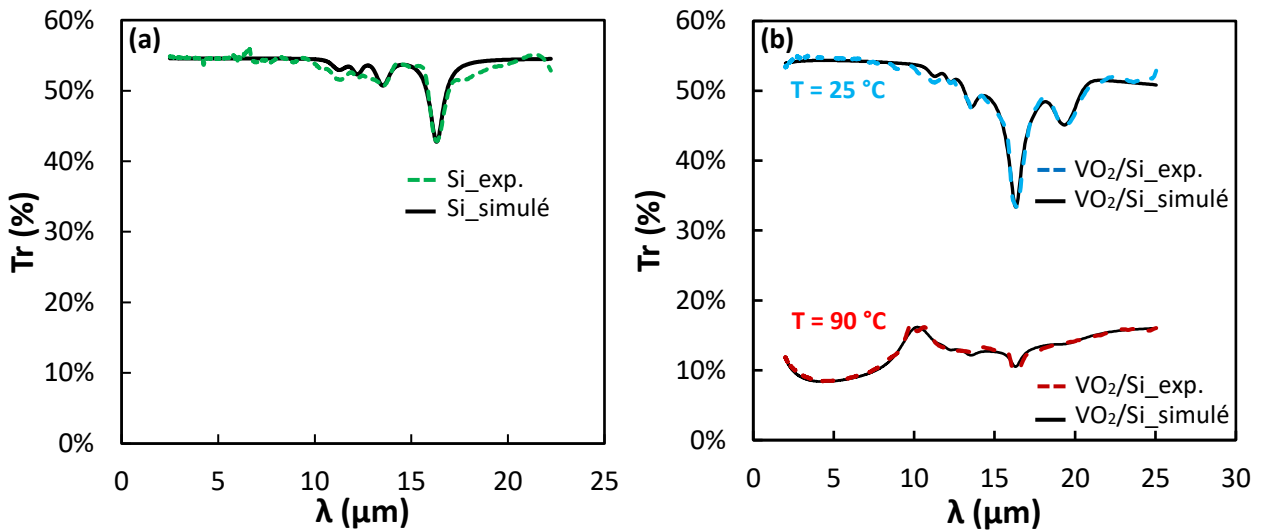


Figure IV-27 : Spectres expérimentaux et issus de la modélisation du substrat silicium à $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ (a) et de l'échantillon VO₂/Si à $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ et $T=90\text{ }^\circ\text{C}$ (b)

L'indice de réfraction (n) et le coefficient d'extinction (k) du VO₂ ont finalement pu être extraits à partir des spectres simulés, puis tracés sur la **Figure IV-28** pour $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ et $T = 90\text{ }^\circ\text{C}$ de 2 μm à 25 μm . Une hausse flagrante des deux indices optiques est alors constatée avec l'augmentation de la température, dénotant de manière évidente l'effet thermochrome du VO₂ dans cette gamme de longueur d'onde. Ces résultats sont conformes à ceux retrouvés dans la littérature [23, 24].

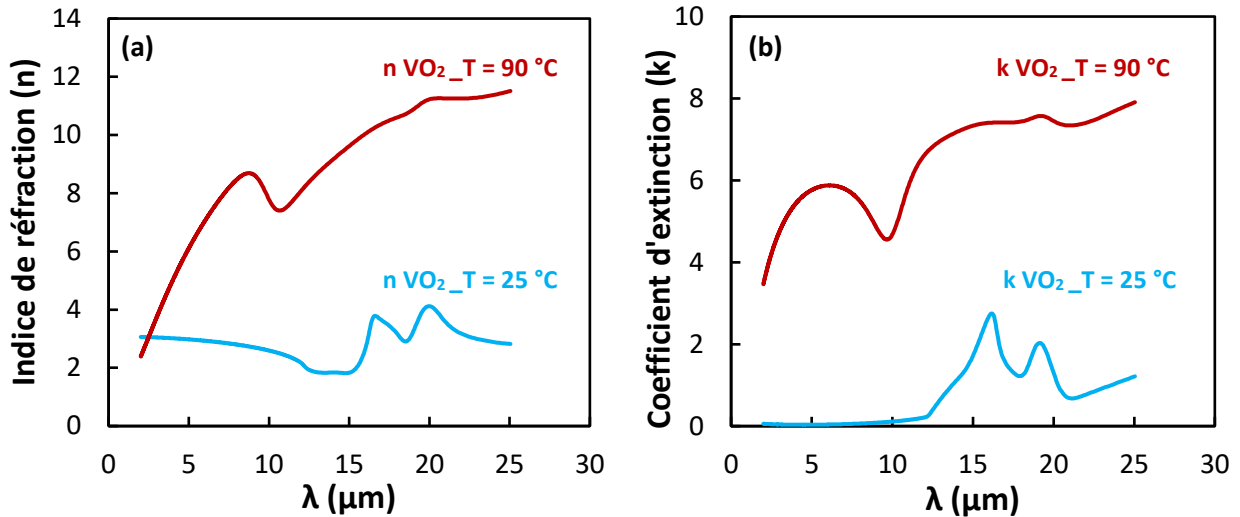
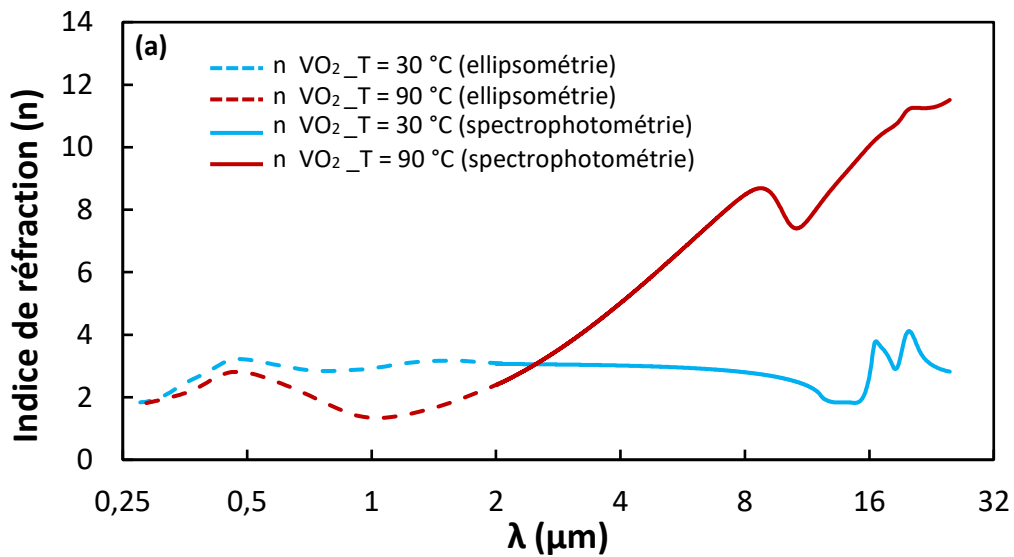


Figure IV-28 : Indices optiques n (a) et k (b) du VO₂ à $T = 25$ °C et $T = 90$ °C

En combinant les résultats ellipsométriques et spectrophotométriques, la variation de l'indice de réfraction (n) et du coefficient d'extinction (k) peut ainsi être suivie sur un domaine spectral très étendu allant de 0,3 μm à 25 μm (**Figure IV-29**). A la longueur d'onde $\lambda = 2$ μm, commune aux deux mesures, des valeurs de n et k quasi-identiques sont obtenues. Cette très bonne concordance corrobore ainsi l'ensemble du travail de modélisation effectué jusqu'à présent.



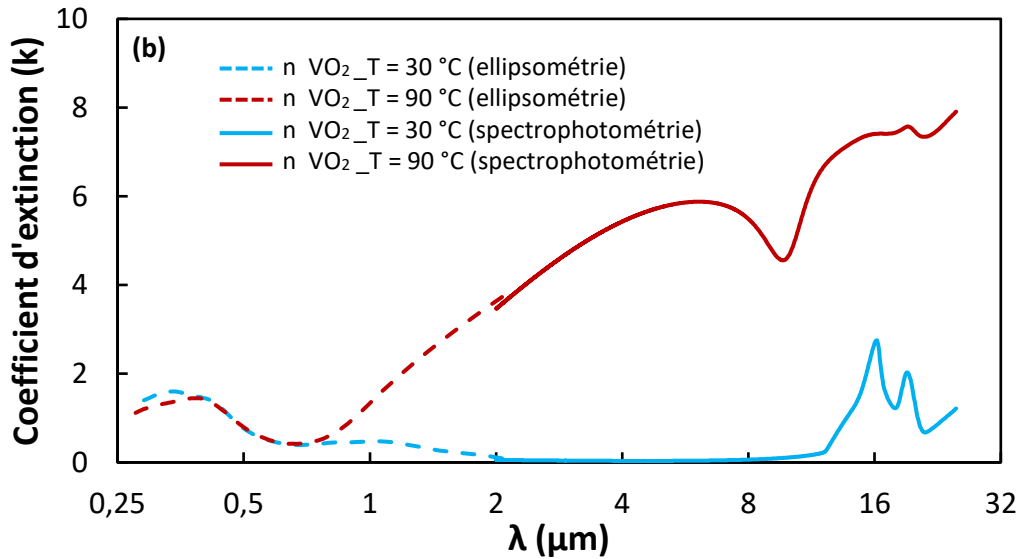


Figure IV-29 : Variation de l'indice n (a) et k (b) du dioxyde de vanadium en fonction de la longueur d'onde pour $T = 25$ °C et $T = 90$ °C dans la gamme spectrale étendue $0,3 \mu\text{m} - 25 \mu\text{m}$

IV.1.5.E/ Résumé et discussion sur les mesures en température

Les mesures en température ont donc permis d'étudier la transition métal-isolant du dioxyde de vanadium. Les analyses DRX ont montré un changement structural : le VO₂ transite d'une structure monoclinique à basse température vers une structure rutile à haute température. Des mesures de résistivité en température montrent que la transition structurale s'accompagne également d'un changement d'état électronique. En effet, à température ambiante, le film possède une résistivité relativement élevée significative d'un comportement isolant. L'augmentation de la température provoque une chute drastique de la résistivité révélant une hausse de la densité de charges électroniques liée à l'état métallique du VO₂. Finalement, le changement d'état électronique du dioxyde de vanadium induit une variation de ses propriétés optiques caractérisée par ellipsométrie et spectrophotométrie IR.

Toutes les mesures ont révélé la présence d'un cycle d'hystérésis. Ce phénomène est lié aux énergies d'activation thermique des deux phases du VO₂. La transformation de la phase monoclinique basse température vers la phase rutile haute température nécessite une plus grande énergie d'activation que la transformation inverse. La transition VO₂(M) → VO₂(R) se produit donc à une température plus élevée que la transition VO₂(R) → VO₂(M). Le **Tableau IV-3** résume les températures de transition obtenues pour chaque caractérisation, qui s'avèrent légèrement différentes selon l'incertitude liée à la mesure de température par la technique utilisée. On peut néanmoins remarquer que la transition structurale du dioxyde de vanadium (étudiée en DRX) semble apparaître après la transition électronique (étudiée en résistivité). Le changement microstructural de

l'oxyde suivrait alors le changement électronique, laissant penser qu'il s'agit d'une transition de Mott [22].

Caractérisation		T _c , chauffe (°C)	T _c , refroidissement (°C)	T _c , moyen (°C)	ΔT _c (°C)
DRX	pic 2θ = 27,9 °	74	65	69,5	9
Quatre pointes	résistivité ρ	72	60	66	12
Ellipsométrie	k ; λ = 1,9 μm	74	62	68	12
Spectrophotométrie	Tr ; λ = 12 μm	70	57	63,5	13

Tableau IV-3 : Récapitulatif des températures de commutation obtenues par les différentes caractérisations

IV.2. Étude des couches minces de (V-W)O₂ déposées par PDCMS

Comme nous venons de le voir, le dioxyde de vanadium déposé sur silicium par PDCMS présente une transition métal-isolant à environ 68 °C. Néanmoins, de nombreuses applications nécessitent une gestion des flux thermiques à des températures plus faibles (vitres, satellites, ...). Un moyen d'abaisser cette température de commutation afin de rendre compatible VO₂ pour de telles applications est de le doper par un atome dont la valence est supérieure à +IV (cf. **chapitre II**). Le tungstène (+VI) est un des dopants les plus étudiés et semble être l'un des plus efficaces. L'influence du dopage au tungstène sur les propriétés thermochromes de VO₂ est étudiée dans cette partie.

IV.2.1. Réalisation des couches minces de VO₂ dopé au tungstène

VI.2.1.A/ Méthode de dopage utilisée

Le dopage au tungstène a été réalisé en déposant des bicouches VO₂/W à l'aide du bâti DP650. Pour ce faire, deux cibles métalliques indépendantes ont été utilisées : une petite cible de vanadium (φ = 75 mm) et une grande cible de tungstène (φ = 150 mm). La multicouche a été formée par le biais d'étapes successives (**Figure IV-30**):

1. Décharge au niveau de la cible de vanadium en milieu réactif avec le porte substrat positionné sous la cible pour déposer une couche de VO₂
2. Extinction du plasma au niveau de la cible de vanadium et décharge au niveau de la cible de tungstène en laissant le porte substrat sous la cible de vanadium (aucun dépôt lors de cette étape)
3. Rotation du plateau tournant de 360 ° afin de déposer un flash de tungstène (vitesse de rotation adaptée selon le taux de tungstène souhaité)
4. Extinction du plasma au niveau de la cible de tungstène

A l'issue de cette ultime étape, une paire VO₂/W est créée. Ce protocole est renouvelé afin de déposer plusieurs paires VO₂/W. Un programme a été conçu afin de réaliser les multicouches en mode automatique.

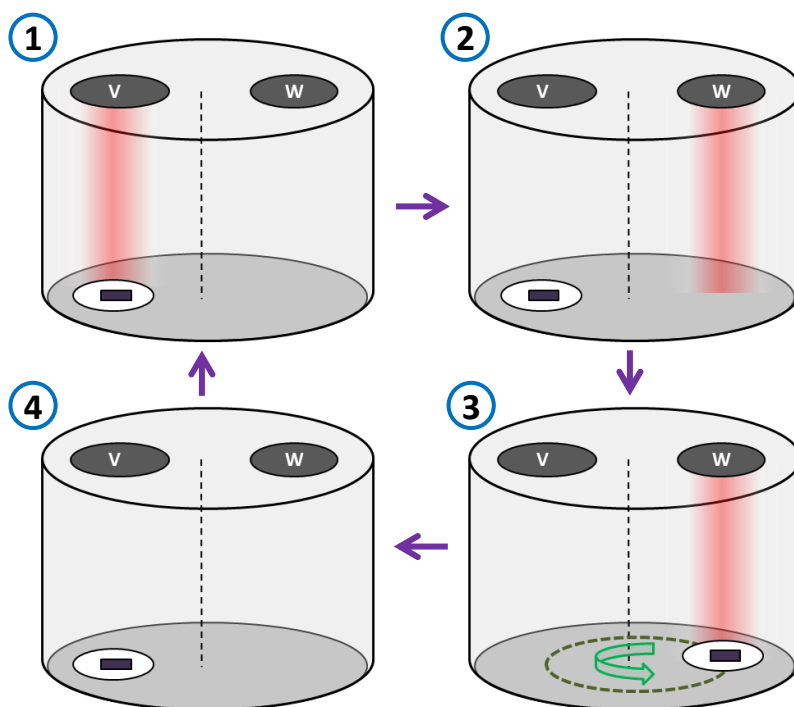


Figure IV-30 : Démarche expérimentale suivie pour la réalisation d'une paire de couches VO₂/W

La multicouche est par la suite recuite à 500 °C suivant le programme décrit **Figure IV-5**. Le traitement thermique a deux rôles : le premier est de diffuser les atomes de W au sein de la couche de VO₂ afin d'obtenir une couche (V-W-O) la plus homogène possible et le second de cristalliser la couche (**Figure IV-31**).

Rappelons néanmoins que nos conditions de recuit étant oxydantes, la couche d'oxyde déposée avant recuit est légèrement sous-stœchiométrique en oxygène (de la forme VO_{2-x}). L'homogénéité du dépôt après recuit a été contrôlée par des analyses RBS dont les résultats sont présentés un peu plus loin dans cette partie.

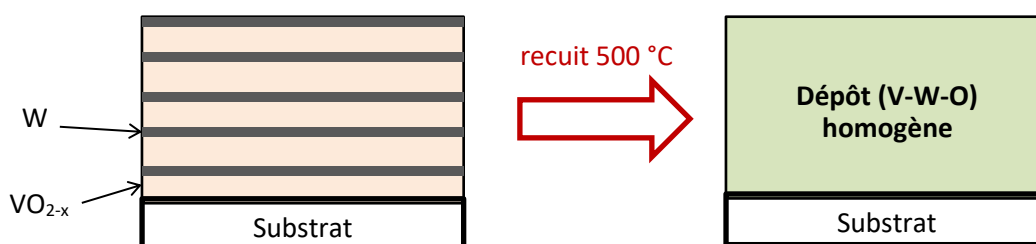


Figure IV-31 : Réalisation d'une couche mince de VO₂ dopé au tungstène

IV.2.1.B/ Conditions de dépôt

Le **Tableau IV-4** énumère les conditions pour déposer chacune des couches. L'épaisseur de la couche de VO_{2-x} ne doit pas être trop épaisse afin de permettre au mieux la diffusion du W lors du traitement thermique. L'épaisseur maximale de la couche d'oxyde a été fixée à 40 nm (correspondant à un temps de dépôt d'environ 1 minute). L'épaisseur de la couche de tungstène nécessite quant à elle d'être inférieure à 3 nm de manière à pouvoir doper à des taux relativement faibles (de 0 à 4 %). La vitesse du plateau tournant permet d'adapter l'épaisseur du flash et donc de réguler le taux de dopage.

	Couche VO _{2-x}	Flash W
Cible pulvérisée	vanadium	tungstène
Distance cible-substrat (cm)	10	
Pression avant dépôt (mbar)	1,0.10 ⁻⁶	
Type d'alimentation	PDCMS (50 kHz, 2 µs)	
Puissance de décharge (W)	250	100
Débit d'Ar (sccm)	60	30
Débit d'O₂ (sccm)	2,4	0
Temps de dépôt (s)	< 60	/
Vitesse de rotation plateau (tr.min⁻¹)	/	0 - 30

Tableau IV-4 : Conditions de dépôt utilisées pour réaliser la multicouche (V-W-O)

IV.2.1.C/ Calcul du taux de dopage au tungstène théorique

Le taux de dopage au W théorique contenu au sein des couches dopées est calculé de la manière suivante :

$$\%_{at}W = \frac{n(W)}{n(VO_{2-x})} = \frac{\mu(W) \times [N(W) \times e(W)] \times M(VO_{2-x})}{\mu(VO_{2-x}) \times [N(VO_{2-x}) \times e(VO_{2-x})] \times M(W)}$$

Équation IV-6 : Calcul théorique du taux de W

Avec $n(X)$ quantité de matière de l'élément X (mol)
 $\mu(X)$ masse volumique de l'élément X (g.cm⁻³)
 $M(X)$ masse molaire de l'élément X (g.mol⁻¹)
 $e(X)$ épaisseur de la couche X (cm)
 $N(x)$ nombre de couches de l'élément X

Afin de pouvoir appliquer cette formule, il est nécessaire de connaître toutes les données qui y sont incluses.

1. Données associés à la couche d'oxyde VO_{2-x}

Il a été démontré en première partie de ce chapitre que deux débits d'O₂ (2,4 et 2,6 sccm) permettent l'obtention de la phase monoclinique VO₂(M) à l'issu du traitement thermique. Un débit d'O₂ de 2,6 sccm aboutit notamment à une couche VO₂ parfaitement stœchiométrique après recuit contrairement au débit de 2,4 sccm qui génère des couches légèrement sous-stœchiométriques en oxygène. Ce dernier a néanmoins été choisi pour élaborer les multicouches car les lacunes d'oxygène favorisent l'abaissement de la température de commutation [19].

La masse volumique et la composition de la couche d'oxyde avant recuit sont connues grâce aux résultats RBS présentés en première partie de ce chapitre (cf. **Tableau IV-2**). La vitesse de dépôt pour ce débit est également connue (**Figure IV-1**).

Débit d'O ₂ (sccm)	Rapport O/V	μ (g.cm ⁻³)	M (g.mol ⁻¹)	Vitesse de dépôt (nm.s ⁻¹)
2,4	1,521	4,22	75,28	0,73

Tableau IV-5 : Données associées à la couche d'oxyde déposée avec un débit d'O₂ de 2,4 sccm

2. Données associées à la couche de W

La fine couche de tungstène est déposée sans gaz réactif laissant donc supposer que l'élément W est l'unique élément présent dans le film. Par conséquent, les données théoriques du tungstène ont été prises pour faire le calcul ($\mu(W) = 19,3 \text{ g.cm}^{-3}$ / $M(W) = 183,84 \text{ g.mol}^{-1}$). La dernière inconnue concerne l'épaisseur de W déposée lors de l'étape 3 (**Figure IV-30**). Cette épaisseur dépend naturellement de la vitesse de rotation du plateau tournant dont la valeur peut être ajustée entre 0 et 30 tours par minutes. L'épaisseur déposée avec un seul tour de plateau étant impossible à déterminer en profilométrie car trop petite, 200 tours ont été réalisés afin d'obtenir une épaisseur mesurable. La **Figure IV-32** présente les résultats obtenus, reliés par une courbe de tendance.

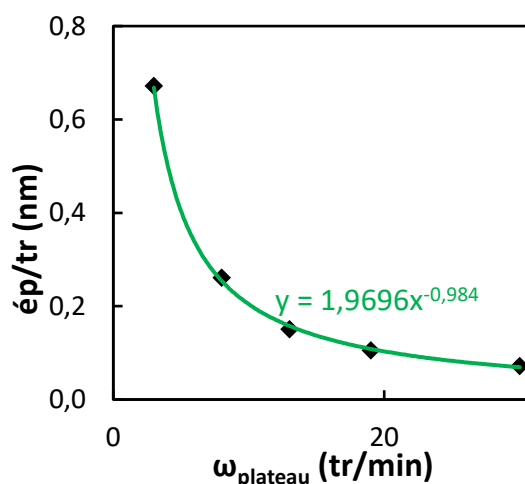


Figure IV-32 : Epaisseur de W déposée durant l'étape 3 en fonction de la vitesse de rotation du plateau tournant

IV.2.1.D/ Détermination du taux de dopage par analyses RBS et comparaison avec le calcul théorique

Quatre multicouches différentes ont été déposées sur silicium. Les dépôts ont été réalisés dans les conditions énumérées dans le **Tableau IV-4**. Le taux de dopage théorique pour chaque échantillon, estimé d'après l'**Équation IV-6**, est révéle **Tableau IV-6**.

Echantillon	A	B	C	D
Vitesse de dépôt couche VO_{2-x} (nm.s⁻¹)	0,73	0,73	0,73	0,73
Temps de dépôt (s)	35	28	28	28
Nombre de couches VO_{2-x}	8	10	10	10
Épaisseur couche VO_{2-x} (nm)	205	205	205	205
Vitesse de rotation plateau tournant (Tr.min⁻¹)	20	11	8,5	7
Épaisseur couche W (nm)	0,103	0,186	0,240	0,299
Nombre de couches W	8	10	10	10
% at. W théorique	0,75	1,87	2,19	2,72

Tableau IV-6 : Calcul théorique du taux de W avant recuit pour différents échantillons

Les échantillons ont par la suite été analysés en RBS (avant recuit) afin de connaître le taux exact de tungstène contenu dans chacun d'eux. La **Figure IV-33** présente les spectres obtenus. Le tungstène étant plus lourd que le vanadium, son pic apparaît à une énergie plus grande. Les fines couches de W apposées lors de l'étape 3 sont visibles sur les spectres expérimentaux, ce qui est significatif d'une répartition inhomogène du tungstène en profondeur dans les échantillons. Néanmoins le tungstène semble diffuser dans la couche d'oxyde durant le procédé de dépôt puisque les différentes couches ne sont pas distinctement séparées. L'épaisseur de la couche d'oxyde étant inférieure à 25 nm, le tungstène diffuse « facilement » dans celle-ci lors du dépôt. Ce phénomène est observable sur les quatre échantillons. L'intensité du pic du vanadium est identique sur tous les échantillons contrairement à l'intensité du pic de tungstène qui diffère fortement d'un échantillon à l'autre. Le taux de tungstène a été déterminé pour chaque échantillon à partir du spectre simulé. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le **Tableau IV-7**. Les taux de dopage déterminés par RBS sont très proches de ceux calculés de manière théorique via l'**Équation IV-6**. Le calcul théorique a ainsi pu être validé.

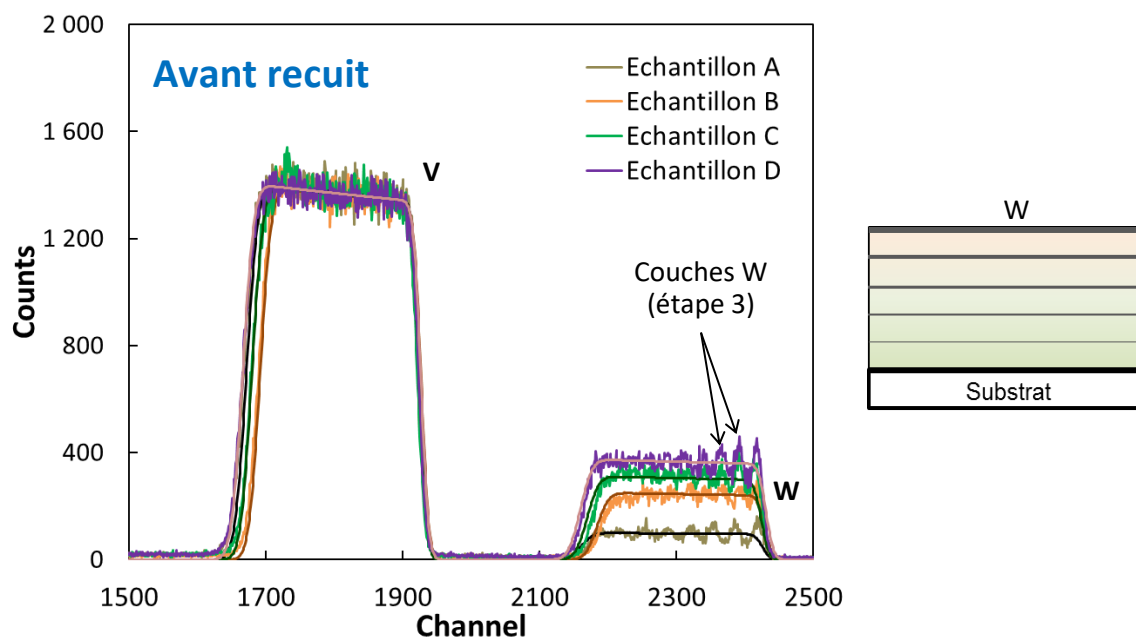


Figure IV-33 : Spectres RBS d'échantillons dopés à différents taux de W avant recuit

Echantillon	Nbre d'atomes (10 ¹⁵ at.cm ⁻²)	Taux de		% at. W expérimental	% at. W théorique
		Vanadium	Tungstène		
A	741	0,9928	0,0072	0,72	0,75
B	744	0,9819	0,0181	1,81	1,70
C	774	0,9778	0,0222	2,22	2,19
D	755	0,9731	0,0269	2,69	2,72

Tableau IV-7 : Taux de W expérimental obtenu par RBS

IV.2.1.E/ Influence du recuit sur le taux de dopage et l'homogénéité des films

Les quatre échantillons ont par la suite été recuits à 500 °C dont le programme est décrit **Figure IV-5**. Les couches ont été mesurées par profilométrie et une épaisseur d'environ 250 nm a été trouvée pour chaque dépôt. Afin d'étudier l'influence du recuit sur la composition et l'homogénéité des films, les échantillons ont été analysés en RBS. Les résultats exposés **Figure IV-34** révèlent un taux de dopage quasi-identique à celui obtenu avant recuit. Les fines couches de W apposées lors de l'étape 3 ne sont désormais plus observables : la répartition en tungstène est homogène en profondeur. Le traitement thermique a donc permis de faire diffuser le tungstène au sein des films. En revanche, une différence de rugosité entre les films est observée. En effet, l'échantillon dont le taux de dopage est le plus faible (échantillon A) est plus rugueux que les autres (pente des pics plus faible). Cette rugosité est liée au recuit qui, comme nous l'avons démontré précédemment, est oxydant. L'augmentation du taux de dopage semble donc restreindre l'apparition de rugosité.

La composition complète a été déterminée et une légère sous-stœchiométrie en oxygène a été observée pour tous les films (rapport atomique O/(V+W) ≈ 1,95).

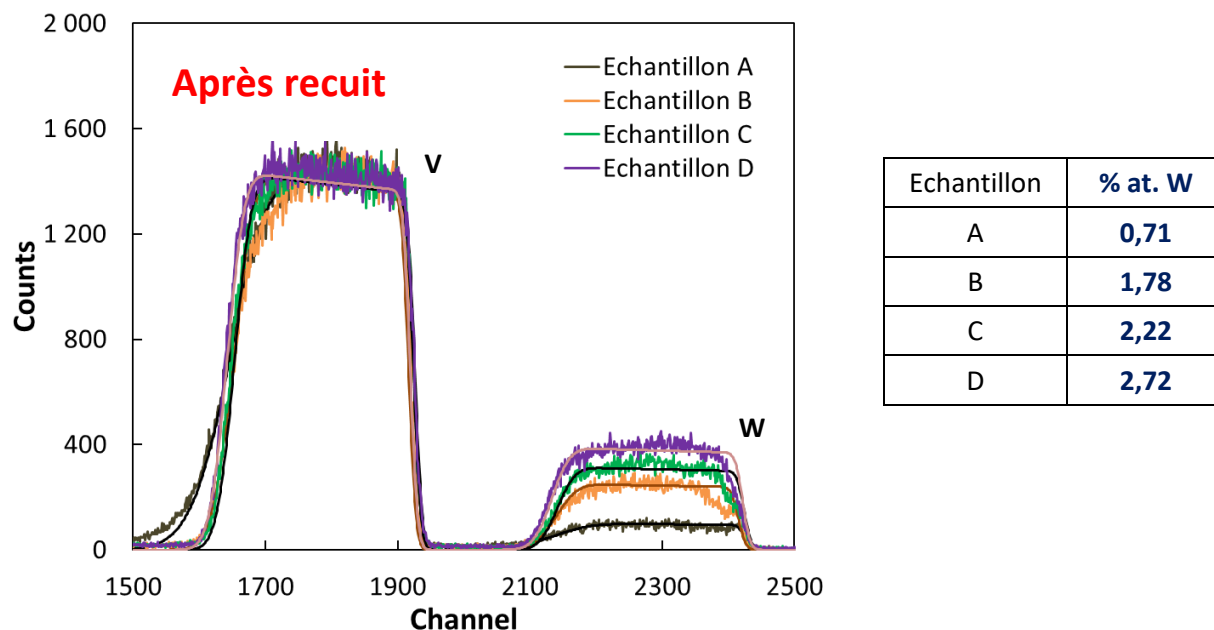


Figure IV-34 : Spectres RBS d'échantillons dopés à différents taux de W après recuit à 500 °C

IV.2.2. Caractérisation des films dopés au tungstène à température ambiante (21 °C)

IV.2.2.A/ Analyse MEB de la morphologie des couches dopées

La morphologie de surface ainsi que la section transverse de la couche de VO₂ dopé à 1,8 % au W (échantillon B) ont été observées après le traitement thermique à 500 °C (Figure IV-35). Le film présente une surface très granuleuse avec une taille de grains allant de plusieurs dizaines de nanomètres à quelques centaines de nanomètres. Un cliché pris avec un tilt de 52 ° (Figure IV-35.b) permet de voir clairement la rugosité de surface du dépôt. La vue en coupe (Figure IV-35.c) met en évidence une microstructure homogène, avec néanmoins la présence de défauts attribuée au dopage. Une épaisseur de 260 nm a finalement été mesurée, ce qui est en accord avec la valeur déterminée par profilométrie (e = 250 nm).

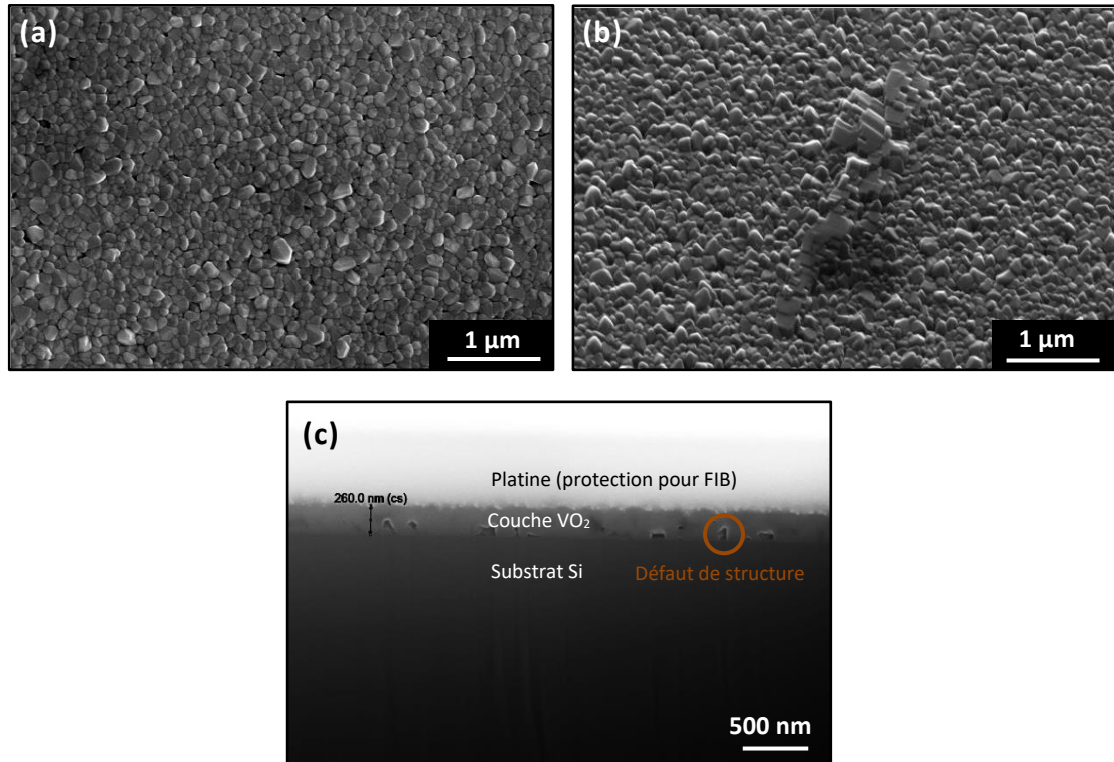


Figure IV-35 : Micrographies de la morphologie de surface sans tilt (a) avec un tilt de 52° (b) et coupe transverse (c) de la couche mince de VO₂ dopé à 1,8% at. de W déposée sur silicium et recuite à 500 °C

Une analyse quantitative de cet échantillon a été entreprise par WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy) afin de déterminer le taux de W dans la couche et de le comparer à celui trouvé en RBS (%W at. = 1,8 %). Le principe consiste à exciter la matière par un faisceau d'électrons et de récupérer les photons X générés par la désexcitation des atomes, l'énergie des photons émis étant caractéristique des transitions électroniques des atomes et donc de leur nature. Deux conditions énergétiques ont été utilisées : HT n°1 = 10 kV et HT n°2 = 15 kV. Selon la tension choisie, les atomes excités vont se trouver plus ou moins profondément dans la couche permettant ainsi l'obtention d'un profil en profondeur. De manière à étalonner les raies d'émission des différents éléments présents dans la couche, des témoins massifs sont utilisés (vanadium pur, tungstène pur et CaSiO₃ pour le Si). Le logiciel STRATAGEM optimise simultanément les concentrations massiques en V et W ainsi que l'épaisseur massique de la couche mince à partir du jeu de données acquis à 10 kV et 15 kV. La **Figure IV-36** présente l'évolution de K_{ratio} (défini comme étant le rapport de l'intensité de la raie d'émission d'un élément sur l'intensité du témoin massif qui lui est associé) en fonction la tension d'accélération. Le meilleur fit correspond à une couche mince d'épaisseur massique 98,9 μg/cm² (soit une épaisseur de 253 nm pour une masse volumique de 3,90 g/cm³) et des concentrations massiques en V et W respectivement de 59,13% et 3,18%, soit une formule atomique recalculée du type (V_{0,985}W_{0,015})O_{2+/-δ}. Le taux de W obtenu avec cette technique d'analyse corrobore avec celui déterminé précédemment par RBS.

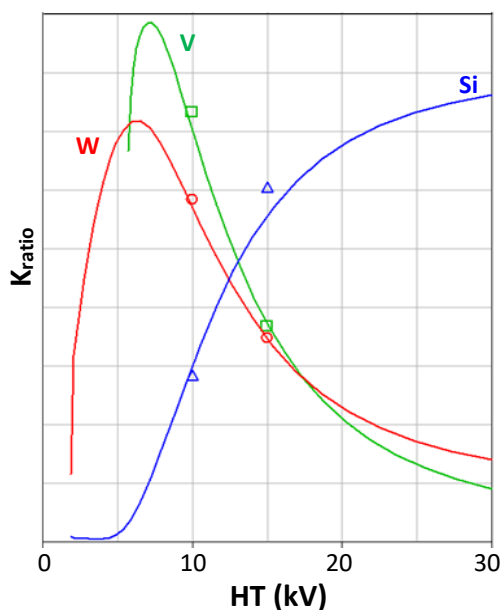


Figure IV-36 : Ajustement de composition et d'épaisseur massique via le logiciel STRATAGEM

IV.2.2.B/ Analyse chimique XPS des couches minces de VO₂ dopé au tungstène

Afin de connaître les degrés d'oxydation du vanadium et du tungstène au sein des couches dopées, des mesures XPS ont été réalisées. L'analyse s'est portée sur les échantillons dopés à 0,7 %, 1,8 % et 2,7 %. La **Figure IV-37** présente les spectres XPS entre 0 eV et 800 eV de l'échantillon dopé à 2,7% au W ainsi que celui associé à une couche mince de VO₂. La contribution du W apparait distinctement à travers les 2 pics majoritaires W_{4f} ~ 35 eV et W_{4d} ~ 250 eV.

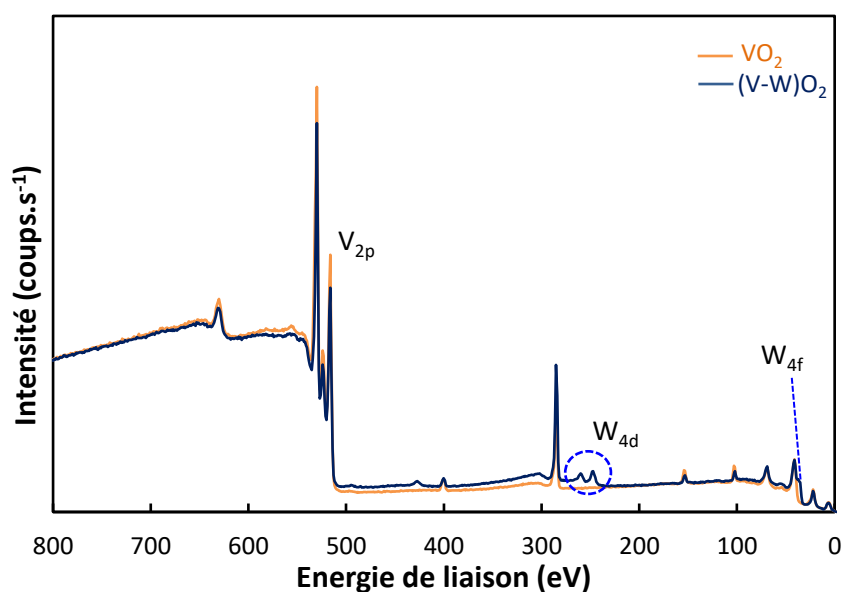


Figure IV-37 : Spectres XPS entre 0 et 800 eV d'un échantillon VO₂ non dopé et dopé à 2,7 % au W

Des acquisitions hautes résolutions sur les pics W_{4f} et V_{2p} ont été lancées sur les trois échantillons dopés. Intéressons-nous tout d'abord à la **Figure IV-38** et aux pics appartenant au niveau 4f du

tungstène. Ce niveau est décomposé en deux énergies : une première notée « W_{4f_{5/2}} » qui apparaît à 37,2 eV et une seconde notée « W_{4f_{7/2}} » dont le pic se situe à 35,1 eV. Les trois spectres ne présentent aucun épaulement, dénotant l'existence d'un degré d'oxydation unique qui correspond au degré +VI du tungstène [6, 25]. Ces positions sont toutefois légèrement inférieures à celles des ions W⁶⁺ présents dans l'oxyde WO₃ (W_{4f_{5/2}} ~ 37,6 eV et W_{4f_{7/2}} ~ 35,5 eV) [26, 27] traduisant l'interaction avec les cations voisins Vⁿ⁺.

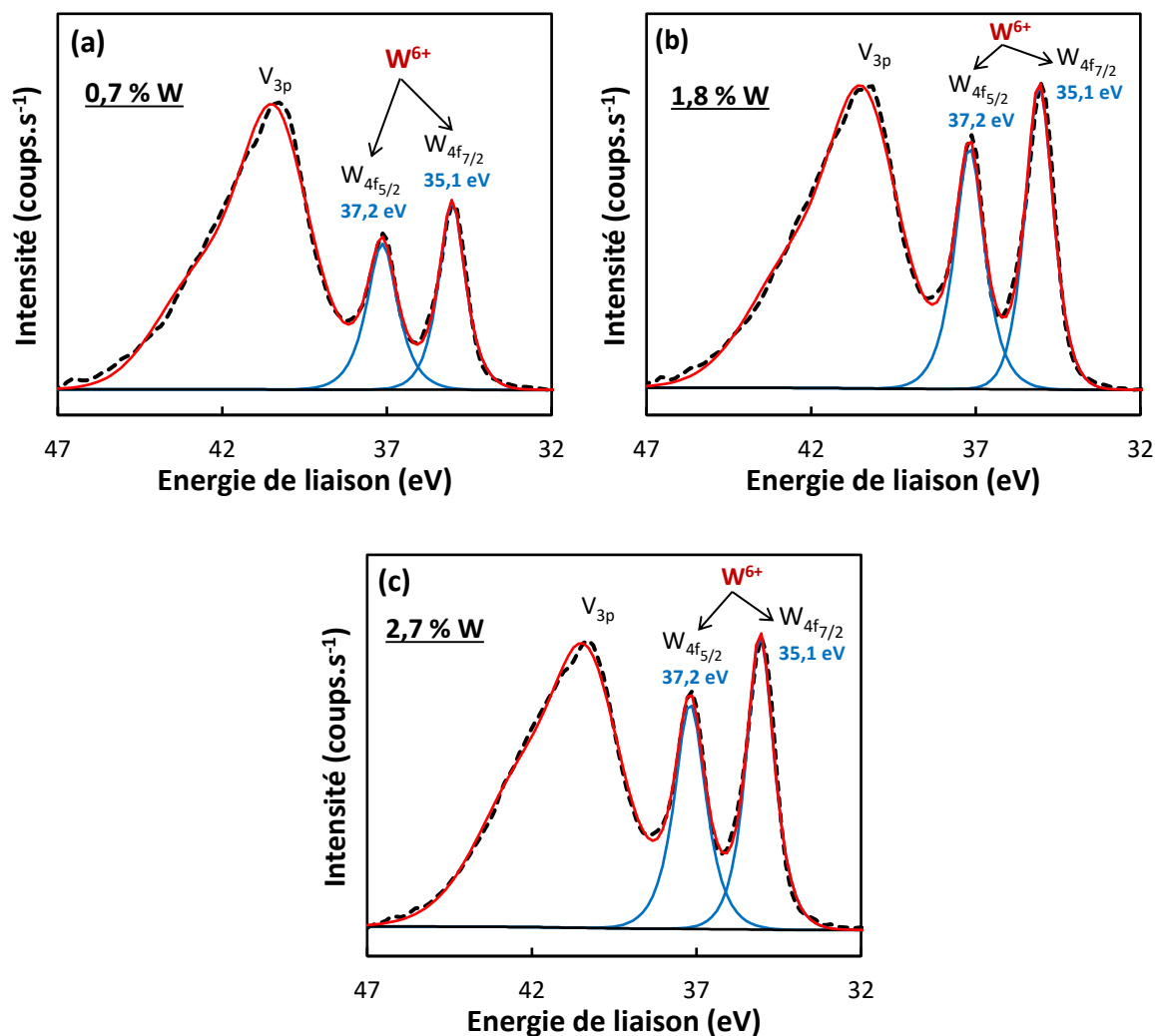


Figure IV-38 : Analyses XPS du niveau 4f du tungstène sur des couches de VO₂ dopé au W à 0,7 % (a) 1,8 % (b) et 2,7 % (c)

Le pic associé à la composante 2p_{3/2} du vanadium est présenté **Figure IV-39** pour chacune des couches. Une asymétrie à basse énergie est clairement constatée pour ce pic. Une désomation a permis cette fois-ci de différencier trois degrés d'oxydation pour le vanadium. En plus des degrés +IV et +V déjà repérés sur la couche de VO₂ non dopé (**Figure IV-11**), le degré +III apparaît à 514,7 eV. Une partie des ions V⁴⁺ semble donc se réduire en ions V³⁺ pour compenser électroniquement l'incorporation des ions W⁶⁺ dans le matériau. La proportion d'ion V³⁺ devrait, en toute rigueur,

augmenter avec le taux de dopage. Afin de valider cette hypothèse, le pourcentage d'ion V³⁺ a été déterminé par le calcul suivant :

$$\text{Proportion de } V^{3+} = \frac{\text{Aire } V^{3+}}{\text{Aire } V^{3+} + \text{Aire } V^{4+} + \text{Aire } V^{5+}}$$

Équation IV-7 : Proportion de l'ion V³⁺ dans une couche (V-W)O₂

Comme l'atteste le **Tableau IV-8**, l'augmentation du taux de dopage conduit en effet à une augmentation de la proportion en ions V³⁺, ce qui confirme que la compensation électronique s'opère en partie par réduction des ions V⁴⁺ en ions V³⁺.

%W dans la couche	Proportion V ³⁺ (%)	Proportion V ⁴⁺ (%)	Proportion V ⁵⁺ (%)
0,7	7,6	61,2	31,2
1,8	8,4	61,8	29,8
2,7	10,1	54,1	35,8

Tableau IV-8 : Proportion d'ions V³⁺ dans des couches de VO₂ dopé au W à 0,7 %, 1,8 % et 2,7 %

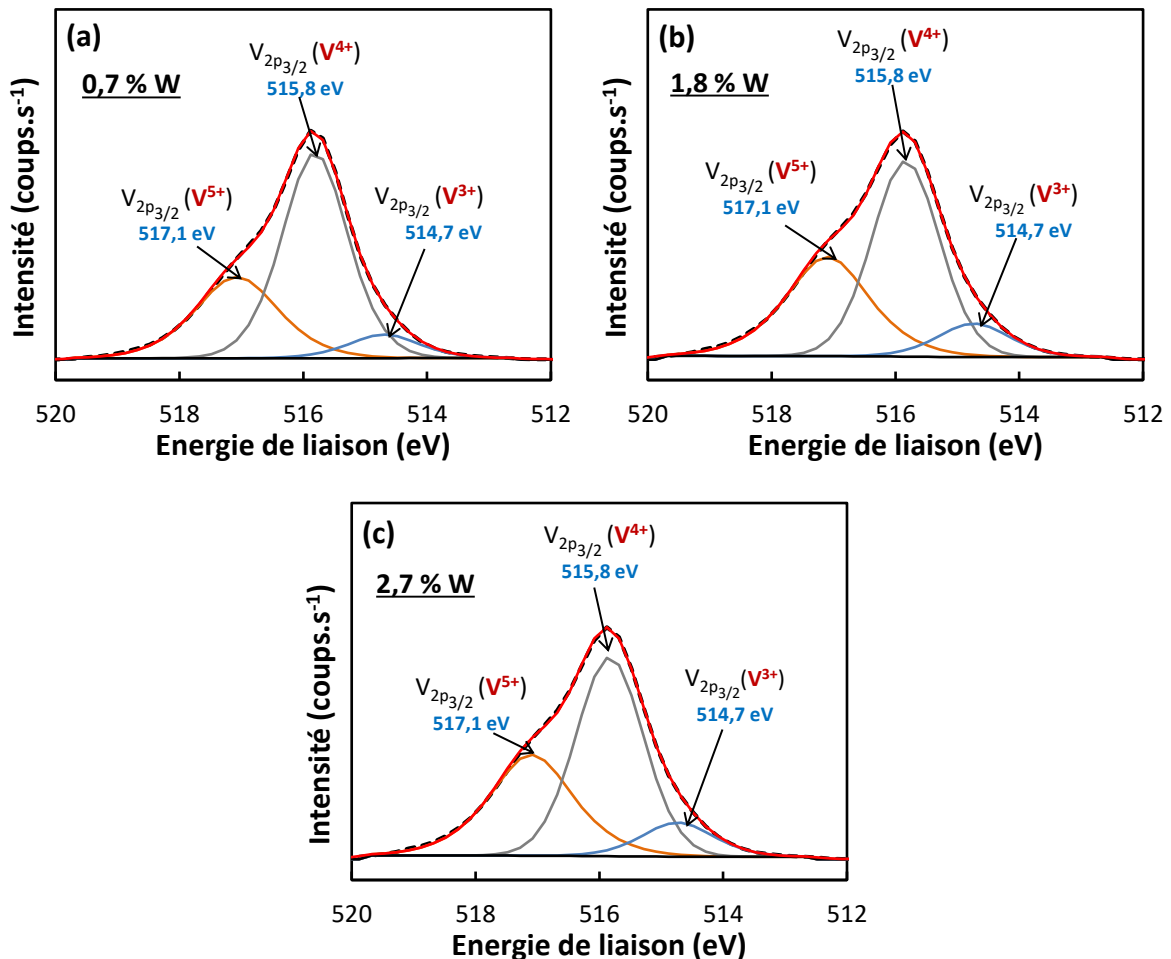


Figure IV-39 : Analyses XPS du niveau 2p_{3/2} du vanadium sur des couches de VO₂ dopé au W à 0,7 % (a) 1,8 % (b) et 2,7 % (c)

Quel que soit le taux de dopage, ces résultats révèlent donc la présence d'ions W⁶⁺ qui vont conduire à une déstabilisation de l'état semi-conducteur de VO₂ facilitant sa transition vers un état métallique. Un abaissement de la température de commutation du matériau est alors attendu. Des mesures de transmittance en température, présentées **partie IV.2.3/**, confirmeront cette hypothèse.

IV.2.2.C/ Analyse DRX des couches dopées

La structure cristallographique des films dopés déposés sur substrats de silicium d'épaisseur 250 nm a été étudiée par diffraction de rayons X après recuit. Les films dopés à 0,7%, 1,8% et 2,7% au W ont été caractérisés à température ambiante (T = 21 °C) sous incidence rasante. Tous les pics observés sont attribués à la structure monoclinique VO₂(M) (**Figure IV-40.a**). L'absence d'autres pics indique que l'incorporation des ions W⁶⁺ se fait au sein du réseau cristallin de VO₂ sans le détériorer.

Le dopage s'apparente donc à une substitution des ions W⁶⁺ aux ions V⁴⁺. Un décalage du pic associé à l'orientation préférentielle (011) est néanmoins constaté avec l'augmentation du taux de dopage (**Figure IV-40.b**). Pour des taux de dopage de 0,7 et 1,8%, le pic se situe à 2θ = 27,90 ° ce qui correspond à la phase monoclinique VO₂(M). En revanche pour un taux de 2,7%, le pic apparaît à un angle plus faible 2θ = 27,80 ° correspondant à la contribution des deux phases VO₂(M) et VO₂(R). La transformation structurale semble donc apparaître, pour cet échantillon, à température ambiante.

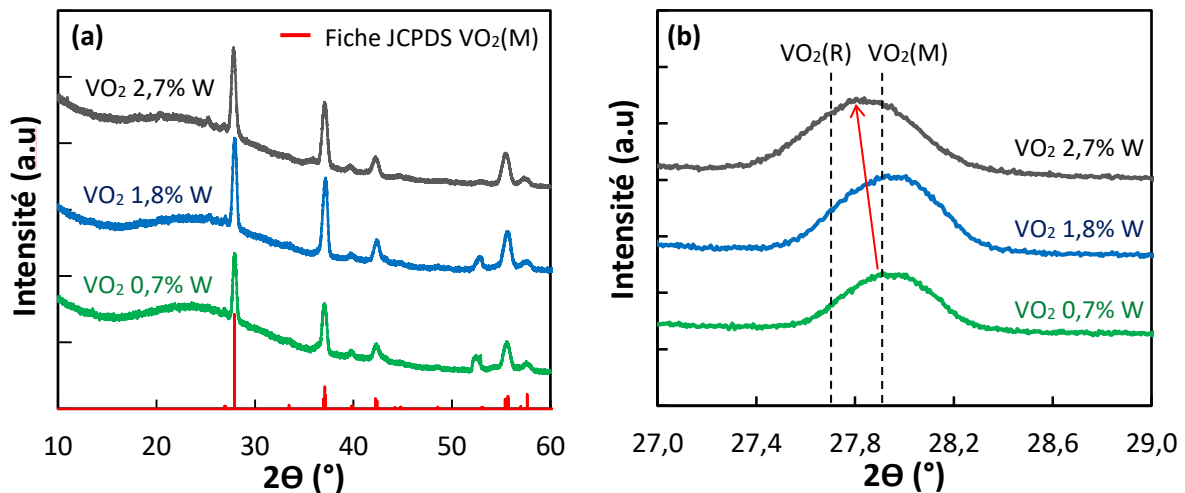


Figure IV-40 : Diffractogrammes des rayons X de couches minces de VO₂ dopé au W à différents taux sur silicium

La taille des cristallites a été déterminée pour chaque couche à partir de la formule de Scherrer :

$$t = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Équation IV-8 : Formule de Scherrer

Avec t taille des cristallites (nm)
 λ longueur d'onde du faisceau incident (raie K α 1 d'une anticathode de cuivre _ $\lambda_{Cu} = 0,154056$ nm)
 β largeur expérimentale à mi-hauteur du pic de diffraction (rad)
 θ angle de diffraction (rad)

Les calculs révèlent l'obtention de cristaux plus petits pour les films les plus dopés (**Tableau IV-9**). Le remplacement des atomes de vanadium par ceux de tungstène induit de nombreux défauts de structure conduisant à une diminution de la taille des cristallites.

Taux de dopage W (%)	0	0,7	1,8	2,7
Taille des cristallites (nm) +/- 0,5	23,7	19,0	17,4	16,6

Tableau IV-9 : Taille des cristallites des films dopés à différents taux de W déterminée à partir de la formule de Scherrer

IV.2.3. Étude de la transition métal-isolant des couches minces dopées au tungstène par des mesures de transmittance en température dans la gamme spectrale 2,0 μ m – 25 μ m

Les propriétés optiques des couches minces de VO₂ dopé au tungstène déposées avec un débit de 2,4 sccm d'O₂ sur substrat silicium et recuit à 500 °C ont été analysées par des mesures de transmittance en température dans la gamme spectrale 2,0 μ m – 25 μ m. Le choix s'est porté sur cette caractérisation pour étudier la température de transition métal-isolant des dépôts car la connaissance des propriétés optiques dans le domaine PIR-IR est très importante pour les applications visées (liées à la gestion des flux thermiques). Les films étudiés font environ 250 nm d'épaisseur (mesurés au profilomètre) et sont dopés au W à 0,7%, 1,8%, 2,7% et 3,6%. Le taux de dopage a été déterminé par RBS. Afin de connaître le comportement inhérent à chaque couche, la transmittance totale (film + substrat) a été divisée par la transmittance du substrat. La **Figure IV-41** présente l'évolution de la transmittance en fonction de la température lors de la chauffe de chaque échantillon. Les deux absorptions vibrationnelles liées à la structure monoclinique de VO₂ ($\lambda = 16,6$ μ m et $\lambda = 19,2$ μ m) sont présentes sur l'ensemble des échantillons. Ce premier résultat confirme que la structure cristalline de VO₂ est conservée malgré le dopage. Un troisième pic se révèle à $\lambda = 11,5$ μ m sur les deux échantillons les plus dopés (**Figure IV-41.c et d**). Ce pic correspond également à une absorption vibrationnelle de la structure monoclinique de VO₂ [28]. Nous pouvons déjà remarquer

que l'effet thermochrome se manifeste à une température décroissante au fur et à mesure que le taux de dopage augmente.

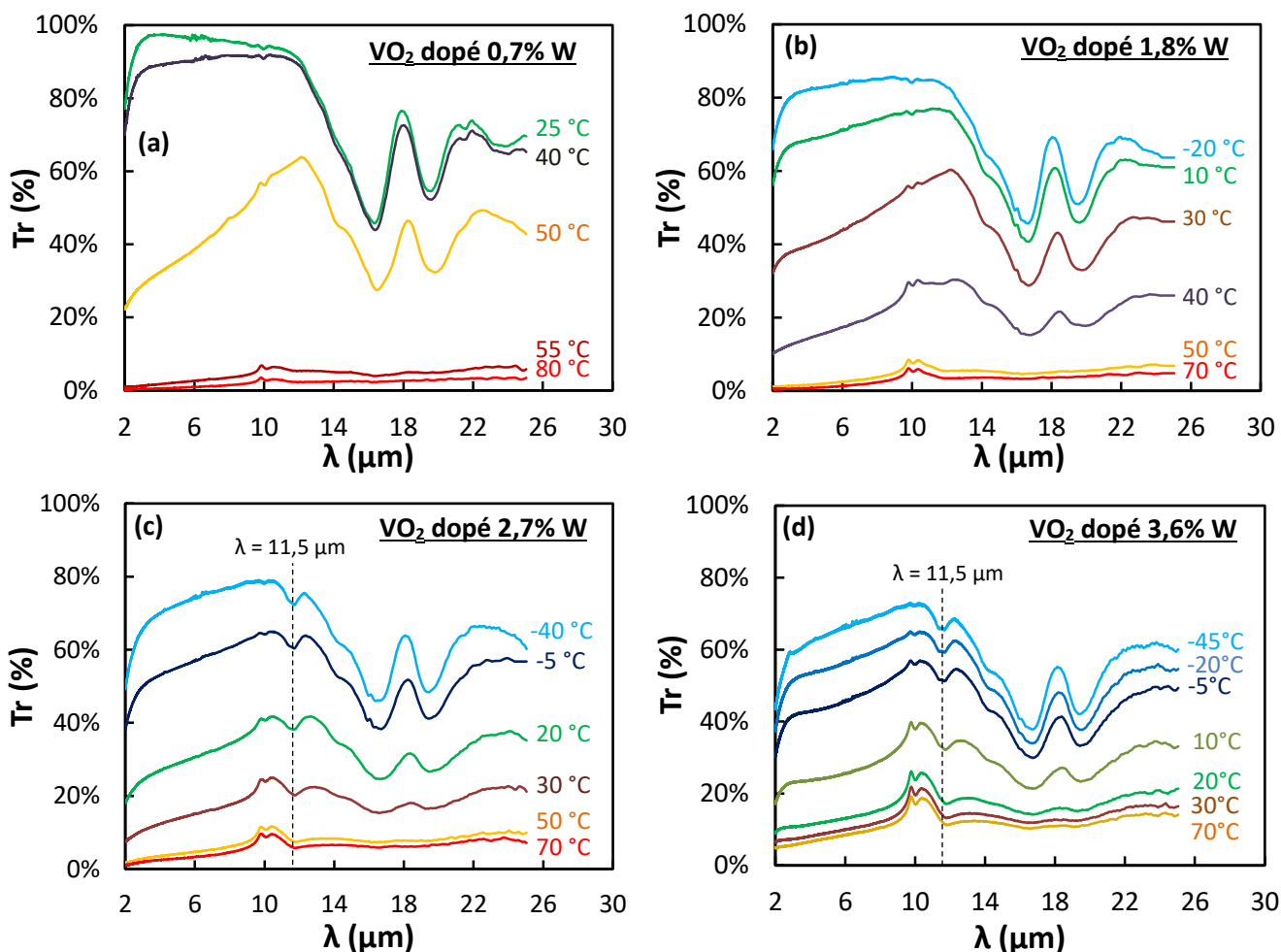
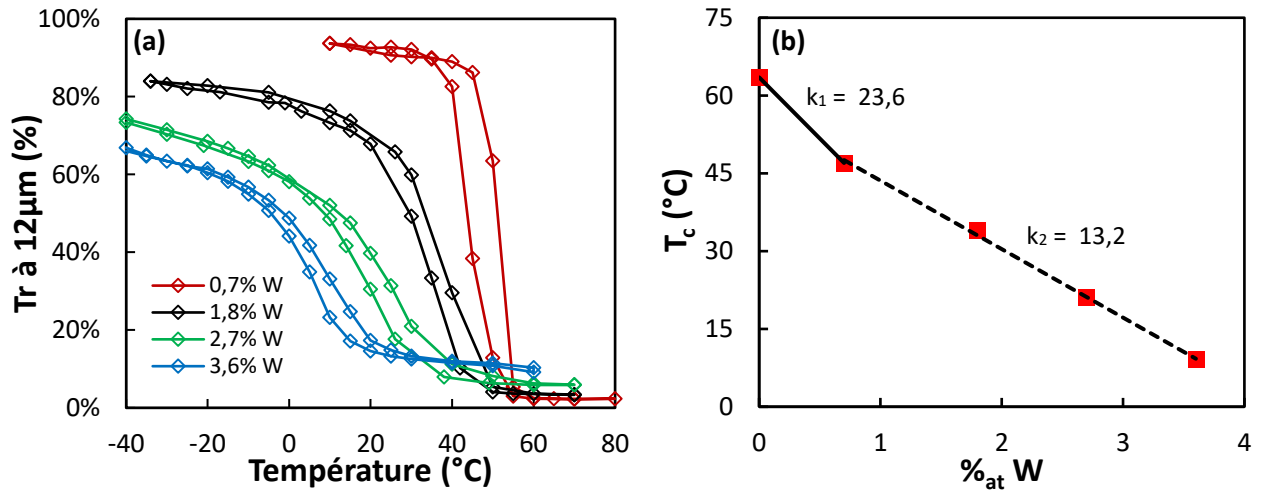


Figure IV-41 : Mesures de transmittance en fonction de la température lors de la chauffe dans la gamme 2,5 μm – 25 μm de couches minces de VO₂ dopé au W avec un taux de 0,7% (a) 1,8% (b) 2,7% (c) et 3,6% (d)

Les mesures lors de la descente en température ont également été effectuées afin de construire les cycles d'hystérésis (**Figure IV-42.a**). Les propriétés thermochromes des films dopés ont été déterminées de la même manière que pour la couche VO₂ non dopé (cf. **Figure IV-26**).

L'augmentation du taux de dopage induit une nette diminution de la température de commutation. En effet, un dopage à 3,6 % permet d'abaisser T_c à 9 °C seulement. L'incorporation des ions W⁶⁺ au sein du réseau cristallin fragilise les liaisons V⁴⁺-V⁴⁺ déstabilisant ainsi la phase semi-conductrice VO₂(M). L'énergie d'activation thermique nécessaire à la transformation de la phase VO₂(M) vers la phase VO₂(R) est moindre ce qui conduit à une diminution de la température de transition. Néanmoins, la décroissance de la température de commutation n'est pas linéaire avec le taux de dopage (**Figure IV-42.b**). Une couche faiblement dopée (< 1 %) permet de diminuer T_c de k₁ = 23,6 °C par %_{at} de W. En revanche, au-delà de 1%, le dopage perd en efficacité puisque T_c ne se

réduit qu'à hauteur de $k_2 = 13,2$ °C par %_{at} de W. Le dopage induit également une diminution de la largeur du cycle d'hystérésis ($\Delta T_c = 13$ °C pour VO₂, $\Delta T_c = 8$ °C pour VO₂ dopé à 0,8% et $\Delta T_c = 4$ °C pour VO₂ dopé à 3,6%). La diminution de la taille des cristallites causée par le dopage couplée à l'augmentation de la densité du film peut expliquer ce phénomène [29]. La répartition inhomogène du W au sein des films est quant à elle responsable d'un étalement du cycle d'hystérésis. Finalement, la présence de défauts au sein du réseau cristallin induits par le dopage provoque un abaissement du contraste optique ($\sigma_{Tr} = 91,4\%$ pour VO₂ dopé à 0,7% et $\sigma_{Tr} = 61,1\%$ pour VO₂ dopé à 3,6 %).



Taux de dopage (%)	T _c (°C)		T _c moyen (°C)	ΔT _c (°C)	σ _{Tr} (%)
	Chauffe	Refroidissement			
0,7	51	43	47	8	91,4
1,8	36	32	34	4	80,6
2,7	18,5	23,5	21	5	68,4
3,6	7	11	9	4	61,1

Figure IV-42 : Cycles d'hystérésis obtenus à $\lambda = 12 \mu\text{m}$ pour des couches minces de VO₂ ($e = 250 \text{ nm}$) dopé à 0,7%, 1,8%, 2,7% et 3,6% de W (a) et influence du taux de dopage sur la température de commutation (b)

Les résultats obtenus sont en accord avec la littérature comme l'atteste la **Figure IV-43**. La méthode de dépôt mise en place pour réaliser les couches minces de VO₂ dopé est donc efficace. Avec cette technique, il est possible d'ajuster finement le taux de dopage et l'épaisseur de la couche. Les propriétés thermochromes de films moins épais ($e < 100 \text{ nm}$) seront notamment étudiées plus loin dans ce chapitre. La détermination exacte du taux de dopage par analyses RBS renforce également la fiabilité des résultats obtenus. En effet, dans la plupart des articles concernant le dopage du VO₂, le taux de dopage est calculé de manière théorique uniquement et n'est que très rarement vérifié d'un point de vu expérimental. Enfin, la décroissance non linéaire de la température de commutation avec le taux de dopage observé **Figure IV-42.b** a également été montrée par Chen et al. [30].

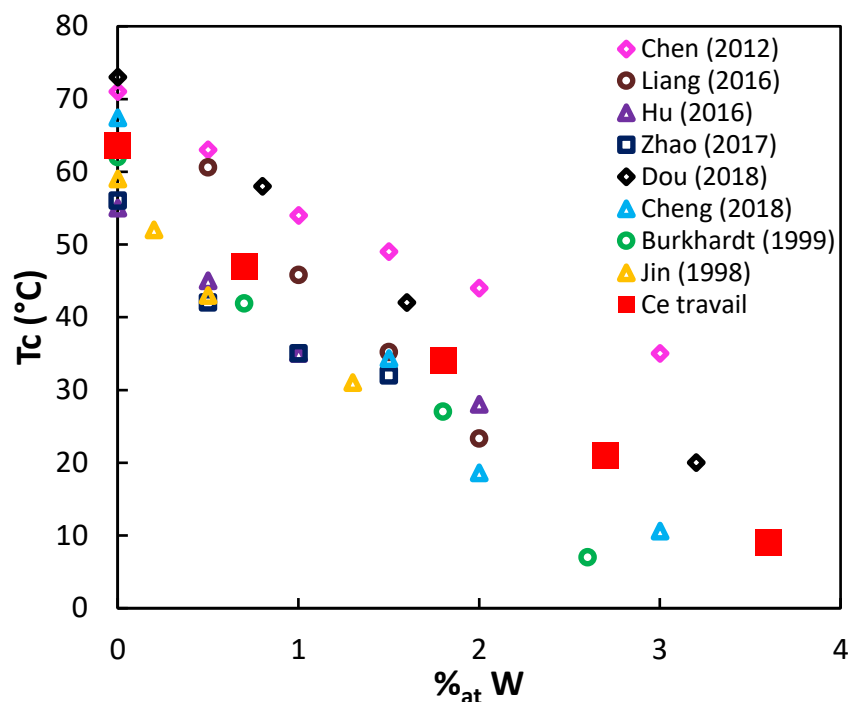


Figure IV-43 : Influence du taux de W sur la température de commutation du VO₂ d'après la littérature [25, 28-34]

IV.3. Dépôt de couches minces thermochromes à partir d'une grande cible : vers un transfert industriel

Les résultats obtenus jusqu'à présent ont été réalisés en pulvérisant une petite cible de vanadium de 75 mm de diamètre. Des substrats carrés ne dépassant pas 2 cm de côté ont été utilisés afin d'obtenir un dépôt homogène. Au-delà de cette taille, la couche déposée présente des zones inhomogènes en épaisseur. Afin de pouvoir déposer sur des substrats plus grands dans le but d'une potentielle industrialisation, un changement d'échelle a été effectué (**Figure IV-44**). Une cible de vanadium de 150 mm de diamètre a été utilisée afin de déposer une couche homogène sur un substrat carré de 4 cm de côté. Néanmoins, le phénomène d'empoisonnement de la cible lors d'un dépôt en milieu réactif s'amplifie fortement avec l'augmentation de la taille de la cible. Les conditions de dépôt ont dû être adaptées afin de pouvoir déposer une couche thermochrome fonctionnelle. Les applications visées par ce changement d'échelle sont l'efficacité énergétique de vitrages dans les secteurs automobile ou bâtiment, ainsi que la gestion thermique des parois des satellites qui nécessitent l'obtention d'une couche mince thermochrome fonctionnelle autour de 25 °C. Dans ce dernier cas, le film thermochrome actif au sein d'un empilement à fond réflecteur [Brevet CNES-CEA FR 3 054 676-B1 (**2016**)] doit être totalement transparent pour $T < T_c$ et semi-transparent pour $T > T_c$ (cf. **Figure II-11**). Pour obtenir de telles propriétés, l'épaisseur du film ne doit pas dépasser 60 nm sous peine d'être fortement opaque au-delà de la température de commutation.

L'ajustement des conditions de dépôt pour obtenir des films thermochromes fonctionnels à partir de la grande cible de vanadium sera dans un premier temps présenté dans cette partie. L'influence du recuit et de l'épaisseur des films sur les propriétés thermochromes sera par la suite étudiée par des mesures de transmittance en température.



Figure IV-44 : Comparaison petite cible et grande cible

IV.3.1. Ajustement des conditions de dépôt

Les dépôts à partir de la grande cible ont été réalisés dans les mêmes conditions que ceux à partir de la petite cible en utilisant la même puissance surfacique ($P_{\text{surf}} = 5,66 \text{ W.cm}^{-2}$). La pulvérisation de la grande cible s'est ainsi effectuée avec une puissance de 1kW. Le **Tableau IV-10** résume les conditions de dépôts utilisées.

Distance cible-substrat (cm)	10
Pression avant dépôt (mbar)	$1,0 \cdot 10^{-6}$
Pression de dépôt (mbar)	$1,5 \cdot 10^{-2}$
Débit d'Ar (sccm)	60
Type d'alimentation	PDCMS (50kHz, 2 μ s)
Puissance de décharge (W)	1000
Temps de dépôt (min)	5

Tableau IV-10 : Conditions de dépôt utilisées à partir de la grande cible de vanadium

Afin de visualiser le comportement de la grande cible en milieu réactif, l'évolution de la tension de décharge en fonction du débit d'O₂ a dans un premier temps été étudiée (**Figure IV-45**). La courbe de procédé associée à la petite cible est également affichée sur ce graphique à titre de comparaison.

La présence d'un cycle d'hystérésis est visible sur les deux tracés. En revanche, le cycle de la grande cible est décalé à plus haut débit avec une largeur nettement supérieure à celui de la petite

cible. La surface de la grande cible étant quatre fois supérieure à celle de la petite cible, il faut introduire un débit d'oxygène beaucoup plus important pour oxyder complètement la cible (12 sccm d'O₂ pour la grande cible contre 4 sccm d'O₂ pour la petite cible). Pour rendre à la cible son état métallique, la totalité de la couche d'oxyde doit être éliminée, ce qui est d'autant plus difficile que la surface de la cible est grande d'où la présence d'une largeur de cycle très prononcée pour la grande cible. Ce phénomène d'hystérésis rend difficile le contrôle du procédé de pulvérisation. Un décapage de la cible est avant tout dépôt indispensable afin de partir systématiquement d'un même état métallique.

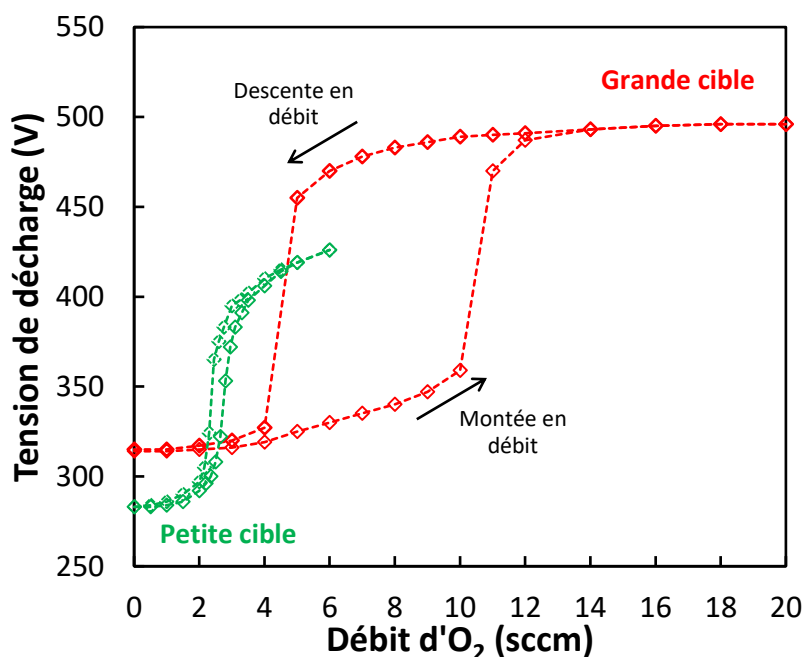


Figure IV-45 : Cycles d'hystérésis du procédé de pulvérisation associé à la grande cible ($\phi = 150$ mm) et à la petite cible ($\phi = 75$ mm) de vanadium

Des dépôts à différents débits d'O₂ (0-15 sccm) ont par la suite été réalisés à partir de la grande cible sur substrat de silicium. Avant chaque dépôt, la cible de vanadium a été pulvérisée durant 5 minutes sous Ar puis pendant 2 minutes avec le mélange Ar + O₂ afin de stabiliser le plasma. Durant le dépôt, la tension de décharge a été prélevée toutes les minutes. Des mesures de marches ont été effectuées sur chaque dépôt afin de déterminer la vitesse de dépôt.

La **Figure IV-46** présente l'évolution de la vitesse de dépôt et de la tension de décharge en fonction du débit d'O₂. L'allure des deux courbes est semblable à celle présentée **Figure IV-1**. La vitesse de dépôt est très élevée (> 80 nm.min⁻¹) lorsqu'un débit d'O₂ compris entre 0 et 9 sccm est introduit, signifiant que la cible de vanadium n'est pas encore oxydée. A partir de 10 sccm d'O₂, la cible est totalement oxydée puisqu'une chute drastique de la vitesse de dépôt associée à une forte augmentation de la tension de décharge est constatée.

En début de ce chapitre, il a été démontré qu'un VO₂ fonctionnel (après recuit) avait été obtenu à partir de la petite cible de vanadium pour un débit d'O₂ compris entre 2,4 et 2,6 sccm. Ces débits correspondaient au début de la montée de la tension de décharge. Une certaine analogie étant constatée entre les deux procédés, on peut supposer qu'un VO₂ fonctionnel peut être obtenu à partir de la grande cible lorsqu'un débit d'O₂ de 9 sccm est introduit lors du procédé de dépôt.

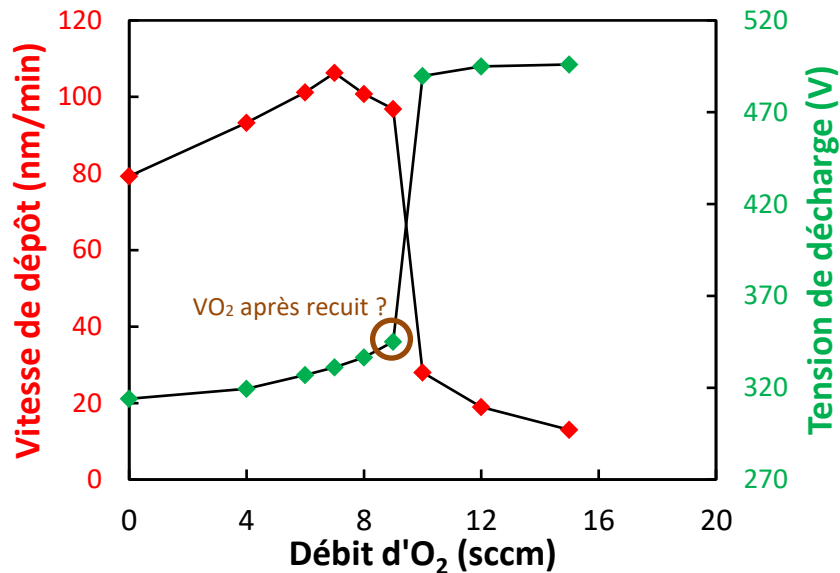


Figure IV-46 : Evolution de la tension de décharge et de la vitesse de dépôt en fonction du débit d'O₂ lors de dépôts réalisés à partir de la grande cible de vanadium

Afin de vérifier cette hypothèse, un échantillon déposé avec un débit de 9 sccm d'O₂ recuit à 500 °C (avec le programme énoncé **Figure IV-5**) d'épaisseur 300 nm a été passé en RBS. La **Figure IV-47** présente les spectres RBS expérimental et simulé obtenus. Un rapport atomique (O/V) de 1,97 a été trouvé dénotant l'obtention du VO₂ avec un tel débit qui sera donc utilisé par la suite afin de réaliser les échantillons dopés au tungstène.

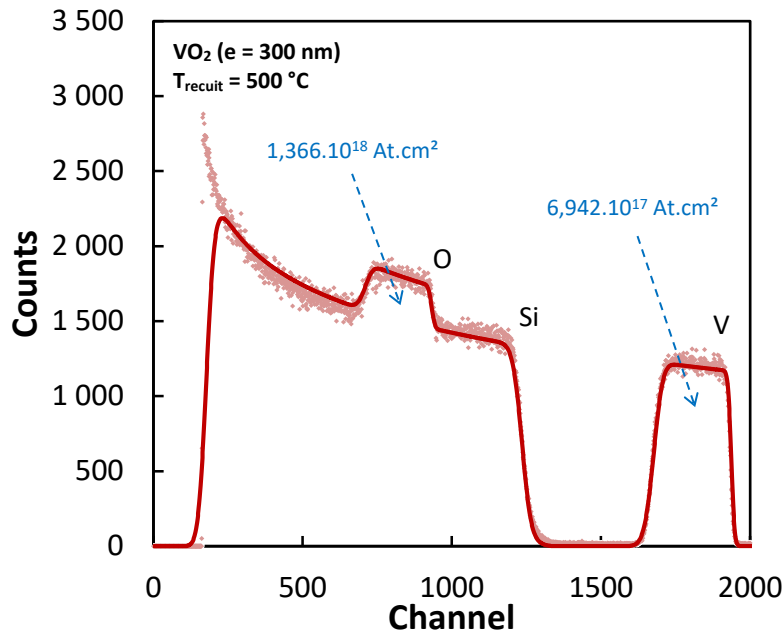


Figure IV-47 : Spectres RBS (expérimental et simulé) d'un film de VO₂ recuit à 500 °C d'épaisseur 300 nm élaboré à partir de la grande cible avec un débit d'O₂ de 9 sccm

IV.3.2. Réalisation des couches minces de VO₂ dopé au tungstène à partir de la grande cible de vanadium

La même démarche expérimentale que celle explicitée en **partie IV.2.1.A/** a été suivie afin de réaliser les couches minces de VO₂ dopé à partir de la grande cible de vanadium. Les conditions de dépôt ont été ajustées de manière à obtenir l'épaisseur et le taux de dopage désirés. Une fois déposée, les multicouches ont été recuites à différentes températures (400 °C, 450 °C et 500 °C). L'influence de la température de recuit et de l'épaisseur sur les propriétés thermochromes sera étudiée dans cette partie.

IV.3.2.A/ Influence de la température de recuit sur les propriétés thermochromes des couches minces de VO₂ dopé au W

Une couche mince de VO₂ dopé au W à 1,8% d'épaisseur 60 nm et élaborée à partir de la grande cible de vanadium a été recuite à 400 °C, 450 °C et 500 °C. Le recuit à 400 °C n'a pas permis d'obtenir une couche fonctionnelle (pas de variation de la transmittance avec la température); cette température est donc trop faible pour cristalliser la phase VO₂. A 450 °C, le film devient fonctionnel (**Figure IV-48.a**). Une température de commutation d'environ 35 °C est obtenue avec une largeur de cycle de seulement 5 °C. A 500 °C, la température de commutation est d'environ 37 °C avec une hystérésis plus importante (11 °C) pouvant s'expliquer par une structure poreuse du film avec l'apparition de phases de Wadsley (de type V_nO_{2n+1}) [3].

Afin de vérifier cette hypothèse, l'échantillon recuit à 500 °C a été analysé en RBS. Les résultats (**Figure IV-48.b**) ont révélé un rapport atomique (O/(V+W)) de 2,13 confirmant la présence d'une sur-stœchiométrie en oxygène dans le film. Les couches minces dont l'épaisseur est inférieure à 100 nm sont très sensibles au traitement thermique. Il est donc nécessaire d'adapter la température de recuit selon l'épaisseur du film. Pour des films épais (> 200 nm), une température de recuit d'au moins 500 °C est nécessaire afin de cristalliser toute la matière et diffuser complètement les atomes de tungstène au sein du film. En revanche, pour des couches moins épaisses (< 150 nm), réaliser un recuit de 500 °C conduit dans nos conditions à une trop forte oxydation de la couche responsable d'une dégradation de ses propriétés thermochromes.

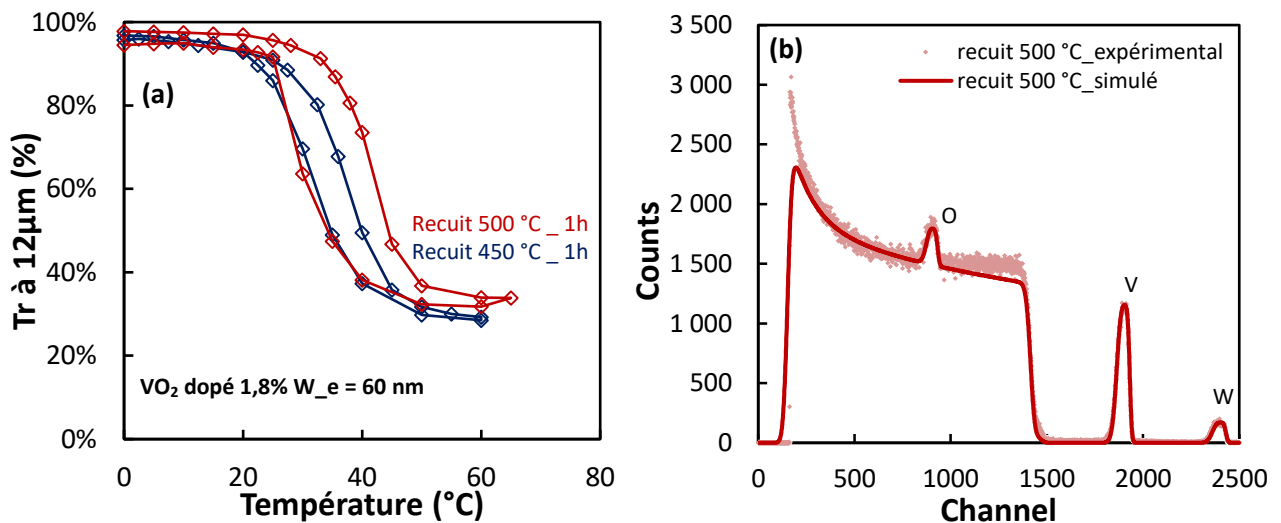


Figure IV-48 : Transmittance en fonction de la température (à $\lambda = 12 \mu\text{m}$) d'un échantillon VO₂ dopé à 1,8% au W d'épaisseur 60 nm recuit à 500 °C et 450 °C (a) et analyse RBS de l'échantillon recuit à 500 °C (b)

La température de recuit a par la suite été fixée à 450 °C pour traiter thermiquement des couches dont l'épaisseur est inférieure à 150 nm.

IV.3.2.B/ Influence de l'épaisseur sur les propriétés thermochromes des couches minces de VO₂ dopé au W

Afin d'étudier l'influence de l'épaisseur sur les propriétés thermochromes, des films de VO₂ dopé à 2,5% au W ont été déposés à différentes épaisseurs (30 nm, 60 nm et 120 nm) sur substrat silicium puis recuit à 450 °C. Le taux de dopage de 2,5 % a été choisi pour abaisser la température de commutation autour de 25 °C. La **Figure IV-49** présente l'évolution de la transmittance (à $\lambda = 12 \mu\text{m}$) en fonction de la température pour chacun des trois dépôts. Une température de commutation d'environ 27 °C est obtenue dans les trois cas. Quelle que soit l'épaisseur du film, une transparence supérieure à 90 % est constatée pour $T \ll T_c$ (une transparence de 97% est notamment atteinte pour le film le moins épais). En revanche, l'épaisseur influe fortement sur la transmittance une fois la

transition de phase effectuée. En effet, le film le plus épais n'est transparent qu'à seulement 8% à haute température. La diminution de l'épaisseur induit une augmentation de la transmittance. Une couche « semi-métallique » est finalement obtenue pour une épaisseur de 30 nm (transmittance de 42% à haute température).

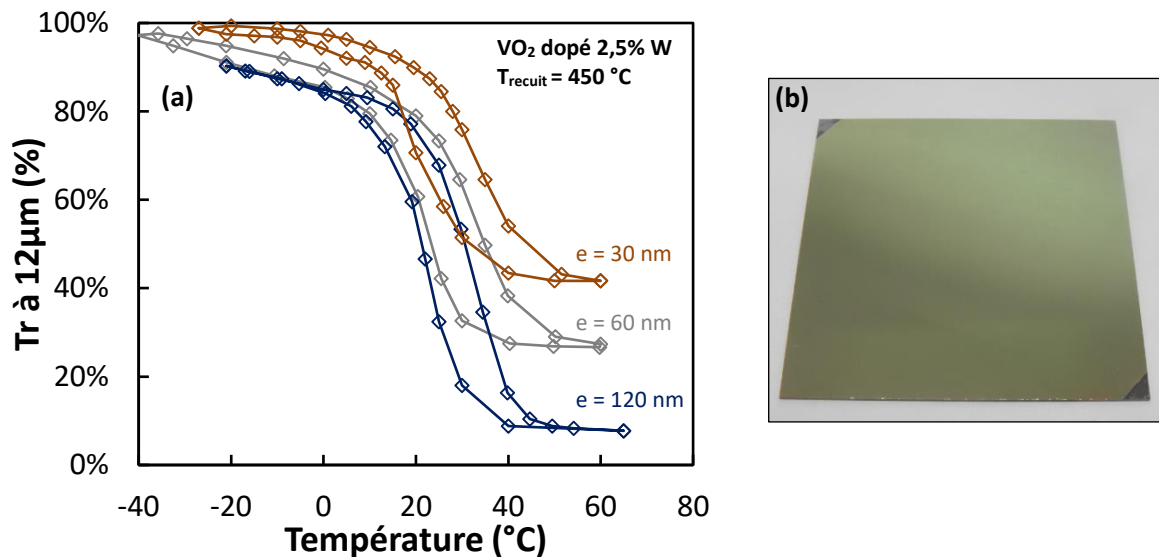


Figure IV-49 : Transmittance en fonction de la température (à $\lambda = 12\mu\text{m}$) d'un échantillon dopé à 2,5% W d'épaisseur 30 nm, 60 nm et 120 nm (a) et photographie d'un dépôt sur substrat carré au format 4x4 cm²

IV.4. Conclusion du chapitre IV

Dans ce chapitre, nous avons mis en place les moyens nécessaires à l'élaboration de couches minces thermochromes à base de VO₂. Une alimentation conventionnelle PDCMS (50 kHz, 2 μs) a tout d'abord été appliquée sur une petite cible de vanadium ($\phi = 7,5\text{ cm}$) en milieu réactif. Une fois déposés, les films ont été recuits pour permettre la cristallisation du VO₂ et le rendre fonctionnel. La qualité des couches obtenues a alors été vérifiée par de nombreuses caractérisations, dont celles en température révélant les propriétés thermochromes des films. Des couches dopées au tungstène ont également été étudiées vis-à-vis de l'influence du taux de dopage sur la température de commutation. Les dépôts ont ensuite été réalisés à partir d'une grande cible de vanadium ($\phi = 15\text{ cm}$) dans le cadre d'applications industrielles potentielles. Des films thermochromes de bonne qualité et dont la température de commutation avoisine la température ambiante (pour un taux de dopage d'environ 2,5 %) ont ainsi été obtenus à partir d'une petite et d'une grande cible de vanadium dénotant la fiabilité de la méthode utilisée pour réaliser ces films.

Néanmoins, une température de recuit supérieure à 450 °C a été indispensable pour obtenir des couches fonctionnelles, rendant incompatibles des substrats verriers ordinaires ou polymères. Un

moyen d'abaisser cette température est d'utiliser le mode de dépôt HiPIMS (High impulse Power Magnetron Sputtering). En effet, cette alimentation crée des décharges très énergétiques sous forme d'impulsions de courtes durées pour l'obtention de couches denses et cristallisées. Cette étude fait l'objet du chapitre suivant.

Références bibliographiques du chapitre IV

1. J. A. Theil, E. Kusano, A. Rockett, "Vanadium reactive magnetron sputtering in mixed Ar/O₂ discharges". *Thin Solid Films*, 1997. **298**: p. 122-129.
2. S. Taylor, L. Long, L. Wang, "Fabrication and characterization of furnace oxidized vanadium dioxide thin films". *Thin Solid Films*, 2019. **682**: p. 29-36.
3. B. Van Bilzen, P. Homm, L. Dillemans, C.Y. Su, M. Menghini, M. Sousa, C. Marchiori, L. Zhang, J.W. Seo, J-P. Locquet, "Production of VO₂ thin films through post-deposition annealing of V₂O₃ and VO_x films". *Thin Solid Films*, 2015. **591**: p. 143-148.
4. Y. Cui, X. Wang, Y. Zhou, R. Gordon, S. Ramanathan, "Synthesis of vanadium dioxide thin films on conducting oxides and metal-insulator transition characteristics". *Journal of Crystal Growth*, 2012. **338**: p. 96-102.
5. F. Gracia, F. Yubero, J.P. Espinós, A.R. González-Elipe, "First nucleation steps of vanadium oxide thin films studied by XPS inelastic peak shape analysis". *Appl. Surf. Sci.*, 2005. **252**: p. 189-195.
6. S.E. Chen, H.H.L., S. Brahma, J.L. Huang, "Effects of annealing on thermochromic properties of W-doped vanadium dioxide thin films deposited by electron beam evaporation". *Thin Solid Films*, 2017. **644**: p. 52-56.
7. M. Rini, Z. Hao, R.W. Schoenlein, C. Giannetti, F. Parmigiani, S. Fourmaux, J.C. Kieffer, A. Fujimori, M. Onoda, S. Wall, A. Cavalleri,, "Optical switching in VO₂ films by below-gap excitation". *Thin Solid Films*, 2011. **519**: p. 3283-3287.
8. X. Wu, Z. Wu, C. Ji, H. Feng, X. Ma, Y. Su, Y. Zhou, J. Wang, Y. Jiang, "Influence of infrared optical properties by transformation of the crystal structure in Al-doped vanadium dioxide films". *Optical Materials Express*, 2016. **6**(11).
9. V. R. Morrison, R. P. Chatelain, K. L. Tiwari, A. Hendaoui, A. Bruhacs, M. Chaker,, "A photoinduced metal-like phase of monoclinic VO₂ revealed by ultrafast electron diffraction". *Science*, 2014. **346**: p. 445-448.
10. T. Lin, L. Wang, X. Wang, Y. Zhang, Y. Yu, "Influence of lattice distortion on phase transition properties of polycrystalline VO₂ thin film". *Applied Surface Science*, 2016. **379**: p. 179-185.
11. Y. Huang, D. Zhang, Y. Liu, J. Jin, Y. Yang, T. Chen, H. Guan, P. Fan, W. Lv, "Phase transition analysis of thermochromic VO₂ thin films by temperature dependent Raman scattering and ellipsometry". *Applied Surface Science*, 2018. **456**: p. 545-551.
12. H. Ji, D. Liu, H. Ceng, C. Zhang, L. Yan, "Vanadium dioxide nanopowders with tunable emissivity for adaptive infrared camouflage in both thermal atmospheric windows". *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018. **175**.
13. S. Guan, A. Rougier, M. R. Suchomel, N. Penin, K. Bodiang, M. Gaudon, "Geometric considerations of the monoclinic–rutile structural transition in VO₂". *Dalton Transactions*, 2019. **48**(9260).
14. Y. D. Ji, T. S. Pan, Z. Bi, W. Z. Liang, Y. Zhang, H. Z. Zeng, Q. Y. Wen, H. W. Zhang, C. L. Chen, Q. X. Jia, Y. Lin, "Epitaxial growth and metal-insulator transition of vanadium oxide thin films with controllable phases". *Appl. Phys. Lett.*, 2012. **101**.

15. S. Fujita, A. Jovaini, S. Godoy, A. Suzuki,, "On the metal–insulator transition in vanadium dioxide". *Physics Letters A*, 2012. **376**: p. 2808-2811.
16. G. Garry, O. Durand, A. Lordereau, "Structural, electrical and optical properties of pulsed laser deposited VO₂ thin films on R- and C-sapphire planes". *Thin Solid Films*, 2004: p. 427-430.
17. S. Lee, T. L. Meyer, C. Sohn, D. Lee, J. Nichols, D. Lee, S. S. Ambrose Seo, J. W. Freeland, T. W. Noh, H. N. Lee, "Electronic structure and insulating gap in epitaxial VO₂ polymorphs". *Apl. Materials* 2015. **3**.
18. J. Tauc, "Amorphous and Liquid Semiconductor". 1974.
19. M. Jiang, Y. Li, S. Li, H. Zhou, X. Cao, S. Bao, Y. Gao, H. Luo, P. Jin, "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". *Journal of Nanomaterials*, 2013.
20. J.B. Kana Kana, G. Vignaud, A. Gibaud, M. Maaza "Thermally driven sign switch of static dielectric constant of VO₂ thin film". *Optical Materials*, 2016. **54**: p. 165-169.
21. H. Wang, Y. Yang, L. Wang "Wavelength-Tunable Infrared Metamaterial by Tailoring Magnetic Resonance Condition with VO₂ Phase Transition". *School for Engineering of Matter*.
22. W. W. Peng, G. Niu, R. Tétot, B. Vilquin, F. Raimondi, J. B. Brubach, E. Amzallag, T. Yanagida, S. Autier-Laurent, P. Lecoeur and P. Roy, "Insulator–metal transition of VO₂ ultrathin films on silicon: evidence for an electronic origin by infrared spectroscopy". *Journal of Physics : Condensed Matter* 2013. **25**(445402).
23. F. Guinneton, L. Sauques, J-C Valmalette, F. Cros, J-R Gavarri, "Optimized infrared switching properties in thermochromic vanadium dioxide thin films: role of deposition process and microstructure". *Thin Solid Films*, 2003. **446**: p. 287-295.
24. M. Benkahoul, M. Chaker, J. Margot, E. Haddad, R. Kruzelecky, B. Wong, W. Jamroz, P. Poinas, "Thermochromic VO₂ film deposited on Al with tunable thermal emissivity for space applications". *Solar EnergyMaterials&SolarCells*, 2011. **95**: p. 3504-3508.
25. S. Liang, Q. Shi, H. Zhu, B. Peng, W. Huang, "One-Step Hydrothermal Synthesis of W-Doped VO₂ (M) Nanorods with a Tunable Phase-Transition Temperature for Infrared Smart Windows". *ACS Omega*, 2016: p. 1139-1148.
26. T. H. Fleisch, G. J. Mains, "An XPS study of the UV reduction and photochromism of MoO₃ and WO₃". *J. Chem. Phys.*, 1982. **76**.
27. X.D. Zheng, "The influence of ion implantation-induced oxygen vacancy on electrical conductivity of WO₃ thin films". *Vacuum*, 2019. **165**: p. 46-50.
28. Y. Cheng, X. Zhang, C. Fang, J. Chen, J. Su, Z. Wang, G. Sun, D. Liu, "Synthesis, structure and properties of printable W-doped thermochromic VO₂ with a low phase transition temperature". *Ceramics International*, 2018. **44**.
29. W. Burkhardt, T. Christmann, B.K. Meyer, W. Niessner, D. Schalch, A. Scharmann, "W- and F-doped VO₂ films studied by photoelectron spectrometry". *Thin Solid Films*, 1999. **345**: p. 229-235.
30. L. Chen, C. Huan, G. Xu, L. Miao, J. Shi, J. Zhou, X. Xia, "Synthesis of ThermochromicW-Doped VO₂ (M/R) Nanopowders by a Simple Solution-Based Process". *Journal of Nanomaterials*, 2012.
31. L. Hu, H. Tao, G. Chen, R. Pan, M. Wan, D. Xiong, X. Zhao, "Porous W-doped VO₂ films with simultaneously enhanced visible transparency and thermochromic properties". *J Sol-Gel Sci Technol*, 2016: p. 85-93.
32. Z. Liang, L. Zhao, W. Meng, C. Zhong, S. Wei, B. Dong, Z. Xu, L. Wan, S. Wang, "Tungsten-doped vanadium dioxide thin films as smart windows with self-cleaning and energy-saving functions". *Journal of Alloys and Compounds*, 2017. **694**: p. 124-131.

33. S. Dou, W. Zhang, Y. Wang, Y. Tian, Y. Wang, X. Zhang, L. Zhang, L. Wang, J. Zhao, Y. Li, "A facile method for the preparation of W-doped VO₂ films with lowered phase transition temperature, narrowed hysteresis loops and excellent cycle stability". *Materials Chemistry and Physics*, 2018. **215**: p. 91-98.
34. P. Jin, S. Nakao, S. Tanemura, "Tungsten doping into vanadium dioxide thermochromic films by high-energy ion implantation and thermal annealing". *Thin Solid Films*, 1998. **324**: p. 151-158.

Chapitre V : Synthèse et caractérisation de couches minces de VO₂ élaborées à l'aide d'une alimentation HiPIMS

V.1. Dépôts HiPIMS à partir d'une cathode à magnétron équilibré [CME]	159
V.1.1. Influence de la durée du pulse sur la décharge HiPIMS [CME]	159
V.1.2. Influence du débit d'O ₂ sur les signaux courant-tension	161
V.1.3. Optimisation du débit d'O ₂ et caractérisation à température ambiante (21 °C) du VO ₂ déposé par HiPIMS [CME] et recuit à 500 °C.....	162
V.1.4. Étude de la transition métal-isolant du VO ₂ recuit à 500 °C	165
V.1.5. Abaissement de la température de recuit à 400 °C et 300 °C.....	169
V.2. Dépôts HiPIMS à partir d'une cathode à magnétron déséquilibré [CMD]	170
V.2.1. Comparaison des modes HiPIMS et DCMS.....	171
V.2.2. Couches minces de VO ₂ élaborées par voie HiPIMS [CMD]	174
V.3. Conclusion du chapitre V	180
Références bibliographiques du chapitre V	181

L'inconvénient majeur de l'élaboration de VO₂ en pulvérisation cathodique magnétron conventionnelle est la température nécessaire à le rendre fonctionnel, lors de son dépôt par chauffage *in situ* ou après dépôt via un recuit. Des températures supérieures à 450 °C sont généralement utilisées, obligeant de ce fait à travailler sur un substrat thermiquement résistant. Le développement de couches minces de VO₂ sur substrat souple a fait l'objet de nombreuses recherches ces dernières années, l'intérêt majeur étant de pouvoir produire des films de VO₂ à grande échelle en utilisant un système d'enroulement durant le procédé de dépôt. Les films souples pourraient par la suite être directement apposés sur du verre ou sur d'autres parois selon les applications visées. Néanmoins, les substrats polymères ne résistent généralement pas au-delà de 400 °C.

Il a récemment été démontré que du VO₂ fonctionnel peut être obtenu à 300 °C en utilisant le mode HiPIMS [1]. Cette alimentation a par conséquent été choisie afin de synthétiser des couches minces de VO₂ à une température de recuit la plus faible possible. Deux différents types de cathode différents ont été utilisés afin d'atteindre cet objectif. Une cathode à magnétron équilibré [CME], dont les résultats sont présentés en première partie de ce chapitre, a tout d'abord permis l'obtention d'un VO₂ fonctionnel à 400 °C. Des couches minces de VO₂ recuites à 300 °C ont finalement été déposées à l'aide d'une cathode à magnétron déséquilibré [CMD]. Les apports de cette dernière seront exposés en seconde partie de ce chapitre.

V.1. Dépôts HiPIMS à partir d'une cathode à magnétron équilibré [CME]

Les dépôts ont été réalisés au sein du bâti semi-industriel WD1500. Une cible de vanadium rectangulaire de dimension 633 x 127 x 3 mm³ a tout d'abord été apposée sur la cathode à magnétron équilibré. Pour rappel, un magnétron est dit équilibré lorsque ses lignes de champ magnétique sont concentrées au niveau de la cible (cf. **Figure III-6**).

V.1.1. Influence de la durée du pulse sur la décharge HiPIMS [CME]

Dans le but d'étudier l'influence de la durée du pulse sur les signaux courant-tension, la décharge a tout d'abord été initiée sans gaz réactif. La tension et le courant de décharge ont pu être suivis en temps réel grâce à un oscilloscope. Afin d'empêcher la surchauffe de la cathode, le rapport cyclique (= durée du pulse / période) a été fixé à 3%. Le courant de consigne appliqué correspond au courant moyen délivré par la cathode (**Équation V-1**).

$$I_{moy} = \frac{1}{T} \int_0^{t_1} i(t) dt$$

Équation V-1 : Courant moyen délivré par la cathode lors d'une décharge HiPIMS

Avec I_{moy} courant moyen délivré par la cathode
 T période du signal
 t_1 durée du pulse
 $i(t)$ courant instantané

La tension de décharge s'ajuste automatiquement de manière à garder un courant moyen constant égal au courant de consigne. Le **Tableau V-1** présente les paramètres de décharge utilisés. Trois durées de pulse différentes ont été étudiées (30 µs, 150 µs et 400 µs).

Distance cible-substrat (cm)	10		
Pression avant dépôt (mbar)	1,0.10 ⁻⁶		
Pression de dépôt (mbar)	7.10 ⁻³		
Débit d'Ar (sccm)	100		
Courant de consigne (A)	7	7	7
Durée du pulse (µs)	30	150	400
Fréquence (Hz)	1000	200	80
Rapport cyclique (%)	3	3	3

Tableau V-1 : Conditions de dépôt utilisées en HiPIMS [CME]

L'évolution de la tension et du courant de décharge pour chaque configuration est affichée **Figure V-1**. Lorsque la décharge est initiée, le courant est nul. Après quelques µs, le phénomène de pulvérisation apparaît puis s'intensifie peu à peu. Les ions gazeux expulsent de la cible des atomes métalliques et des électrons qui vont eux-mêmes au gré de collisions et de transfert d'énergie participer à l'élévation de la densité du plasma et par conséquent au courant de décharge. Celui-ci augmente alors linéairement pour une durée de pulse de 30 µs (**Figure V-1.a**) jusqu'à atteindre une valeur de 470 A. L'obtention d'un tel courant permet d'ioniser une partie des atomes pulvérisés, rendant le dépôt très énergétique. Afin de visualiser ce phénomène, une analyse du plasma par spectrométrie optique a été réalisée. Cette analyse a été effectuée avec la cathode à magnétron déséquilibré ; les résultats seront présentés en seconde partie de ce chapitre.

En augmentant la durée du pulse à 150 µs (**Figure V-1.b**), le courant atteint un plateau après 80 µs ce qui pourrait traduire l'apparition d'un phénomène d'auto-pulvérisation. Finalement, pour une durée de 400 µs (**Figure V-1.c**), une chute drastique du courant intervient à partir de 130 µs. Une forte diminution du taux de pulvérisation causée par un effet de raréfaction du gaz pourrait expliquer cette évolution [2].

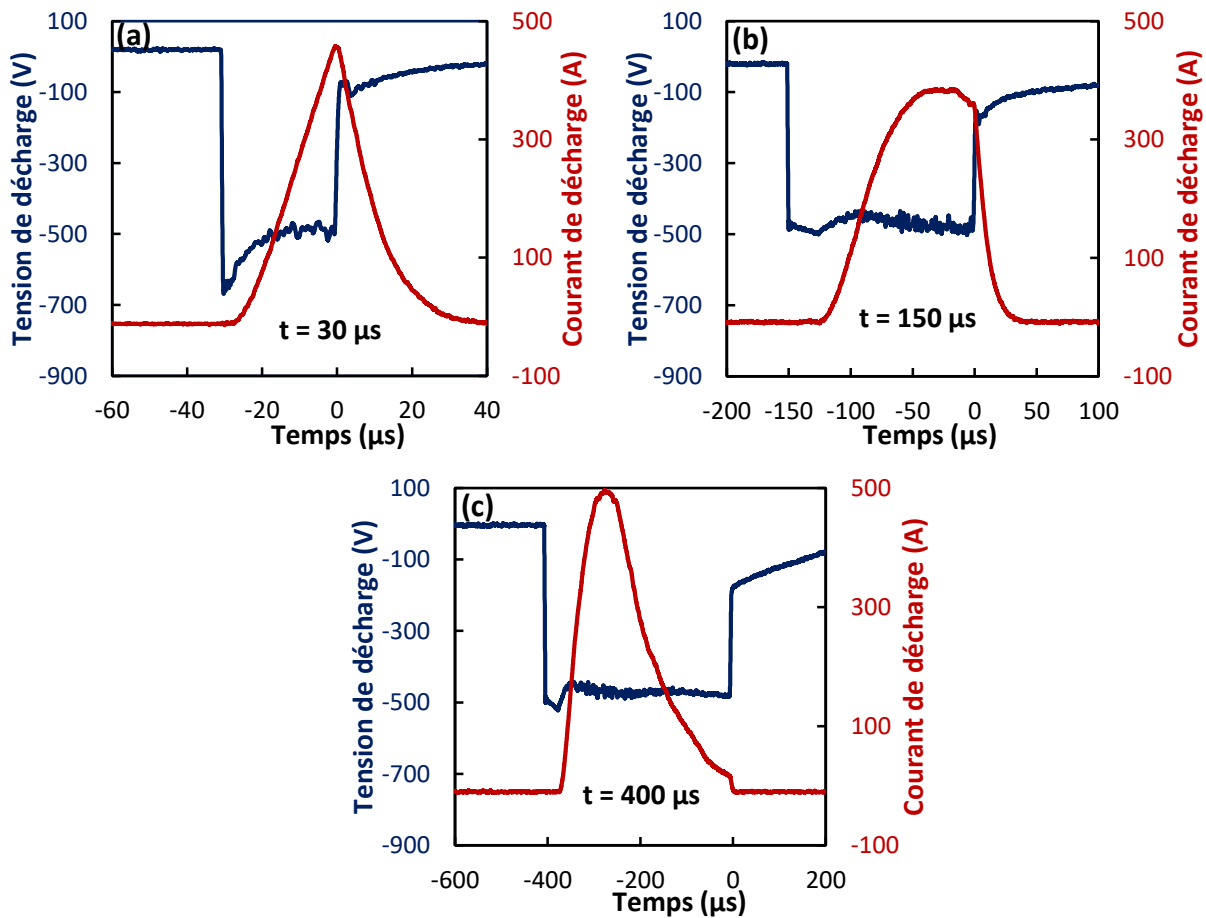


Figure V-1 : Caractéristique courant-tension de la décharge HiPIMS [CMD] avec une configuration de pulse : (a) 7 A/30 μs/1000 Hz, (b) 7 A/150 μs/200 Hz, (c) 7 A/400 μs/80 Hz

Afin de s'affranchir de ces phénomènes, la durée du pulse a été fixée à 30 μs.

V.1.2. Influence du débit d'O₂ sur les signaux courant-tension

La décharge HiPIMS a ensuite été effectuée en milieu réactif (mélange Ar + O₂) afin de déposer le matériau VO₂. Néanmoins, l'ajout du dioxygène provoque une instabilité du plasma. Par souci de robustesse du procédé, le courant de consigne a été abaissé à **6 A**.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, l'ajout de gaz réactif induit une variation des paramètres de pulvérisation. La **Figure V-2** montre l'influence du débit d'O₂ sur la tension et le courant de décharge. L'introduction de dioxygène oxyde la surface de la cible, ce qui conduit à une diminution du coefficient d'émission secondaire (γ) et donc du courant de décharge. Un courant moyen de 6 A (courant de consigne) est alors obtenu en augmentant la tension de décharge. Le phénomène de pulvérisation est ainsi accru, augmentant par conséquent la densité électronique du plasma.

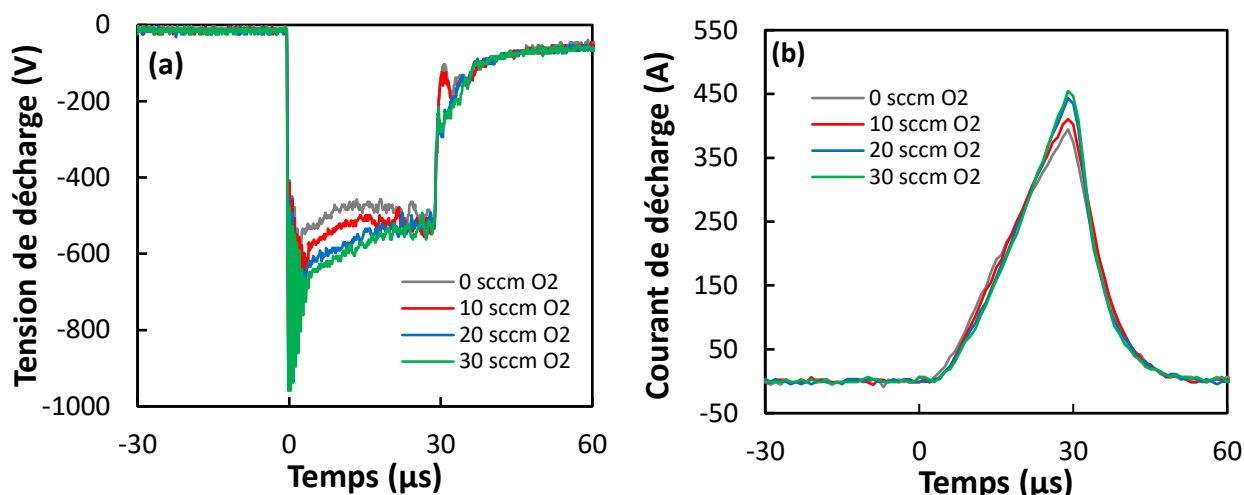


Figure V-2 : Influence de débit d'O₂ sur (a) la tension de décharge (b) le courant de décharge lors d'une décharge HiPIMS (6A/1000Hz/30μs) via le magnétron équilibré pour un débit d'argon fixé à 100 sccm

Des dépôts à différents débits d'O₂ ont par la suite été réalisés puis recuits à 500 °C sous atmosphère d'argon durant 1 h (cf. **Figure IV-5**).

V.1.3. Optimisation du débit d'O₂ et caractérisation à température ambiante (21 °C) du VO₂ déposé par HiPIMS [CME] et recuit à 500 °C

Afin de connaître le débit d'O₂ pour lequel une couche de VO₂ est obtenue, les différents échantillons recuits ont été analysés par RBS et DRX (**Figure V-3**). Un VO₂ stœchiométrique (rapport atomique (O/V) = 1,99) a finalement été obtenu pour un débit d'O₂ égal à 12,85 sccm. Le diffractogramme des rayons X établi pour cet échantillon confirme la présence de la phase monoclinique VO₂(M) avec une orientation préférentielle dans la direction (011).

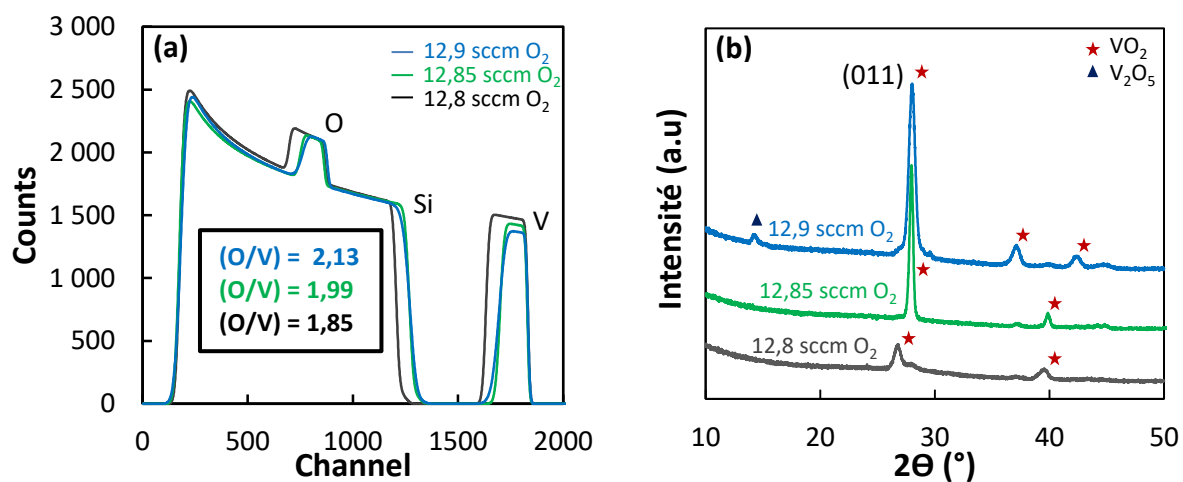


Figure V-3 : Spectres RBS (simulés) (a) et diffractogrammes des rayons X (b) d'échantillons élaborés à différents débit d'O₂ par HiPIMS [CME] puis recuits à 500 °C

Une couche d'épaisseur 150 nm après recuit (mesurée par profilométrie) a par la suite été élaborée avec un débit d'O₂ fixé à 12,85 sccm. La morphologie du dépôt a été observée au MEB. Le cliché en vue de dessus (**Figure V-4.a**) montre une surface homogène mais relativement rugueuse avec une taille de grains inférieure à 100 nm. Cette morphologie est due au dépôt énergétique engendré par l'alimentation HiPIMS qui favorise les phénomènes de renucléation empêchant la croissance des grains [3]. La section transverse (**Figure V-4.b**) ne permet pas de distinguer la nanostructure du film mais confirme une épaisseur de film de 150 nm.

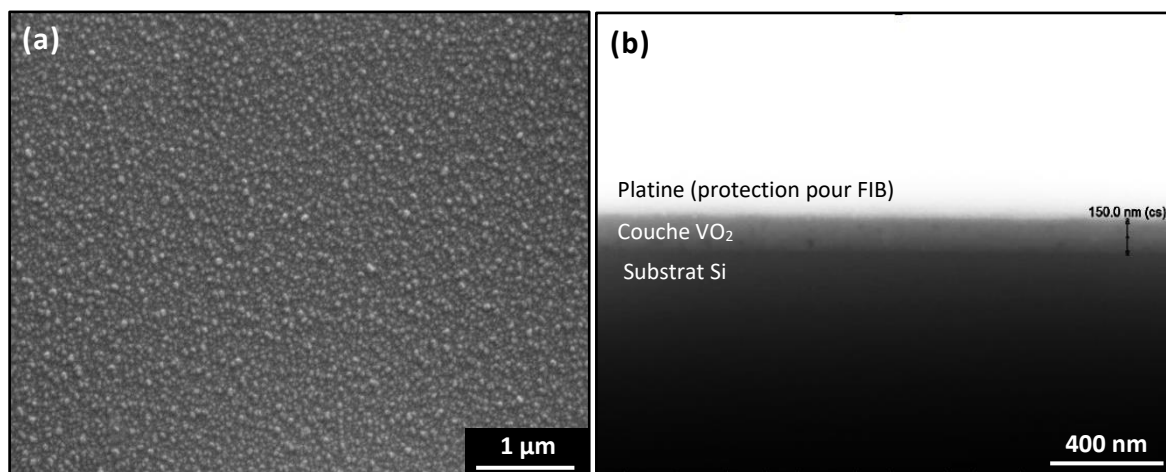


Figure V-4 : Micrographies de la morphologie de surface (a) et coupe transverse (b) de la couche mince de VO₂ déposée sur silicium par HiPIMS [CME] et recuite à 500 °C

Le dépôt de VO₂ a par la suite été analysé par XPS. Les résultats obtenus (**Figure V-5**) sont similaires à ceux de la couche de VO₂ déposée par PDCMS (**Figure IV-11**) avec la mise en évidence de deux degrés d'oxydation différents pour le vanadium (+IV et +V). La présence en ions V⁵⁺ est en revanche moins marquée que pour le dépôt élaboré en PDCMS. En effet le calcul via l'**Équation IV-2** a révélé une proportion en ion V⁴⁺ de 76,8 % (contre 72,8 % pour le film PDCMS). Le dépôt HiPIMS semble donc moins s'oxyder en surface que le dépôt PDCMS. Il possède une meilleure stabilité environnementale qui peut être attribuée à une plus grande densité du film [4]. Il est à noter que les deux couches comparées ici ont été conservées dans les mêmes conditions jusqu'à l'analyse XPS (boîte de stockage sous flux d'azote).

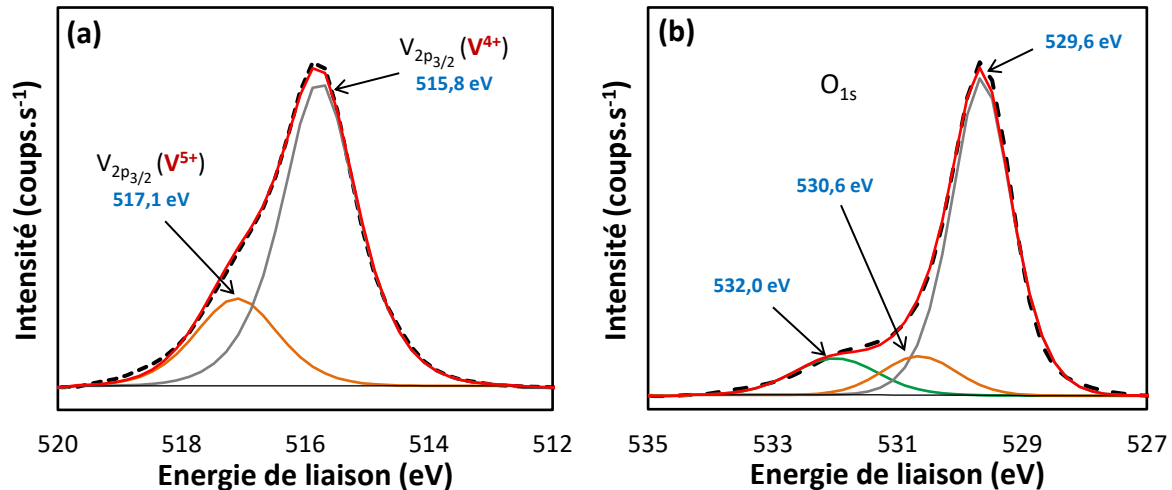


Figure V-5 : Analyses XPS des niveaux 2p_{3/2} du vanadium (a) et 1s de l'oxygène (b) sur une couche mince de VO₂ déposée par HiPIMS [CME] et recuite à 500 °C

Un profil en profondeur a été réalisé sur les deux dépôts (**Figure V-6**). Pour se faire, des ions argon ablatent progressivement la couche jusqu'au substrat. Des analyses sont lancées toutes les minutes et permettent de suivre l'évolution de la proportion des différents éléments en fonction du temps d'ablation. Le carbone 1s et le silicium 2p ne sont détectés que durant les premières minutes ce qui confirme une pollution de surface des échantillons. Après 2 minutes d'ablation, seul le vanadium et l'oxygène sont présents. Finalement, après 400 secondes d'ablation pour le dépôt PDCMS et 900 secondes pour le dépôt HiPIMS, la quantité des deux éléments chute laissant progressivement apparaître le substrat de silicium. La vitesse d'ablation associée aux deux couches est déterminée par la formule suivante :

$$\text{Vitesse d'ablation} = \frac{\text{épaisseur couche}}{\text{temps d'ablation jusqu'au substrat}}$$

Équation V-2 : Vitesse d'ablation d'une couche mince

Après calculs, il s'avère que la vitesse pour ablater le dépôt PDCMS est de 0,2 nm.s⁻¹ contre 0,17 nm.s⁻¹ pour le dépôt HiPIMS. Autrement dit, la couche PDCMS se décape plus facilement que la couche HiPIMS, ce qui est directement lié à une densité plus faible. En effet, une analyse approfondie des spectres RBS donne en mode PDCMS une masse volumique de 3,70 g.cm⁻³, alors qu'en mode HiPIMS celle-ci est égale à 4,25 g.cm⁻³, proche de la valeur théorique de VO₂ de 4,57 g.cm⁻³. Ces résultats permettent de confirmer la nette augmentation de la densité via l'utilisation de l'alimentation HiPIMS.

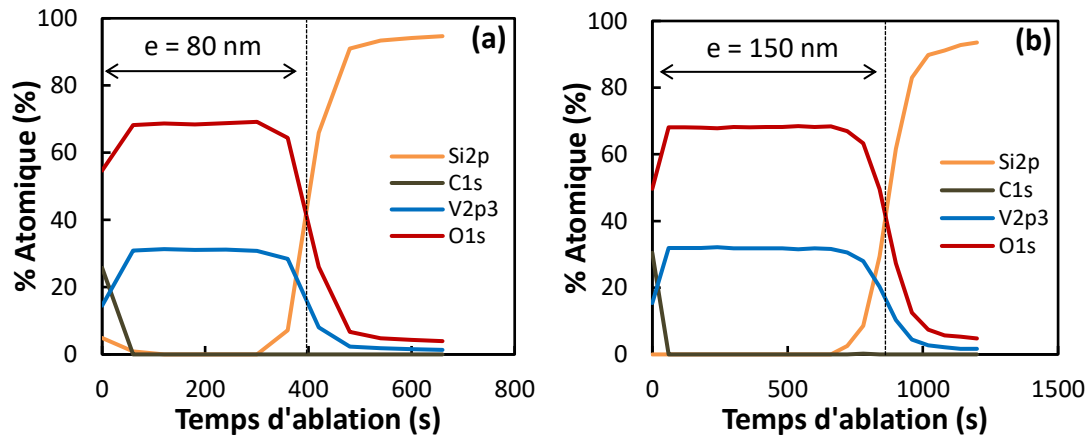


Figure V-6 : Profil en profondeur pour deux couches de VO₂ recuites à 500 °C déposées par (a) PDCMS (e = 80 nm) et (b) HiPIMS [CME] (e = 150 nm)

Une mesure de la transmittance dans la gamme 2,5 µm – 22 µm du dépôt HiPIMS d'épaisseur 150 nm, présentée **Figure V-7**, a finalement été réalisée à température ambiante afin de vérifier la signature du VO₂ déposé. La couche est totalement transparente dans la gamme 2,5 µm – 12 µm. Au-delà de 12 µm, il existe deux bandes d'absorption à 16,2 µm et 19,7 µm liées au réseau cristallin de VO₂, dénotant la bonne qualité du matériau déposé.

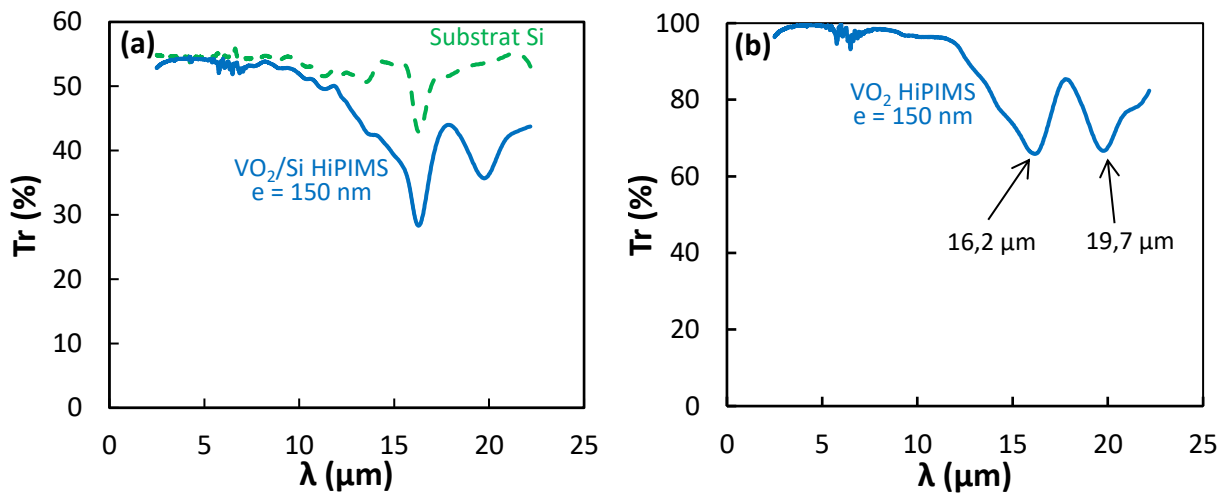


Figure V-7 : Spectres de transmittance dans la gamme 2,5 µm-22 µm à température ambiante d'une couche mince de VO₂ d'épaisseur 150 nm déposée par HiPIMS [CME] et recuite à 500 °C

V.1.4. Étude de la transition métal-isolant du VO₂ recuit à 500 °C

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, le dioxyde de vanadium subit une variation de ses propriétés structurales, électriques et optiques lors de sa transition de phase. L'état électronique du VO₂ déposé par HiPIMS à partir du magnétron équilibré a tout d'abord été suivi par des mesures de résistivité en température. Des mesures de transmittance ont par la suite permis d'étudier les propriétés optiques entre 2 µm et 25 µm de la couche mince en fonction de la température. Un

travail de modélisation à partir des spectres obtenus a également été effectué afin de déterminer les indices optiques du VO₂ dans cette gamme de longueurs d'onde.

V.1.4.A/ Suivi des propriétés électriques du dioxyde de vanadium par des mesures de résistivité quatre pointes en température

Les propriétés électriques du dioxyde de vanadium synthétisé sur silicium par HiPIMS [CME] d'épaisseur 150 nm et recuit à 500 °C ont été étudiées par des mesures de résistivité quatre pointes. La **Figure V-8.a** présente le suivi de la résistivité du film en fonction de la température. Une différence de résistivité dépassant les trois ordres de grandeur est observée entre l'état semi-conducteur du VO₂ et son état métallique. Le tracé de la dérivée première (**Figure V-8.b**) permet de déterminer la température de transition électronique du matériau. Le VO₂ transite à 70 °C lors de la chauffe et 64 °C lors de la descente en température. Une largeur d'hystérésis de seulement 6 °C est ainsi obtenue (comparée à 12 °C pour le VO₂ élaboré en PDCMS **Figure IV-17**). Une augmentation de la cristallinité et/ou de la densité est liée à cette amélioration [5]. Les calculs via la formule de Scherrer (**Équation IV-8**) ont estimé des tailles de cristallites de 22 nm pour le VO₂ déposé en HiPIMS (contre 24 nm pour celui déposé en PDCMS). La nanostructure très dense induite par le mode HiPIMS entraîne donc la très nette amélioration des propriétés thermochromes du VO₂.

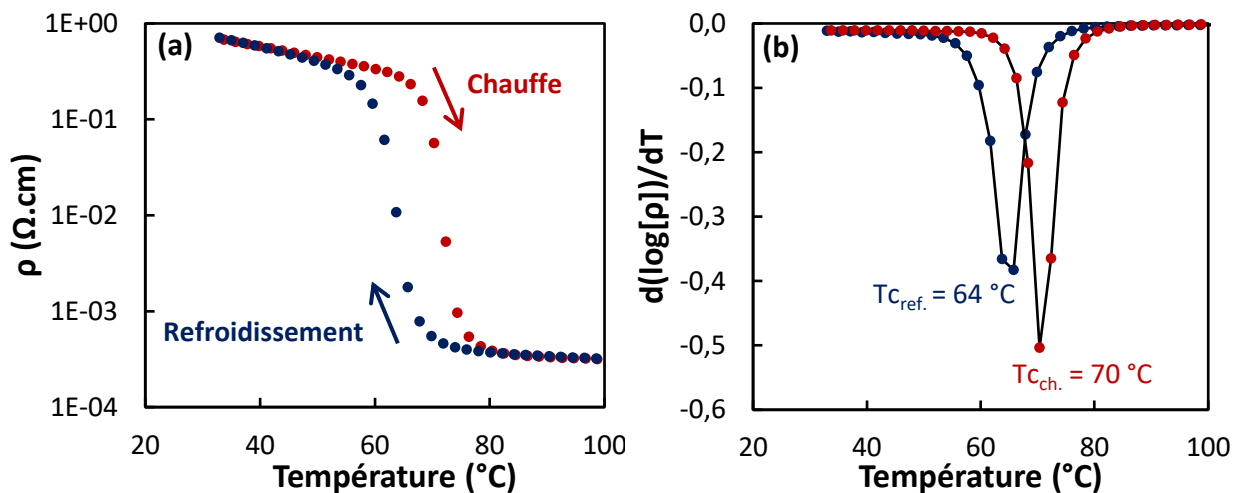


Figure V-8 : Courbe de résistivité (a) et dérivée première associée (b) d'une couche mince de VO₂ d'épaisseur 150 nm déposée par HiPIMS [CME] et recuite à 500 °C

Les propriétés optiques du VO₂ déposé par HiPIMS [CME] ont par la suite été déterminées dans la gamme 2 μm – 25 μm par spectrophotométrie.

V.1.4.B/ Étude des propriétés optiques du dioxyde de vanadium dans la gamme 2 μm – 25 μm par des mesures de transmittance en température

L'échantillon HiPIMS, d'épaisseur 150 nm, a été analysé en transmittance de 2 μm à 25 μm entre 25 °C et 90 °C. La **Figure V-9** présente l'évolution de la transmittance lors de la chauffe. La contribution du substrat de silicium a été enlevée dans un premier temps. Le comportement du matériau est identique à celui déposé en PDCMS et précédemment étudié au **chapitre IV**. A basse température, un état semi-conducteur confère à VO₂ une totale transparence entre 2 et 12 μm. Les absorptions vibrationnelles liées à la structure monoclinique du VO₂ sont responsables d'une baisse de la transmittance à partir de 12 μm. L'augmentation de la température provoque une chute de la transmittance globale et une disparition des deux bandes d'absorption. La transmission résiduelle est inférieure à 5% au-delà de 75 °C.

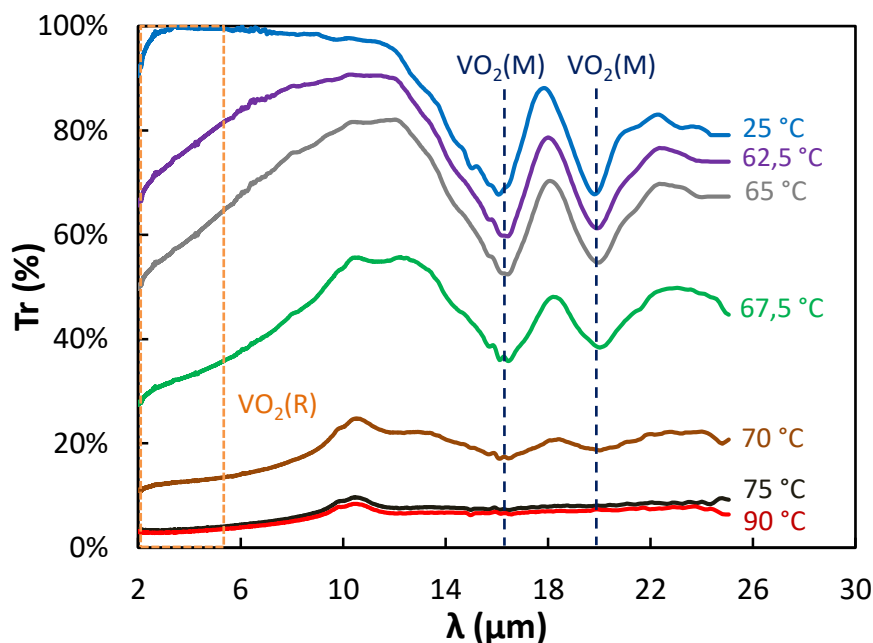


Figure V-9 : Mesures de transmittance en fonction de la température lors de la chauffe dans la gamme 2,0 μm – 25 μm d'une couche mince de VO₂ d'épaisseur 150 nm synthétisée par HiPIMS [CME] et recuite à 500 °C

Le cycle d'hystérésis, tracé pour $\lambda = 12 \mu\text{m}$ **Figure V-10**, révèle les propriétés thermochromes de la couche mince. Un contraste optique avoisinant 90 % est atteint, dénotant la très bonne qualité du matériau déposé. Des températures de commutation de 67,5 °C et de 61 °C sont respectivement obtenues lors de la chauffe et lors du refroidissement. La largeur d'hystérésis ($\Delta T_c = 6,5 \text{ °C}$) est semblable à celle trouvée lors des mesures de résistivité.

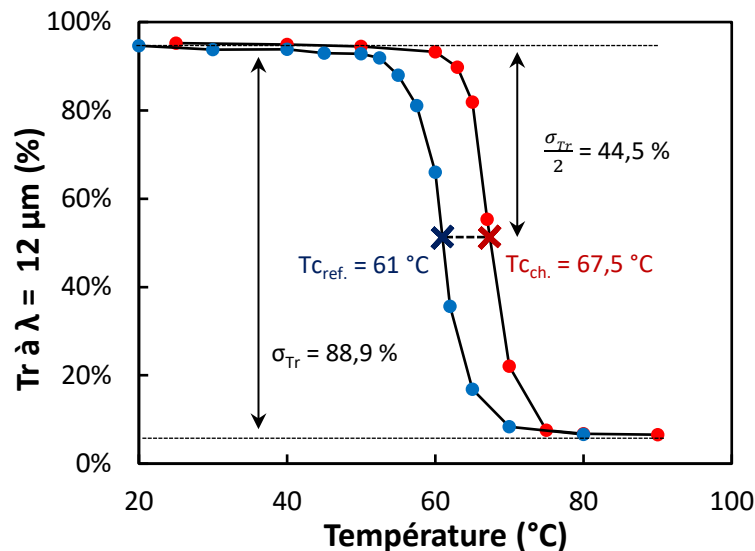


Figure V-10 : Cycle d'hystérésis en transmittance ($\lambda = 12 \mu\text{m}$) d'une couche mince de VO₂ d'épaisseur 150 nm déposée par HiPIMS [CME] et recuite à 500 °C

Un travail de modélisation, similaire à celui exposé au **chapitre IV.1.5.D/**, a par la suite été réalisé afin de déterminer les indices optiques du matériau VO₂ lorsqu'il est sous sa phase semi-conductrice (monoclinique à $T = 25 \text{ °C}$) ou conductrice (rutile à $T = 90 \text{ °C}$). La **Figure V-11** compare les spectres expérimentaux et ceux issus de la modélisation, dont la très bonne concordance permet de valider la qualité de celle-ci.

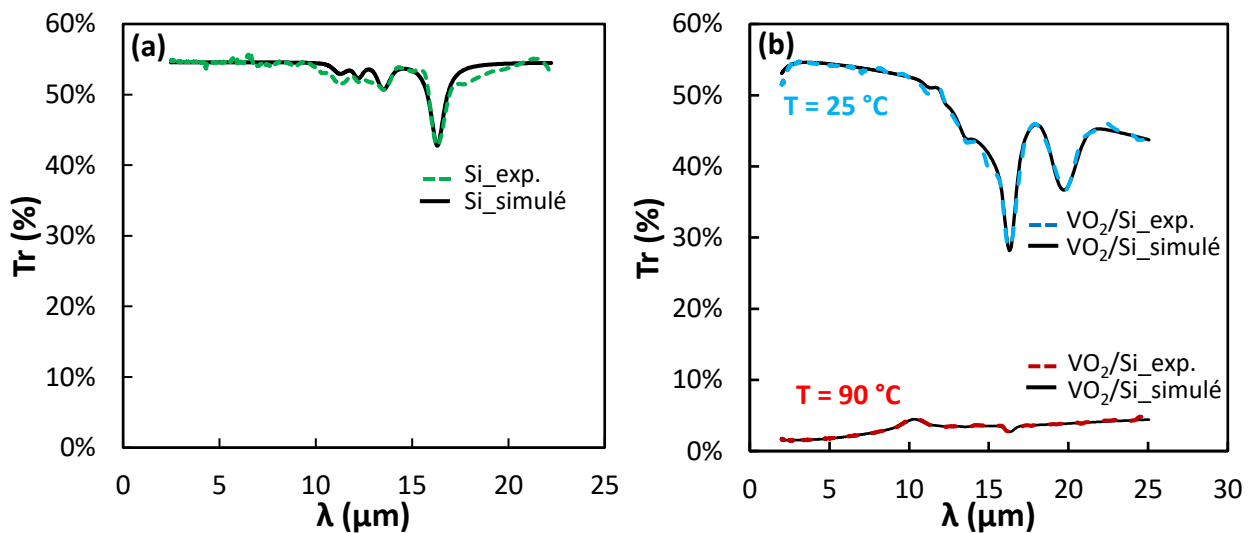


Figure V-11 : Spectres expérimentaux et issus de la modélisation du substrat de silicium (a) et de l'échantillon VO₂/Si déposé par HiPIMS [CME] à $T=25 \text{ °C}$ et $T=90 \text{ °C}$ (b)

Les indices optiques ont finalement été extraits des spectres simulés et affichés **Figure V-12**. Le comportement thermo-chrome du matériau est mis en évidence par une très forte augmentation des deux indices avec la température. Il est intéressant de remarquer que, dans son état métallique, VO₂ déposé en mode HiPIMS possède des indices optiques plus élevés que lorsqu'il est élaboré en mode

PDCMS (Figure IV-28). Cette hausse est attribuée à l'augmentation de la densité du matériau via l'alimentation HiPIMS.

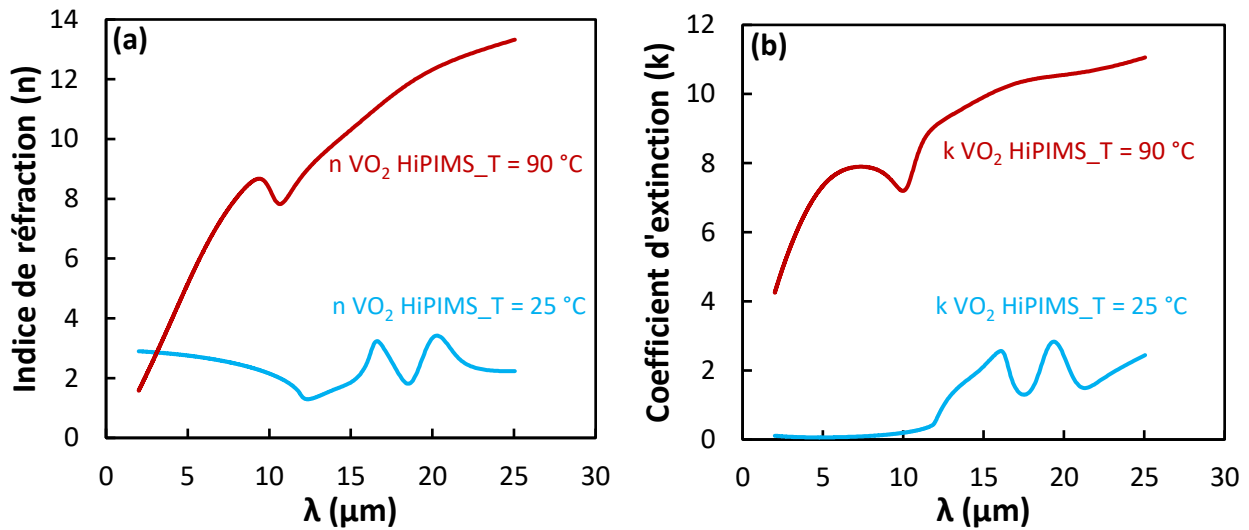


Figure V-12 : Indices optiques n (a) et k (b) d'une couche mince de VO₂ élaborée en mode HiPIMS [CME] à $T = 25\text{ °C}$ et $T = 90\text{ °C}$

Un recuit à 500 °C permet donc l'obtention d'un VO₂ performant en mode HiPIMS. L'étude s'est ensuite portée sur l'influence de la température de recuit sur les propriétés thermochromes du dioxyde de vanadium déposé dans les mêmes conditions.

V.1.5. Abaissement de la température de recuit à 400 °C et 300 °C

Des dépôts ont été recuits à 400 °C ou 300 °C avec un palier fixé à 1h. Les couches d'épaisseur 150 nm ont ensuite été analysées en DRX afin de vérifier la structure cristallographique de chaque dépôt à température ambiante. Les résultats (Figure V-13.a) mettent en évidence une baisse flagrante de la cristallinité avec la diminution de la température de recuit. En effet, pour $T_{\text{recuit}} = 400\text{ °C}$, la structure monoclinique est conservée mais avec une intensité des pics nettement amoindrie. Pour $T_{\text{recuit}} = 300\text{ °C}$, la structure monoclinique n'est en revanche plus visible. Des mesures de transmittance en température ont ensuite été réalisées sur les deux échantillons. Le dépôt recuit à 300 °C n'a présenté aucune variation de transmittance avec la température. Les propriétés thermochromes de l'échantillon recuit à 400 °C sont présentées Figure V-13.b. Une baisse considérable du contraste optique est constatée ($\sigma_{\text{Tr}} = 66,7\%$ à 400 °C contre $\sigma_{\text{Tr}} = 88,9\%$ à 500 °C) dénotant une détérioration des propriétés thermochromes avec l'abaissement de la température de recuit. La baisse de la cristallinité issue du traitement thermique à 400 °C conduit également à un étalement du cycle d'hystérésis et une diminution de la température de commutation ($T_c \approx 53\text{ °C}$). Un comportement similaire a été constaté par J. Houska et al. [6] avec une température de chauffage *in situ* de 300 °C.

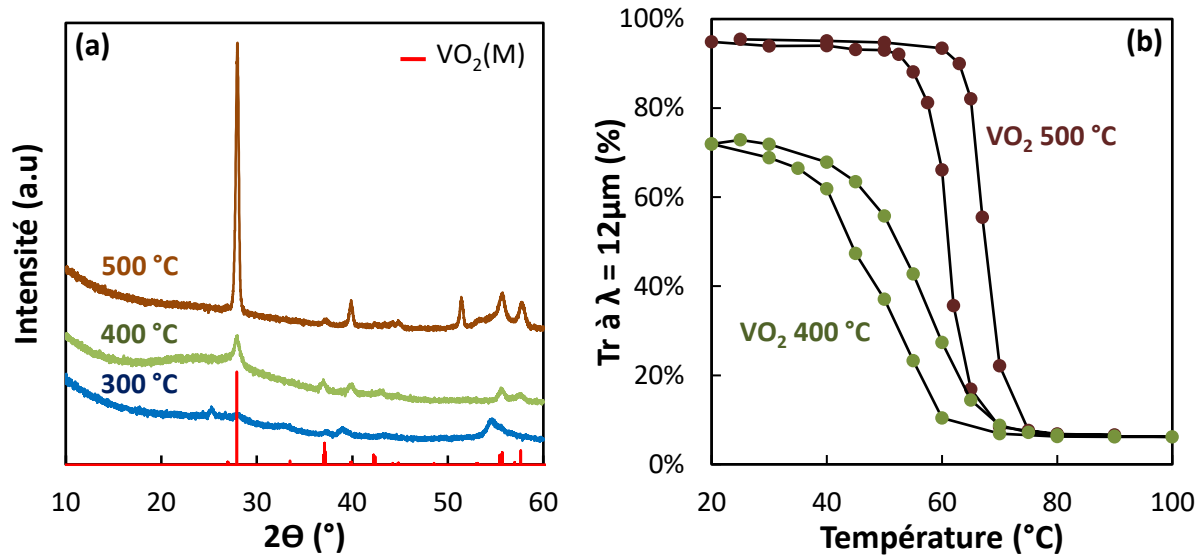


Figure V-13 : Diffractogrammes (a) et cycles d'hystérésis en transmittance ($\lambda = 12 \mu\text{m}$) (b) de couches minces de VO₂ d'épaisseur 150 nm recuites à 500 °C ou à 400 °C.

La décharge HiPIMS d'une cible de vanadium en milieu réactif via une cathode à magnétron équilibré [CME] a donc permis l'obtention d'un film de VO₂ fonctionnel avec une température de recuit minimale de 400 °C, une température de 300 °C semblant trop basse pour pouvoir cristalliser le matériau.

Dans le but de poursuivre cette étude, une cathode à magnétron déséquilibré [CMD] a par la suite été utilisée afin de déposer nos couches de VO₂.

V.2. Dépôts HiPIMS à partir d'une cathode à magnétron déséquilibré [CMD]

La cible de vanadium a dans un second temps été apposée sur la cathode à magnétron déséquilibré. Le champ magnétique formé par une telle cathode n'est plus localisé proche de la cible mais dispersé et orienté en direction du substrat (cf. **Figure III-6**).

Une telle orientation du champ magnétique permet de diriger le flux métallique en direction du substrat, amenant ainsi l'énergie nécessaire à la densification et à la cristallisation de la couche en croissance.

La décharge en mode HiPIMS à partir du magnétron déséquilibré a été initiée en utilisant les mêmes conditions qu'avec le magnétron équilibré. Une durée de pulse de 30 μs a alors conduit à l'apparition d'arcs électriques. Les lignes du champ magnétique n'étant plus concentrées au niveau de la cible, l'efficacité d'ionisation du gaz est amoindrie. Le plasma s'amorce donc difficilement ce qui produit une instabilité du plasma. Or, une augmentation de la durée du pulse permet d'accroître les

phénomènes d'ionisation. La durée du pulse a finalement été fixée à 50 µs afin de consolider la phase de décharge du procédé.

V.2.1. Comparaison des modes HiPIMS et DCMS

V.2.1.A/ Analyse du plasma par spectrométrie d'émission optique

Comme nous l'avons déjà abordé au **chapitre III.1.2.C/**, le taux d'ionisation des particules pulvérisées est régi par le courant de décharge. L'alimentation HiPIMS conduit, dans notre cas, à des courants de décharge supérieurs à 450 A (contre 6 A en mode DCMS). Le nombre d'ions métalliques lors de la décharge en mode HiPIMS est de ce fait bien plus élevé. De plus, grâce au magnétron déséquilibré, une portion de ces ions métalliques est dirigée vers le substrat induisant un dépôt très énergétique.

Le plasma engendré lors des impulsions HiPIMS a été étudié par spectrométrie d'émission optique puis comparé au plasma DCMS à courant de consigne égal. Le **Tableau V-2** résume les conditions opératoires utilisées. Cette technique repose sur l'analyse spectrale de la lumière émise par le plasma, liée à l'émission de photons issus de la désexcitation radiative d'atomes/ions/molécules causée par la décharge. Le rayonnement est récupéré par une fibre optique dirigée vers le plasma, puis amené jusqu'au spectromètre lequel a pour rôle de séparer les différentes longueurs d'onde via des réseaux. Finalement, une caméra CCD placée en sortie permet de détecter et d'enregistrer l'intensité lumineuse en fonction de la longueur d'onde.

Type d'alimentation	HiPIMS	DCMS
Distance cible-substrat (cm)	10	10
Pression avant dépôt (mbar)	1,0.10 ⁻⁶	1,0.10 ⁻⁶
Pression de dépôt (mbar)	7.10 ⁻³	7.10 ⁻³
Débit d'Ar (sccm)	100	100
Courant de consigne (A)	6	6
Durée du pulse (µs)	50	/
Fréquence (Hz)	600	/
Rapport cyclique (%)	3	/
Courant de décharge (A)	420	6

Tableau V-2 : Conditions de décharge en modes HiPIMS et DCMS avec la cathode à magnétron déséquilibré

Un spectromètre TRIAX 550 de chez Horiba muni d'une caméra CCD 3500 a été utilisé pour obtenir les spectres d'émission optique. Afin de visualiser le flux métallique arrivant sur le substrat, la fibre optique a été positionnée au niveau du porte-substrat (**Figure V-14**).

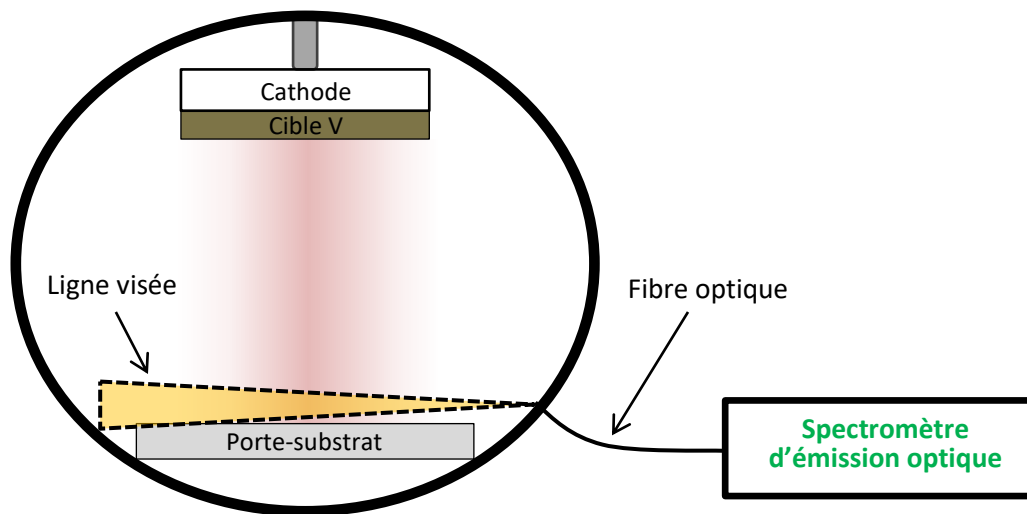


Figure V-14 : Représentation du dispositif expérimental de caractérisation du plasma par spectrométrie d'émission optique opérée au sein du bâti de dépôt WD 1500.

Les spectres d'émission optique correspondant aux décharges HiPIMS et DCMS sont représentés **Figure V-15**. Le mode impulsionnel révèle un plasma beaucoup plus énergétique et ionisé. En effet, les ions vanadium quasiment non détectés en DCMS sont en revanche très présents lors de la décharge HiPIMS.

Une proportion importante d'ions métalliques hautement énergétiques va ainsi atteindre le substrat lors des dépôts par voie HiPIMS. En libérant leur énergie, ces ions favorisent les phénomènes de diffusion en surface et en profondeur : des couches très denses et cristallisées peuvent ainsi être obtenues.

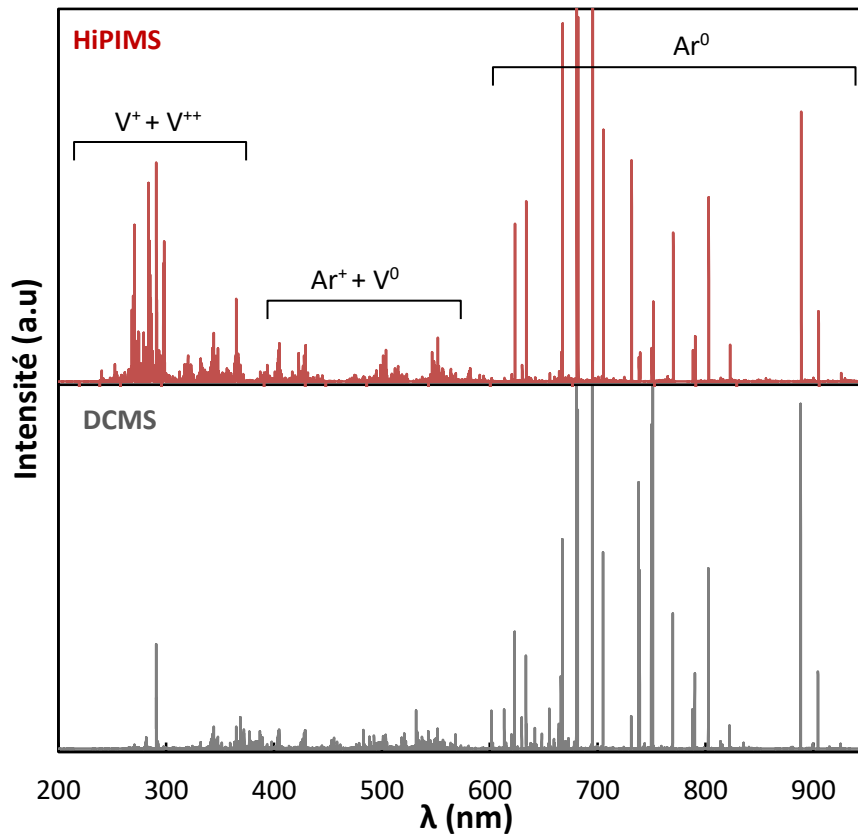


Figure V-15 : Spectres d'émission optique du plasma lors de décharges HiPIMS et DCMS (à courant moyen identique de 6 A) via le magnétron déséquilibré

V.2.1.B/ Évolution de la tension de décharge en milieu réactif

Afin d'étudier le procédé HiPIMS en milieu réactif, l'évolution de la tension de décharge en fonction du débit d'O₂ a été comparée à celle obtenue par voie DCMS (**Figure V-16**). Les paramètres opératoires sont affichés **Tableau V-2**. La tension de décharge est nettement plus élevée avec le mode HiPIMS. Le phénomène de pulvérisation de la cible est de ce fait accru, induisant une hausse du nombre d'électrons secondaires émis. Ceci explique l'obtention d'un courant supérieur à 450 A lors de la décharge HiPIMS. Néanmoins, afin d'éviter la surchauffe de la cathode avec un tel courant, le plasma n'est allumé que 3% du temps (= rapport cyclique). La cible s'oxyde donc plus rapidement qu'en mode DCMS pour lequel le plasma reste allumé en permanence. Le phénomène d'oxydation, lié à l'augmentation de la tension de décharge, apparaît donc à plus bas débit. Ces observations ont également été constatées par Aijaz et al. [7].

Les impulsions à très haute puissance ont cependant l'avantage de réduire le phénomène d'hystérésis et d'aplanir la courbe facilitant ainsi la reproductibilité du procédé (indispensable dans le milieu industriel).

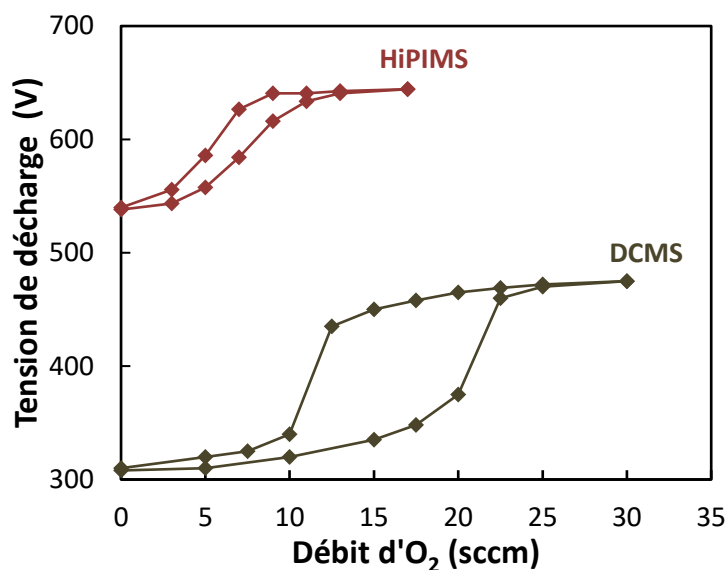


Figure V-16 : Evolution de la tension de décharge en milieu réactif lors de décharges HiPIMS et DCMS (à courant moyen identique de 6 A) via le magnétron déséquilibré

V.2.2. Couches minces de VO₂ élaborées par voie HiPIMS [CMD]

Un débit d'O₂ de 9,5 sccm a permis l'obtention de VO₂ fonctionnel après recuit à 500 °C pendant 1 h. La **Figure V-17** illustre les propriétés thermochromes d'une couche d'épaisseur 210 nm déposée sur silicium, dont le contraste en transmittance de 93,4 % s'avère le plus élevé obtenu jusqu'à présent. La transition de phase se produit à une température légèrement plus faible que celle attendue ($T_c \approx 60$ °C). Le mode HiPIMS couplé à la forte épaisseur du dépôt induit des contraintes internes modifiant les paramètres cristallographiques de la structure monoclinique de VO₂. En effet, une déformation selon l'axe c entraîne une commutation à plus basse température. Lin et al. ont mis en évidence ce résultat [8]. La température de transition de leur film le plus épais ($e = 122$ nm) déposé par HiPIMS a ainsi été réduite à 50,3 °C.

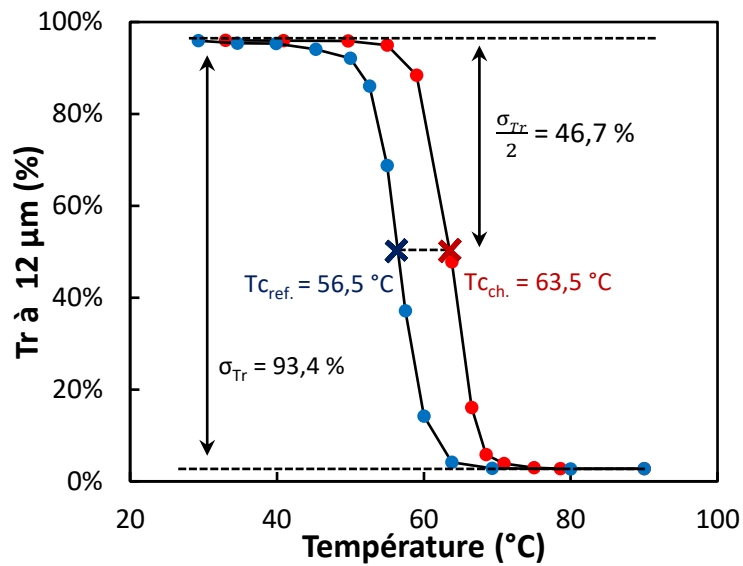


Figure V-17 : Cycle d'hystérésis en transmittance ($\lambda = 12 \mu\text{m}$) d'une couche de VO₂ d'épaisseur 210 nm déposée par HiPIMS [CMD] recuite à 500 °C pendant 1h

Plusieurs types de recuits ont par la suite été testés, le but étant d'obtenir un VO₂ fonctionnel avec une température la plus faible possible.

V.2.2.A/ Conditions de recuit post-dépôt

La **Figure V-18** présente les différents programmes utilisés pour recuire des couches minces de 120 nm d'épaisseur élaborées par voie HiPIMS [CMD] sur silicium intrinsèque. Une telle épaisseur a été choisie afin de faciliter la cristallisation de la phase VO₂(M) durant le traitement thermique. Le temps de palier a également été ajusté en fonction de la température de recuit visée.

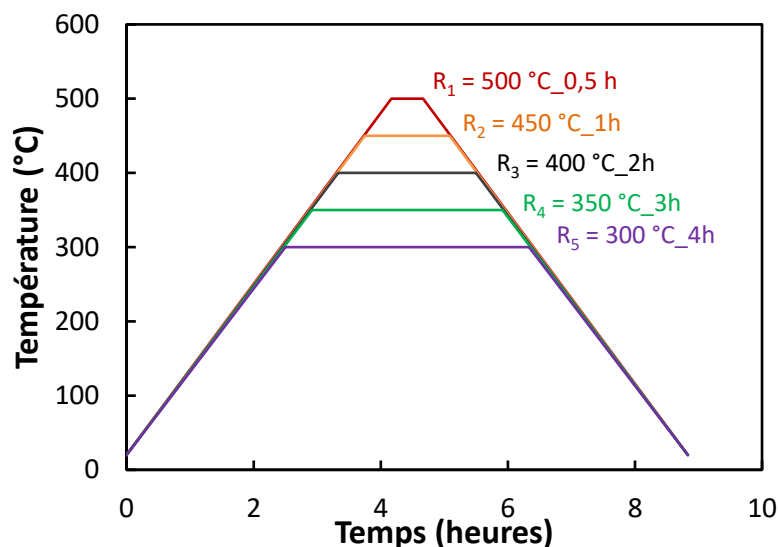


Figure V-18 : Programmes de recuit à 500 °C, 450 °C, 400 °C, 350 °C et 300 °C

Une fois le traitement thermique achevé, les échantillons ont été caractérisés par des mesures de transmission optique dans l'infrarouge (IR).

V.2.2.B/ Mesure de la transmittance dans la gamme 2 μm – 22 μm

Une mesure en transmittance a dans un premier temps été effectuée à température ambiante (23 °C) (**Figure V-19**). Les spectres IR des échantillons recuits au-delà de 350 °C inclus (R₁, R₂, R₃, R₄) sont caractéristiques d'un VO₂ de bonne qualité, à savoir une transmittance proche de 100 % avec deux pics d'absorption liés à la structure monoclinique. La transmittance de l'échantillon recuit à 300 °C (R₅) n'excède pas 30 %. Or, rappelons que l'atmosphère de recuit employée est légèrement oxydante. Une température de 300 °C ne permet donc pas d'oxyder suffisamment le dépôt qui reste partiellement métallique.

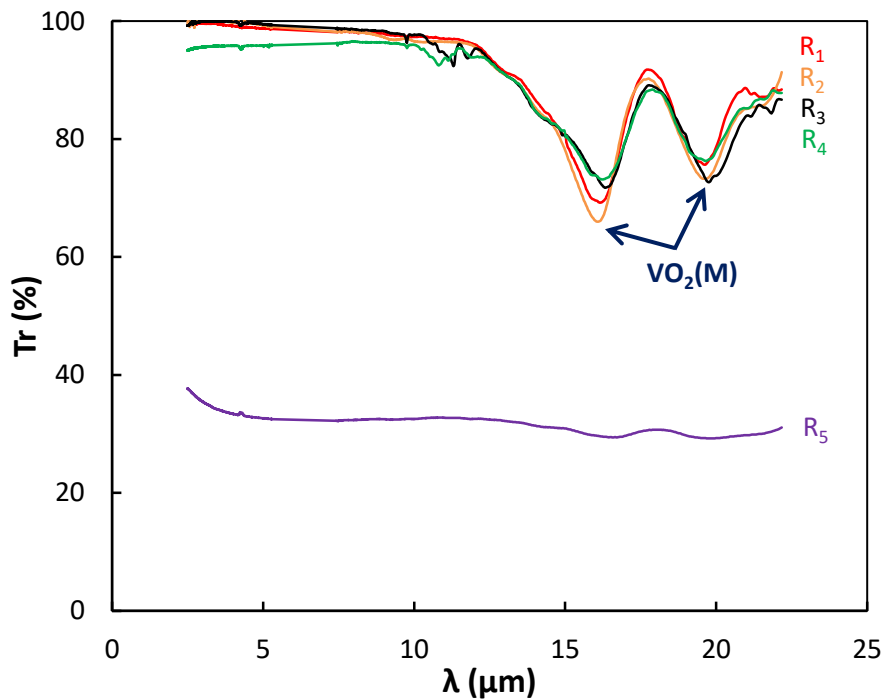


Figure V-19 : Spectres de transmittance dans la gamme 2,5 μm-22 μm à température ambiante (23 °C) d'échantillons de VO₂ déposés en épaisseur 120 nm par HiPIMS [CMD] et recuits à différentes températures

La structure cristallographique des échantillons recuits à 500 °C et 350 °C a été analysée en DRX (**Figure V-20**). Les diffractogrammes révèlent l'obtention d'une phase pure VO₂(M) pour les deux dépôts. Une température de 350 °C est donc suffisante pour cristalliser le matériau sous sa phase monoclinique.

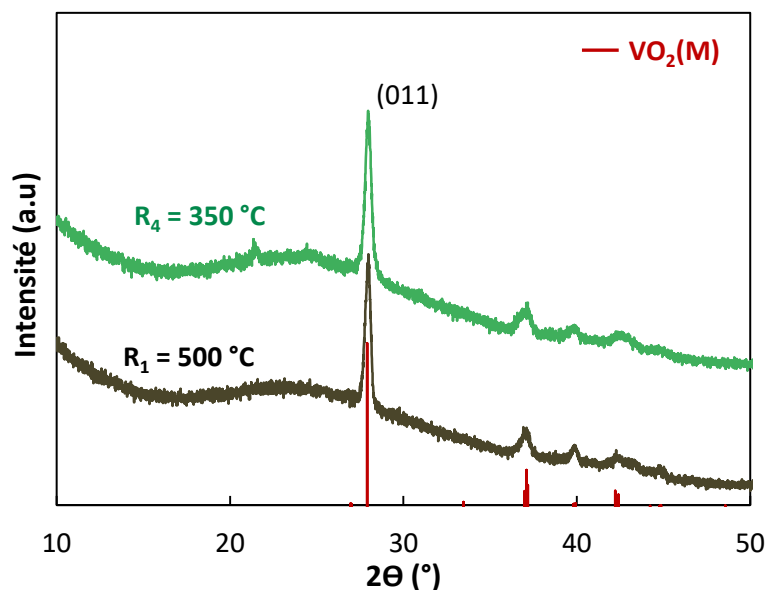


Figure V-20 : Diffractogrammes des rayons X de deux échantillons de VO₂ d'épaisseur 120 nm élaborés par HiPIMS [CMD], l'un recuit à 500 °C et l'autre à 350 °C

Les films susceptibles de présenter une transition métal-isolant (recuits R₁, R₂, R₃, R₄) ont par la suite été mesurés en transmittance en température. Le tracé des cycles d'hystérésis en transmittance à $\lambda = 12 \mu\text{m}$ est représenté **Figure V-21**. Une transition métal-isolant est détectée pour chaque échantillon. Les dépôts recuits à 500 °C, 450 °C et 400 °C présentent des propriétés thermochromes semblables avec un contraste optique avoisinant 90 % et une température de commutation d'environ 63,5 °C. Le film recuit à 350 °C se comporte différemment puisqu'il possède un contraste optique légèrement inférieur ($\sigma_{\text{Tr}} = 80,3 \%$) et une température de commutation moyenne de seulement 57 °C. Une légère sous-stœchiométrie en oxygène pourrait expliquer ces performances [6, 9].

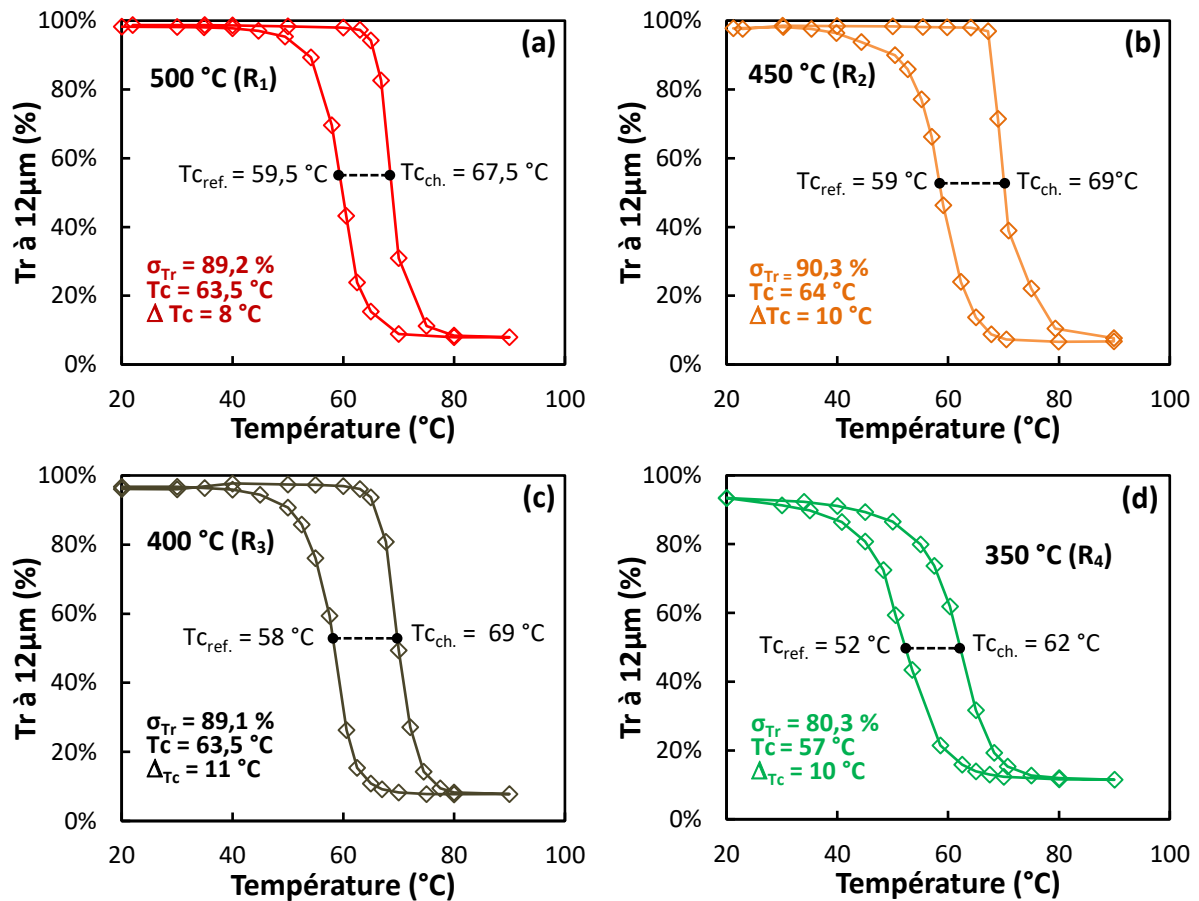


Figure V-21 : Cycles d'hystérésis en transmittance ($\lambda = 12 \mu\text{m}$) de couches minces de VO₂ d'épaisseur 120 nm élaborées par HiPIMS [CMD] recuites à 500 °C (a) 450 °C (b) 400 °C (c) et 350 °C (d)

Le recuit à 300 °C ayant abouti à la formation d'une couche non fonctionnelle à caractère métallique, les conditions de dépôts ont été ajustées afin de remédier à ce problème.

V.2.2.C/ Optimisation du débit d'O₂ pour un traitement thermique à 300 °C

Jusqu'à présent, un débit d'O₂ de 9,5 sccm était introduit lors de la phase de dépôt. Ce débit a permis l'obtention de couches minces thermochromes fonctionnelles à 500 °C, 450 °C, 400 °C et 350 °C. Le recuit à 300 °C n'étant pas suffisamment oxydant, un débit de 10 sccm d'O₂ a été choisi afin d'apporter à la couche l'oxygène manquant. Des films d'épaisseur 60 nm et 120 nm ont été recuits à 300 °C (R₅). Les spectres à température ambiante (**Figure V-22**) montrent la présence de la structure monoclinique du VO₂ dans les deux cas. Néanmoins, des pics parasites n'appartenant pas à la phase VO₂(M) apparaissent sur le dépôt d'épaisseur 120 nm. Ces absorptions pourraient être liées à l'apparition de la phase métastable VO₂(B) généralement observée lorsque la température de recuit est trop faible [10]. La couche moins épaisse ne présente quant à elle aucun pic parasite.

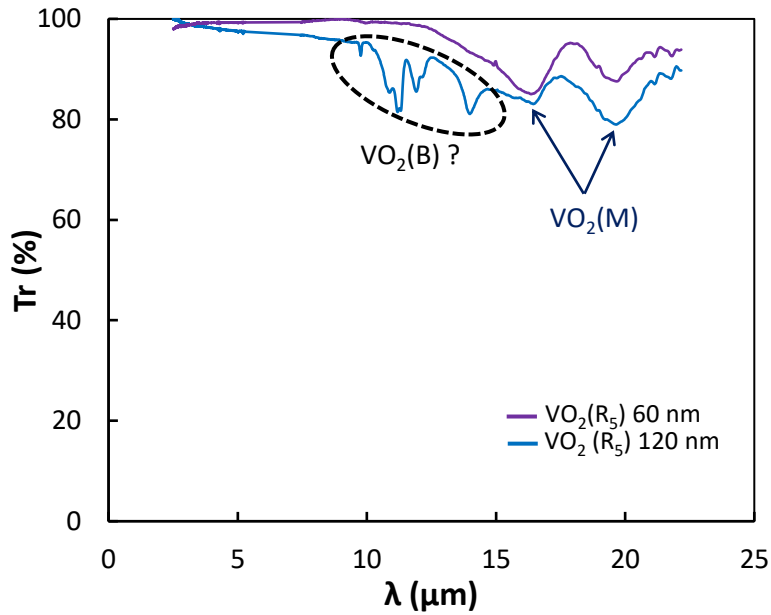


Figure V-22 : Spectres de transmittance dans la gamme 2,5 µm-22 µm à température ambiante (23 °C) d'échantillons de VO₂ déposés par HiPIMS [CMD] recuits à 300 °C (R₅)

Les diffractogrammes des rayons X associés aux deux échantillons recuits à 300 °C sont présentés **Figure V-23**. Le diffractogramme du dépôt de 120 nm recuit à 500 °C est également affiché à titre de comparaison. Intéressons-nous tout d'abord aux couches d'épaisseur 120 nm. Le pic préférentiel (011) de la phase VO₂(M) est moins prononcé sur le dépôt recuit à 300 °C dénotant une nette baisse de la cristallinité du film. Un pic à $2\theta = 24,5^\circ$ n'appartenant pas à la phase VO₂(M) est également observable et s'apparente à la phase VO₂(B) [11]. Le dépôt d'épaisseur 60 nm recuit à 300 °C (tracé violet) cristallise quant à lui uniquement sous une phase VO₂(M).

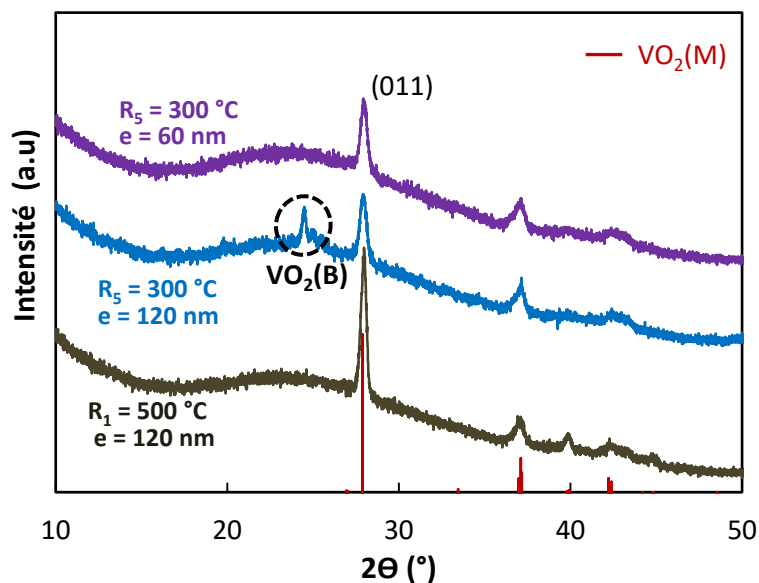


Figure V-23 : Diffractogrammes des rayons X des échantillons de VO₂ en épaisseurs 120 nm et 60 nm élaborés par HiPIMS [CMD] puis recuits à 300 °C (comparaison avec un échantillon de 120 nm recuit à 500 °C)

Le programme de recuit mis en place à 300 °C permet donc de cristalliser sous la forme VO₂(M) la totalité de la matière contenue dans le film le moins épais. En revanche, une partie du dépôt le plus épais semble cristallisé sous la phase VO₂(B).

L'évolution de la transmittance à $\lambda = 12 \mu\text{m}$ en fonction de la température des deux films est affichée **Figure V-24**. Le film de 60 nm d'épaisseur (**Figure V-24.b**) possède un contraste optique nettement meilleur que celui de 120 nm d'épaisseur ($\sigma_{Tr_{60 \text{ nm}}} = 70,9 \%$ contre $\sigma_{Tr_{120 \text{ nm}}} = 49,4 \%$). Les pics parasites mis en évidence à température ambiante (**Figure V-22** et **Figure V-23**) sont donc responsables de la dégradation du comportement thermochrome de la couche la plus épaisse, la matière non thermochrome induisant une hausse de la transmittance à haute température.

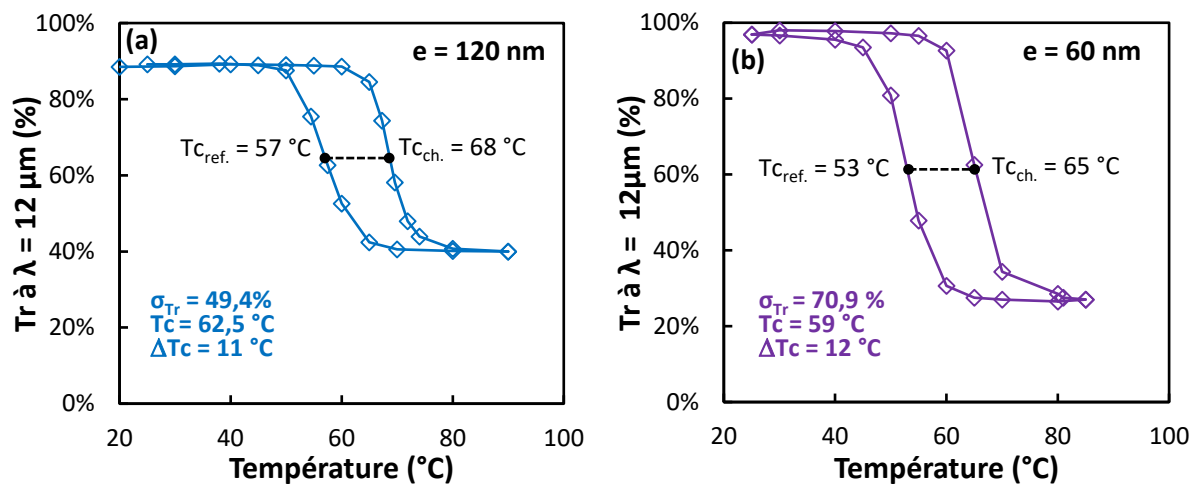


Figure V-24 : Cycles d'hystérésis en transmittance ($\lambda = 12 \mu\text{m}$) de couches minces de VO₂ élaborées en HiPIMS [CMD] recuites à 300 °C (R_s) d'épaisseur 120 nm (a) et 60 nm (b)

Des recuits à 275 °C et 250 °C ont également été testés mais n'ont pas permis de cristalliser suffisamment le VO₂ afin de le rendre fonctionnel.

V.3. Conclusion du chapitre V

Ce dernier chapitre rend compte des bienfaits de l'alimentation HiPIMS sur la possibilité de déposer des couches minces performantes de VO₂ à plus basse température. Le courant de décharge, supérieur à 450 A via ce mode (contre seulement 6A en DCMS), ionise grandement les particules métalliques pulvérisées. En atteignant le substrat, les ions vanadium libèrent leur énergie favorisant les phénomènes de diffusion des adatoms. Des couches denses sont ainsi obtenues conférant au matériau de très bonnes propriétés thermochromes. Le VO₂ déposé sur silicium avec un magnétron équilibré et recuit à 500 °C produit notamment un contraste en transmittance avoisinant les 90% associé à une largeur d'hystérésis de seulement 7 °C.

L'étude s'est ensuite portée sur les dépôts HiPIMS via un magnétron déséquilibré. Les ions métalliques formés au cours de la décharge sont cette fois-ci dirigés vers le substrat grâce aux lignes de champs magnétique du magnétron. Le flux métallique arrivant sur la couche en croissance est ainsi accru facilitant sa cristallisation. Grâce à ce dispositif, la température de recuit a pu être abaissée à 300 °C. Le VO₂ déposé, d'épaisseur 60 nm, possède un contraste optique de 70,9 %. Il est difficile de comparer ces résultats avec la littérature. En effet, l'utilisation de l'alimentation HiPIMS pour élaborer des couches minces de VO₂ n'est que très récemment étudiée (depuis les années 2010). De plus, parmi les travaux référencés, les mesures optiques portent sur une gamme spectrale restreinte (de 0,4 µm à 2,5 µm) [1, 6, 12]. Jusqu'à présent, le meilleur contraste en transmittance obtenu à 300 °C (pour $\lambda = 2,5 \mu\text{m}$) est de 61 % et concerne un VO₂ déposé sur verre par l'équipe de J.-P. Fortier [1].

Références bibliographiques du chapitre V

1. J.P. Fortier, B. Baloukas, O. Zabeida, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, "Thermochromic VO₂ thin films deposited by HiPIMS". *Solar Energy Materials & Solar*, 2014. **125**: p. 291-296.
2. D. Horwat, A. Anders, "Compression and strong rarefaction in high power impulse magnetron sputtering discharges". *Journal of Applied Physics*, 2010.
3. D. Lundin, K. Sarakinos, "An introduction to thin film processing using high-power impulse magnetron sputtering". *Journal of Materials Research*, 2012. **27**: p. 780-792.
4. S. Loquai, B. Baloukas, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, "HiPIMS-deposited thermochromic VO₂ films with high environmental stability". *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2017. **160**: p. 217-224.
5. T. Lin, L. Wang, X. Wang, Y. Zhang, Y. Yu, "Influence of bias voltage on microstructure and phase transition properties of VO₂ thin film synthesized by HiPIMS". *Surface & Coatings Technology*, 2016. **305**: p. 110-115.
6. J. Houska, D. Kolenaty, J. Vlcek, R. Cerstvy, "Properties of thermochromic VO₂ films prepared by HiPIMS onto unbiased amorphous glass substrates at a low temperature of 300 °C". *Thin Solid Films*, 2018. **660**: p. 463-470.
7. A. Aijaz, Y. X. Ji, J. Montero, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, T. Kubart, "Low-temperature synthesis of thermochromic vanadium dioxide thin films by reactive high power impulse magnetron sputtering". *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2016. **149**: p. 137-144.
8. T. Lin, Y. Zhang, D. Zheng, "The ultrathin VO₂(M) film with ultrahigh visible transmittance synthesized on the quartz glass substrate by HiPIMS". *Vacuum*, 2018. **156**: p. 449-455.
9. M. Jiang, Y. Li, S. Li, H. Zhou, X. Cao, S. Bao, Y. Gao, H. Luo, P. Jin, "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". *Journal of Nanomaterials*, 2014(183954).
10. F. Guinneton, L. Sauques, J-C Valmalette, F. Cros, J-R Gavarri, "Optimized infrared switching properties in thermochromic vanadium dioxide thin films: role of deposition process and microstructure". *Thin Solid Films*, 2003. **446**: p. 287-295.

11. J.C. Valmalette, J.R. Gavarrí, "*High efficiency thermochromic VO₂(R) resulting from the irreversible transformation of VO₂(B)*". *Materials Science and Engineering B*, 1998. **54**: p. 168-173.
12. S. Loquai, B. Baloukas, O. Zabeida, J. E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, "*HiPIMS-deposited thermochromic VO₂ films on polymeric substrates*". *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2016. **155**: p. 60-69.

Conclusion générale et perspectives

Nous avons synthétisé des revêtements thermochromes à base de dioxyde de vanadium par pulvérisation cathodique magnétron en conditions réactives. Des couches minces fonctionnelles de VO₂ ont été réalisées avec succès via une alimentation PDCMS et un traitement thermique de 500 °C post-dépôt. Une régulation précise du débit d'O₂ durant le procédé s'est avérée indispensable afin d'éviter la formation de phases parasites telles que V₂O₃ ou V₂O₅ qui altèrent le comportement thermochrome du revêtement dans la gamme de température souhaitée. Des analyses DRX et RBS ont dans un premier temps confirmé l'obtention d'une phase pure de VO₂. Des caractérisations en température ont dans un second temps été nécessaires pour étudier la transition métal-isolant du matériau dont la modification réversible de structure cristallographique a été mise en évidence par DRX. La phase monoclinique VO₂(M) évolue ainsi vers une phase rutile VO₂(R) autour de 69 °C.

Ce changement structural est lié à une variation des propriétés électriques et optiques du matériau. En effet, des mesures de résistivité en température croissante ont révélé une diminution de 3 ordres de grandeur autour de 66 °C. Les indices optiques dans la gamme 0,3 μm - 2 μm ont quant à eux été suivis grâce à des mesures ellipsométriques. Une forte augmentation de l'indice k avec la température, associée à une diminution de l'indice n, a été observée à partir de λ = 1 μm, annonçant un changement des propriétés électroniques du matériau par résonance plasma. Finalement, des mesures de transmission optique dans la gamme 2 μm – 25 μm ont mis en exergue le comportement thermochrome du matériau. Totalement transparente au rayonnement infrarouge à température ambiante, une couche mince de 80 nm devient ainsi opaque au-delà de 70 °C avec une variation de transmittance de 72 %.

Un travail de modélisation a alors permis d'extraire les indices optiques de VO₂. En combinant le résultat de ces simulations avec les données spectrophotométriques expérimentales, l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k ont été calculés sur une plage de longueurs d'onde s'étalant de 0,3 μm jusqu'à 25 μm. Ce résultat est très important car la valeur des indices optiques dans une telle gamme de longueur d'onde n'a que très peu été étudiée dans la littérature. L'influence de l'épaisseur d'une couche active à base de VO₂ peut alors être appréhendée en vue d'une intégration au sein de dispositifs thermochromes répondant aux besoins recherchés, évitant ainsi de passer par un plan d'expérience long et laborieux.

Néanmoins, un matériau commutant autour de 68 °C n'est pas adapté pour des habitacles terrestres ou spatiaux. Afin de ramener la plage thermoactive aux alentours de 20 °C et en deçà, des revêtements d'oxyde de vanadium dopé au tungstène ont alors été élaborés sous forme de multicouches (VO₂/W). La technique nucléaire de RBS nous a tout d'abord permis de vérifier l'homogénéité de la diffusion de l'élément dopant après recuit à 500 °C. Puis une analyse chimique

par XPS a révélé un degré d'oxydation de +VI pour les atomes de tungstène, dénotant la qualité du dopage de type n. D'autre part, la structure monoclinique VO₂(M) a été retrouvée par DRX pour chaque couche dopée, confirmant la substitution des ions tungstène aux ions vanadium. L'influence de la proportion de W sur les propriétés thermochromes de VO₂ a finalement été évaluée par spectrophotométrie IR.

Un taux atomique à 0,7 %, 1,8 %, 2,7 % et 3,6 % a respectivement permis d'abaisser efficacement la température de commutation à 47 °C, 34 °C, 21 °C et 9 °C. Une diminution du contraste optique a toutefois été constatée avec l'augmentation du taux de dopage, ce qui est certainement lié à la présence de défauts au sein de la structure cristalline.

Afin de tester la faisabilité et la reproductibilité du procédé de pulvérisation cathodique, un changement d'échelle a été effectué à partir d'une petite cible de vanadium ($\phi = 7,5$ cm) vers un diamètre deux fois plus grand, cela en vue d'un transfert industriel en mode DCMS. Après réadaptation des conditions de dépôt et recuit à 500 °C, un point de fonctionnement a été retrouvé avec succès, permettant de gagner un facteur 4 pour le format de nos échantillons dont la surface homogène passe de 2x2 cm² à 4x4 cm².

Le dernier volet de ce travail nous a permis de diminuer la température de recuit de couches minces de dioxyde de vanadium par emploi du mode HiPIMS à partir d'une grande cible de vanadium de taille 13x63 cm². Avec l'appui d'analyses du plasma de dépôt, nous avons tout d'abord montré qu'un fort taux d'ionisation des particules arrivant sur le substrat induit une nette amélioration de la densité et de la cristallinité des films, conduisant à des dépôts thermochromes plus performants qu'en mode conventionnel DCMS. Des revêtements thermochromes fonctionnels ont alors été obtenus sur substrat de silicium dès 300 °C.

L'ensemble des résultats acquis durant cette thèse laisse entrevoir de nombreuses perspectives. Il serait en effet intéressant de déposer des revêtements à base de VO₂ sur des tuiles de bâtiment ou des verres absorbant dans l'infrarouge afin de mesurer leur variation d'émissivité à l'aide d'une caméra thermique.

La possibilité de déposer sur substrat polymère au moyen d'une alimentation HiPIMS offre quant à elle des applications à l'échelle industrielle. Le développement de couches minces de VO₂ sur substrat souple permettrait en effet une production abondante du matériau via l'utilisation d'un système d'enroulement par technologie « roll-to-roll ». Afin d'obtenir des revêtements fonctionnels commutant à température ambiante, la réalisation de couches dopées est également envisagée via l'emploi de cibles métalliques constituées d'alliages V-W (2 à 3 % at.).

Annexes : Méthodes de caractérisation

Annexe A : Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)	189
Annexe B : Réflexion/Diffraction des rayons X (RRX et DRX).....	190
Annexe C : Spectrométrie photoélectronique (XPS)	192
Annexe D : Microscopie électronique à balayage (MEB)	193
Annexe E : Profilométrie	194
Annexe F : Mesure de résistivité en 4 pointes	194
Annexe G : Spectrophotométrie	195
Annexe H : Ellipsométrie spectroscopique	198

Annexe A : Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)

La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (Rutherford Backscattering Spectroscopy, RBS) est une méthode d'analyse élémentaire non-destructive permettant d'identifier et de doser les différents éléments constituant une couche mince sur une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres. C'est une technique particulièrement adaptée pour l'analyse de composés lourds. Elle consiste à bombarder le matériau à analyser par un faisceau d'ions primaires hautement énergétique (de 100 keV à quelques MeV) puis d'analyser l'énergie des ions qui ont été rétrodiffusés par répulsion coulombienne avec les noyaux cibles (**Figure A-1**).

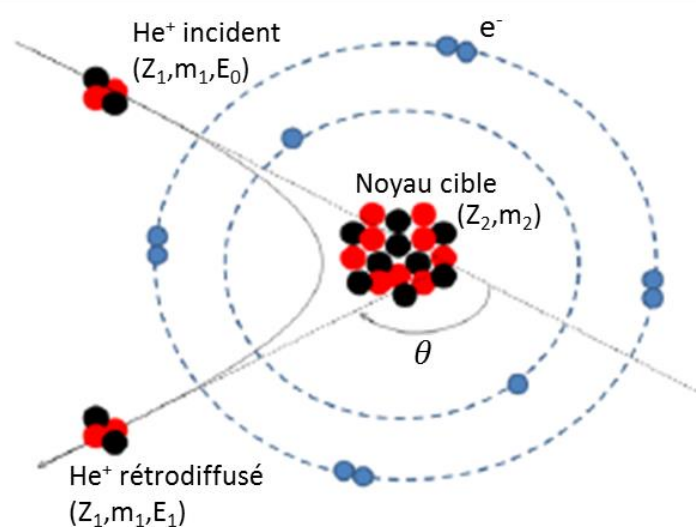


Figure A-1 : Illustration de la rétrodiffusion d'une particule alpha après collision élastique avec un noyau cible

Le spectre obtenu représente le nombre de coups en fonction de l'énergie des particules rétrodiffusées. Pour un film mince (< 100 nm), chaque élément va donner lieu à une raie fine sur le spectre RBS. La position des différents pics renseigne sur les espèces présentes dans le film. Si le film est épais, les particules incidentes subissent un freinage avant d'être diffusées conduisant à un élargissement des raies. L'intégrale d'un pic quantifie le nombre d'atomes par cm^2 de l'élément qui lui est associé, le rapport entre les aires des différents pics donnant ainsi la composition atomique du film.

Les analyses RBS ont été réalisées au sein du Département de Physique Théorique et Appliquée (DPTA) du CEA DAM Ile de France. L'équipement se compose d'une source de particules alpha (He^+) et d'un générateur de Van de Graaff qui accélère les ions incidents au moyen d'aimants réglés de manière à obtenir une énergie de 2 MeV. Des lentilles focalisent le faisceau énergétique et des fentes

permettent d'ajuster son intensité qui est mesurée en bout de chaîne via une cage de Faraday. Un courant de 100 nA a été utilisé pour analyser nos échantillons. Un détecteur quantifie l'énergie des ions rétrodiffusés pour finalement obtenir les spectres expérimentaux. Ce dispositif est piloté via le logiciel Maestro. L'étape de modélisation, qui consiste à spécifier les conditions expérimentales et décrire l'échantillon analysé sous forme d'un empilement, a été effectuée à l'aide du logiciel SIMNRA.

Annexe B : Réflexion/Diffraction des rayons X (RRX et DRX)

Les propriétés d'un matériau cristallin (monocristallin ou polycristallin) peuvent être caractérisées selon l'angle de diffusion θ des rayons X incidents.

La détection aux petits angles ($0 < 2\theta < 5^\circ$) est sensible à la morphologie et à la densité électronique des couches. L'épaisseur d'une couche ainsi que les rugosités de surface et d'interface peuvent donc être évaluées avec précision par réflectivité des rayons X (RRX). Il est à noter que cette technique est adaptée pour analyser des couches d'épaisseur inférieure à 200 nm.

La détection aux grands angles ($2\theta > 5^\circ$) est quant à elle sensible à l'arrangement atomique du cristal par diffraction des rayons X (DRX) (**Figure A-2**). Du fait de l'arrangement périodique des atomes, des interférences constructives apparaissent pour les familles de plans réticulaires (hkl) vérifiant la loi de Bragg :

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta$$

- Avec n ordre de diffraction (le plus souvent égal à 1)
 θ angle entre le faisceau incident et les plans réticulaires (rad)
 λ longueur d'onde du faisceau incident (nm)
 d_{hkl} distance interréticulaire entre deux plans d'indices de Miller (hkl) (nm)

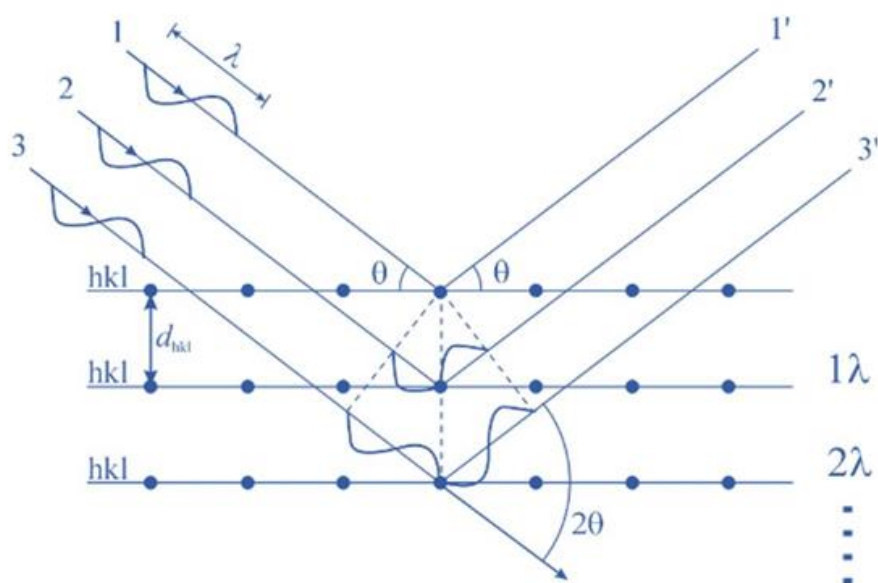


Figure A-2 : Schéma de principe de la diffraction des rayons X

Le diffractogramme obtenu permet alors de déterminer la structure dans laquelle le matériau est cristallisé.

Le mode rasant ($\theta = 2^\circ$) a été utilisé pour l'analyse de nos couches minces afin d'éviter la contribution du substrat. Alors qu'un décalage des pics par rapport à la position théorique est généralement signe de contraintes dans le matériau, leur intensité relative renseigne sur une éventuelle orientation préférentielle.

Une étude DRX a tout d'abord été entreprise à température ambiante à l'ICMCB à l'aide d'un diffractomètre haute résolution Bruker D8 Discover en utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) et un détecteur LynxEye. Puis des mesures de DRX et RXX régulées en température (de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ à $80 \text{ }^\circ\text{C}$) ont été effectuées à l'IMMM via un diffractomètre Empyrean de Panalytical (**Figure A-3**). Les échantillons ont été placés sur un module de type Peltier, un thermocouple permettant de visualiser leur température de surface en temps réel.

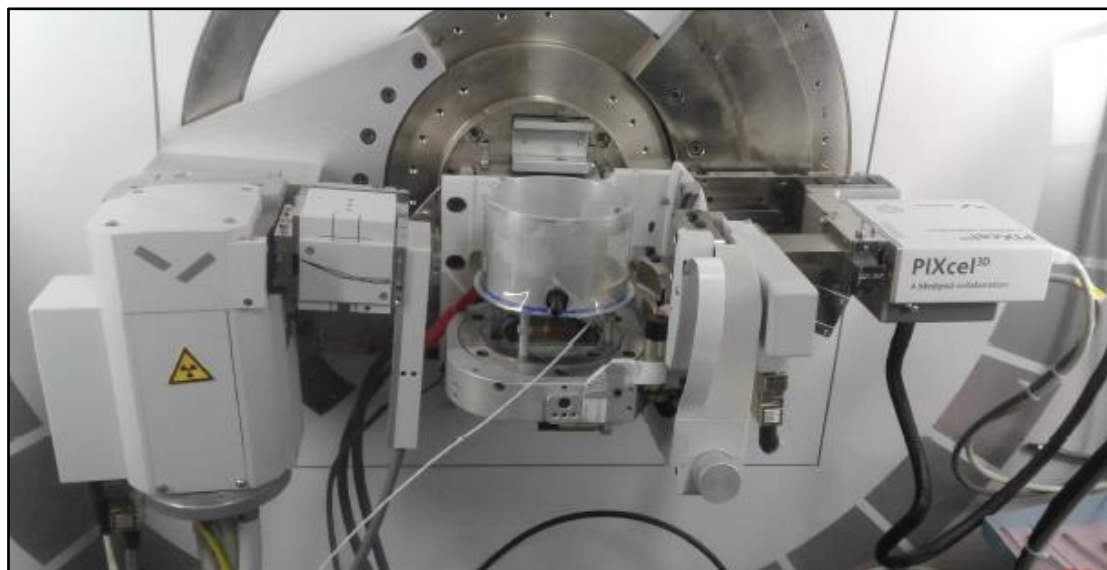


Figure A-3 : Diffractomètre Empyrean de Panalytical équipé d'un élément chauffant

Annexe C : Spectrométrie photoélectronique (XPS)

L'environnement chimique de nos revêtements a été déterminé par spectrométrie de photoémission X (XPS). Cette technique consiste à envoyer sur l'échantillon des rayons X (ou UV) afin d'exciter la matière, l'énergie des photons incidents ($E = h\nu$) permettant d'arracher des électrons aux atomes du matériau étudié (**Figure A-4**). Un ultra vide (10^{-9} mbar) est nécessaire pour ne pas perturber la vitesse des électrons éjectés, qui sont ensuite collectés et comptés en fonction de leur énergie cinétique E_c . Il est alors possible de déterminer l'énergie de liaison E_L des électrons par la formule $E_L = h\nu - E_c$.

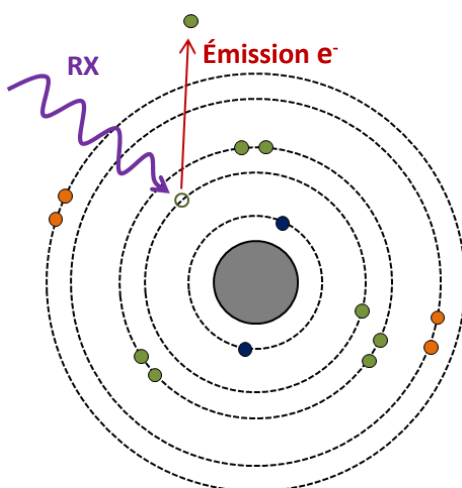


Figure A-4 : Illustration du principe de la XPS

Les énergies de liaison des niveaux de cœur d'un atome sont sensibles à son environnement. En effet, un atome qui forme une liaison chimique avec un élément fortement électronégatif tel que

l'oxygène se voit céder un de ces électrons de valence. Les électrons de cœur vont alors se rapprocher davantage du noyau augmentant par conséquent leur énergie de liaison. Les différents degrés d'oxydation d'un même élément sont ainsi détectables en XPS. Les pics asymétriques visibles sur un spectre XPS sont généralement significatifs de ce phénomène. Une étape de désomation est alors nécessaire afin de déterminer la contribution des différents degrés d'oxydation. Une analyse quantitative est également possible en mesurant l'intensité intégrale des divers pics présents sur même spectre.

L'XPS reste néanmoins une analyse d'extrême surface (de 1 à 10 nm). Un échantillon pollué en surface est donc difficilement analysable en XPS. Pour pallier ce problème, une abrasion *in situ* par faisceau d'ions Ar⁺ est nécessaire afin de décaper les premières couches atomiques, permettant d'établir des profils en profondeur jusqu'à environ 1 µm.

Les mesures de spectrométrie photoélectronique ont été réalisées au sein de la plateforme technologique PLACAMAT de l'Université de Bordeaux/CNRS à l'aide du spectromètre ThermoFisher Scientific K-ALPHA. Une source d'AlK α monochromatisée ($h\nu = 1486,6\text{eV}$) et une taille de spot de 400 µm ont été utilisées pour l'analyse des échantillons. Les spectres obtenus ont été fittés à l'aide du logiciel AVANTAGE fourni par ThermoFisher Scientific. Un canon à ions argon à faible tension a permis de faire des profils en profondeur.

Annexe D : Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie de nos revêtements a été étudiée par microscopie électronique à balayage. Le principe de cette technique repose sur l'interaction électron-matière. Des électrons, envoyés à partir d'un canon, sont accélérés en direction de l'échantillon en appliquant une tension (de 1 à 30 kV). Le faisceau d'électrons est ensuite focalisé sur un point de l'échantillon grâce à un système optique composé de lentilles, de condensateurs et d'un diaphragme. La taille du spot du faisceau qui irradie l'échantillon influe sur la résolution du système ; diminuer sa taille permet d'accroître la résolution (limitée à environ 0,1 nm). Les électrons pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction", qui dépend essentiellement de la composition de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents.

Sous l'impact du faisceau, des électrons faiblement liés aux atomes de la matière sont émis (électrons secondaires) et collectés par un détecteur. Selon la topographie (relief) de l'échantillon, le nombre d'électrons secondaires récolté par le détecteur sera différent. En balayant la surface de l'échantillon, il est ainsi possible de reconstituer une image haute résolution pixel par pixel et de visualiser un contraste de topographie. Les atomes ayant perdu un ou plusieurs électrons se désexcitent en émettant des photons. L'énergie d'un photon émis correspond à la différence entre

deux niveaux d'énergie d'un atome. Il est donc possible, en analysant l'énergie des photons émis par la matière, de quantifier les différents éléments présents au sein du matériau analysé.

La rétrodiffusion des électrons incidents peut également être utilisée afin de cartographier la surface de l'échantillon, détectant ainsi les éventuelles variations de composition et d'orientation cristalline au sein du matériau.

Le MEB FEI FEG du CEA le Ripault a été utilisé dans le mode SE (Secondary Electrons) afin d'observer la morphologie de surface et les sections transverses des films minces. Les tensions d'accélération ont été ajustées entre 10 et 20 keV selon les échantillons.

Annexe E : Profilométrie

Les épaisseurs des revêtements élaborés par pulvérisation cathodique magnétron ont été évaluées par profilométrie au CEA Le Ripault. La méthode dite de la « marche » a été utilisée en recouvrant une partie du substrat à l'aide d'un adhésif Kapton. Une fois le revêtement déposé, une marche abrupte est obtenue en retirant l'adhésif.

La surface de l'échantillon est ensuite balayée latéralement à l'aide d'un capteur mécanique (stylet), dont l'enregistrement du parcours est relié à la variation de la position verticale de la pointe (**Figure A-5**). La hauteur de la marche mesurée correspond alors à l'épaisseur du dépôt.

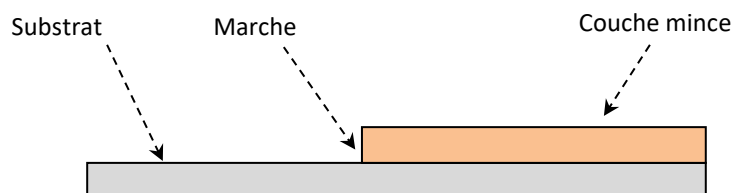


Figure A-5 : Représentation schématique de la marche (vue en coupe)

Le profilomètre utilisé est un Veeco Dektak 8 qui possède une pointe diamant de 2,5 μm de diamètre. La résolution verticale de l'appareil est de quelques dizaines de nanomètres.

Annexe F : Mesure de résistivité en 4 pointes

La résistivité des couches minces a été déterminée à l'aide d'un dispositif de mesure quatre pointes à l'ICMCB (**Figure A-6**). Cette méthode de caractérisation est utilisable sur des échantillons massifs ou des couches minces déposées sur un substrat isolant. Le principe consiste à injecter un courant entre les deux pointes métalliques externes (1 et 4) et de mesurer la tension engendrée entre les deux pointes internes (2 et 3).

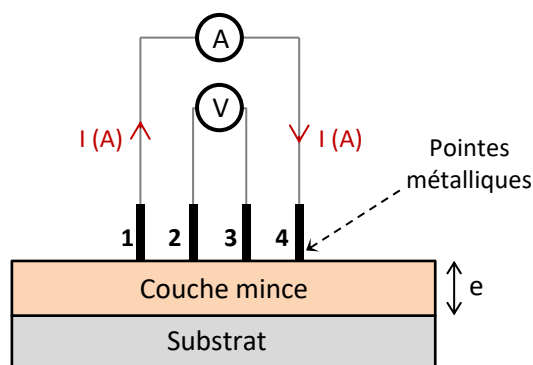


Figure A-6 : Schéma du dispositif de mesure de résistivité par la méthode des 4 pointes

Cette technique donne accès à la résistance du matériau définie comme étant le rapport (U/I). Dans le cas où l'épaisseur de la couche mince est négligeable devant la distance reliant deux pointes consécutives, il est possible de déterminer la résistivité du film via l'équation suivante :

$$\rho = K \cdot \frac{U}{I} \cdot e$$

- Avec ρ résistivité du film ($\Omega \cdot \text{cm}$)
 K facteur de forme lié à la configuration géométrique des électrodes ($K = 1$)
 U différence de potentiel relevée (V)
 I intensité du courant appliqué (A)
 e épaisseur du film (cm)

Nos mesures ont été réalisées sur des substrats silicium intrinsèque de $1 \times 1 \text{ cm}^2$; l'espacement entre deux pointes consécutives a quant à lui été fixé à 1 mm. Afin d'étudier la résistivité des couches minces en fonction de la température (de $0 \text{ }^\circ\text{C}$ à $100 \text{ }^\circ\text{C}$), l'échantillon a été apposé sur une platine chauffante. De l'hélium liquide a été utilisé afin d'atteindre les températures proche de $0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Annexe G : Spectrophotométrie

Plusieurs grandeurs instrumentales sont mesurables en spectrophotométrie : la réflexion, la transmission, la diffusion et l'absorption.

Un spectrophotomètre est composé d'une source (émet le rayonnement), d'une fente d'entrée (diminue la taille du point source), d'un collimateur (focalise le faisceau), d'un élément dispersif (analyse en longueur d'onde), d'un collecteur (dirige le faisceau sur la fenêtre du détecteur) et du détecteur (mesure l'intensité lumineuse). La gamme spectrale accessible (UV, visible, IR, ..) dépend du choix de chacun des éléments optiques le constituant.

Les revêtements déposés sur verre ont été analysés dans la gamme UV-Visible-PIR au CEA par un spectrophotomètre Shimadzu « UV-1601 ». Il se compose de deux lampes (halogène et deutérium)

qui émettent entre 190 nm et 1100 nm. Un réseau concave disperse la lumière en sortie dont l'intensité est finalement analysée par une photodiode au silicium.

Les analyses IR ont été réalisées à l'aide de deux spectromètres à transformée de Fourier. L'élément principal d'un FTIR est l'interféromètre de Michelson. Il se compose d'une lame semi-transparente (séparatrice) qui divise le faisceau lumineux en deux (**Figure A-7**). Chaque partie du faisceau est ensuite réfléchi par deux miroirs, l'un étant fixe et l'autre en mouvement. En se recomposant en sortie de la séparatrice, la différence de marche optique entre les deux trajets (modulée par le mouvement du second miroir) entraîne des interférences. Le faisceau recombinaé traverse ensuite l'échantillon avant d'aller vers le détecteur qui reçoit l'intensité lumineuse globale. Le signal en sortie du détecteur est traduit sous forme d'un interférogramme dont l'intensité lumineuse est fonction du temps. Le traitement de ces données par la transformée de Fourier permet de séparer et déterminer l'amplitude associée à chaque bande spectrale. Un spectre représentant l'intensité du signal en fonction du nombre d'onde est finalement obtenu. Cette technique possède de nombreux avantages : une grande rapidité dans l'acquisition des mesures puisque toutes les fréquences sont mesurées simultanément, une bonne reproductibilité et fiabilité ainsi qu'une simplicité mécanique (seul un miroir est mobile).

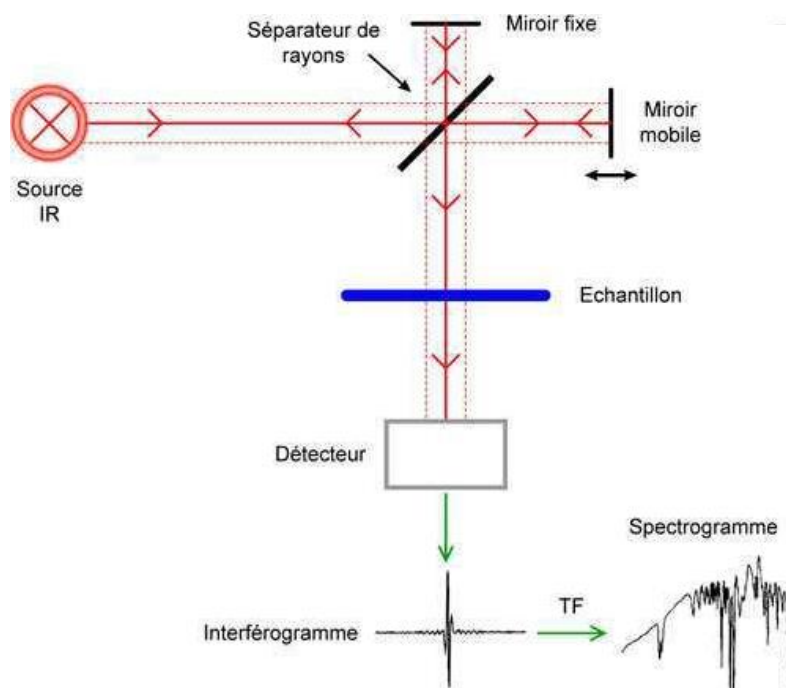


Figure A-7 : Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre FTIR

Le background désigne le spectre obtenu sans échantillon. Il sert de référence et permet de s'affranchir de la contribution du spectrophotomètre et de l'atmosphère de mesure. La transmittance correspond au rapport du spectre brut de l'échantillon sur le spectre brut de référence.

Un spectre IR caractérise les propriétés optiques du matériau (% de transmission, réflexion, ..) mais renseigne également sur les propriétés physico-chimiques de l'échantillon puisque l'infrarouge est le domaine de fréquence de vibration des liaisons chimiques. Le champ électromagnétique de la lumière incidente excite cette vibration et crée une atténuation lumineuse à la fréquence de vibration de la liaison chimique.

Un spectrophotomètre PerkinElmer « Spectrum Two FT-IR » a servi à caractériser nos revêtements à température ambiante au sein du CEA. Il emploie une source thermique Globalar (barreau de SiC porté à haute température) et un détecteur pyroélectrique en DTGS (Deuterated Triglycine Sulfate).

Les spectres de transmittance IR en température sur couches minces ont été réalisés à l'IMMM via un spectrophotomètre infrarouge « FTIR Vertex 70V » de chez Bruker (**Figure A-8**). Ce spectrophotomètre est équipé d'une source dans le moyen et proche infrarouge et d'une séparatrice en KBr. Outre le détecteur DTGS classique, il est équipé d'un détecteur refroidi MCT (Mercure Cadmium Tellure) possédant une haute sensibilité sur la gamme spectrale 600 cm^{-1} - 12000 cm^{-1} . Une cellule chauffante a été utilisée pour effectuer des mesures entre -50 et 100 °C (refroidissement par azote liquide). La température a été contrôlée par l'utilisation d'un régulateur de température automatique Specac. Un thermocouple a été placé juste à côté de l'échantillon afin de connaître la température exacte. Afin d'éviter les contaminations de CO_2 et H_2O , les mesures ont été effectuées sous flux d'azote.

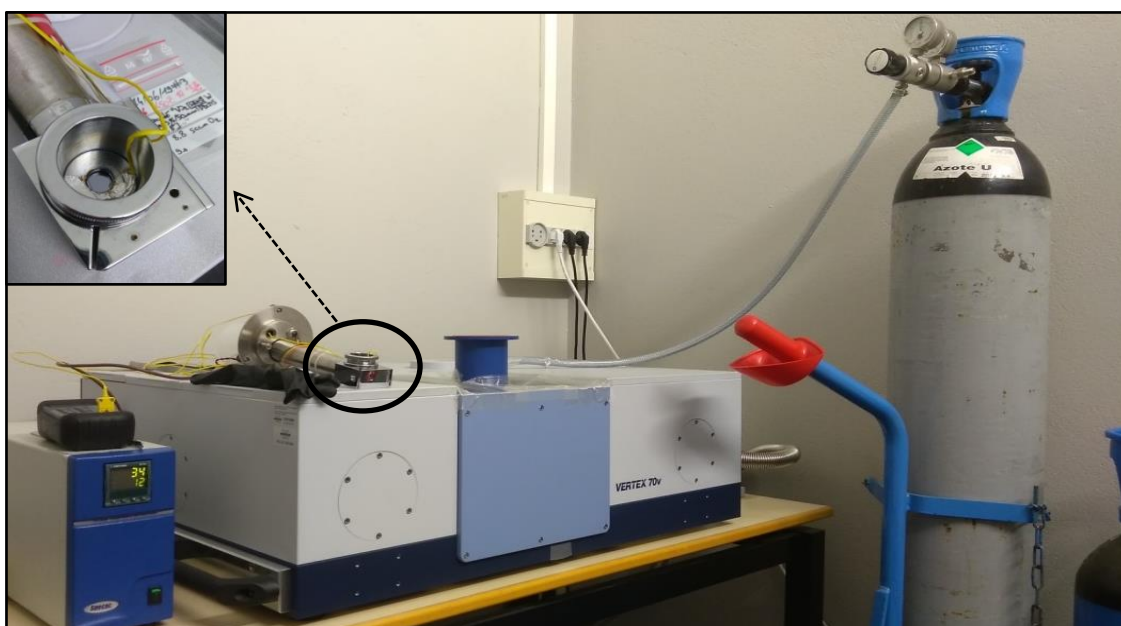


Figure A-8 : Bruker Vertex 70v adapté à des mesures de transmission IR en température à l'Université du Mans

Annexe H : Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie spectroscopique est une technique optique non destructive consistant à mesurer le changement d'état de polarisation d'une onde électromagnétique après réflexion spéculaire sur un échantillon. Cette technique d'analyse sert généralement à la détermination des propriétés optiques (indices n et k) des couches minces.

Le champ électrique de l'onde incidente possède deux composantes, l'une parallèle au plan d'incidence (notée \vec{E}_p) et l'autre perpendiculaire à ce même plan (notée \vec{E}_s). Une onde polarisée linéairement (\vec{E}_p et \vec{E}_s en phase) est envoyée en direction de l'échantillon à analyser. Après réflexion sur l'échantillon, les ondes p et s vont subir un déphasage ainsi qu'un changement d'amplitude. La recombinaison de ces ondes conduit à un état de polarisation « quelconque » donc elliptique (**Figure A-9**). Ce changement de polarisation est directement lié aux propriétés optiques du matériau. La modification du champ électrique après réflexion sur l'échantillon est représentée par deux coefficients de réflexion r_p et r_s . En pratique, l'ellipsomètre mesure le rapport entre ces deux coefficients, qui s'exprime par la relation suivante :

$$r_p = \frac{E'_p}{E_p} \quad r_s = \frac{E'_s}{E_s} \quad \rho(\theta, \lambda) = \frac{r_p}{r_s} = \tan \psi \cdot e^{i\Delta}$$

Les grandeurs ψ et Δ sont respectivement liées à la variation d'amplitude et au déphasage entre les composantes p et s du champ électrique. La mesure de ρ conduit à l'identification des deux quantités ψ et Δ . L'ellipsométrie ne donnant que des informations indirectes, les propriétés optiques d'un échantillon doivent être déterminées dans le cadre d'un modèle. Les résultats expérimentaux sont donc confrontés à un modèle théorique de l'échantillon. A partir d'algorithmes de régression, les paramètres (ψ et Δ) du modèle sont ajustés de manière à coïncider avec ceux du résultat expérimental. Une fois l'étape de modélisation achevée, les propriétés optiques de l'échantillon analysé sont extraites du modèle. Les modèles applicables sont choisis selon la nature du matériau (modèle de Cauchy pour les diélectriques, modèle de Lorentz pour les semi-conducteurs, modèle de Drude pour les métaux, ...). Des variantes existent également afin de prendre en compte l'asymétrie d'un pic d'absorption (modèle de Tauc-Lorentz, Gauss-Lorentz, ...).

Plusieurs types d'ellipsomètres existent et diffèrent les uns des autres selon les composants optiques utilisés pour la mesure des grandeurs ψ et Δ (ellipsomètre à polarisateur tournant, à annulation, à compensateur tournant, à modulation de phase).

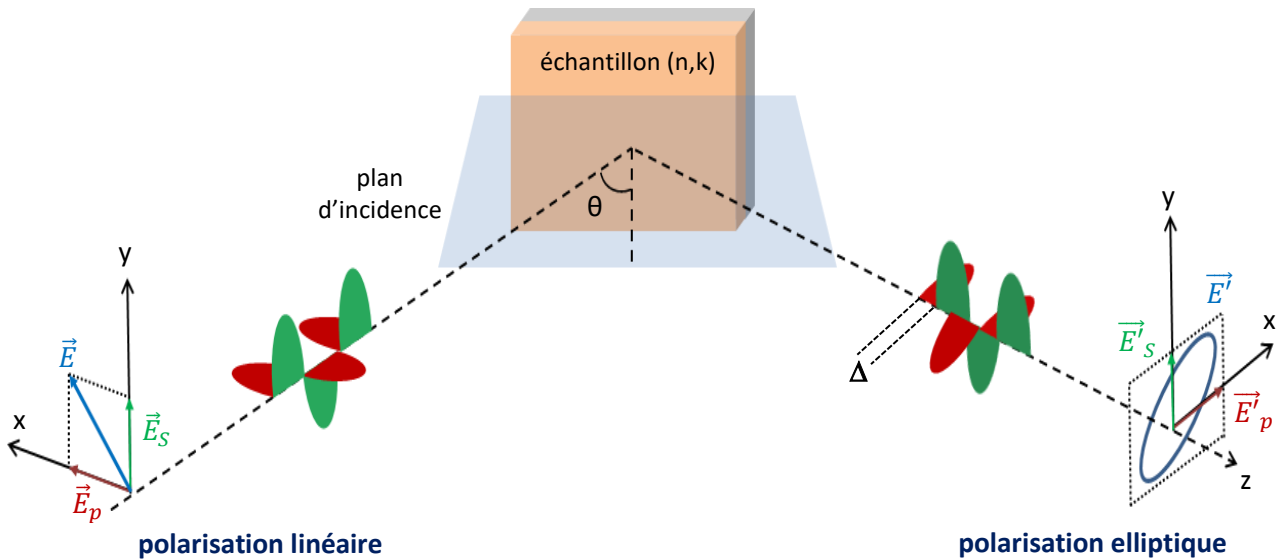


Figure A-9 : *Changement d'état de polarisation d'une onde incidente après réflexion sur l'échantillon*

Un ellipsomètre à modulation de phase UVISEL (Horiba Jobin Yvon) a été utilisé afin de déterminer les indices optiques des couches minces (**Figure A-10**). La chaîne de mesure est composée d'une source de lumière blanche (lampe Xenon 75W) émettant de l'UV jusqu'au proche IR (200 à 2000 nm), d'un polariseur rectiligne, d'un modulateur photoélastique, d'un analyseur de type ROCHON et de deux détecteurs (photomultiplicateur dans les domaines UV/visible, photodiode dans l'infra-rouge). Les grandeurs I_s et I_c sont extraites du signal de sortie et sont reliées aux angles ellipsométriques par :

$$I_s = \sin(2\psi) \cdot \sin(\Delta)$$

$$I_c = \sin(2\psi) \cdot \cos(\Delta)$$

Les angles ψ et Δ sont déduits de la mesure à l'aide de ces relations. L'ensemble est piloté par un contrôleur qui gère la communication entre les différents éléments hardware. Le traitement des données s'est effectué avec le logiciel « DeltaPsi2 ».

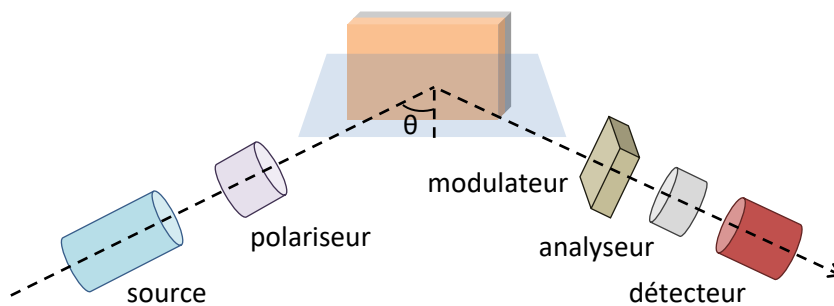




Figure A-10 : Schéma du montage de l'ellipsomètre à modulation de phase et ellipsomètre spectroscopique UVISSEL (Horiba Jobin Yvon) équipé d'une platine de régulation en température



Résumé

Le dioxyde de vanadium (VO_2) est un matériau thermochrome capable de changer de propriétés optiques avec la température suite à un changement de phase cristallographique associé à une transition de Mott. Cette capacité lui permet de moduler les flux thermiques en tant que revêtement de parois ou de vitrages. Il peut ainsi servir à réguler la température d'un habitacle. Le dioxyde de vanadium passe d'un état semi-conducteur vers un état métallique aux alentours de 68 °C. Cette température de transition, trop élevée pour l'obtention d'un confort thermique, peut être abaissée par dopage de type n. D'autre part, une température de recuit généralement supérieure à 450 °C est nécessaire à la stabilisation de la phase VO_2 thermochrome. Son élaboration est donc difficilement envisageable sur des substrats thermiquement sensibles tels que les polymères.

Les travaux présentés dans ce manuscrit concernent l'étude de ce matériau élaboré en couches minces par pulvérisation cathodique magnétron réactive. Les propriétés thermochromes résultantes ont été mises en évidence par plusieurs techniques d'analyses telles la diffraction des rayons X (DRX), les spectroscopies de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) et photo-électronique d'émission X (XPS), l'ellipsométrie, ainsi que par des mesures en température de résistivité corrélées à des mesures spectrophotométriques dans la gamme 2,5 μm à 25 μm du rayonnement infrarouge. En raison de son efficacité démontrée dans la littérature, le tungstène a été choisi comme dopant entre 0 et 4% at. Un taux de 3,6 % a alors permis d'abaisser la température de commutation du matériau jusqu'à 9 °C après recuit à 500 °C. Pour finir, une couche de VO_2 performante autour de 59 °C a été obtenue à seulement 300 °C via l'emploi d'une alimentation à haute puissance pulsée (HiPIMS). L'ensemble de ces résultats ouvre des perspectives quant à une application industrielle dans le domaine de l'efficacité énergétique.

Mots clés : Dioxyde de vanadium, matériau thermochrome, pulvérisation cathodique magnétron, couches minces, HiPIMS

Abstract

Vanadium dioxide (VO_2) is a thermochromic material exhibiting tunable optical properties, due to its structural change associated with a Mott transition. Thus, this material is capable to modulate heat flows when coated on walls or windows. Consequently, it can be used for a wide range of applications such as cabin's temperature control. Around 68 °C, VO_2 shifts from a semiconductor to a metallic state. However, this temperature is too high to bring a thermal comfort, which can be adjusted by n doping. Moreover, in order to stabilize the thermochromic VO_2 phase, an annealing step over 450 °C is required, preventing its deposition on thermally sensible substrates such as polymers.

This work focuses on the study of this material which was synthesized by reactive magnetron sputtering. Resulting thermochromic properties were evidenced by X-Rays Diffraction (XRD), Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) and X-Rays Photoelectron Spectroscopy (XPS), ellipsometry and by resistivity and spectrophotometric measurements with temperature in the infrared domain ranging from 2.5 μm to 25 μm . The doping was made with tungsten (W) due to its reported efficiency. VO_2 thin films were doped with various W amounts (0 to 4% at.). Especially, the 3.6% W doping rate yielded a lowering of the commutation temperature up to 9 °C after annealing treatment at 500 °C. Endly, a performing VO_2 thin film switching around 59 °C was obtained at only 300 °C by using HiPIMS mode synthesis, paving the way to industrial applications for energetic efficiency.

Keywords: Vanadium dioxide, thermochromic material, magnetron sputtering, thin films, HiPIMS