



HAL
open science

Développement d'oxydes transparents conducteurs de nouvelle génération par ALD

Aline Jolivet

► **To cite this version:**

Aline Jolivet. Développement d'oxydes transparents conducteurs de nouvelle génération par ALD. Electronique. Normandie Université, 2023. Français. NNT : 2023NORMC213 . tel-04328131

HAL Id: tel-04328131

<https://theses.hal.science/tel-04328131v1>

Submitted on 7 Dec 2023

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.



Normandie Université



UNIVERSITÉ
CAEN
NORMANDIE

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité ELECTRONIQUE, MICROELECTRONIQUE, OPTIQUE ET LASERS,

OPTOELECTRONIQUE MICROONDES

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

Développement d'oxydes transparents conducteurs de nouvelle génération par ALD

Présentée et soutenue par
ALINE JOLIVET

Thèse soutenue le 06/06/2023
devant le jury composé de

| | | |
|---------------------------|---------------------------------------------------------|-----------------------|
| M. YVES DUMONT | Professeur des universités, Université Paris Saclay | Rapporteur du jury |
| MME NATHANAËLLE SCHNEIDER | Chargé de recherche HDR, Chimie ParisTech | Rapporteur du jury |
| MME AUDE LEREU | Directeur de recherche, Aix-Marseille Université | Membre du jury |
| MME ULRIKE LÜDERS | Directeur de recherche au CNRS, ENSICAEN | Membre du jury |
| MME ELISABETH BLANQUET | Directeur de recherche, Université Grenoble Alpes | Président du jury |
| M. CHRISTOPHE LABBE | Maître de conférences HDR, Université de Caen Normandie | Directeur de thèse |
| M. JULIEN CARDIN | Ingénieur HDR, Université de Caen Normandie | Co-directeur de thèse |

Thèse dirigée par **CHRISTOPHE LABBE** (Centre de recherche sur les ions, les matériaux et la photonique (Caen)) et **JULIEN CARDIN** (Centre de recherche sur les ions, les matériaux et la photonique (Caen))



Remerciements

Bien qu'étant un travail personnel, une thèse ne peut s'effectuer sans l'aide, les conseils avisés, le soutien, ou encore les compétences de nombreuses personnes que je vais essayer de citer ici.

Tout d'abord, je souhaite remercier profondément tous les membres du jury, les rapporteurs M. Yves Dumont et Mme Nathanaëlle Schneider, la présidente du jury Mme Elisabeth Blanquet, Mme Aude Lereu et Mme Ulrike Lüders, pour avoir accepté d'examiner cette thèse, pour les remarques judicieuses, et pour l'échange constructif qui a eu lieu.

En second lieu, il me tient à cœur de dire un grand merci à mes deux directeurs de thèse, M. Christophe Labbé et M. Julien Cardin, sans qui je n'aurais pas eu l'opportunité de travailler sur ce sujet, et qui m'ont assuré un soutien sans faille tout au long de ces années. Pour toutes les conversations scientifiques (ou non) que nous avons eues autour d'un écran, d'un bureau, d'une visio, d'un café ou d'un thé, à Caen, à Toulouse, à Marseille, ou à Prague, je vous suis extrêmement reconnaissante, et sachez que cette thèse n'aurait pas pu se dérouler aussi bien sans vous.

Je tiens ensuite à remercier les différentes directions du laboratoire CIMAP de Caen, et particulièrement celle en place lorsque j'écris ces lignes, composée de Isabelle Monnet, Hervé Gilles et Jimmy Rangama.

Pendant deux ans et demi, j'ai eu la chance de représenter les doctorants de Caen auprès de l'école doctorale PSIME (ED591). Cette expérience a été très enrichissante, et je suis particulièrement reconnaissante à Denis Lebrun, Vincent Hardy et Abdelghani Saouab qui dirigeaient l'ED pendant mon mandat, et j'ai une pensée toute particulière pour Marie Legay qui accompagne les doctorants de Caen de manière exceptionnelle.

Il est grand temps d'adresser mes plus sincères remerciements à toute l'équipe NIMPH qui m'a accueillie au laboratoire : Fabrice Gourbilleau pour les analyses SIMS ; Xavier Portier

et ses images TEM ; Franck Lemarié pour les analyses AFM (oui il y a pot), les préparations FIB et les viennoiseries ; Sylvain Duprey pour les mesures de transmission et les analyses Raman ; Philippe Marie pour l'explication de l'ellipsométrie spectroscopique ; Patrick Voivenel pour la création de la platine chauffante, et pour m'avoir laissé le meilleur bureau de l'étage ; Christian Dufour pour m'avoir accompagnée dans l'enseignement de la thermodynamique ; et Franck Stévenot. Je remercie également Olivier Debieu pour son aide sur plusieurs sujets. Enfin, le dernier mais pas des moindres, je remercie très chaleureusement Cédric Frilay sans qui ma thèse se serait arrêtée dès la première coupure de courant, grâce à toi la salle blanche et particulièrement l'ALD roulent comme sur des roulettes. Je vous remercie tous pour vos qualités humaines et pour les nombreuses discussions que nous avons partagées.

J'ai aussi une pensée pour tous les autres membres du laboratoire qui m'ont accompagnée pendant cette thèse. Tout d'abord Sarah Colineaux, une des premières personnes que j'ai rencontrées, merci beaucoup pour m'avoir aidée avec tous mes problèmes d'accès (quelle idée en même temps de vouloir accéder à quatre bâtiments différents), et pour tous ces blind tests. Je continue dans le couloir avec Delphine Hasley, Lucie Bercker et Cédric Gendreau, à l'étage du dessous avec Patrice Camy, Alain Braud, Pavel Loiko, Philippe Leprince, Abdelmjid Benayad, Matthieu Laroche et Sylvain Girard, à l'étage du dessus avec Julie Douady, Emmanuelle Jacquet, Pierre-Matthieu Anglade, et Jean-Yves Chesnel, et enfin de l'autre côté de la route avec Clara Grygiel. Merci à tous que ce soit pour l'aide sur des expériences, des caractérisations, ou encore des discussions sur des sujets divers et variés.

Enfin, il est temps de rendre hommage à l'équipe de doctorants, de post-doctorants et de permanents qui m'a accompagnée pendant les hauts et les bas de ces dernières années, du confinement au déconfinement, de Fermanville à Munich en passant par Dijon, un immense merci à Lauren, Florent, Cesare, Olivier, Kilian, Raphaël, Amandine, Luz, Sarah, Julie et même Farah, j'ai pu compter sur vous et merci pour tout !

Je souhaite bon courage aux doctorants de l'équipe Nimph : Parameshwari, Kou et Axel, vous allez réussir, et ça a été un plaisir de vous côtoyer.

Il ne me reste plus que ma famille à remercier : papa et maman, s'il y a bien deux personnes grâce à qui j'ai réussi, c'est vous. Merci pour tout à vous et à Lucie.

Abréviations

Abs-Sr : Absolut Strontium, précurseur de strontium

AFM : microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy)

ALD : dépôt de couches atomiques (Atomic Layer Deposition)

CIMAP : Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique

CRISMAT : Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux

CVD : dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition)

DSSC : cellule solaire à pigment photosensible (Dye-sensitized solar cell)

DRX : diffraction de rayons X

EDS : spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

ES : ellipsométrie spectroscopique

FFT : transformée de Fourier rapide

FEG : canon à émission de champ (Field Emission Gun)

FIB : sonde ionique focalisé (Focused Ion Beam)

FTIR : spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier

GPC : vitesse de dépôt (Growth Per Cycle)

HRTEM : Microscopie électronique en transmission à haute résolution

IMT : transition isolant-métal

IR : infrarouge

LCS : Laboratoire de Catalyse et de Spectrochimie

MEB/SEM : microscopie électronique à balayage

MET/TEM : microscopie électronique en transmission

MOSFET : Transistor à effet de champ à grille métal-oxyde

NIR : proche infrarouge

PID : proportionnel, intégral, dérivé

PLD : ablation laser pulsé (Pulsed Laser Deposition)

PVD : dépôt physique en phase vapeur (physical vapor deposition)

RBS : Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford

RMS : moyenne des carrés des écarts (Root Mean Square)

RTA : recuit thermique rapide (Rapid Thermal Annealing)

STEM : microscopie électronique à balayage et en transmission

STEM-HAADF : microscopie électronique à champ sombre annulaire à angle élevé

SVO : SrVO_3

TCO : Transparent Conductive Oxide, oxide transparent conducteur

T_D : température de dépôt

T_{IMT} : température de transition métal isolant

TDMAV : précurseur de vanadium, $\text{V}(\text{NMe}_2)_4$

TEMAV : précurseur de vanadium, $\text{V}(\text{NEtMe})_4$

TTIP : Titanium isopropoxide, isopropoxide de titane

VTIP : Vanadium isopropoxide, isopropoxide de vanadium

XPS : Spectroscopie de photoélectrons à rayons X

Table des matières

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Remerciements..... | 1 |
| Abréviations..... | 3 |
| Table des matières | 5 |
| Introduction..... | 11 |
| Chapitre 1 – Contexte et technique ALD | 13 |
| I. Contexte de l'étude et pourquoi aller sur les TCO | 13 |
| a. Les TCO..... | 13 |
| i. Généralités sur les TCO | 13 |
| ii. Problème des TCO actuels, vers une nouvelle génération de TCOs..... | 15 |
| b. Le SrVO ₃ | 17 |
| i. Étude préliminaire sur le SrVO ₃ | 18 |
| ii. Point critique de la cristallisation sur verre : nécessité de la couche tampon | 18 |
| c. Objectifs de l'étude | 20 |
| i. Dépôt de dioxyde de titane TiO ₂ pour la couche tampon | 21 |
| ii. Dépôt d'oxydes de vanadium VO _x et de VO ₂ | 21 |
| iii. Dépôt de SVO sur verre avec couche tampon de TiO ₂ | 22 |
| II. Technique ALD | 22 |
| a. Principe général | 22 |
| i. Explication du principe..... | 22 |
| ii. Paramètres de dépôts – temps de pulse et de purge..... | 23 |
| iii. Paramètres de dépôt – température de dépôt ou fenêtre ALD..... | 24 |
| iv. Précurseurs en général | 25 |

| | | |
|-------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|----|
| b. | Débuts/historique (recherche et industrie)..... | 26 |
| c. | Applications/ Enjeux | 27 |
| III. | Conclusion | 29 |
| Chapitre 2 – Méthodes expérimentales..... | | 31 |
| I. | Dépôts par ALD..... | 31 |
| a. | Présentation du bâti d'ALD au laboratoire CIMAP | 31 |
| b. | Choix des précurseurs | 32 |
| i. | Précurseur de titane | 32 |
| ii. | Précurseur de vanadium | 33 |
| iii. | Précurseur de strontium | 34 |
| iv. | Récapitulatif des précurseurs sélectionnés | 34 |
| II. | Substrats | 35 |
| III. | Recuits | 37 |
| IV. | Caractérisations structurales..... | 37 |
| a. | Diffractions des rayons X (DRX) | 37 |
| b. | Microscopie électronique | 39 |
| i. | Préparation FIB | 39 |
| ii. | Microscopie électronique en transmission (MET)..... | 39 |
| iii. | Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS)..... | 40 |
| iv. | Microscopie électronique STEM-HAADF..... | 41 |
| v. | Équipement..... | 41 |
| c. | Spectroscopie de photoélectrons à rayons X (XPS) | 41 |
| d. | Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) | 42 |
| e. | Microscopie à force atomique (AFM) | 42 |
| V. | Caractérisations optiques | 43 |
| a. | Ellipsométrie spectroscopique..... | 43 |
| b. | Mesures par spectrophotomètre UV-vis-NIR | 45 |
| c. | Spectroscopie FTIR..... | 46 |
| d. | Spectroscopie Raman..... | 47 |

Table des matières

| | | | |
|-----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|----|
| e. | Équipements pour les mesures en température | 48 | |
| VI. | Caractérisations électriques | 48 | |
| a. | Mesure d'impédance | 48 | |
| b. | Résistivité quatre pointes | 49 | |
| Chapitre 3 : Dépôts de TiO ₂ | | 51 | |
| I. | État de l'art des films minces de TiO ₂ déposés par ALD | 51 | |
| a. | Perspective historique du TiO ₂ | 51 | |
| i. | Généralités sur le TiO ₂ | 51 | |
| ii. | Historique des films minces de TiO ₂ déposés par ALD | 53 | |
| b. | Propriétés des films de TiO ₂ | 53 | |
| i. | Propriétés structurales | 53 | |
| ii. | Propriétés optiques..... | 55 | |
| iii. | Propriétés électriques | 56 | |
| II. | Optimisation du dépôt de TiO ₂ par ALD | 57 | |
| a. | Paramètres précurseurs..... | 58 | |
| b. | Fenêtre de dépôt du TTIP et de l'eau | 59 | |
| III. | Propriétés structurales | 59 | |
| (ES) | a. | Effet de la T_D sur l'épaisseur – analyse par ellipsométrie spectroscopique 60 | |
| | b. | Étude de la composition des films | 61 |
| | i. | Analyse par RBS | 61 |
| | ii. | Analyse par STEM-EDS et STEM-HAADF | 63 |
| | c. | Étude de la cristallisation des films..... | 64 |
| | i. | Analyse par spectrométrie FTIR..... | 64 |
| | ii. | Analyse par DRX | 67 |
| | iii. | Analyse par TEM..... | 68 |
| | iv. | Analyse par spectrométrie Raman..... | 70 |
| | d. | Analyse de surface par AFM | 72 |
| | e. | Conclusion sur la croissance des films | 75 |
| IV. | Propriétés optiques | 77 | |

| | | |
|-----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-----|
| a. | Ellipsométrie spectroscopique (ES)..... | 77 |
| b. | Énergie de bande interdite | 79 |
| c. | Polarisabilité..... | 80 |
| V. | Propriétés électriques | 82 |
| VI. | Conclusion du chapitre 3 | 84 |
| Chapitre 4 : Dépôts d'oxyde de vanadium | | 87 |
| I. | État de l'art sur les oxydes de vanadium | 87 |
| a. | Les différents oxydes de vanadium | 87 |
| b. | La phase V_2O_5 | 88 |
| c. | La phase V_6O_{13} | 89 |
| d. | La phase VO_2 et sa transition métal-isolant (IMT) | 90 |
| i. | Les différentes phases de VO_2 | 90 |
| ii. | La transition métal-isolant (IMT) | 91 |
| iii. | VO_2 par ALD..... | 93 |
| II. | Optimisation du dépôt d'oxyde de vanadium..... | 94 |
| a. | Effet de la température du précurseur..... | 94 |
| b. | Effet des durées de pulse..... | 94 |
| c. | Détermination de la fenêtre de dépôt..... | 95 |
| III. | Effet des paramètres du recuit sur les propriétés structurales | 96 |
| a. | Effet de l'atmosphère de recuit | 96 |
| b. | Effet de la température de recuit sous atmosphère réductrice..... | 99 |
| c. | Effet de l'épaisseur de dépôt sur la microstructure | 101 |
| IV. | Caractérisation de l'IMT dans les films de VO_2 | 102 |
| a. | Analyse structurale : évolution des états de valence (XPS)..... | 103 |
| i. | Température ambiante : Figure 68 (a) et Figure 69 (a) | 103 |
| ii. | Température 150°C : Figure 68 (b) et Figure 69 (b)..... | 105 |
| iii. | Retour à température ambiante : Figure 68 (c) et Figure 69 (c) | 106 |
| iv. | Explication de l'IMT..... | 106 |
| b. | Observation de l'IMT par analyses optiques | 107 |
| i. | Analyse par spectrométrie Raman | 107 |

Table des matières

| | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ii. | Analyse par spectroscopie FTIR | 110 |
| iii. | Analyse par ellipsométrie spectroscopique..... | 112 |
| iv. | Transmission UV-visible | 113 |
| v. | Conclusion de l'observation de l'IMT par analyses optiques | 115 |
| c. | Observation de l'IMT par analyse électrique..... | 115 |
| V. | Viellissement des échantillons | 116 |
| VI. | Conclusion du chapitre 4 | 119 |
| Chapitre 5- Dépôts de SrO / SrVO ₃ / Sr _x V _y O _z | | 121 |
| I. | Éléments bibliographiques sur l'oxyde de strontium et les vanadates de strontium | 121 |
| a. | Films de d'oxyde de strontium (SrO) | 121 |
| b. | Vanadate de strontium | 122 |
| i. | Vanadate de strontium SrVO ₃ | 122 |
| ii. | Vanadate de strontium Sr ₂ VO ₄ | 123 |
| iii. | Orthovanadate de strontium Sr ₃ V ₂ O ₈ | 124 |
| iv. | Vanadate de strontium Sr ₂ V ₂ O ₇ | 125 |
| II. | Dépôt et optimisation des films par ALD..... | 126 |
| a. | Dépôt de SrO..... | 126 |
| i. | Effet de la température de la bouteille du précurseur..... | 126 |
| ii. | Influence des temps de pulses..... | 128 |
| iii. | Fenêtre de dépôt | 129 |
| b. | Dépôts de Sr _x V _y O _z | 130 |
| i. | Stratégies de dépôts d'oxydes complexes par ALD | 130 |
| ii. | Procédure de dépôt | 132 |
| III. | Propriétés structurales | 135 |
| a. | Évolution de la composition des films en fonction de R _{Sr} | 135 |
| b. | Effet de la couche tampon de TiO ₂ sur les dépôts..... | 136 |

| | | |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| c. | Effet du recuit sur la composition et la structure cristalline des films selon le substrat | 139 |
| i. | Effet du recuit sur la composition..... | 139 |
| ii. | Effet du recuit sur la structure cristalline des films | 141 |
| iii. | Effet du substrat sur les films après recuit | 144 |
| d. | Conclusions sur les propriétés structurales | 145 |
| IV. | Propriétés optiques | 145 |
| a. | Indice de réfraction et coefficient d’extinction | 145 |
| b. | Energie de bande interdite | 147 |
| V. | Conclusion du chapitre 5 | 150 |
| | Conclusion générale | 153 |
| | Production scientifique | 157 |
| I. | Articles..... | 157 |
| II. | Conférences..... | 157 |
| a. | Oraux..... | 157 |
| b. | Posters..... | 158 |
| | Annexe A : Calcul de la masse volumique, de la stœchiométrie et de l’erreur en RBS | 159 |
| | Annexe B : Plot de Tauc..... | 163 |
| | Références..... | 165 |

Introduction

L'avènement de la révolution numérique, accompagnée de la multiplication des écrans en tous genres (télévisions, tablettes, smartphones), a nécessité des nouveaux matériaux, à la fois transparents dans le domaine du visible et électriquement conducteurs. Pour répondre à ces besoins, une nouvelle catégorie de matériaux a vu le jour : les oxydes transparents conducteurs (TCO), dont le fer de lance est l'ITO (oxyde d'indium dopé à l'étain). Ce dernier constitue 90% des TCO [1], et ses techniques de fabrication sont matures dans l'industrie. Cependant, une limite semble atteinte au niveau de l'amélioration de ses performances, ce qui va commencer à poser un problème pour l'industrie de la microélectronique qui suit la loi de Moore, qui est désormais devenue la loi de « More-than-Moore ». De plus, l'augmentation des prix de l'indium, consécutif à sa rareté font que la communauté scientifique a commencé à chercher des matériaux de substitution.

Parmi ces matériaux, la pérovskite SrVO_3 est un matériau prometteur, qui semble être un TCO plus performant que l'ITO [2] et dont les ressources sont plus abondantes [3]. Cette thèse s'inscrit donc dans une étude menée dans différents laboratoires de recherche (CRISMAT et CIMAP), qui porte sur le dépôt et la cristallisation de ce matériau sur divers substrats et la caractérisation de ses propriétés électriques et optiques. La première phase de cette étude avait montré la nécessité d'une couche tampon d'oxyde binaire pour permettre la cristallisation du SrVO_3 sur substrat verre déposé par PLD [4]. Cette thèse porte maintenant sur le dépôt de SrVO_3 par ALD (Atomic Layer Deposition), technique de dépôt qui permet la synthèse de films minces homogènes et conformes, avec un faible budget thermique, aussi bien sur de grandes surfaces et que sur des substrats à fort rapport d'aspect.

Ce manuscrit comporte un **premier chapitre** consacré au contexte et aux enjeux de cette nouvelle étude, ainsi qu'à la présentation de la technique ALD et de son intérêt. Il est suivi d'un **chapitre 2** détaillant les divers précurseurs et matériaux utilisés, ainsi que les différentes techniques de caractérisations structurales, optiques et électriques.

Le **chapitre 3** est consacré à la couche tampon déposée avant le dépôt du SrVO_3 . Le matériau sélectionné est le TiO_2 déposé par ALD. Pour le laboratoire CIMAP, c'est un nouveau matériau qui n'a jamais été synthétisé en son sein. Après une présentation de ce matériau, ce chapitre est ensuite consacré à son l'élaboration par ALD, ainsi qu'à une étude de la structure des films selon les paramètres de dépôts et leur effet sur les propriétés optiques et électriques.

Le **chapitre 4** présente une étude préliminaire au dépôt par ALD de SrVO_3 . Cette étude porte sur le dépôt d'oxyde de vanadium par ALD, étant lui aussi un nouveau matériau au laboratoire CIMAP. Une grande attention est portée à l'observation et à l'interprétation de sa transition isolant-métal (IMT).

En se basant sur les résultats des chapitres 3 et 4, le dernier **chapitre 5** est consacré au dépôt de SrO , à la stratégie de dépôt de l'oxyde ternaire SrVO_3 par ALD, et enfin à l'étude structurale et optique des films obtenus, à l'effet des paramètres de dépôts et de la couche tampon de TiO_2 sur ces derniers.

Chapitre 1 – Contexte et technique ALD

Ce chapitre est divisé en deux parties distinctes. La première est consacrée au contexte et aux enjeux de cette étude, à l'étude préliminaire ayant eu lieu, et expose les objectifs de cette thèse. La deuxième partie est dédiée à la technique ALD, son principe de fonctionnement, son historique, ces avantages et enjeux.

I. Contexte de l'étude et pourquoi aller sur les TCO

a. Les TCO

i. Généralités sur les TCO

Les oxydes transparents conducteurs, ou TCO, sont des matériaux oxyde alliant transparence dans le domaine du visible et celui du début du proche IR (généralement 85 % de transmission entre 400 nm et 1000 nm) et conductivité électrique élevée (ou faible résistivité : autour de 0,1 m Ω .cm) [5]. Ils ont un rôle essentiel dans la fabrication des écrans (plats et tactiles), des LED, ou encore des panneaux solaires. Le TCO le plus utilisé actuellement est l'ITO (pour Indium Tin Oxide, ou oxyde d'indium dopé à l'étain) (Figure 1 (a)), qui est déposé sur toutes sortes de substrats (verre, PET, ...), par des techniques de dépôt de PVD (Phase Vapor Deposition) telles que la pulvérisation magnétron, ou la PLD (Pulsed Laser Deposition) [6–10]. Sa fabrication est maîtrisée par l'industrie tant au niveau de la stabilité de l'ITO que de ses propriétés. En 2015, l'ITO représentait environ 90% des TCO [1], et ces derniers représentent plus de 70% de l'utilisation de l'indium (Figure 1 (b)) [11].

Le marché de l'indium est donc fortement corrélé à sa demande pour la fabrication de l'ITO, sa production est en constante augmentation ces 30 dernières années et son prix est sujet à de nombreuses fluctuations (Figure 2 (a)) [5,13].

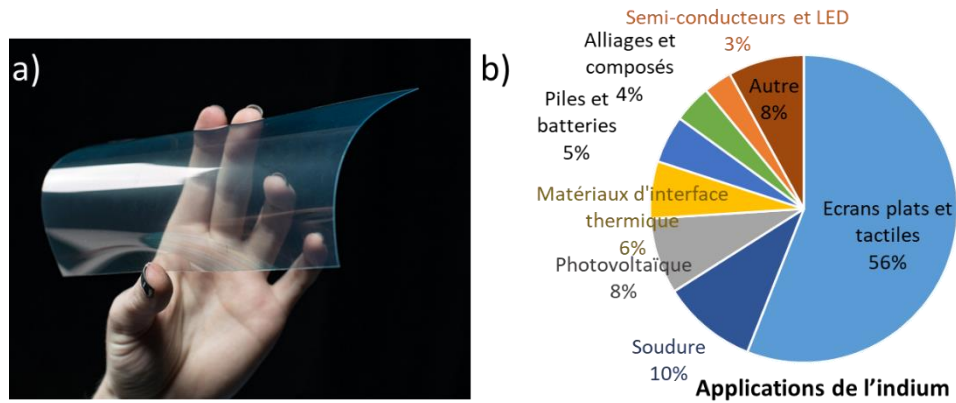


Figure 1 : (a) Dépôt d'ITO sur du PET [12], et (b) utilisations de l'indium en 2012 [11].

La production d'étain suit la même augmentation, mais son principal marché est celui de la soudure, et son prix reste plus abordable (Figure 2 (b)) [13]. Le prix élevé de l'indium s'explique en partie par la rareté de cet élément dans la croûte terrestre (Figure 2 (c)) [3], et par sa difficulté d'extraction et de purification, car l'indium est souvent un sous-produit de l'extraction du zinc [14]. Ce sont ces raisons qui ont conduit l'institut géologique des États-Unis à classer l'indium dans la catégorie des matériaux à risque (Figure 2 (d)) [13].

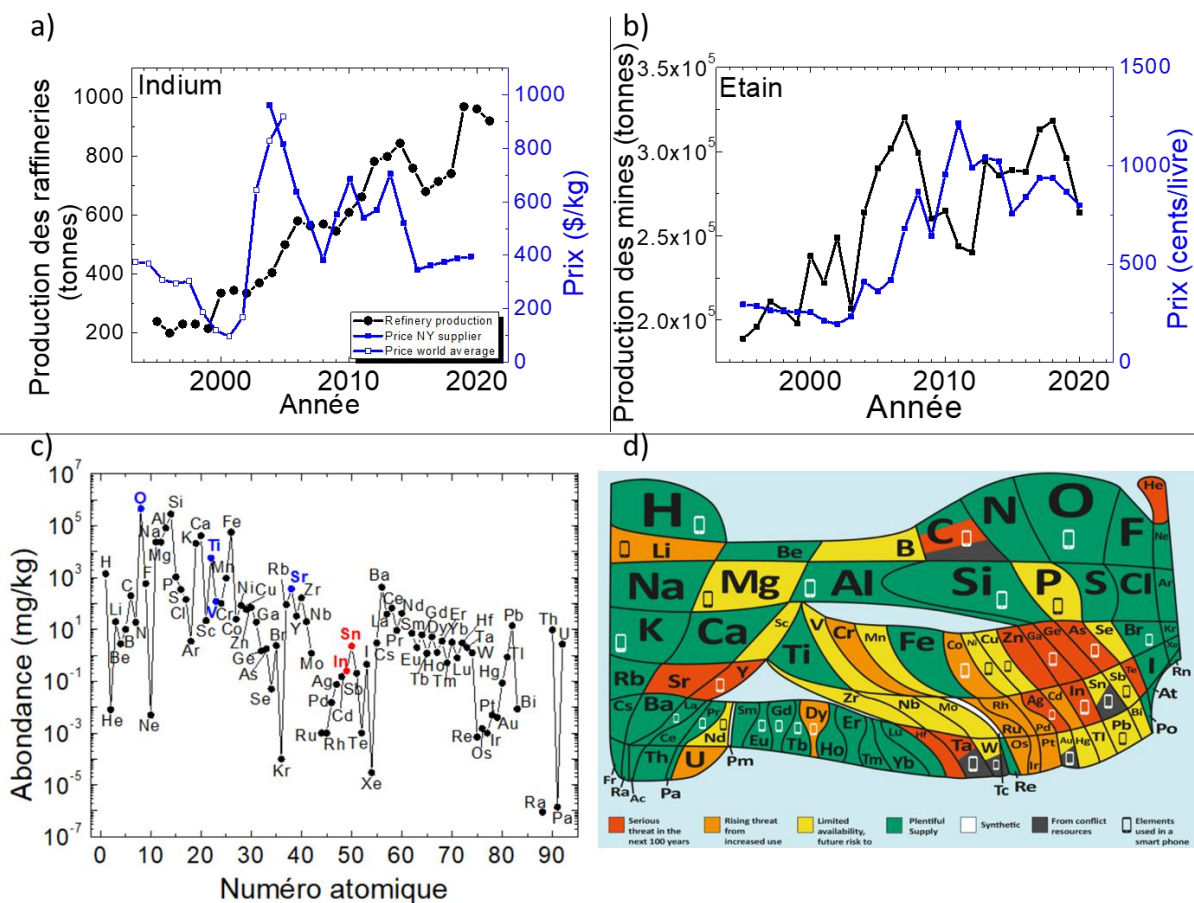


Figure 2 : (a) Production des raffineries en indium et prix du marché, (b) production minière en étain et prix du marché [13], (c) abondance des différents éléments dans la croûte terrestre [3] et (d) rareté et criticité des éléments [15].

ii. Problème des TCO actuels, vers une nouvelle génération de TCOs

Comme leur nom l'indique, les oxydes conducteurs transparents doivent répondre à deux critères : la transparence dans le visible et une bonne conductivité électrique [2,5]. Le critère de transparence dans le domaine du visible est vérifié lorsque le seuil de réflexion de la lumière par les charges mobiles localisées à basse énergie est inférieur à 1,75 eV, et que l'absorption optique liée aux transitions interbandes à hautes énergies est supérieure à 3,25 eV (Figure 3). Les porteurs de charge peuvent être en majorité des électrons (type n) ou des trous (types p), la faible densité de porteurs libres peut être un facteur limitant le courant traversant un TCO [16]. Pour la plupart, les TCO sont des semi-conducteurs de type n (ITO, ZnO, SnO₂) [5].

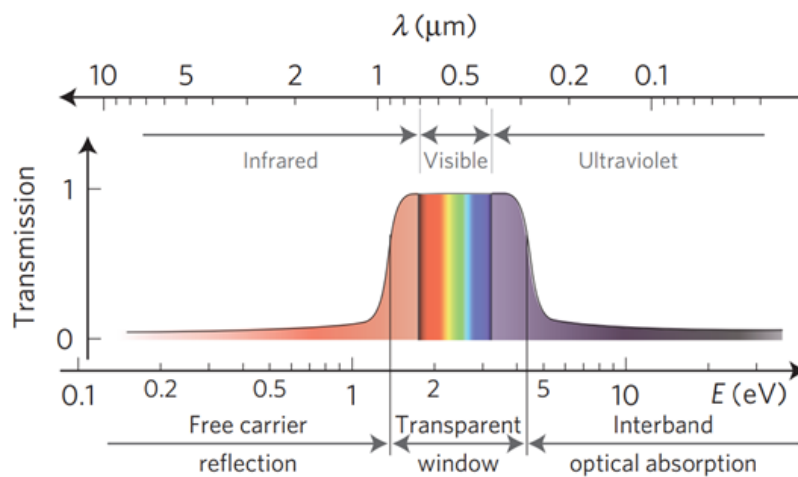


Figure 3 : Schéma de la transmittance d'un TCO idéal : la réflexion des porteurs libres à lieu à une fréquence plasma inférieure à 1,75 eV, et la chute de transmittance liée aux transitions est à une énergie supérieure à 3,25 eV [2].

Un matériau conducteur classique possède une haute densité de porteurs libres mobiles qui peuvent absorber et réfléchir la lumière. Lorsque leur densité est importante (comme pour les métaux), cela déplace la fréquence plasma écrantée (ω_p) dans le visible et empêche le matériau d'être transparent (Équation 1) :

$$\omega_p = \left(\frac{q}{\sqrt{\epsilon_0 \epsilon_r}} \right) \sqrt{\frac{n}{m^*}}$$

Équation 1 : Fréquence plasma.

avec q la charge élémentaire, ϵ_0 et ϵ_r les permittivités du vide et du matériau, n la densité de porteurs de charge et m^* leur masse effective.

Le deuxième critère pour obtenir un « bon » TCO est la conductivité électrique qui doit être au minimum de l'ordre de la centaine de $S.cm^{-1}$ (Équation 2) :

$$\sigma = qn\mu = q^2\tau\left(\frac{n}{m^*}\right)$$

Équation 2 : Conductivité électrique.

avec q la charge élémentaire, n la densité de porteurs de charge, μ leur mobilité, τ le temps de diffusion, et m^* la masse effective des porteurs de charge.

L'ITO a connu plusieurs évolutions visant à améliorer la mobilité des porteurs de charge μ et à limiter leur densité n [2,10,17]. Cependant, la limite de cette technique semble atteinte. Ainsi d'autres approches sont explorées, notamment avec d'autres matériaux tels que le ZnO et le SnO₂, dont la stratégie est aussi de limiter la densité des porteurs de charge et d'augmenter leur densité [5]. Plus récemment des matériaux ayant naturellement une haute densité de porteurs comme le CaVO₃ et le SrVO₃ ont été étudiés [2,18–23]. Ces matériaux sont des métaux fortement corrélés [24] correspondent aux critères des TCO en termes de conductivité et de fréquence plasma et présentent même de meilleures propriétés que les TCO actuels comme l'illustre la Figure 4. En effet, la densité de porteurs de charge du SrVO₃ est de $20.10^{21} cm^{-3}$ contre $3.10^{21} cm^{-3}$ pour l'ITO, ce qui permet au SrVO₃ d'avoir une fréquence plasma à 1,33 eV et une conductivité d'environ $2.10^4 (\Omega.cm)^{-1}$, contre 0,77 eV et $1.10^4 (\Omega.cm)^{-1}$, pour l'ITO.

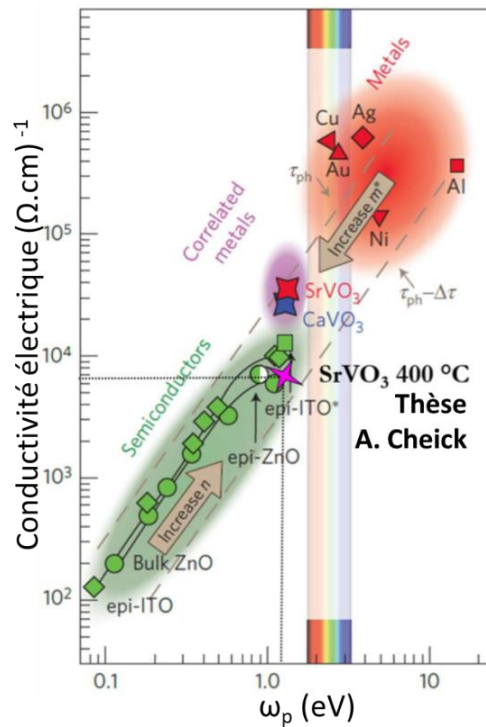


Figure 4 : Conductivité en fonction de la fréquence plasma des différents matériaux, adapté de [2] et [25].

b. Le SrVO₃

Pour ses propriétés attractives, nous nous sommes donc intéressés au SrVO₃ (SVO). Comme l'un des problèmes de son homologue l'ITO étant la ressource en indium et son prix, il est judicieux de regarder aussi ces points pour le SrVO₃. Tout d'abord, le strontium, le vanadium et même l'oxygène font partie des 20 éléments les plus abondants sur terre (Figure 2 (c), [3]) De même que pour l'indium et l'étain, les productions minières (en tonnes) et le prix du minerai de strontium et du vanadium sont indiqués en fonction des années en Figure 5 (a et b) [13]. La production de strontium est relativement basse : ce sont des tonnes de minerai, et non pas de tonnes de strontium, et les prix sont restés stables jusqu'en 2016, pour ensuite augmenter suite à l'accroissement des activités de forage pour lesquelles les fluides de forage contiennent du strontium (70% de son utilisation en 2019). Les prix ont continué d'augmenter suite au classement en 2018 du strontium parmi la liste des matériaux critiques de l'institut géologique des États-Unis, liste dont le strontium est sorti en 2022 [26,27]. La production de vanadium connaît une croissance régulière ces 30 dernières années, avec des prix stables (Figure 5 (b)). Le vanadium est majoritairement produit en Chine (67% de la production mondiale en 2021 [26]), et ces principales utilisations sont dans les domaines de l'énergie (pour la production de batteries), de la métallurgie, et de la catalyse [26].

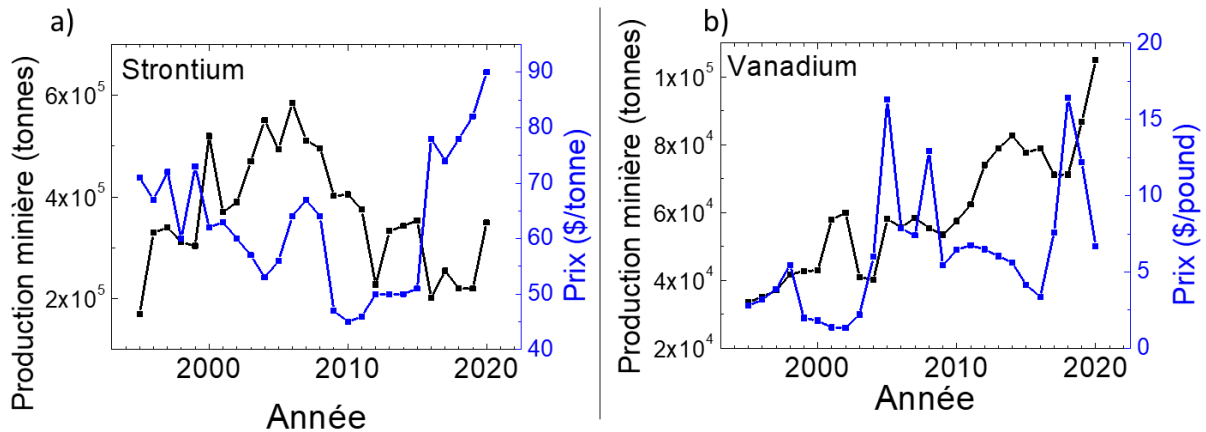


Figure 5 : (a) Production minière de minerai de strontium et prix du marché et (d) production minière de vanadium et prix du marché [13].

i. Étude préliminaire sur le SrVO_3

Cette thèse se base sur une étude préliminaire réalisée au CRISMAT à Caen avec les publications d'A. Boileau [18,19,28] et la thèse d'A. Cheick [25] qui portent sur le dépôt de SrVO_3 par PLD. Dans ces dernières références, des films de SVO de 40 nm d'épaisseur ont été déposés à 400°C sur des substrats de SrTiO_3 (STO), $(\text{LaAlO}_3)_{0,3}(\text{Sr}_2\text{TaAlO}_6)_{0,7}$ (LSAT), et LaAlO_3 (LAO). Avec une bonne qualité cristalline sur STO et LSAT, et une qualité structurale dégradée sur LAO à cause de la contrainte compressive induite par le désaccord de maille entre le LAO et le film de SVO. Le dépôt le plus performant a été obtenu sur STO, avec une conductivité électrique estimée à $5 \cdot 10^3 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, une transparence optique de 93%, et une fréquence plasma écrantée autour de 1,1 eV ce qui permet d'ouvrir la fenêtre optique dans la gamme du visible, et qui confère au SVO obtenu des propriétés comparables à l'ITO comme illustré Figure 4 [2,25].

ii. Point critique de la cristallisation sur verre : nécessité de la couche tampon

Cependant, à ce stade de l'étude, le SrVO_3 n'a été déposé cristallisé que sur des substrats monocristallins, et non pas sur verre, un substrat amorphe qui est indispensable pour les applications des TCO dans les domaines des écrans tactiles ou du photovoltaïque. Or, comme on peut le voir en Figure 6 (a), les films de SVO déposés par PLD entre 400°C et 700°C ne cristallisent pas sur verre, alors que ces conditions de dépôt permettent la cristallisation sur STO, LSAT et LAO à partir d'une température de dépôt de 500°C [18,25]. Ainsi l'idée de déposer une couche tampon intermédiaire entre le substrat verre et le film de SVO a émergé,

afin d'adapter la surface du substrat au film de SVO. Différents essais ont été menés avec de l'oxyde titane TiO₂ (Figure 6 (b)), mais aussi avec d'autres couches tampon comme de l'oxyde de chrome Cr₂O₃, de l'oxyde d'hafnium HfO₂, et de l'oxyde de zirconium dopé à l'yttrium YZS (Figure 6 (c)). Les diffractogrammes ont montré que toutes ces couches tampons, d'environ 10 nm d'épaisseur, ont permis la cristallisation du SVO déposé par PLD. Ce succès a mené à un projet de prématuration du CNRS à l'INC (COnsolidation d'un brevet sur la nouvelle génération de COnducteurs Transparents (CoCoT)) pour le dépôt d'un brevet (Couche tampon pour la croissance cristalline d'oxydes métalliques de type pérovskite notamment sur substrats amorphes, WO2022023651A1, [4]), qui porte sur la croissance de TCO sur verre avec une couche tampon d'un oxyde binaire.

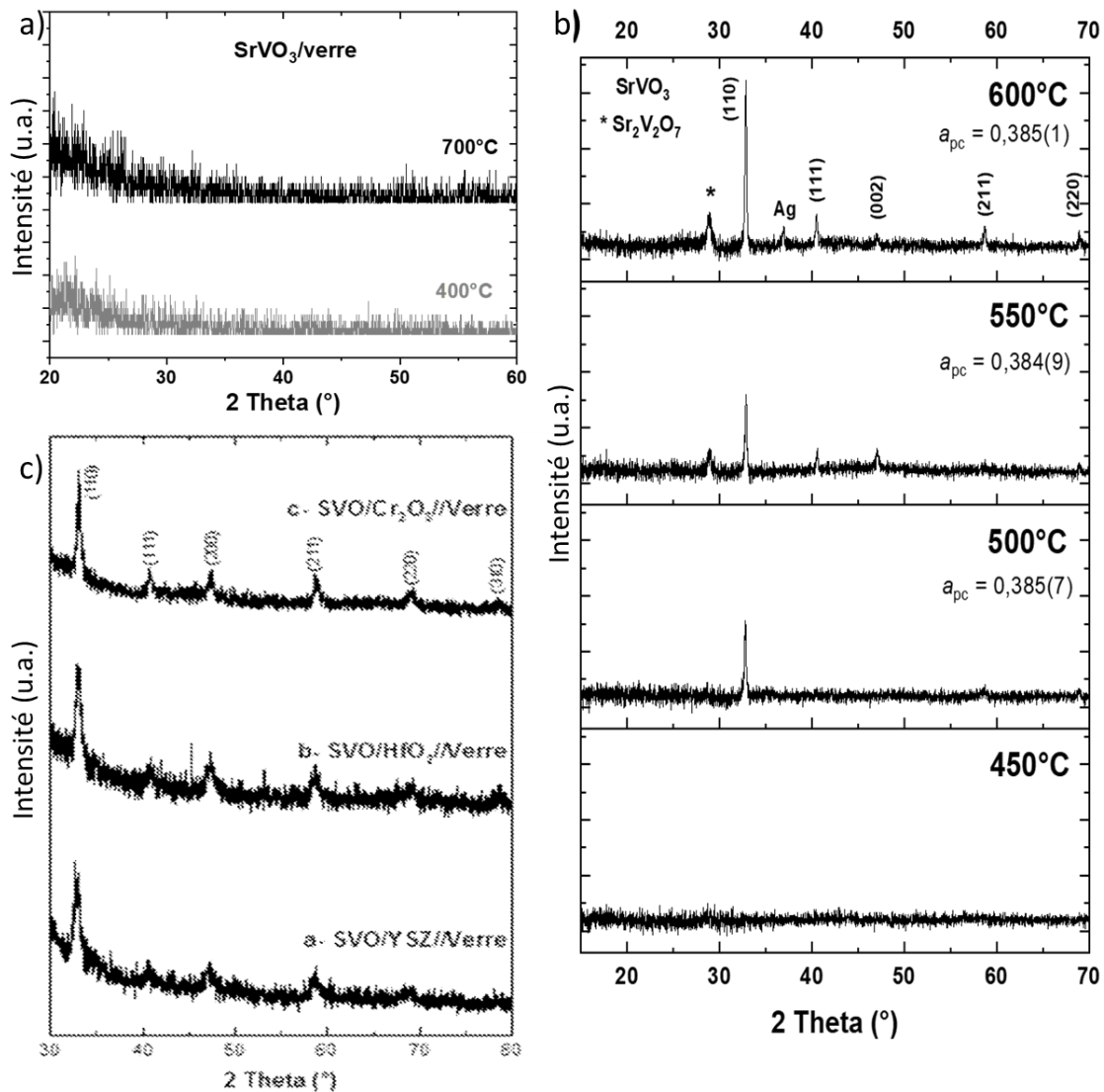


Figure 6 : Diagramme de diffraction de rayons X de films (a) de 80 nm de SVO amorphe déposé à 400°C et à 700°C sur verre, (b) de 100 nm de SVO cristallisé déposé sur verre avec couche tampon de TiO₂, et (c) de SVO cristallisé déposé sur verre avec couche tampon de Cr₂O₃, HfO₂ ou YZS [4].

De plus, les films de SVO cristallisés déposés sur verre avec couche tampon de TiO_2 , Cr_2O_3 , HfO_2 ou YSZ , présentent tous des propriétés électriques et optiques convenables pour des TCO avec notamment des résistivités à température ambiante comprises entre $2,90 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ et $5,25 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ (Figure 7 (a)), et des transmissions optiques autour de 60% entre 450 nm et 850 nm (Figure 7 (b) et (c)).

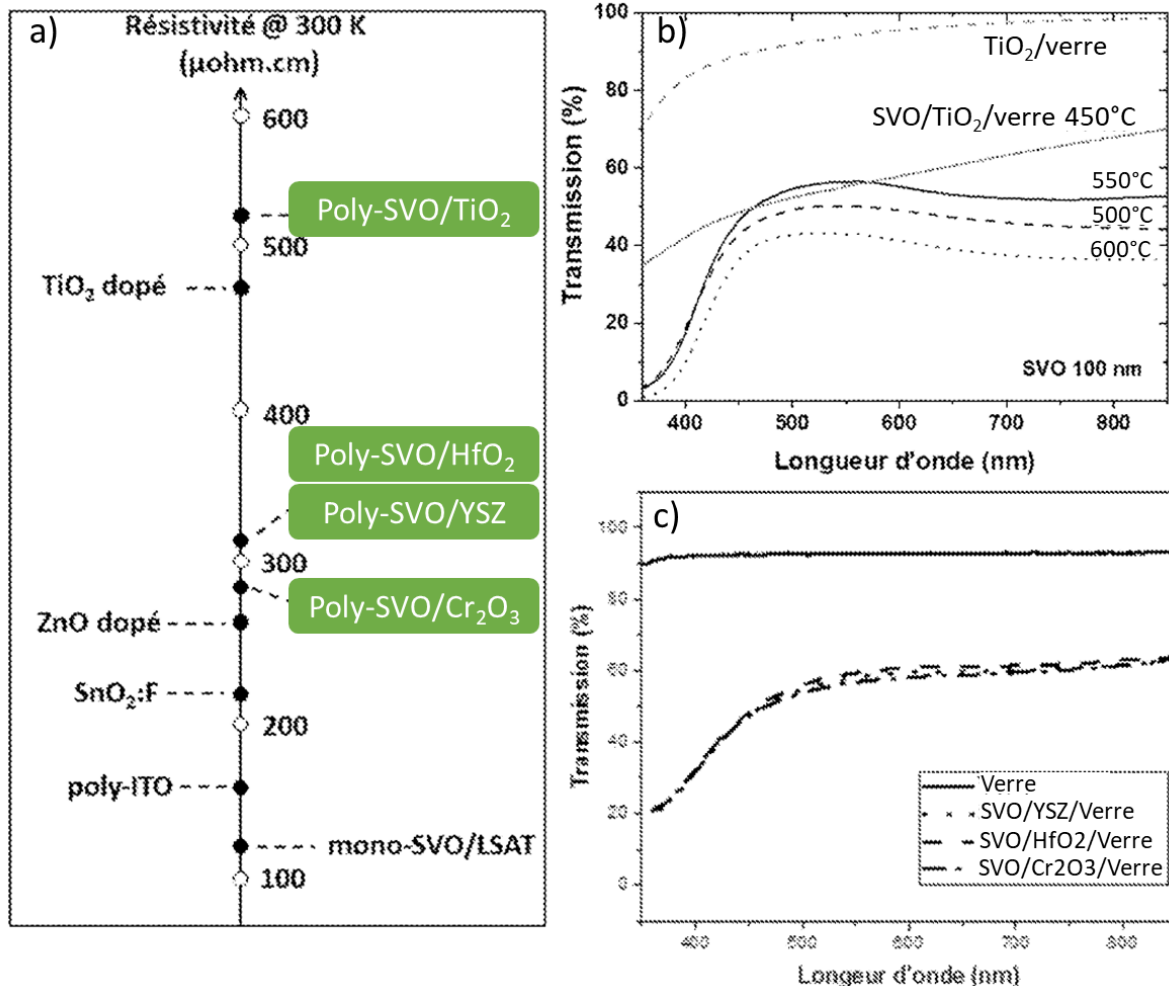


Figure 7 : (a) Mesures de résistivité de films de SVO déposés sur verre avec couche tampon de TiO_2 , Cr_2O_3 , HfO_2 ou YSZ , (b) spectres de transmission de films de 80 nm d'épaisseur de SVO déposés sur verre avec couche tampon de TiO_2 entre 400°C et 600°C , (c) spectres de transmission de films de SVO déposés sur verre avec couche tampon de Cr_2O_3 , HfO_2 ou YSZ [4].

c. Objectifs de l'étude

À la vue des enjeux et des applications concernant les TCO, ainsi que ces résultats sur l'influence de la couche tampon, il nous est apparu important d'essayer de déposer le SVO et sa couche tampon par le biais d'une technique très répandue dans le milieu industriel : l'ALD (Atomic Layer Deposition). En effet, cette technique offre la possibilité de dépôts à basse

température (*i.e.* un faible budget thermique) sur de très larges surfaces, avec un rapport d'aspect important, une bonne conformité, et de contrôler l'épaisseur du dépôt à l'échelle atomique.

L'objectif de cette thèse est donc de réaliser le dépôt de SVO en films minces par ALD sur substrat verre avec une couche tampon. Nous nous sommes portés dans un premier temps sur le choix d'un seul matériau de couche tampon, à savoir TiO_2 , afin de cantonner l'étude et de limiter le nombre de précurseurs au regard du nombre limité d'emplacements prévus pour les précurseurs sur le dispositif de dépôt.

i. Dépôt de dioxyde de titane TiO_2 pour la couche tampon

Outre les raisons évoquées précédemment, le TiO_2 a aussi été choisi, au détriment des autres oxydes binaires étudiés en couche tampon au CRISMAT (Cr_2O_3 , HfO_2 et YZS), pour ses nombreuses applications telles que la photocatalyse de l'eau [29–31], son utilisation dans les cellules solaires [32,33], ou encore la possibilité de le transformer en TCO en le dopant avec du niobium [34], ce qui est prometteur en termes de perspectives d'études futures.

De plus, le matériau TiO_2 est un nouveau matériau à déposer par ALD pour le laboratoire (CIMAP). Une étude bibliographique plus approfondie sur ce matériau, sa production par ALD, ainsi que par d'autres techniques, est proposée en première partie du Chapitre 3.

ii. Dépôt d'oxydes de vanadium VO_x et de VO_2

Dans l'optique de déposer un oxyde ternaire de vanadium et de strontium par ALD, il est nécessaire de maîtriser préalablement les dépôts des oxydes binaires le constituant, dont notamment les oxydes de vanadium. Les oxydes de vanadium sont nombreux, comme l'illustre le diagramme binaire vanadium-oxygène représenté en Figure 8, grâce aux différents degrés d'oxydation que peut prendre le vanadium [35]. En effet, la Figure 8 présente pas moins de douze phases différentes d'oxyde de vanadium. Les phases les plus étudiées sont le V_2O_3 , le V_3O_5 , le VO_2 , le V_2O_5 , et le V_3O_7 [36,37]. Ces différentes phases ont de nombreuses applications pour la catalyse ou les batteries. Le VO_2 a la particularité de présenter un changement de phase (il n'y a pas de dilatation) autour de 70°C entre une phase basse température isolante

électriquement, et une phase haute température conductrice, qui apparaît sur le diagramme binaire (Figure 8). Cette transition spécifique de phase est appelée « insulator to metal transition » (IMT) [38] et sera détaillée plus en profondeur chapitre 4.

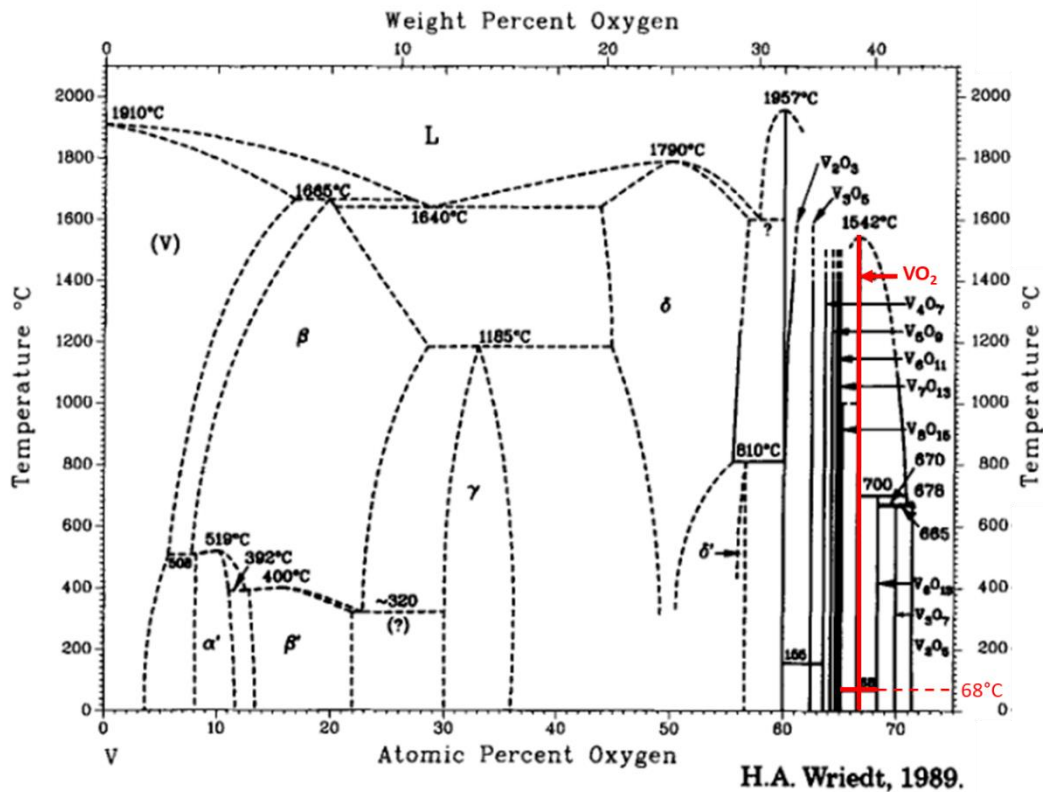


Figure 8 : Diagramme binaire vanadium-oxygène [35].

De même que précédemment, une étude bibliographique plus approfondie sur le dépôt de VO_2 , principalement par ALD, et plus généralement sur les oxydes de vanadium, est proposée en première partie du chapitre 4.

iii. Dépôt de SVO sur verre avec couche tampon de TiO_2

Après les études préalables et nécessaires sur le TiO_2 et le VO_2 , l'objectif final est donc le dépôt de SVO par ALD. Une étude bibliographique plus importante sur le SrVO_3 et sur les oxydes ternaires de vanadium et de strontium est réalisée en chapitre 5, suivie de la stratégie adoptée pour déposer le SVO par ALD.

II. Technique ALD

a. Principe général

i. Explication du principe

Le dépôt chimique en phase vapeur à flux alterné, plus connu sous le nom d'Atomic Layer Deposition ou ALD, est une technique de dépôt de couches minces, dérivée de la méthode CVD, et qui repose sur l'introduction séquentielle des différents précurseurs dans la chambre de dépôt (Figure 9). Dans cette dernière, les précurseurs subissent séparément une réaction auto-limitante et contrôlée à la surface du substrat, ce qui permet des dépôts à basses températures, donc faible budget thermique, homogènes et conformes même sur des substrats à « grand aspect de surface ».

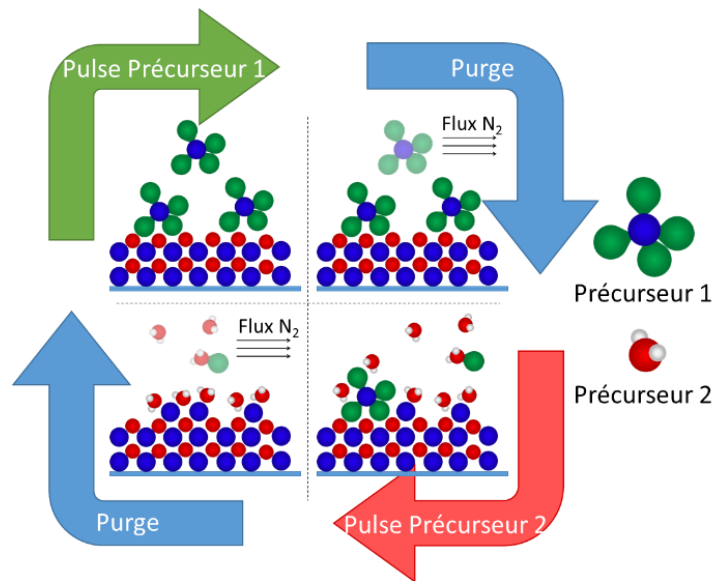


Figure 9 : Schéma de principe de l'ALD.

Lors du dépôt ALD, le premier précurseur (souvent le précurseur de l'atome métallique) est introduit dans la chambre de dépôt avec un flux de gaz porteur (un gaz neutre comme du N₂) (Figure 9). Il se produit une chimisorption des molécules de précurseur à la surface du substrat, et les molécules n'ayant pas réagi sont évacuées par la purge d'azote. Le deuxième précurseur (un oxydant de type eau, ozone ou dioxygène plasma dans le cas d'un dépôt d'oxyde) est alors introduit par le biais d'un flux de gaz porteur, provoquant une réaction à la surface du substrat (oxydation dans notre cas), puis évacuation des molécules n'ayant pas réagi par une purge. [39–41]

ii. Paramètres de dépôts – temps de pulse et de purge

Deux paramètres importants pour les dépôts ALD, et qui apparaissent dans le cycle ALD en Figure 9, sont les temps de pulse et de purge des différents précurseurs. Pour les déterminer, les courbes de saturation sont déterminées correspondant à la vitesse de dépôt (aussi appelée GPC pour « growth per cycle » en Å/cycle) en fonction du temps de pulse et/ou

de purge, pour chaque précurseur (Figure 10 (a) et (b)). Si le temps de pulse n'est pas assez long, la surface du substrat n'est pas suffisamment saturée en précurseur et la vitesse de dépôt est faible. Il faut que le temps de pulse soit suffisamment long pour arriver à saturation, mais pas trop long afin d'éviter de perdre du précurseur qui n'a pas réagi avec la surface. Le temps de purge lui doit être assez long pour évacuer tous les produits et sous-produits et éviter un mélange de réactifs en phase vapeur, et assez court pour éviter des cycles de dépôts trop longs. Les temps de pulse sont à déterminer pour chaque précurseur de chaque couple précurseur métallique / oxydant. Les temps de purge dépendent aussi en grande partie de l'appareil de dépôt, et à la suite d'études précédentes, ont été fixés à 4 s pour cette thèse. [39,41]

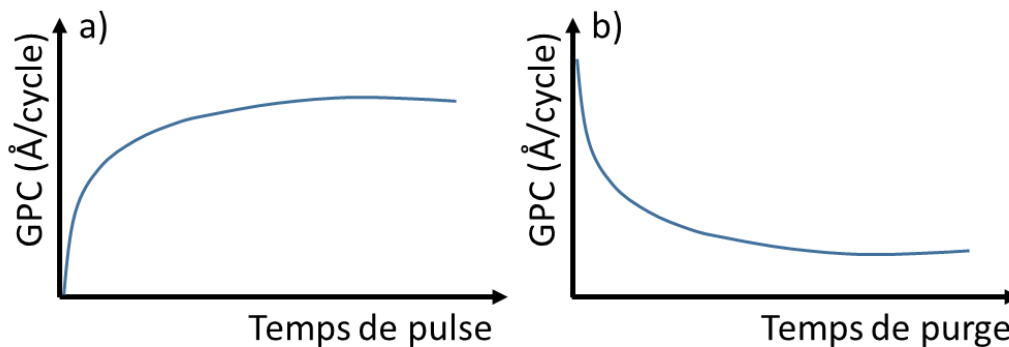


Figure 10 : Schéma de l'effet des temps (a) de pulse et (b) de purge.

iii. Paramètres de dépôt – température de dépôt ou fenêtre ALD

L'ALD est possible pour chaque couple précurseur-oxydant uniquement sur une plage de température précise, caractérisée par une vitesse de croissance (ou growth per cycle, GPC) constante et est appelée "la fenêtre de dépôt" (Figure 11), ce qui constitue une caractéristique du dépôt par ALD. À des températures trop basses, soit la réactivité du précurseur sur le substrat est trop faible (GPC croissant), soit il se produit de la condensation (GPC décroissant). À des températures trop importantes, le précurseur se décompose, ce qui est caractéristique de la CVD (GPC croissant), ou de la désorption à la surface du substrat peut aussi apparaître (GPC décroissant). [39,41,42]

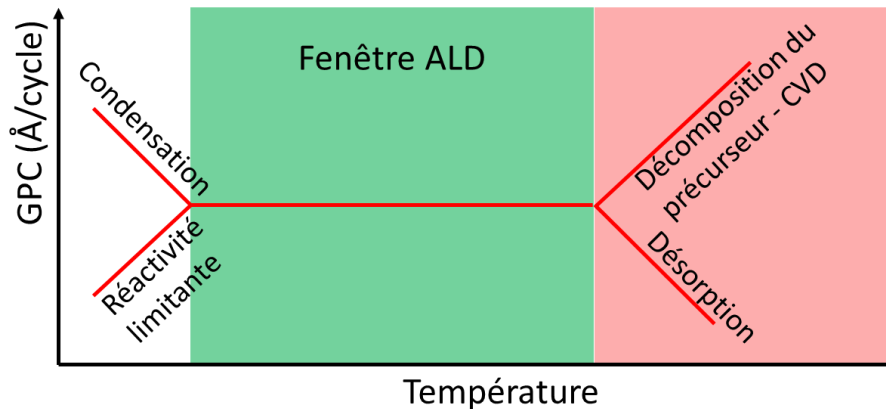


Figure 11 : Schéma du GPC en fonction de la température de dépôt, permettant de caractériser la fenêtre de dépôt ALD.

iv. Précurseurs en général

Les précurseurs, *i.e.* les réactifs utilisés en ALD, sont des molécules organiques plus ou moins complexes qui contiennent au moins l'un des atomes présents dans la couche finale. Pour être utilisé en ALD, un précurseur doit avoir certaines propriétés physiques et chimiques, apportées par le ligand de la molécule :

- La volatilité : être gazeux ou vaporisable à une température inférieure à la température de dépôt, pour assurer un transport efficace avec un flux stable. La volatilité est liée au poids moléculaire, à la présence de groupements polaires ou polarisables et aux interactions intermoléculaires. Les précurseurs ayant une bonne volatilité ont généralement des ligands volumineux (effet stérique, limite l'oligomérisation), et/ou très dentés, et/ou fluorés (pour augmenter les interactions répulsives entre molécules), et/ou non symétrique (pour limiter l'empilement).
- La stabilité thermique : ne pas se décomposer à la température de dépôt, ni dans les conditions de stockage. Elle dépend des effets entropiques, électroniques et stériques des précurseurs, et peut être déterminée grâce aux données de la littérature pour un précurseur courant ou par une analyse thermogravimétrique.
- Avoir une bonne réactivité pour éviter les temps de dépôt trop longs et favoriser l'adsorption du réactif.
- Une bonne pureté pour éviter la création d'impuretés.
- Créer des sous-produits inertes et volatiles, ne restants pas sur la couche et ne créant pas d'impuretés.

- Si possible ne pas être corrosif et/ou toxique, pouvoir être manipulable à l'air.
- Avoir un procédé de synthèse simple et peu onéreux.

Les différentes familles de précurseurs sont présentées en Figure 12. Elles sont réparties en trois grandes familles selon l'atome avec lequel l'élément que l'on veut déposer est lié : oxygène, azote ou carbone. Les propriétés générales de quelques familles sont répertoriées en Tableau 1. Pour choisir un précurseur, il faut commencer par se renseigner sur les précurseurs déjà existants pour l'élément que l'on souhaite. Puis regarder s'ils sont compatibles avec les paramètres de dépôt que l'on possède et si possible (i) pour un oxyde prendre un précurseur avec un ligand oxygène, (ii) pour un nitrure prendre un précurseur avec un ligand azote et (iii) pour un carbure prendre un précurseur avec un ligand carbone, afin de limiter les pollutions dans le film.

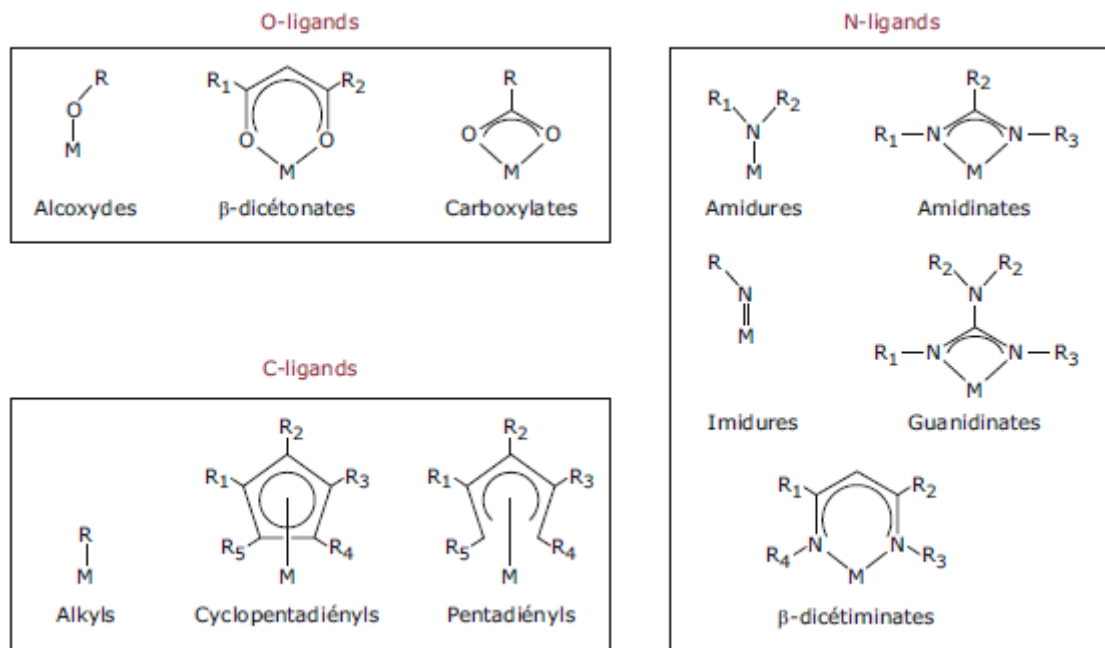


Figure 12 : Familles de ligands utilisés pour les précurseurs ALD [39].

| Familles de ligands | Alcoxydes | β -dicétonate | Amidures | Alkyls | Cp-R |
|----------------------------|-----------|---------------------|----------|--------|------|
| Volatilité | - | + | + | + | + |
| Stabilité thermique | - | + | - | - | + |
| Réactivité | + | - | + | + | - |

Tableau 1 : Propriétés des familles de ligands les plus utilisés [39].

b. Débuts/historique (recherche et industrie)

La technique ALD a été développée en parallèle de chaque côté du rideau de fer : dès 1965 en ex-URSS par Aleskovskii sous le nom de « molecular layering », et en 1974 en Finlande

par Suntola qui dépose le premier brevet concernant cette technique de dépôt sous le nom d'« Atomic Layer Epitaxy » (Figure 13) [43,44]. L'ALD est une technique de dépôt dérivée de la CVD et qui y emprunte de nombreux précurseurs, à ceci près que ceux-ci sous forme gazeuse ne réagissent entre eux de manière auto-limitante uniquement sur le substrat, et non pas dans l'atmosphère de la chambre de dépôt. Presque tous les éléments du tableau périodique ont déjà été déposés par ALD, que ce soit sous forme d'oxyde, de nitrure, de sulfure, de séléniure, de tellure, de fluorure, ou autres [39,45]. L'ALD a été adoptée progressivement comme technique de fabrication par l'industrie de la microélectronique à partir des années 1990-2000, et a connu un véritable boom avec les dépôts d'oxyde d'hafnium comme oxyde de grille à haute permittivité (Figure 13) [46,47].

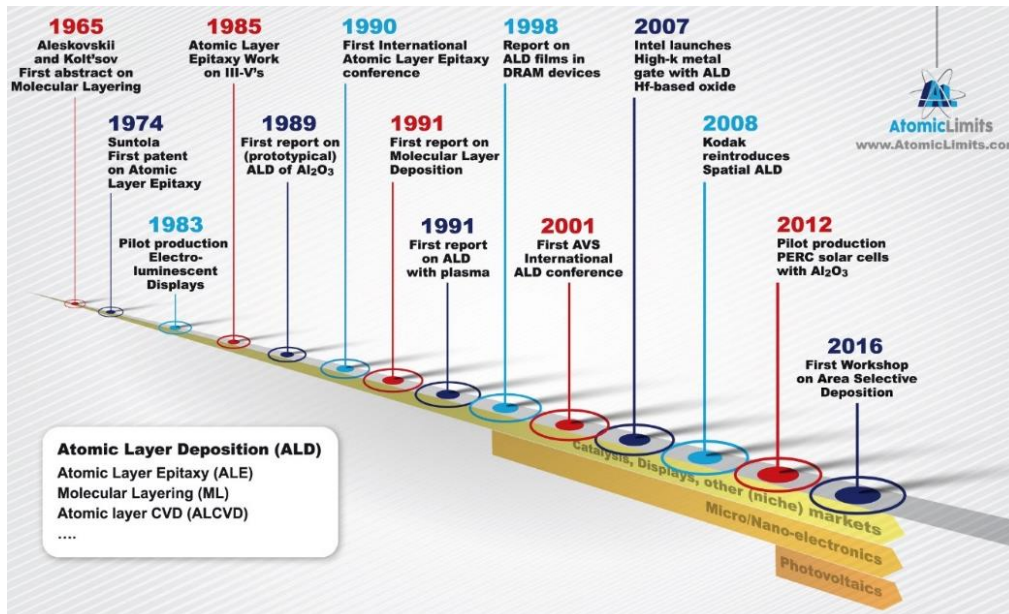


Figure 13 : Frise chronologique de l'ALD [48].

c. Applications/ Enjeux

Actuellement, l'ALD a plus que jamais un intérêt dans la recherche et dans l'industrie, car elle permet de réaliser avec un faible budget thermique des dépôts conformes, et dont l'épaisseur est contrôlée à l'échelle atomique (Figure 14) [39,49–51]. De plus, l'évolution de la technique permet désormais des dépôts sur de grandes surfaces avec des chambres de dépôt adaptées ou grâce à l'ALD spatiale [52,53], ou bien encore des dépôts sélectifs avec l'« area selective ALD » qui combine les techniques ALD et ALE [54,55]. D'ailleurs, l'ALE (« Atomic Layer Etching ») peut être considéré comme une technique dérivée de l'ALD qui a elle-aussi toute sa place dans l'industrie [56,57].

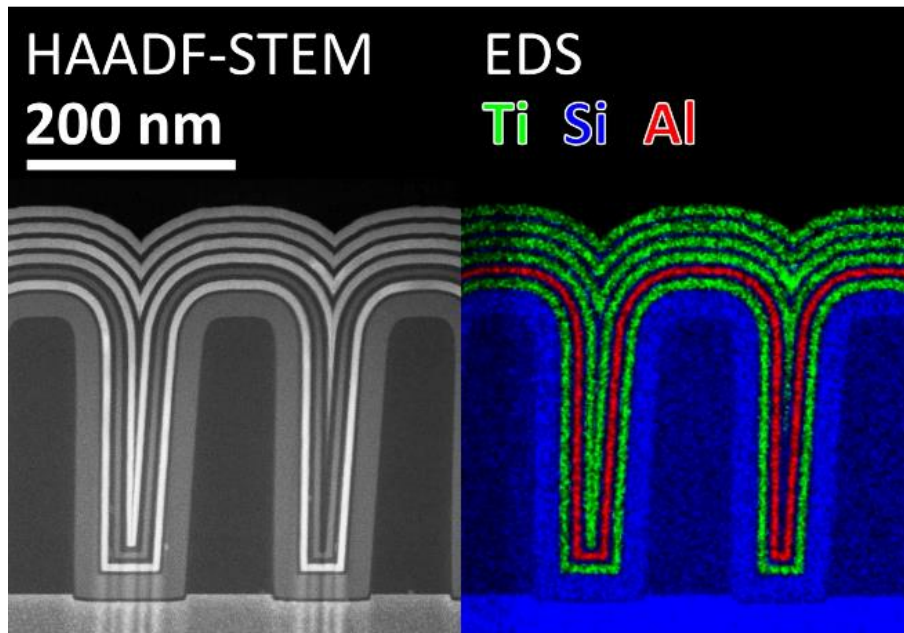


Figure 14 : Illustration de la conformité et du contrôle de l'épaisseur des dépôts ALD [49].

Cependant, la technique ALD présente également quelques inconvénients, dont une vitesse de dépôt plutôt lente : 10-100 nm/h, contre plusieurs microns par heure en CVD par exemple, ce qui explique l'utilisation conjointe de l'ALD avec d'autres techniques de dépôts : CVD, PVD (pulvérisation, PLD), et autres. Un autre inconvénient concerne la température de dépôt qui est relativement basse pour les procédés ALD (<600°C) et qui doit être prise en compte pour les procédés utilisant d'autres techniques de dépôt.

Cela dit, dans un contexte de crise énergétique et d'économie des ressources, l'ALD est une technique de dépôt avantageuse dans de nombreux domaines (photovoltaïque, capteurs, écrans, stockage de l'énergie, semi-conducteurs). Cela notamment grâce à la miniaturisation des composants de la microélectronique, qui jusqu'à présent a suivi la Loi de Moore et va maintenant suivre la stratégie dite de « More-than-Moore » qui consiste notamment à développer des architectures 3D complexes, où la conformité et le contrôle de l'épaisseur à l'échelle atomique des dépôts seront primordiaux [58,59]. D'ailleurs, les groupes de conseil et d'analyse prévoient une forte augmentation du marché des applications de l'ALD, en particulier dans le domaine de la photonique (Figure 15) [60].

2020-2026 market size of atomic layer deposition equipment for More-than-Moore applications

(Source: Atomic Layer Deposition Equipment for More than Moore 2021, November 2021)

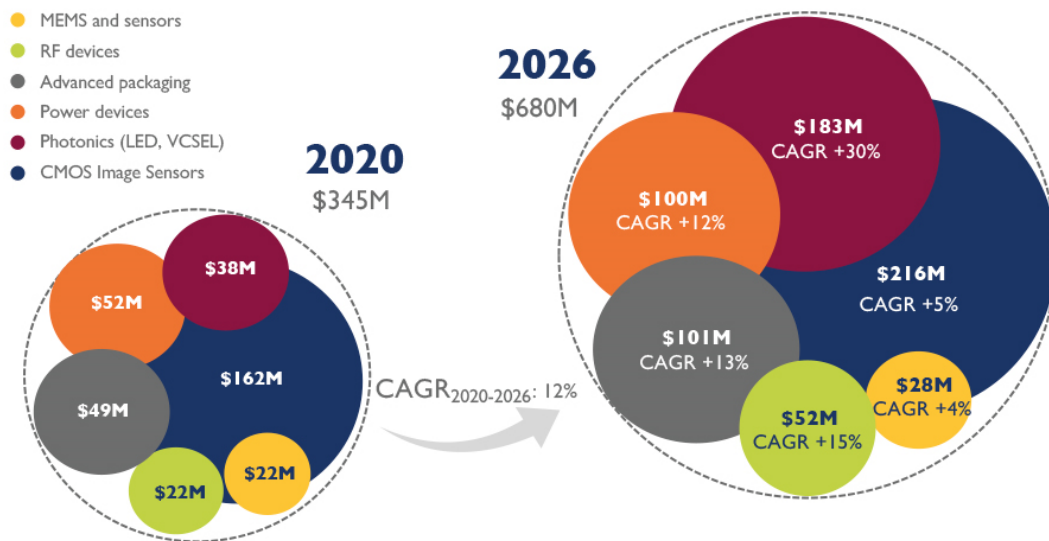


Figure 15 : Pr evision de l'évolution du marché des applications de l'ALD [60].

III. Conclusion

L'objectif de cette thèse est de déposer par ALD un TCO innovant : le SrVO₃. Pour ce faire, une étude préliminaire a montré l'intérêt d'utiliser une couche tampon de TiO₂ afin de faciliter la cristallisation sur substrat verre. Le **chapitre 3** sera donc consacré au dépôt par ALD de TiO₂, et à ses propriétés structurales, optiques et électriques. Ensuite, pour envisager le dépôt ALD de SVO, il faut maîtriser celui de l'oxyde de vanadium, le **chapitre 4** y est donc affecté, ainsi qu'aux propriétés structurales du VO_x déposé, et à l'observation et à l'interprétation de la transition métal-isolant (IMT) observée dans les films. Enfin, le **chapitre 5** est dédié à l'oxyde ternaire de vanadium et de strontium, sa stratégie de dépôt par ALD, et ses propriétés structurales et optiques.

Chapitre 2 – Méthodes expérimentales

Dans ce chapitre, les spécificités des dépôts ALD réalisés dans cette étude vont être exposés dans une première partie. Dans un deuxième temps, les substrats utilisés seront présentés, suivi des recuits effectués en troisième partie. Enfin, les techniques de caractérisations structurales, optiques et électriques constituent respectivement les parties IV, V, et VI.

I. Dépôts par ALD

a. Présentation du bâti d'ALD au laboratoire CIMAP

Les dépôts ALD réalisés au CIMAP lors de cette étude ont été effectués sur une *Picosun® R-200 Advanced ALD system* du fabricant finlandais PICOSUN (Figure 16). La chambre de dépôt (Figure 16 (a)) est chauffée par radiation, de la température ambiante jusqu'à 500°C et est maintenue à une pression de 4hPa. Les substrats sont placés au milieu de la chambre de dépôt, sur un porte substrat permettant de placer en même temps plusieurs substrats de 2 pouces, ou un unique substrat de 6 pouces. Les précurseurs sont placés en Figure 16 (b) directement sous la chambre de dépôt afin de limiter leurs trajets jusqu'à cette dernière. Il y a cinq emplacements pour des précurseurs liquides, deux ne nécessitant pas d'être chauffés, par exemple l'eau et le TMA (triméthylaluminium, un précurseur d'aluminium), deux autres pouvant être chauffés jusqu'à 200°C, et un dernier emplacement pouvant aller jusqu'à 300°C. Comme nous l'avons dit, l'eau peut être utilisée comme agent d'oxydation, mais l'appareil dispose de deux autres moyens d'oxydation : le dioxygène plasma, produit par la colonne plasma (Figure 16 (c)) à partir de dioxygène, et l'ozone produit dans l'ozoneur (Figure 16 (d)). Les substrats sont insérés dans la chambre de dépôt par le biais d'une boîte à gants (Figure 16 (e)), qui permet aussi de conserver les échantillons dont les films sont sensibles à l'air.

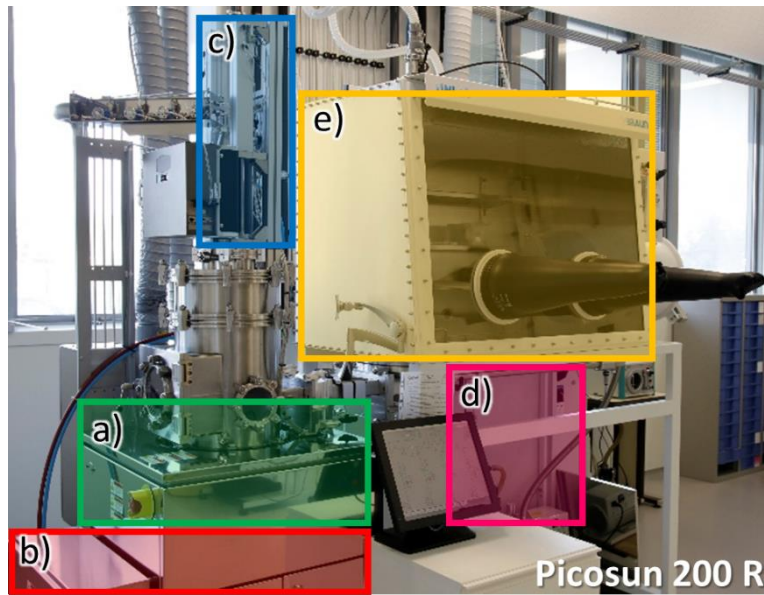


Figure 16 : Bâtiment de dépôt ALD utilisé au CIMAP.

b. Choix des précurseurs

L'objectif cette étude étant de déposer par ALD un film de SrVO_3 sur une couche tampon de TiO_2 , trois précurseurs sont nécessaires pour déposer ces matériaux : un précurseur de titane, un précurseur de vanadium et un précurseur de strontium. De plus, pour pouvoir être utilisés concomitamment lors du même dépôt, ces précurseurs doivent avoir une plage de recouvrement de leur fenêtre de dépôt ALD, et être compatible avec le précurseur d'oxygène des autres précurseurs. Parmi les trois voies d'oxydation disponibles, l'eau a été privilégiée comme précurseur oxydant, suite à des problèmes techniques sur l'ozoneur et la colonne plasma.

i. Précurseur de titane

Il existe de nombreux précurseurs de titane, les plus répandus étant l'halogénure TiCl_4 , l'alkylamide $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$, et l'alkoxyde $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ [61]. Le binôme TiCl_4 et eau possède une fenêtre ALD très large de 100°C à 600°C et un GPC autour de $0,5 \text{ \AA}/\text{cycle}$ (Figure 17 (a)) [61]. Cependant, les précurseurs chlorés sont connus pour être corrosifs et polluants, compliquant ainsi leur manipulation. L'alkylamide $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ est déposé avec de l'eau entre 50°C et 400°C avec un GPC de $0,5 \text{ \AA}/\text{cycle}$ (Figure 17 (b)), mais le précurseur peut commencer à se décomposer vers 200°C [61]. L'alkoxyde $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ est déposé avec de l'eau entre 50°C et 250°C avec un GPC de $0,5 \text{ \AA}/\text{cycle}$ (Figure 17 (c)), et ce précurseur est connu pour se décomposer autour de 250°C . Le $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ et le $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ ont donc des propriétés proches, que ce soit pour

la fenêtre de dépôt ou la vitesse de dépôt et sont faciles à manipuler. Cependant, ils ne sont pas disponibles au même prix et ne sont pas commercialisés dans les mêmes formats (Tableau 2) : le $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ coûte 765€ pour 25 g (=300€/10g) tandis que le $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ coûte 100 fois moins cher 45€ pour 250 g (1,80€/10g) [62]. Nous avons donc sélectionné le $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (TTIP) et l'eau pour le procédé de dépôt du TiO_2 par ALD.

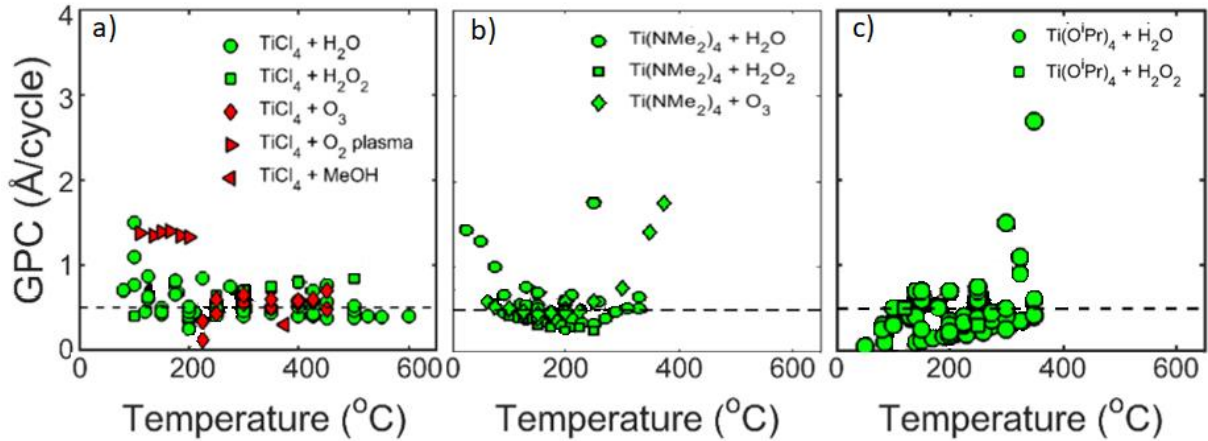


Figure 17 : Fenêtres de dépôt des différents précurseurs de titane : (a) TiCl_4 , (b) $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$, et (c) $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, d'après [61].

| Précurseur | Fenêtre ALD (°C) | GPC (Å/cycle) | Précautions d'utilisation | Prix (STREM 2023) (€/10g) |
|-------------------------------------------|------------------|---------------|----------------------------------|---------------------------|
| TiCl_4 | 100-600 | 0,5 | Sensible à l'humidité, corrosif | 2 |
| $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ | 50-400 | 0,5 | Sensible à l'humidité et à l'air | 306 |
| $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (TTIP) | 50-250 | 0,5 | Sensible à l'humidité | 1,80 |

Tableau 2 : Caractéristiques des différents précurseurs de titane [61,62].

ii. Précurseur de vanadium

Les principaux précurseurs de vanadium, permettant de déposer de l'oxyde de vanadium par ALD avec de l'eau, sont le $\text{VO}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ (VTOP), le $\text{V}(\text{NMe}_2)_4$ (TDMAV), et le $\text{V}(\text{NEtMe})_4$ (TEMAV). Leurs différentes propriétés sont listées en Tableau 3 [62,63]. Les trois précurseurs ont des GPC proches, et des fenêtres de dépôt semblables qui ne dépassent pas les 200°C. Si le TDMAV et le TEMAV ont l'avantage d'avoir du vanadium V^{4+} , ce qui est conseillé pour déposer du VO_2 , ils sont en revanche sensibles à l'air, ce qui complique leur manutention. De plus, le TDMAV et le TEMAV sont au moins vingt fois plus chers que le VTIP. Ces raisons de coût et de facilité d'utilisation, nous ont poussé à choisir le VTIP pour déposer de l'oxyde de vanadium dans le cadre de cette thèse.

| Précurseur | Degré d'oxydation du vanadium | Fenêtre ALD (°C) | GPC (Å/cycle) | Précautions d'utilisation | Prix (STREM 2023) (€/10g) |
|-------------------------------------------|-------------------------------|------------------|---------------|----------------------------------|---------------------------|
| $\text{VO}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ (VTIP) | 5+ | 50-200 | 0,2-0,8 | Sensible à l'humidité | 60,9 |
| $\text{V}(\text{NMe}_2)_4$ (TDMAV) | 4+ | 50-200 | 0,3-0,9 | Sensible à l'humidité et à l'air | 1 436 |
| $\text{V}(\text{NEtMe})_4$ (TEMAV) | 4+ | 125-200 | 0,5-0,8 | Sensible à l'humidité et à l'air | 2 000 |

Tableau 3 : Caractéristiques des différents précurseurs de vanadium [62,63].

iii. Précurseur de strontium

Les précurseurs de strontium sont beaucoup moins nombreux que les précurseurs de titane et de vanadium, car l'oxyde de strontium n'est que peu étudié, et les seules publications sur l'ALD avec du strontium concernent principalement le SrTiO_3 ou le SrRuO_3 [64–69]. Le précurseur de strontium utilisé est souvent le $\text{Sr}(\text{thd})_2$ (thd = 2,2,6,6-tetraméthyl-3,5-heptanedionate) [64,65], dont la fenêtre de dépôt avec de l'ozone est comprise entre 250°C et 480°C, pour un GPC compris entre 0,2 Å/cycle et 1 Å/cycle. Cette fenêtre de dépôt est trop élevée en température pour être compatible avec celle du précurseur de vanadium sélectionné (50-200°C).

Un autre précurseur de strontium est aussi étudié dans la littérature, le $\text{Sr}(\text{Pr}_3\text{Cp})_2$ ou Abs-Sr, déposé avec de l'eau. Sa fenêtre de dépôt commence autour 200°C, et certaines études la font même débiter entre 150°C et 200°C, pour finir vers 325-350°C, avec un GPC de 0,5 Å/cycle à 3 Å/cycle [66,67,69–71], ce qui conviendrait donc à notre étude. Mais d'après les publications, ce précurseur est soit directement à fabriquer en laboratoire par synthèse chimique [69,70], soit à acheter auprès d'un fabricant [66–68,71]. Le CIMAP n'étant pas équipé pour réaliser des synthèses, nous avons contacté le fabricant Air Liquide [68,71], qui nous a généreusement offert le précurseur Abs-Sr. Le précurseur de strontium sélectionné est donc le Abs-Sr fourni par Air-Liquide.

iv. Récapitulatif des précurseurs sélectionnés

Les précurseurs utilisés pour les dépôts ALD dans cette thèse sont donc le TTIP pour le titane (Figure 18 (a)), le VTIP pour le vanadium (Figure 18 (b)), et l'Abs-Sr pour le strontium (Figure 18 (c)). Leurs propriétés sont rappelées dans le Tableau 4, et la Figure 18 (d) montre que les fenêtres de dépôt de ces trois précurseurs se superposent entre 150°C et 200°C,

gamme de température à laquelle les dépôts d'oxyde ternaire vanadium et strontium seront réalisés.

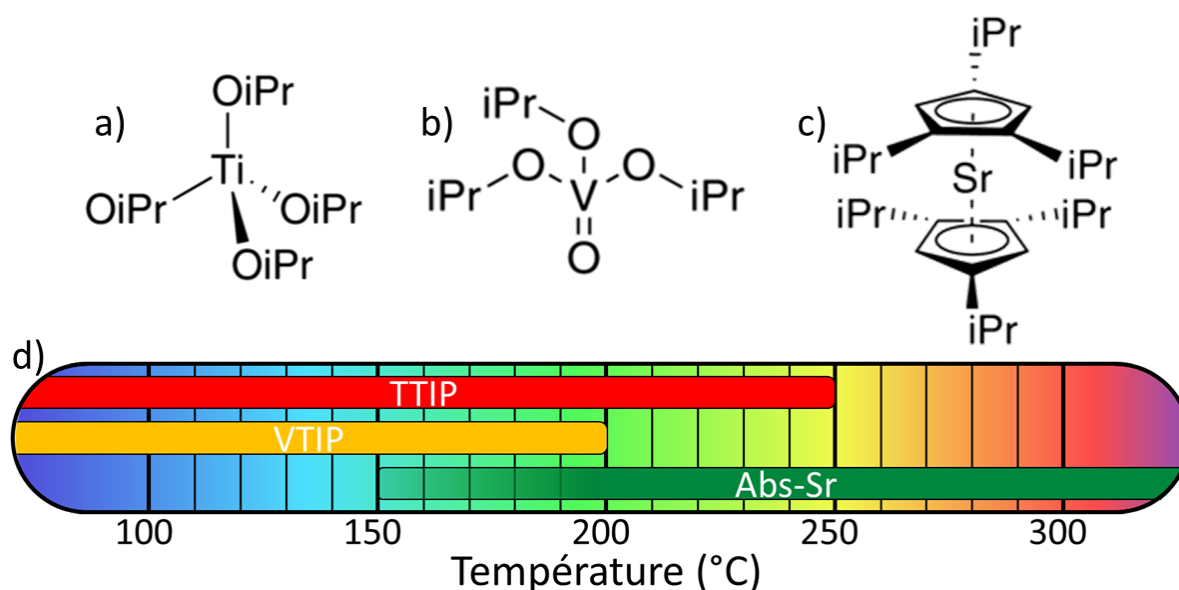


Figure 18 : Molécules [62] de a) TTIP, b) VTIP, c) Abs-Sr et d) fenêtres de dépôt des précurseurs sélectionnés pour cette étude d'après la littérature.

| Précurseur | Fenêtre ALD ($^\circ\text{C}$) | GPC ($\text{\AA}/\text{cycle}$) | Précautions d'utilisation | Prix (STREM 2023) (€) |
|-----------------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ (TTIP) | 50-250 | 0,5 | Sensible à l'humidité | 45 /250 g |
| $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$ (VTIP) | 50-200 | 0,2-0,8 | Sensible à l'humidité | 60,9 /10 g |
| $\text{Sr}(\text{iPr}_3\text{Cp})_2$ (Abs-Sr) | 150-350 | 0,5-3 | Sensible à l'humidité et à l'air | 800 (frais de port et de douane) |

Tableau 4 : Caractéristiques des précurseurs utilisés dans cette thèse [61–63,69,71].

II. Substrats

Pour pouvoir déposer les films minces d'oxyde de titane, d'oxyde de vanadium et d'oxyde ternaire vanadium strontium, des substrats sont évidemment nécessaires. Le silicium monocristallin est classiquement utilisé dans la recherche ainsi que dans l'industrie de la microélectronique. Les « wafers » de Si de deux pouces polis des deux côtés, habituellement utilisés au laboratoire CIMAP, ont donc été sélectionnés pour cette thèse. Les caractéristiques de ce substrat Si sont indiquées dans la deuxième colonne du Tableau 5.

| Substrat | Si (100) type n | D263 – Schott | EagleXG – Corning |
|----------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Taille | diamètre : 2 pouces | 10 mm x 20 mm | 10 mm x 20 mm |
| Epaisseur | 250±25 µm | 0,5 mm | 0,5 mm |
| Masse volumique (g.cm ⁻³) | 2,329 | 2,51 | 2,38 |
| Coefficient de dilatation (10 ⁻⁶ .K ⁻¹) | 2,3 – 4,7 | 7,2 (20 – 300°C) | 3,55 (0 – 675°C) |
| Point de déformation (°C) | 1417 | 529 | 669 |
| Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹) | 147 | 1,15 (200°C) | 1,29 (200°C) |

Tableau 5 : Caractéristiques des différents substrats, données fournies par les fournisseurs.

Les TCO étant transparents dans le visible, il est aussi judicieux de les déposer sur un substrat qui l'est également. Pour cela, un verre a été sélectionné : le D263 de Schott dont les caractéristiques sont indiquées dans le Tableau 5. Par mesure de comparaison, les caractéristiques de verre EagleXG, habituellement utilisé au laboratoire CRISMAT pour les dépôts par PLD, sont aussi indiquées. L'avantage du D263 est son coefficient de dilatation de $7,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ qui est proche de celui du SrVO_3 ($8,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et de celui du TiO_2 (8 à $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), et qui permet donc de générer moins de contraintes dans les films lors du dépôt ou lors d'éventuels recuits. Pour le verre Eagle XG, son coefficient de dilatation est plus éloigné de ceux du SrVO_3 et du TiO_2 , par contre son point de déformation, *i.e.* la température à partir de laquelle le verre va commencer à se déformer et les espèces chimiques le constituant vont commencer à migrer, est de 669°C (contre 529°C pour le D263) ce qui permet de réaliser des recuits jusqu'à cette température.

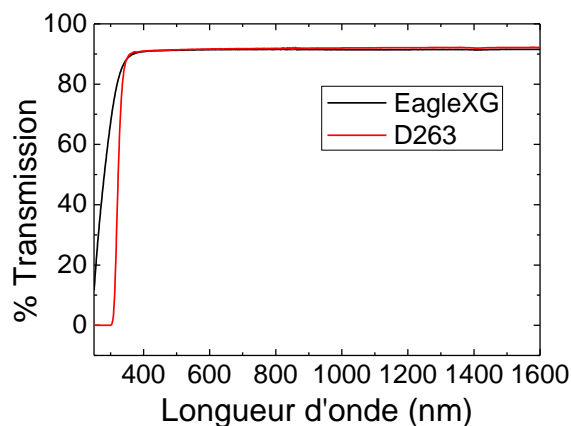


Figure 19 : Spectres de transmission (a) du verre D263 et (b) du verre EagleXG.

Sauf contre-indication, le substrat verre utilisé dans cette thèse sera le D263, préalablement nettoyé en cuve à ultrasons avec de l'acétone puis de l'éthanol.

Afin de compléter les caractéristiques de ces deux substrats verre, ils nous est apparu intéressant de caractériser leurs propriétés optiques par leurs spectres de transmission dans la gamme du visible, qui sont représentés en Figure 19.

III. Recuits

Les recuits de cette thèse sont réalisés au four RTA (« Rapid Thermal Annealing ») sous vide ou sous atmosphère réductrice avec du « forming gas » qui est composé de 95% d'argon et de 5% de dihydrogène. Les recuits suivent tous le profil présenté en Figure 20, avec une montée en température de 20°C/s, un palier d'une heure à la température de recuit et la descente en température imposée par l'inertie thermique du four. L'atmosphère de recuit est statique, et les températures de recuit vont de 400°C à 550°C.

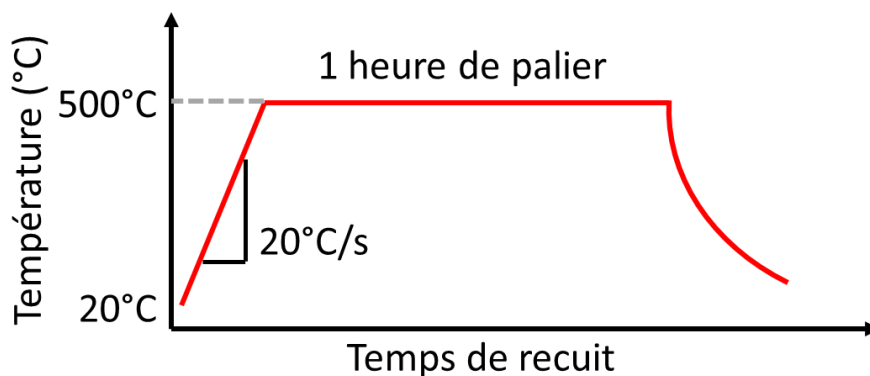


Figure 20 : Profil type de recuit utilisé au four RTA.

IV. Caractérisations structurales

a. Diffractions des rayons X (DRX)

La diffractions des rayons X est une technique de caractérisation structurale non destructive qui repose sur l'interaction entre un faisceau de rayons X la matière ordonnée. Lorsque le faisceau de rayon X rencontre une structure ordonnée, celle-ci diffracte ces rayons et, selon la Loi de Bragg (Équation 3), les renvoie à des angles précis, qui dépendent de la distance interréticulaire entre deux plans atomiques d_{hkl} . [72]

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

Équation 3 : Loi de Bragg, avec d_{hkl} la distance interréticulaire, ϑ l'angle d'irradiation, n un nombre entier correspondant à l'ordre de réflexion, et λ la longueur d'onde des rayons X.

Les pics de diffractions correspondants aux distances interréticulaires des familles de plans de chaque phase cristalline étant répertoriés dans des bases de données [73]. Il est ainsi possible d'identifier la structure cristallographique du matériau étudié. Lorsque le matériau est amorphe, le faisceau de rayons X est renvoyé en une multitude de signaux déphasés les uns par rapport aux autres, ce qui donne des pics larges et peu intenses, parfois qualifiés de « dômes ». [72]

Dans le cas de films minces, le faible volume de matériau en position de diffracter induit des pics de diffraction de faible intensité, et nécessite un appareillage expérimental adapté. Dans le cas de films texturés, une disparition de certaines familles de plans peut se produire. [72]

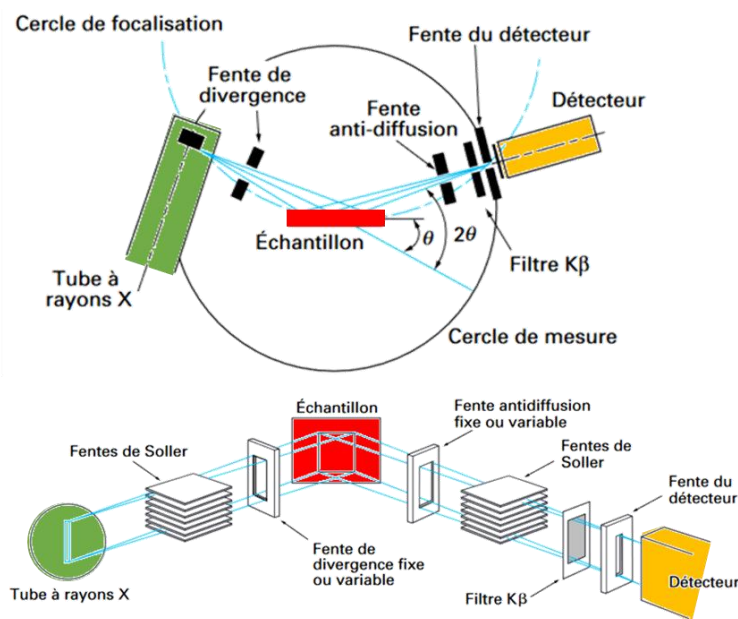


Figure 21 : Schéma du parcours du faisceau de rayons X dans un diffractomètre de type Bragg-Brentano [74].

Les mesures ont donc été réalisées avec un diffractomètre D8 Discover de Bruker, en configuration Bragg-Brentano (Figure 21), fonctionnant avec la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1,54$ Å) et équipé d'un détecteur plan. Entre la source de rayons X et l'échantillon puis entre l'échantillon et le détecteur, le faisceau traverse deux séries de fentes de Soller de $2,5^\circ$ pour limiter la divergence verticale et rendre le faisceau peu divergent. Les autres fentes avant et après l'échantillon servent à limiter la taille du faisceau pour la faire correspondre à celle de l'échantillon puis du détecteur.

Lorsque l'échantillon est placé sur le porte-échantillon, sa position est réglée selon l'axe z pour que l'échantillon soit bien sur le passage du faisceau incident, et selon son angle d'incidence ω à l'aide d'une « rocking curve » pour aligner l'échantillon avec la source et le détecteur et maximiser ainsi le signal récolté.

b. Microscopie électronique

i. Préparation FIB

Pour être étudiés en microscopie électronique en transmission (MET), les échantillons doivent être suffisamment minces (épaisseur inférieure à la centaine de nm) pour être traversés par les électrons. Le CIMAP est équipé d'un FIB (Focus Ion Beam) Dual beam FEI Helios nanolab660 avec une résolution d'imagerie électronique de 0,6 nm pour une tension de 15 kV (canon à électron type FEG) et une résolution FIB de 2,54 nm avec une tension de 30 kV. La surface des échantillons est protégée par une couche de carbone, une couche de platine de 0,3 μm déposée électriquement et une deuxième couche de platine de 2 μm déposée ioniquement. L'amincissement des lames est effectué avec des ions gallium, en inclinant successivement de $\pm 1^\circ$ la lame et en diminuant progressivement le courant associé, jusqu'à l'étape finale où l'inclinaison est augmentée et le courant diminué. La préparation, réalisée par M. F. Lemarié, est faite de manière à pouvoir observer au MET la direction [110] du substrat de silicium orienté (100), et les échantillons font de 50 à 60 nm d'épaisseur après préparation.

ii. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission est une technique d'imagerie utilisant un faisceau d'électrons transmis à travers un échantillon très mince. La faible longueur d'onde des électrons permet d'atteindre de hautes résolutions et d'observer ainsi l'épaisseur et la structure atomique des films minces. Le schéma de principe du fonctionnement d'un microscope électronique en transmission est présenté en Figure 22 (a).

Le faisceau d'électron est dirigé dans une colonne sous vide par le système de condenseur vers l'échantillon. Les électrons transmis (non diffractés) dans la continuité de l'axe optique du microscope (Figure 22 (b), mode image) produisent une image contrastée de l'échantillon en sélectionnant une partie des électrons par le positionnement du diaphragme

objectif. Si le diaphragme est suffisamment petit pour sélectionner un seul faisceau (transmis ou diffracté), le contraste est dit de diffraction pour les matériaux cristallisés et de diffusion pour les matériaux amorphes. Il existe deux types de contraste en mode image : en champ clair et en champ sombre. Pour le contraste en champ clair, c'est le faisceau transmis qui est observé, s'il n'y a pas d'échantillon l'image est blanche. En champs sombre, l'image se forme à partir d'électrons diffractés sélectionnés avec un diaphragme dans le plan focal de la lentille objectif. Pour obtenir une image à plus fort grossissement, il faut que le diaphragme laisse passer les faisceaux transmis et diffractés (mode haute résolution), le contraste est dit de phase car il est lié aux interférences entre faisceaux déphasés. Le contraste est aussi lié à la composition, les éléments lourds sont plus lourds que les éléments légers (contraste chimique). En sélectionnant les électrons diffractés et en se plaçant dans le plan focal du faisceau (et non plus le plan image), on peut observer un cliché de diffraction (mode diffraction, Figure 22 (c)).

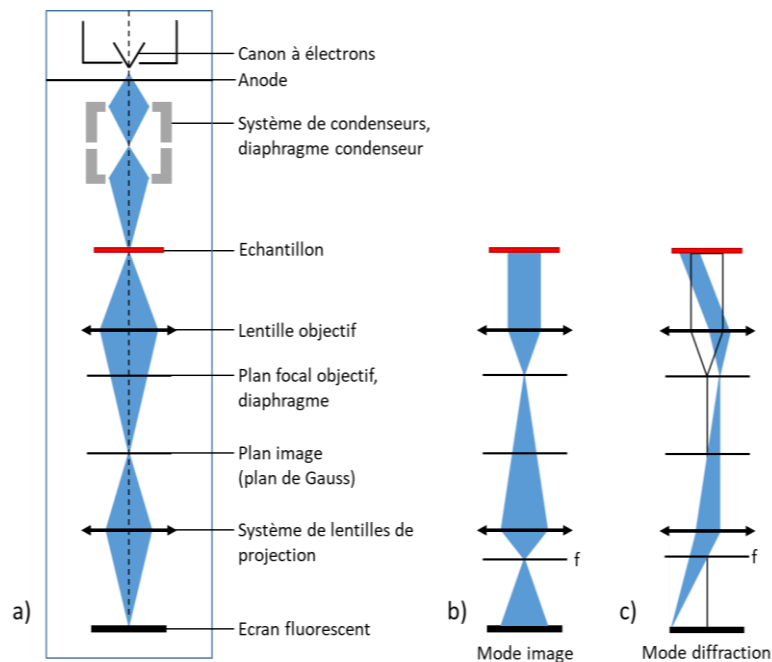


Figure 22 : (a) Schéma de fonctionnement d'un MET, (b) en mode image et (c) en mode diffraction.

iii. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS)

La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS pour energy-dispersive X-ray spectroscopy), est une technique d'analyse chimique qualitative qui est ici couplée à de la microscopie électronique à balayage. Un détecteur collecte les photons émis par l'échantillon

excité par un faisceau de rayons X. Chaque atome ayant un spectre d'émission propre, il est possible de faire de l'analyse élémentaire quantitative.

iv. Microscopie électronique STEM-HAADF

La microscopie électronique à champ sombre annulaire à angle élevé (HAADF-STEM) est une technique de microscopie électronique qui collecte à des angles élevés des électrons diffusés de manière inélastique ou une diffusion thermique diffuse (TDS) à l'aide d'un détecteur à champ sombre annulaire. Combinée à de la microscopie électronique à balayage, cette technique permet de réaliser des cartographies chimiques, particulièrement précise pour les éléments lourds.

v. Équipement

L'observation des échantillons est réalisée au CIMAP sur un MET JEOL ARM200F équipé d'une source d'électrons froide de type FEG (Field Emission Gun) ayant une tension d'accélération de 200 kV. Il est équipé d'un système à balayage STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) qui permet de réaliser des images en mode EFTEM (Energy Filtered Transmission Electron Microscopy), d'un spectromètre à rayons X de type JEOL (CENTURIO), et HAADF (High Angle Annular Dark Field) qui procure des contrastes chimiques à l'échelle atomique avec une résolution de 0,78 Å. Le microscope électronique est équipé de la double correction des aberrations en mode image en en mode STEM et peut avoir une résolution ponctuelle de l'ordre de 1,7 Å en mode image interférentielle.

c. Spectroscopie de photoélectrons à rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons à rayons X (XPS) est une technique de caractérisation élémentaire qui permet de déterminer la composition chimique des couches superficielles d'échantillons solides. Les échantillons sont exposés à des rayons X sous ultravide (UHV). Les rayons X excitent les électrons des niveaux centraux fortement liés, créant ainsi des photo-ions et des photoélectrons. Les photoélectrons créés à proximité de la surface de l'échantillon peuvent être collectés, et les informations retenues sont leur nombre et leur énergie cinétique. Chaque matériau étant associé à des photoélectrons d'énergies cinétiques différentes, il est possible d'identifier et de quantifier les éléments et leur degré d'oxydation présents dans la région proche de la surface de l'échantillon. [75]

Les échantillons ont été analysés à l'Institut de Physique de l'Académie des Sciences Tchèque à Prague par Stanislav Cichoň, sur un spectromètre NanoESCA d'Omicron. Le faisceau de rayons X est généré par la raie K_{α} de l'aluminium à 1486,7 eV, et les mesures sont possibles à température ambiante et au-delà de 150°C, le thermocouple n'étant pas adapté pour mesurer la température en dessous de 150°C.

d. Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)

La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS pour Rutherford Backscattering Spectroscopy) est une technique de caractérisation élémentaire, qui permet de déterminer la concentration des différents éléments suivant la profondeur. Cette technique est plus précise que l'EDS, sauf pour les éléments légers (azote, carbone, oxygène) pour lesquels l'erreur est plus importante. Un faisceau de particules alpha (He^{+}) est envoyé sur l'échantillon. Les particules réagissent avec les noyaux de l'échantillon, sont rétrodiffusées, détectées et analysées. Leur nombre et leur énergie sont mesurés. Comme les énergies dépendent de la nature de l'élément et sont connues, il est ainsi possible d'identifier et de quantifier les éléments de l'échantillon.

Les mesures RBS ont été réalisées au laboratoire Edwards Accelerator de l'Université de l'Ohio par M. D. Ingram et M. W. Jadwisienczak. Le faisceau de particules alpha (He^{+}) est envoyé sur l'échantillon avec un accélérateur tandem de 4,5 MV. L'échantillon est incliné de 7,5° par rapport au faisceau de 2,2 MeV. La résolution énergétique obtenue sur l'échantillon est de 20 à 30 keV, en fonction de la profondeur d'analyse. Les concentrations élémentaires sont calculées en ajustant les données à l'aide du logiciel de simulation RUMP. Les calculs pour remonter à la masse volumique sont présentés en Annexe A. On parlera indifféremment de densité et de masse volumique par abus de langage provenant d'une confusion avec l'anglicisme "density", correspondant bien à la masse volumique (Kg/m^3).

e. Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM pour Atomic Force Microscopy) est une technique de caractérisation de la surface des échantillons, surtout utile dans le cas d'échantillons isolants dont l'observation en microscopie électronique peut s'avérer compliquée. Une pointe dont l'extrémité ne fait que quelques nanomètres de large balaye (en

XY) la surface de l'échantillon, et son déplacement relatif en Z par rapport à l'échantillon donne une cartographie de la surface de ce dernier. Les forces d'interactions entre la pointe et l'échantillon sont des forces de répulsions, des forces de Van der Waals, des forces capillaires, ou autres. Le déplacement de la pointe est mesuré par une diode photoélectrique segmentée qui détecte un faisceau laser réfléchi sur la pointe. Le signal acquis est corrigé et permet d'obtenir une cartographie de la surface de l'échantillon, qui elle-même permet d'obtenir la rugosité de surface. [76]

Les échantillons ont été analysés au laboratoire CIMAP sur un appareil Nanoscope III de Digital Instrument en mode dynamique. Les données ont été corrigées (platitude) et analysées avec le logiciel Nanoscope et la rugosité RMS a été estimée à partir de cartographies de $4 \mu\text{m}^2$.

V. Caractérisations optiques

a. Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie spectroscopique est une méthode de caractérisation optique non destructive qui permet d'analyser les propriétés optiques (indice optique n et coefficient d'extinction k) d'un matériau et de déterminer son épaisseur. Cette méthode est basée sur le changement de polarisation d'une onde lumineuse après réflexion sur un film.

Le faisceau incident est polarisé rectilignement (Figure 23 (a)), avec une composante parallèle au plan d'incidence E_{pi} et une composante perpendiculaire au plan d'incidence E_{si} . Après réflexion sur l'échantillon, la polarisation du champ électrique est modifiée. Cette modification dépend de l'épaisseur de l'échantillon et de sa nature. Les composantes du faisceau réfléchi E_{pr} et E_{sr} sont décrites par les coefficients complexes de réflexion r_p et r_s en Équation 4:

- Pour la composante parallèle au plan d'incidence :

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = \left| \frac{E_{pr}}{E_{pi}} \right| e^{i(\varphi_{pr} - \varphi_{pi})} = |r_p| e^{i\delta_p}$$

- Pour la composante perpendiculaire au plan d'incidence :

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = \left| \frac{E_{sr}}{E_{si}} \right| e^{i(\varphi_{sr} - \varphi_{si})} = |r_s| e^{i\delta_s}$$

Équation 4 : Composantes parallèles et perpendiculaires au plan d'incidence.

Ces coefficients représentent le rapport des amplitudes des composantes parallèles et perpendiculaires, leur phase δ_p et δ_s traduisent le déphasage créé par la réflexion. L'ellipsomètre mesure le rapport :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| e^{i(\delta_p - \delta_s)} = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta}$$

Équation 5

Avec $\tan \Psi = \left| \frac{r_p}{r_s} \right|$ et $\Delta = \delta_p - \delta_s$ et où Ψ et Δ sont appelés les angles ellipsométriques.

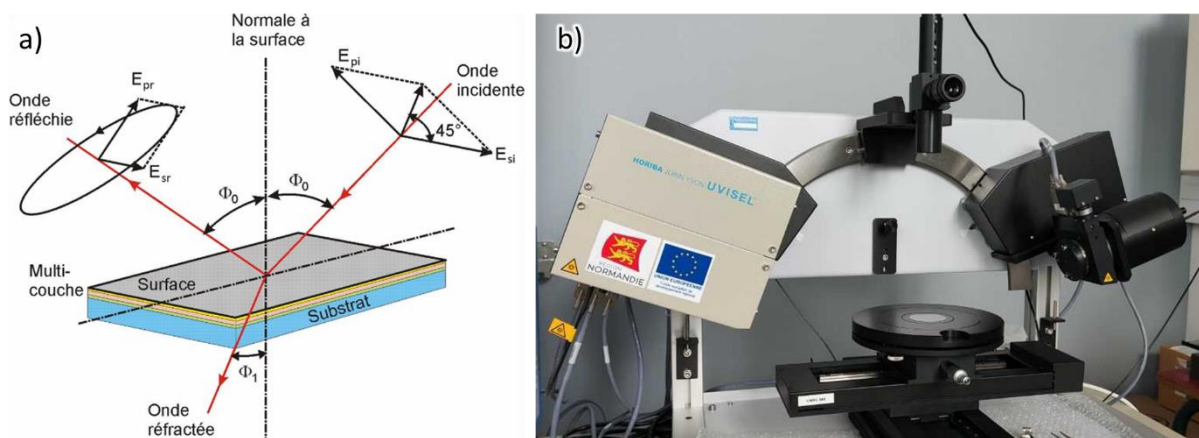


Figure 23 : (a) Principe de l'ellipsométrie spectroscopique [77], et (b) équipement utilisé au laboratoire CIMAP.

L'appareil utilisé au CIMAP est ellipsomètre UVISEL 2 de Jobin-Yvon Horiba (Figure 23 (b)). Les mesures sont réalisées avec un angle de 70° entre le faisceau incident et le plan de l'échantillon. Le faisceau incident est produit par une source lumineuse non polarisée ayant une gamme spectrale allant de 1,5 à 6 eV avec une résolution de 0,001 eV. Le faisceau passe ensuite dans un polarisateur rectiligne polarisé à 45° , un modulateur photo-élastique biréfringent équipé de céramiques piézoélectriques module le déphasage entre les composantes parallèles et perpendiculaires du champ électrique, et enfin il arrive à l'échantillon. L'échantillon est posé sur un porte échantillon réglable en hauteur et équipé d'une lampe et d'une lunette d'autocollimation pour régler l'horizontalité. Le faisceau réfléchi traverse un polariseur analyseur à 45° , un monochromateur tournant et arrive sur le détecteur. L'ellipsomètre permet de détecter des couches allant de quelques nanomètres à la dizaine de microns. L'appareil est en plus équipé d'une platine porte échantillon commandée en axes x et y permettant de réaliser des cartographies de la surface des échantillons.

La modélisation des mesures d'ellipsométrie est effectuée sur le logiciel DeltaPsi2 fourni par Jobin-Yvon. Ce dernier modélise les mesures grâce à un système composé : d'un substrat et d'une ou plusieurs couches plus ou moins complexes (rugosité, gradient de composition, anisotropie des propriétés en x et en y peuvent par exemple être pris en compte). Plusieurs modèles sont disponibles dans la base de donnée du logiciel et celui utilisé pour notre étude est le modèle de « Tauc-Lorentz », dont la partie imaginaire (ϵ_i) est le produit de la partie imaginaire d'une fonction diélectrique de Tauc avec celle d'une fonction diélectrique de Lorentz, et la partie réelle (ϵ_r) vient de l'intégration de Kramers-Kronig qui relie l'indice optique et le coefficient d'extinction (note technique de Jobin-Yvon) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon = \epsilon_i + \epsilon_r \\ \epsilon_i = \begin{cases} \sum_{i=1}^N \frac{1}{E} \times \frac{A_i E_i C_i (E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C_i^2 E^2} & \text{si } E > E_g \\ 0 & \text{si } E \leq E_g \end{cases} \\ \epsilon_r = \epsilon_\infty + \sum_{i=1}^N \frac{2}{\pi} P \int_{E_g}^{\infty} \frac{\xi \epsilon_i(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi \end{array} \right.$$

Équation 6 : Fonction de dispersion de Tauc-Lorentz pour N oscillateurs.

avec ϵ la fonction diélectrique, ϵ_i la partie imaginaire, ϵ_r la partie réelle, N le nombre d'oscillateurs, E l'énergie du photon, E_g l'énergie de bande interdite, A_i un coefficient lié à l'amplitude du ième pic d'absorption, C_i un coefficient lié à la largeur du ième pic d'absorption, ϵ_∞ la constante diélectrique à haute fréquence, et P la valeur principale de Cauchy.

L'intérêt de cette formule de dispersion est le fait qu'elle contienne l'énergie de bande interdite dans ses paramètres, et qu'il est donc possible de déterminer cette grandeur, pour un matériau pouvant être modélisé par cette formule de dispersion, avec une mesure d'ellipsométrie spectroscopique.

b. Mesures par spectrophotomètre UV-vis-NIR

La transmission optique des échantillons dans les gammes de l'UV, du visible et du proche IR ont été mesurées avec un spectrophotomètre Perkin Elmer 1050 UV-vis-NIR en mode transmission, dont le schéma de fonctionnement est indiqué en Figure 24. La plage de mesure est comprise entre 175 nm et 3300 nm, grâce à l'utilisation de deux lampes : une lampe au deutérium et une lampe halogène avec filament de tungstène. Le faisceau lumineux

est divisé en deux pour analyser à la fois l'échantillon (substrat + film), et le substrat seul, permettant ainsi d'obtenir par traitement mathématique la contribution du film seul.

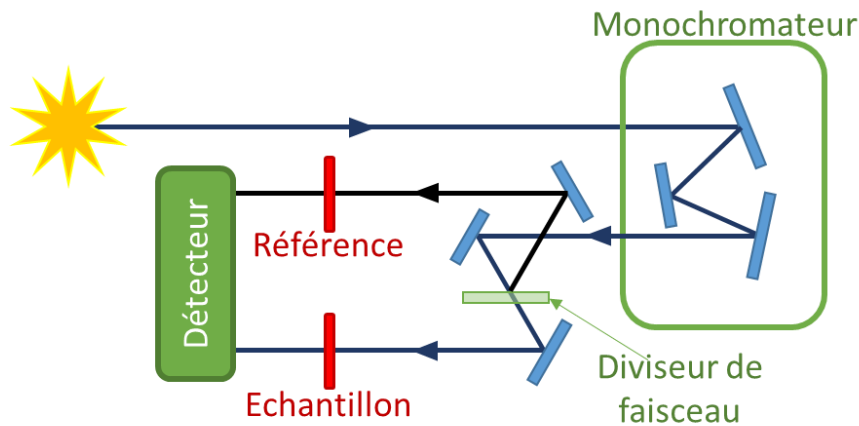


Figure 24 : Représentation de spectrophotomètre Perkin Elmer 1050 UV-vis-NIR en mode transmission.

c. Spectroscopie FTIR

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) permet d'identifier les liaisons interatomiques d'un matériau solide, liquide ou gaz par mesure de l'absorption de ce matériau dans l'infrarouge. À ces longueurs d'ondes, chaque liaison vibre à une fréquence correspondant à l'énergie entre deux états vibrationnels. Seules les molécules hétéropolaires (constituées d'au moins deux atomes différents) sont visibles par cette technique car une molécule absorbe un photon IR uniquement si cela modifie son moment dipolaire (qui est nul par symétrie pour une molécule homopolaire). La spectroscopie par FTIR permet de mesurer l'absorption des transitions vibrationnelles et rotationnelles des molécules, et un traitement permet de les identifier et de les quantifier.

Le rayon infrarouge est guidé à travers un interféromètre de Michelson de la source vers le détecteur (Figure 25). Pour étudier un échantillon, il faut faire une mesure de référence sans échantillon, puis la mesure de l'échantillon à laquelle la première est soustraite. Cela permet d'obtenir un spectre présentant uniquement les contributions de l'échantillon et non celles de l'atmosphère de la chambre de mesure, qui bien que purgée sous azote, contient généralement un peu d'eau et de dioxyde de carbone.

Le CIMAP est équipé d'un spectromètre ThermoFisher Nicolet IS50 pouvant analyser les échantillons de 7800 cm^{-1} à 350 cm^{-1} avec une résolution spectrale allant jusqu'à de $0,09\text{ cm}^{-1}$. Les résultats sont analysés avec le logiciel Omnic.

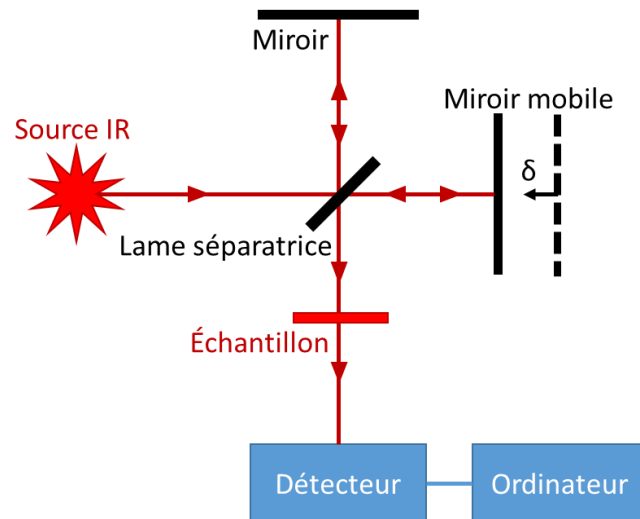


Figure 25 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

d. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman repose sur la diffusion inélastique de la lumière, qui est un phénomène d'optique non linéaire. C'est une technique non destructive qui permet d'obtenir des informations sur la structure d'un matériau. Pour ce faire, un faisceau de lumière monochromatique (un laser) est envoyé sur l'échantillon, puis l'intensité de la lumière diffusée est détectée après être passée dans un monochromateur. Lorsque le champ électrique du faisceau laser interagit avec le matériau étudié, il y a un transfert d'énergie du champ vers celui-ci par diffusion Rayleigh, Raman Stokes ou Raman anti-Stokes, et un moment dipolaire est induit, contrairement au FTIR. Cela crée des modes de vibration dans le réseau cristallin de l'échantillon qu'il est possible de mesurer si la symétrie de la structure autorise les vibrations. Chaque structure a un spectre Raman qui lui est propre, il est donc possible d'utiliser cette technique pour identifier la cristallographie d'un matériau. [78]

Les échantillons ont été analysés sur un spectroscope Raman Jobin Yvon – Horiba Labram HR Evolution 300 équipé d'un microscope confocal (magnification x100), d'une source laser à 532 nm , un réseau de 600 raies/mm donnant une résolution spectrale de $1,7\text{ cm}^{-1}$. Les échantillons ont été mesurés à cinq endroits arbitraires, et une attention spéciale a été portée

au laser en utilisant une faible densité de puissance ($0.34 \text{ MW}\cdot\text{cm}^{-2}$) pour faire en sorte de ne pas recuire localement les échantillons lors de l'analyse.

e. Équipements pour les mesures en température

Les mesures d'ellipsométrie spectroscopique et de spectroscopie Raman en température entre 20°C et 100°C du chapitre 4 ont été réalisées à l'aide d'une platine chauffante pouvant se positionner entre le porte échantillon et l'échantillon mesuré sur les équipements décrits précédemment (Chapitre 2-V.a. et Chapitre 2-V.d.). Cette platine chauffante (Figure 26 (a)) a été construite par Patrick Voivenel spécialement pour cette étude, est équipée d'un régulateur de température PID (proportionnel intégral dérivé) et fonctionne entre la température ambiante et 100°C . La platine peut être remplacée par un porte-échantillon équipé d'une résistance chauffante pour la spectrophotométrie.

Les mesures de spectrométrie FTIR en température ont été réalisées par Philippe Bazin au laboratoire LCS (Laboratoire de Catalyse et de Spectrochimie) où un FTIR, initialement identique à celui du CIMAP, a été équipé d'un four fonctionnant sous vide, dans lequel l'échantillon peut être placé sur une nacelle en verre.

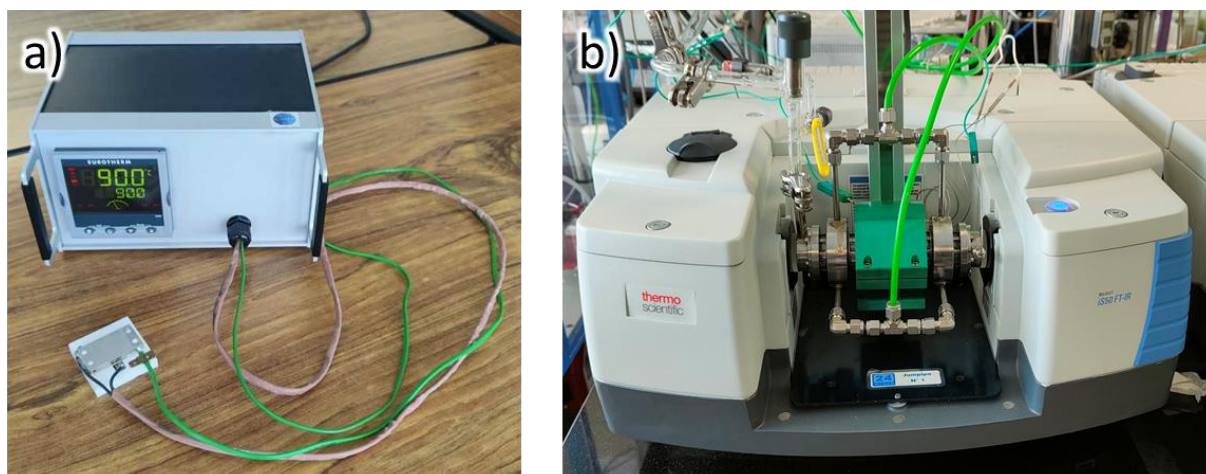


Figure 26 : (a) Platine chauffante et (b) FTIR équipé d'un four du LCS.

VI. Caractérisations électriques

a. Mesure d'impédance

La mesure d'impédance spectroscopique est une technique permettant la mesure de l'impédance d'un matériau en fonction de la fréquence appliquée avec une tension

alternative. Lorsqu'un champ électrique externe est appliqué sur un matériau diélectrique, un champ électrique intrinsèque est généré à l'intérieur de ce matériau pour s'opposer au champ externe, ce qui modifie la polarisation du matériau : i.e. lorsque qu'une tension ($v_t = v_0 \sin(\omega t)$) est appliquée sur un matériau diélectrique, un courant ($I_t = I_0 \sin(\omega t + \vartheta)$) le traverse, déphasé de ϑ . L'impédance complexe étant le ratio entre la tension et le courant, il est possible d'en déterminer la permittivité (ou constante diélectrique) et la tangente de l'angle de pertes ($\tan \delta$). [79,80]

Les mesures d'impédance ont été réalisées par Mudit Upadhyay au laboratoire CRISMAT. Les propriétés diélectriques ont été mesurées avec un Agilent 4284A precision LCR meter entre 10^2 Hz et 10^5 Hz. Le courant de fuite a été mesuré avec un Keithley Model 4200 Semiconductor Characterization System (4200-SCS). Toutes les mesures ont été réalisées sur des structures de condensateurs d'une surface de $250 \times 250 \mu\text{m}^2$, dont l'électrode supérieure en argent est créée par lithographie optique avec la méthode lift-off, et déposée par évaporation thermique avec une épaisseur d'environ 100 nm. L'électrode inférieure est le substrat silicium de l'échantillon.

b. Résistivité quatre pointes

La méthode des quatre pointes pour la mesure de la résistivité consiste à aligner quatre pointes équidistantes sur un échantillon, ce qui permet de s'affranchir des résistances de contact. Le courant est injecté entre les deux pointes les plus éloignées et la tension est mesurée entre les deux pointes centrales [81]. La résistance R est obtenue par la Loi d'Ohm et la résistivité ρ est obtenue par la formule suivante :

$$\rho = R \frac{l \cdot t}{L}$$

Équation 7 : Résistivité ρ , en fonction de la résistance R , de la largeur l , de l'épaisseur t et de la longueur L de l'échantillon.

Les mesures de résistivité quatre pointes ont été réalisées à l'Institut de Physique de l'Académie des Sciences Tchèque à Prague par Joris More-Chevalier sur un appareil Quantum Design Physical Property Measurement System (PPMS) à pointes métalliques entre 30°C et 110°C .

Chapitre 3 : Dépôts de TiO₂

Ce chapitre est divisé en plusieurs parties. Après une étude bibliographique menée dans un premier temps sur les dépôts de TiO₂ par ALD, le procédé TTIP et eau est étudié dans un deuxième temps pour déterminer les meilleurs paramètres de dépôt en terme de vitesse de dépôt. Les films produits sont ensuite analysés structurellement, ce qui mène à une étude du mécanisme de croissance des films de TiO₂. Enfin, une attention toute particulière est portée aux propriétés optiques et électriques des films minces en fonction de la température de dépôt (T_D).

Les principales conclusions de ce chapitre sont présentées dans l'article intitulé « Structural, optical, and electrical properties of TiO₂ thin films deposited by ALD: Impact of the substrate, the deposited thickness and the deposition temperature » publié dans le journal « Applied Surface Science » [82].

I. État de l'art des films minces de TiO₂ déposés par ALD

a. Perspective historique du TiO₂

i. Généralités sur le TiO₂

Les différentes variétés cristallographiques du TiO₂ (anatase, rutile, brookite) ont toutes été découvertes entre la fin du XVIIIe et le début du XIXe siècle [83–85]. Cet oxyde, généralement sous la forme anatase ou rutile, est produit industriellement depuis les années 1920 pour servir de pigment blanc et/ou d'agent opacifiant. Ce matériau est utilisé sous forme de poudre dans les peintures, ainsi que dans l'industrie cosmétique avec le dentifrice ou la crème solaire, étant donné sa stabilité, son faible coût et sa non toxicité (sauf lorsqu'il est utilisé sous forme de poudre nanométrique) [86–89].

Le TiO₂ connaît un engouement croissant de la part de la communauté scientifique (Figure 27) surtout depuis les années 1960 et 1970 avec la découverte de son intérêt pour la photocatalyse de l'eau [30,31,90]. En effet, les niveaux d'énergie de la bande de valence et de

la bande de conduction du TiO₂ sont adaptés aux niveaux des potentiels de l'eau H₂/H₂O et O₂/H₂O en les encadrant (Figure 28).

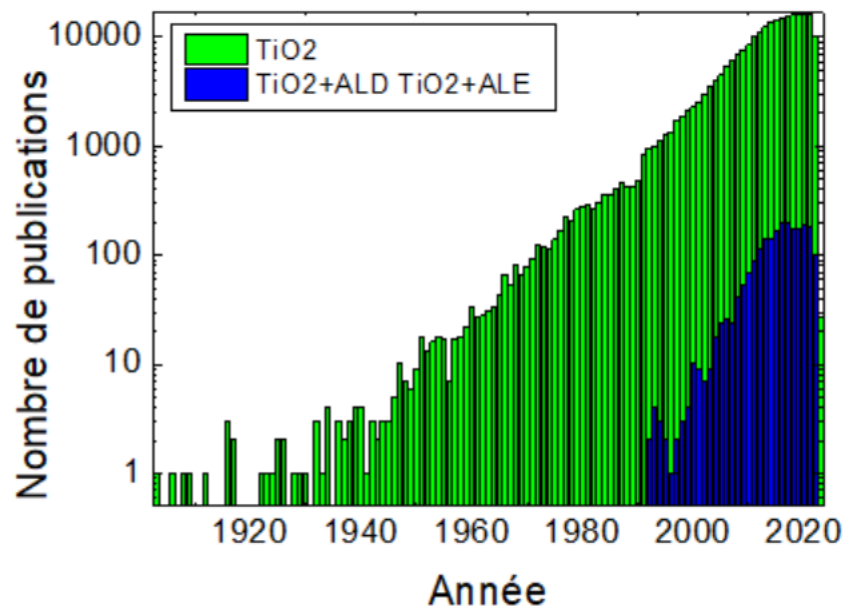


Figure 27 : Nombre d'articles scientifiques contenant les termes « TiO₂ » et « TiO₂ + ALD et TiO₂+ALE » en fonction de l'année de publication. Source : Web of Science.

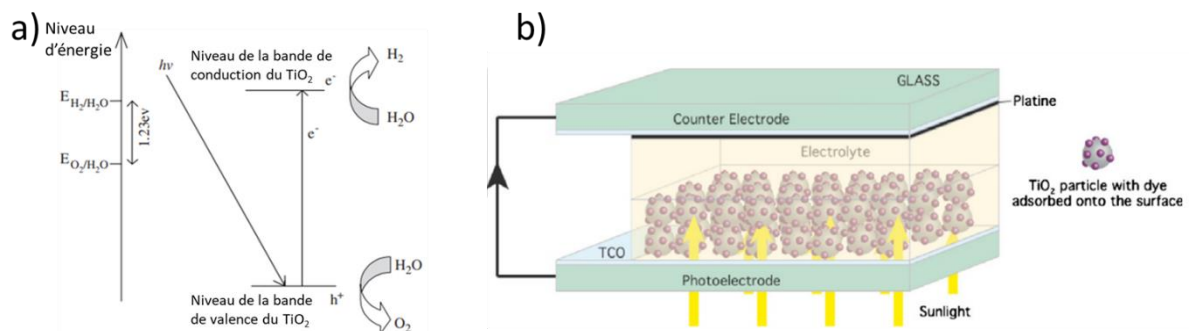


Figure 28 : (a) Mécanisme de la photocatalyse de l'eau pour la production d'hydrogène, adapté de [31]. (b) Exemple de cellule solaire de type DSSC (Dye-sensitized solar cell) à base de TiO₂ [32].

En 1972, Fujishima et Honda découvrent le phénomène de photocatalyse de l'eau sur électrode de TiO₂ sous rayonnement UV (Figure 28 (a)), permettant aussi bien la production d'hydrogène, que l'utilisation plus générale en photocatalyse, et ouvrant tout simplement des pans entiers de recherche consacrés au TiO₂ [29,31,88,90]. Cette propriété de photocatalyse permet notamment l'utilisation du TiO₂ comme agent antibactérien (aussi bien dans des peintures que dans des revêtements), ou comme dépolluant [91,92]. Une autre application concerne la production d'énergie, avec des électrodes de TiO₂ dans les cellules solaires de type

DSSC (Dye-Sensitized Solar Cell ou cellules de Grätzel, Figure 28 (b)) ou de type Schottky [32,33,88,93].

Les couches minces de TiO₂ peuvent être produites par une vaste gamme de techniques différentes : PLD (Pulsed Laser Deposition ou ablation laser pulsé) [94,95], pulvérisation cathodique magnétron RF [96,97], sol-gel, ou encore CVD (Chemical Vapor Deposition ou dépôt chimique en phase vapeur) [98–100].

ii. Historique des films minces de TiO₂ déposés par ALD

Le TiO₂ est déposé par ALD depuis la fin des années 1960, donc depuis que cette technique de dépôt existe [101], mais la communauté scientifique s'intéresse au dépôt de TiO₂ par ALD surtout depuis les années 1990 avec une nette croissance de ce sujet ces dernières années (Figure 27).

Il existe différentes manières d'obtenir du TiO₂ par ALD, grâce à différents couples de précurseurs titane/oxygène. Si les précurseurs d'oxygène sont relativement peu nombreux (eau H₂O, ozone O₃, O₂ plasma, et plus rarement peroxyde d'hydrogène (H₂O₂)), les précurseurs de titane sont quant à eux beaucoup plus nombreux et appartiennent à toutes les familles de précurseurs. Les précurseurs les plus communs sont [45,61] : l'halogénure TiCl₄, qui a été le premier précurseur utilisé pour déposer du TiO₂ [44]; l'alkoxyde Ti(OⁱPr)₄, qui est utilisé dans cette thèse ; et l'alkylamide Ti(NMe₂)₄, qui est plus réactif grâce à la faible énergie de la liaison Ti-N [61]. Plus récemment [61], des précurseurs de type cyclo-pentadienyl ont été développés car ils ont une plus grande stabilité thermique, et permettent donc d'élargir la fenêtre de dépôt vers des températures plus hautes. Dans tous ces précurseurs, l'atome de titane a un degré d'oxydation +4. [45,61]

b. Propriétés des films de TiO₂

i. Propriétés structurales

Le dioxyde de titane existe naturellement sous trois formes cristallographiques différentes : le rutile, l'anatase et la brookite. Leurs principales caractéristiques cristallographiques sont présentées Tableau 6.

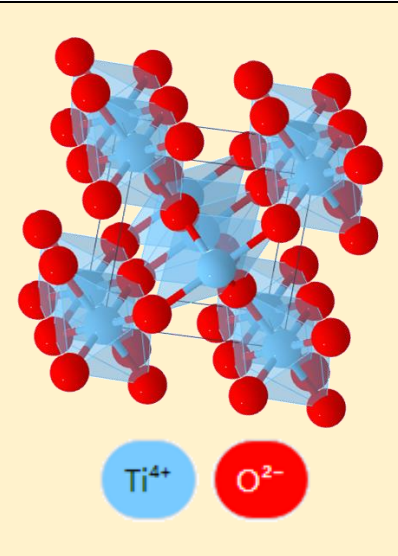
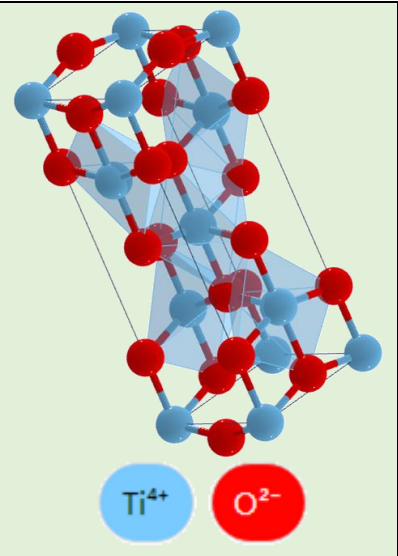
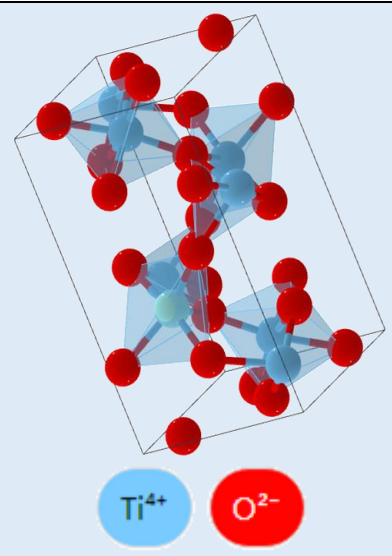
| Phase cristalline | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Rutile | Anatase | Brookite |
| Structure cristalline | | |
|  |  |  |
| Système | | |
| Quadratique | Quadratique | Orthorhombique |
| Groupe d'espace | | |
| P42/mnm | I41/amd | Pbca |
| Paramètres de maille | | |
| a = b = 4.5936 Å, c = 2.9587 Å | a = b = 3.784 Å, c = 9.515 Å | a = 9.184 Å, b = 5.447 Å, c = 5.145 Å |
| Densité | | |
| 4,24 | 3,86 | 4,11 |

Tableau 6 : Propriétés cristallines des différentes phases du TiO₂ [102–107].

La phase rutile a une densité de 4.25 g.cm⁻³ [108]. Elle est la phase la plus stable thermodynamiquement en raison de sa plus basse énergie de Gibbs [109,110]. La phase rutile est obtenue à partir de 500°C, soit directement pendant le dépôt, soit avec un recuit à partir de TiO₂ amorphe ou en phase anatase (qui elle s'obtient par dépôt à plus basse température (autour de 300°C)) [104,111–114].

L'anatase, qui sera étudiée dans cette thèse, est une variété métastable du TiO₂, formée autour de 200°C, avec une densité de 3,89 g.cm⁻³ [61,108,115]. Elle est moins stable que le rutile, cependant son énergie d'interface étant plus faible que celle du rutile, l'anatase peut devenir plus stable que le rutile pour des films minces et/ou nanostructurés [109,110].

La brookite est une phase métastable, c'est la moins étudiée des trois car elle n'est pas aussi thermodynamiquement stable que les deux autres, surtout à pression atmosphérique,

et il est difficile d'obtenir la phase pure, sans être mélangée à de l'anatase ou à du rutile [112]. Elle a une densité de 3,99 g.cm⁻³ [104].

ii. Propriétés optiques

Les structures de bandes du rutile, de l'anatase et de la brookite sont représentées Figure 29. Le rutile et la brookite ont tous les deux une bande interdite ou band gap direct, d'environ 3 eV [109,116], et de 3,3 eV [117] respectivement, tandis que le TiO₂ anatase a un gap indirect. Cela signifie pour les premiers que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouvent à des valeurs identiques du vecteur d'onde k de la zone de Brillouin, sur le diagramme de bande Figure 29 et l'illustration Figure 30, et donc que les porteurs de charge peuvent passer d'une bande à l'autre avec l'échange d'un photon sans échanges avec les phonons. Pour un band gap indirect, la différence de valeur entre le vecteur d'onde du maximum de la bande de valence et celui du minimum de la bande de conduction est non nulle (Figure 30) et le porteur de charge doit échanger un photon et un phonon afin de changer de bande, ce qui rend la transition moins probable que pour un band gap direct. Le rutile a un band gap direct d'environ 3 eV [109,116], l'anatase un band gap indirect de 3,2 eV [109,116,118], et la brookite un band gap direct de 3.3 eV [117]. De plus, il faut noter que des mesures effectuées sur le TiO₂ amorphe, montrent qu'il a un band gap apparent compris entre 3,3 et 3,5 eV [119–124].

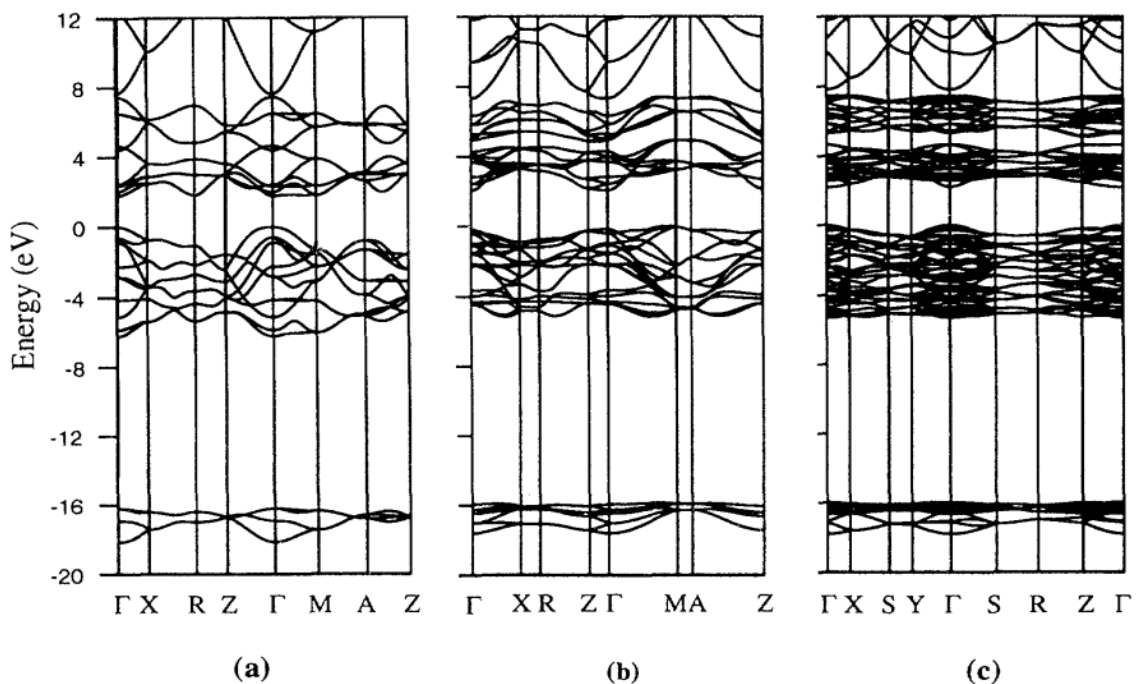


Figure 29 : Structure de bande de TiO₂ (a) rutile, (b) anatase et (c) brookite [104].

L'indice de réfraction n du TiO₂ à 1,95 eV (soit 635,8 nm) est assez élevé, croissant de 2,10 à 2,45 pour du TiO₂ amorphe avec l'augmentation de la densité [122,125]. Pour les trois structures cristallines l'indice est de 2,80 pour le rutile [126,127], de 2,49 pour l'anatase [125], et d'environ 2,52 pour la brookite [128], tous trois en accord, là aussi, avec les densités évoquées au Tableau 6.

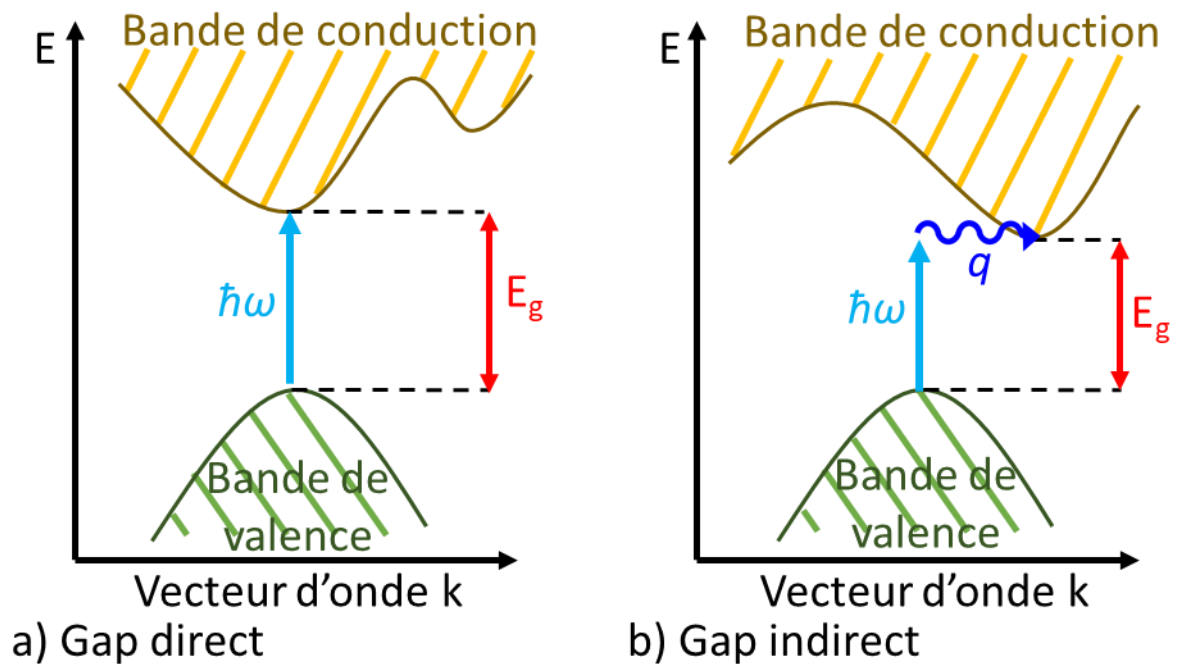


Figure 30 : Illustration du band gap E_g (a) direct et (b) indirect.

iii. Propriétés électriques

Le TiO₂ rutile a généralement une conductivité de type n à cause d'une sous-stœchiométrie en oxygène [129,130], et présente l'intérêt non négligeable d'avoir une constante diélectrique κ élevée, ce qui le classe parmi les « *high- κ materials* ». En effet, la constante diélectrique du rutile va de 80 à plus de 110 [61,131–134], tandis que celle du HfO₂ est de 20, et celle du SiO₂ est d'environ 3, alors que c'est le matériau le plus utilisé en temps qu'oxyde de grille dans les transistors à effet de champ MOSFET [131,135]. Or la miniaturisation des composants de la microélectronique suivant la loi de Moore impose des oxydes de grilles de plus en plus fins, de l'ordre du nanomètre, ce qui pose un problème au niveau des courants de fuite (qui apparaissent par effet tunnel des électrons) qui deviennent trop importants. L'enjeu est donc de diminuer l'épaisseur de l'oxyde de grille, tout en gardant la même capacitance, d'où la nécessité d'avoir une haute constante diélectrique [131]. En

contrepartie, plus la constante diélectrique augmente, plus le gap diminue (Figure 31) et donc diminue la tension de claquage.

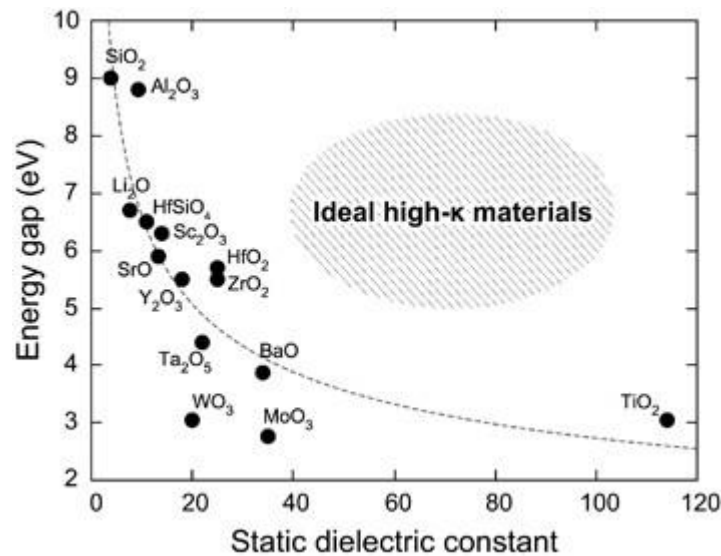


Figure 31 : Énergie de bande interdite en fonction de la constante diélectrique [136].

Le TiO₂ anatase est lui aussi généralement un semi-conducteur de type n en présence de lacunes d'oxygène, mais peut aussi devenir un semi-conducteur de type p en cas de lacunes de titane [137,138]. Sa constante diélectrique κ est plus faible que celle du rutile, mais reste assez élevée en étant comprise entre 40 et 55 [139,140].

Le dopage est une technique pour améliorer les propriétés électriques des films, avec de l'aluminium pour des applications à haute constante diélectrique, ou avec du niobium pour des oxydes transparents conducteurs (TCO) [61].

II. Optimisation du dépôt de TiO₂ par ALD

Pour réaliser des dépôts par ALD, la première étape consiste à trouver une température de bouteille contenant le précurseur permettant d'obtenir un état liquide puis gazeux de ce dernier. Dans un deuxième temps, les temps de pulse de chaque précurseur sont optimisés grâce à un compromis entre l'épaisseur ou la vitesse de dépôt, et le temps de pulse (durée de dépôt et consommation du précurseur). Enfin la plage de température sur laquelle le dépôt est possible est identifiée.

a. Paramètres précurseurs

Afin de pouvoir effectuer un dépôt, il convient tout d'abord de trouver la température à laquelle chauffer le précurseur pour avoir une pression partielle en précurseur suffisante pour saturer la surface du substrat. Cette étape est cruciale, afin de ne pas dégazer trop de quantité de précurseur à la fois. Conformément à la littérature, la température idéale de bouteille de 70°C a été identifiée [141–144].

L'optimisation des temps d'impulsion (ou pulse) des différents précurseurs est une étape primordiale du procédé ALD. Les temps de pulse doivent être suffisamment longs afin de saturer la surface sur laquelle le dépôt est réalisé, et suffisamment courts afin d'économiser du précurseur, ainsi que pour conserver des vitesses de dépôt importantes, afin d'obtenir des temps de dépôt suffisamment courts. Les vitesses de dépôt (Growth Per Cycle (GPC)) en fonction des temps de pulse du précurseur de titane (TTIP) et de l'eau sont respectivement représentées Figure 32 a) et b). Pour la suite de l'étude, les temps de pulse ont été fixés à 0,9 s pour le TTIP, c'est à dire au début du plateau caractéristique de la saturation du précurseur sur le substrat (voir Chapitre 2), et à 4 s pour l'eau. En effet, bien que le GPC avec un temps de pulse de 8 s soit environ 10% supérieur qu'avec celui à 4 s, le fait de doubler le temps de pulse, et donc d'allonger considérablement le temps de dépôt a été considéré comme contre-productif, du fait de la perte de précurseur et du rallongement de la durée totale du dépôt.

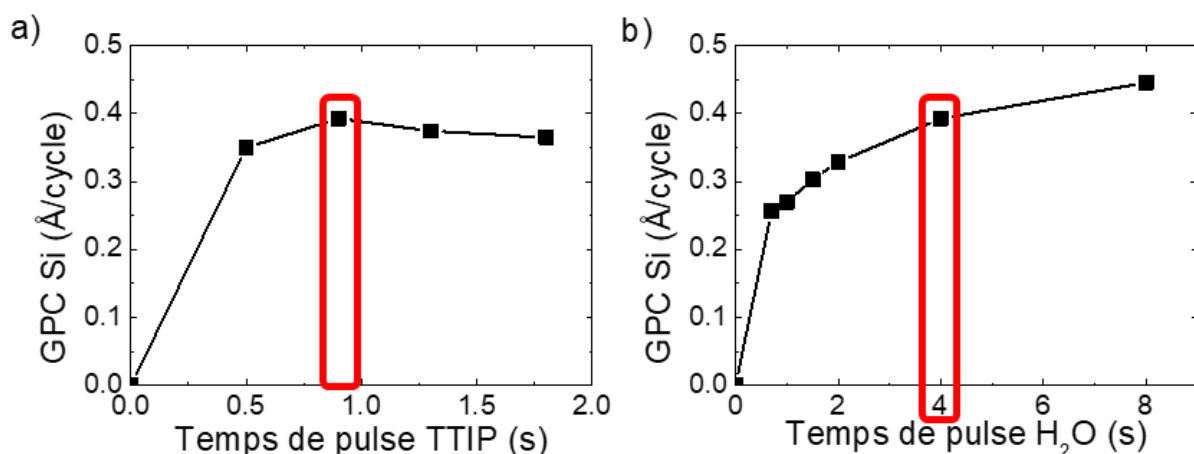


Figure 32 : Vitesse de dépôt (GPC, en Å/cycle) à 180°C en fonction du temps de pulse du TTIP en a) (pour un pulse d'eau de 4 s) et de l'eau en b) (pour un pulse de TTIP de 0,9 s).

b. Fenêtre de dépôt du TTIP et de l'eau

La détermination de la fenêtre de dépôt ALD consiste à effectuer des dépôts sur une gamme de température suffisamment large, afin de déterminer le domaine de température sur laquelle il y a effectivement un procédé ALD. Pour ce faire, des dépôts à 500 cycles ont été réalisés à différentes températures avec les temps de pulse trouvés plus haut. Nous avons trouvé que la fenêtre de dépôt du TTIP et de l'eau se situe entre 100°C et 250°C (Figure 33). Au-delà de 250°C, le procédé CVD a lieu dans la machine de dépôt, lié à la décomposition du précurseur et à la création de nouvelles espèces. Il n'a pas été possible d'atteindre des températures inférieures à celles de la fenêtre ALD trouvée. En effet, le constructeur conseille d'avoir un différentiel d'au minimum 20°C entre la température de la bouteille (à 75°C) et celle de la chambre de dépôt, afin d'éviter l'apparition de « points froids » qui peuvent obstruer les conduites de gaz.

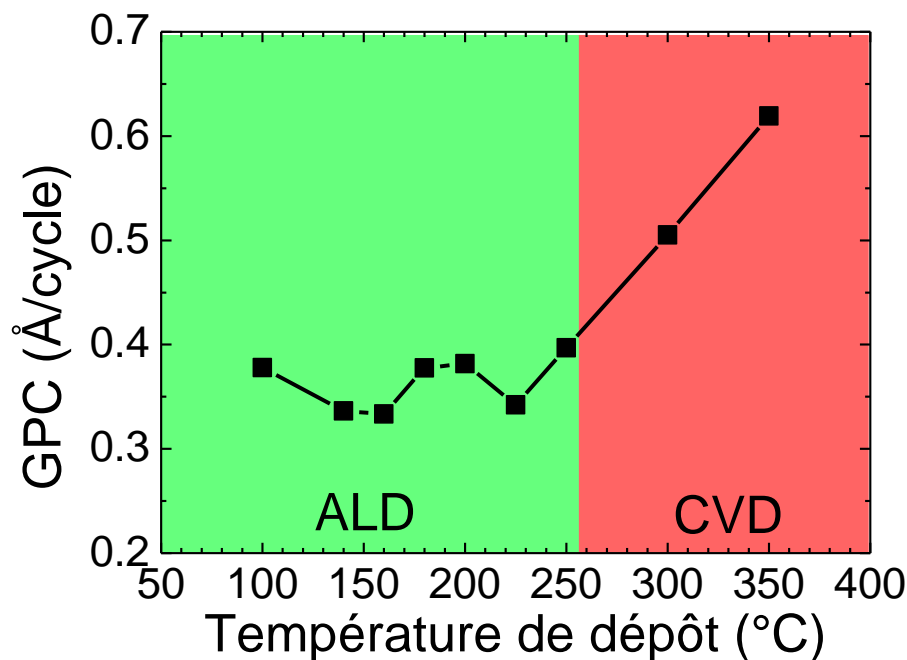


Figure 33 : Fenêtre de dépôt du TTIP : vitesse de dépôt (GPC) en fonction de la température de dépôt (T_D) avec un pulse de TTIP de 0,9 s et un pulse d'eau de 4 s.

III. Propriétés structurales

Les films d'oxyde de titane ayant été produits, nous avons cherché à comprendre l'effet de la T_D sur leur épaisseur, leur composition et leur cristallisation.

a. Effet de la T_D sur l'épaisseur – analyse par ellipsométrie spectroscopique (ES)

Les épaisseurs, mesurées par SE sur substrats Si et verre, sont présentées dans la Figure 34 pour différentes valeurs de T_D et un nombre de cycles ALD variant de 250, 500 et 1000 cycles. Au-delà de 225°C (250°C et 300°C), des épaisseurs plus élevées sont observées. Ceci est principalement dû à la présence d'une couche de rugosité en surface qui doit être prise en compte contrairement aux autres films. Cette rugosité est déterminée par l'ajustement des mesures d'ES avec le logiciel DeltaPsi2 et la prise en compte d'une couche d'un milieu effectif combinant les propriétés du matériau déposé et de l'air.

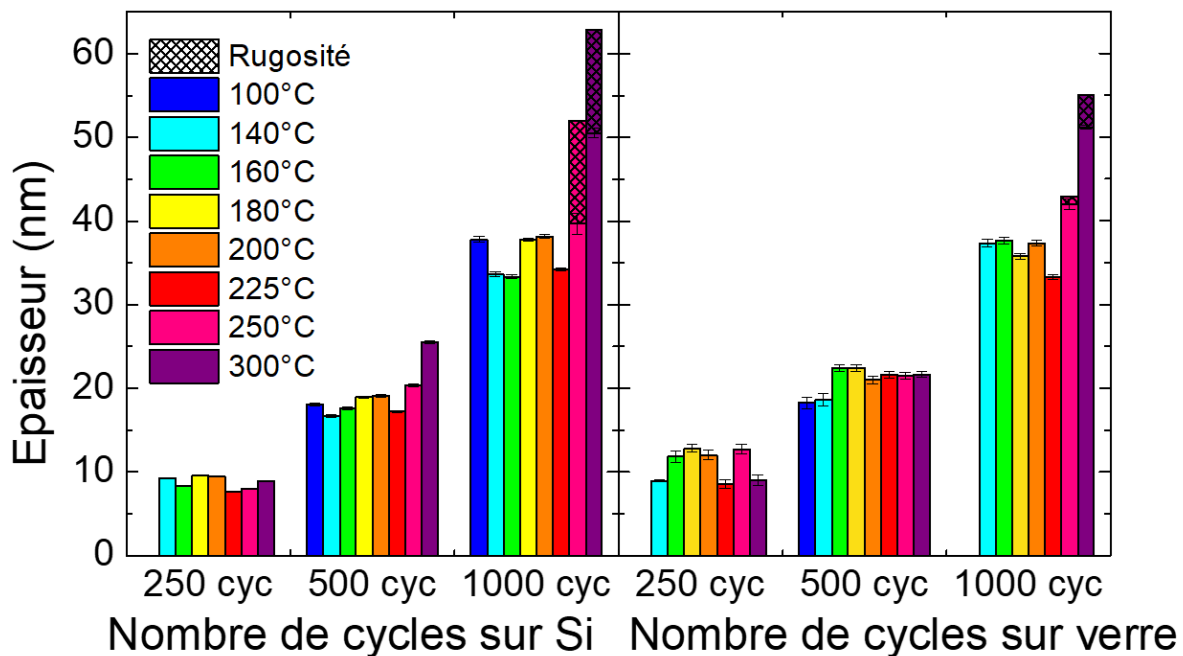


Figure 34 : Épaisseur des films mesurée par ES en fonction du nombre de cycles sur Si (gauche) et sur verre (droite). La rugosité qui apparaît à 250°C et 300°C est liée à la température de dépôt qui est au-delà de la fenêtre ALD et nous sommes donc en présence d'un régime de CVD.

| Moyenne entre 100 et 225°C | Substrat Si | Substrat verre |
|----------------------------|-----------------|-----------------|
| 250 cycles | 8,85 ± 0,85 nm | 10,84 ± 1,94 nm |
| 500 cycles | 18,07 ± 0,94 nm | 20,99 ± 1,51 nm |
| 1000 cycles | 35,66 ± 2,13 nm | 36,24 ± 1,81 nm |

Tableau 7 : Épaisseurs moyennes mesurées par ellipsométrie entre 100°C et 225°C sur Si et sur verre.

Le Tableau 7 résume les épaisseurs mesurées sur Si et sur verre entre 100°C et 225°C (la fenêtre de dépôt). On constate que les épaisseurs des films présentent la même tendance pour les deux substrats, quel que soit le nombre de cycles.

La Figure 35 montre les épaisseurs des films déposés sur les deux substrats à une T_D de 200°C en fonction du nombre de cycles. La vitesse de dépôt (GPC) correspondante est donnée par le rapport entre l'épaisseur et le nombre de cycles. Comme les épaisseurs des films sont presque similaires pour les deux substrats, la T_D choisie de 200°C illustre que les GPC sur les deux substrats sont eux aussi proches. Cependant, pour les plus bas nombres de cycles (250 et 500), les valeurs de GPC sont légèrement inférieures pour les films déposés sur Si (0,38 Å/cycle à 250 et 500 cycles) par rapport au substrat de verre (0,48 Å/cycle à 250 cycles et 0,42 Å/cycle à 500 cycles). Pour un plus grand nombre de cycles, la vitesse de dépôt devient indépendante de la nature du substrat, conduisant à un GPC similaire de 0,34 Å/cycle entre 1000 cycles et 2000 cycles. Cela signifie que la croissance semble être plus lente dans le cas du substrat Si par rapport au substrat verre lors des premiers cycles de dépôt [41,145]. Notez qu'un GPC autour de 0,3 – 0,4 Å/cycle est commun et attendu pour le TiO_2 déposé par ALD thermique avec le TTIP et l' H_2O [61,146–148].

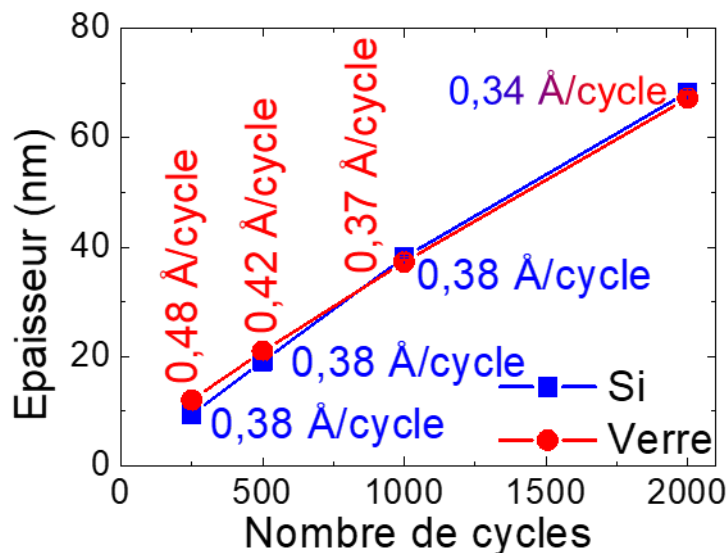


Figure 35 : Épaisseur des films mesurée par ES en fonction du nombre de cycles sur Si et verre à la 200°C.

b. Étude de la composition des films

i. Analyse par RBS

Des films de TiO₂ ont été étudiés par RBS afin de pouvoir déterminer leur composition chimique et leur masse volumique. Les spectres RBS, réalisés sur des échantillons déposés à différentes T_D , sont présentés Figure 36 avec les courbes d'ajustement correspondantes. Tous les spectres présentent des pics bien définis de Ti et de O au-dessus de la contribution du substrat de Si [149,150] et aucune présence de carbone n'est détecté. L'ajustement des données expérimentales indique que les films de TiO₂ déposés à tous les T_D sont stœchiométriques. De plus, sur la base des modélisations des résultats du RBS, la concentration volumique de chaque élément et la masse volumique résultante ont été calculées (calculs présentés en Annexe A).

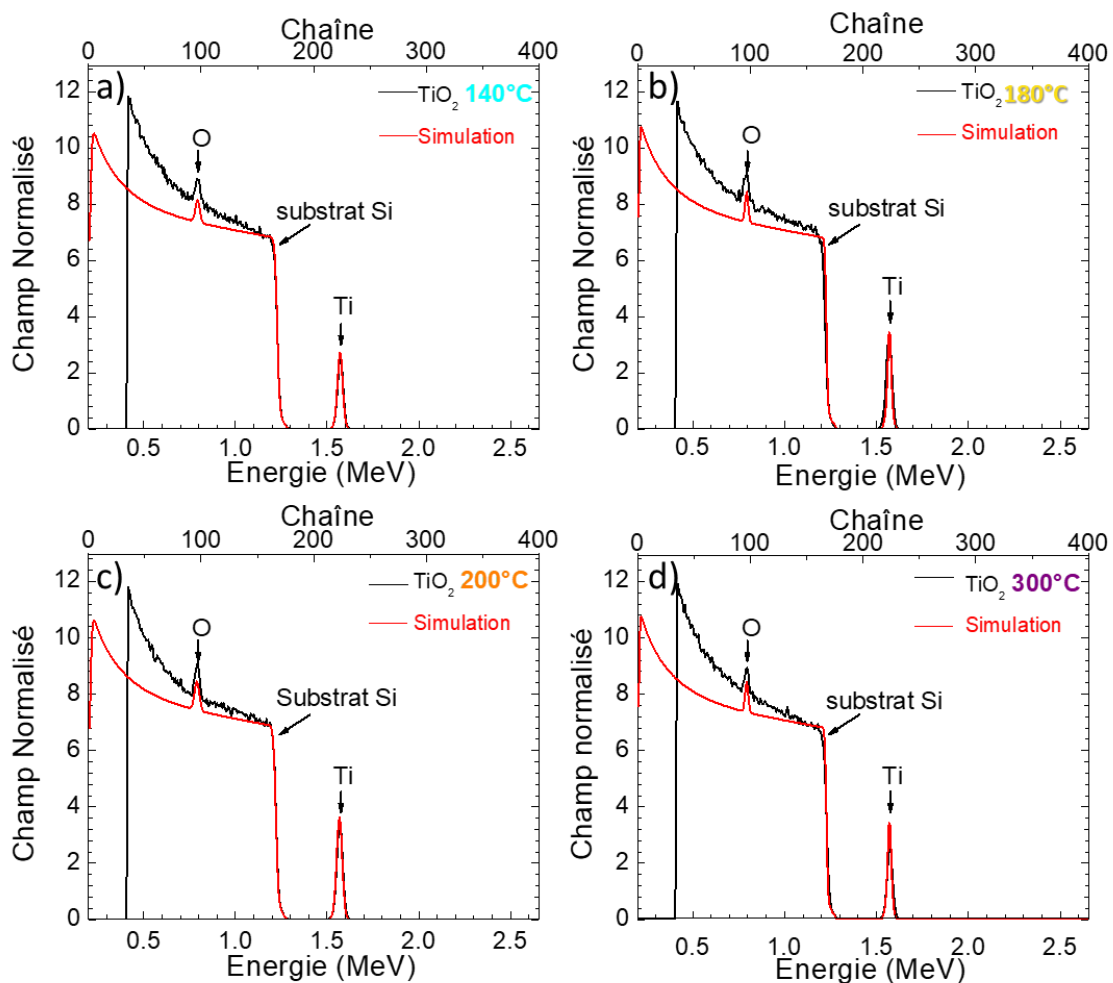


Figure 36 : Spectres RBS des films de TiO₂ déposés à différentes T_D : (a) à 140°C, (b) à 180°C, (c) à 200°C et (d) à 300°C, et simulations correspondantes.

Les Figure 37 (a) et (b) montrent leur évolution en fonction de la T_D . La masse volumique augmente avec la T_D , et atteint 3,59 g.cm⁻³ à une T_D de 300°C, ce qui reste inférieur à la masse volumique du TiO₂ en phase anatase qui est de 3,79 g.cm⁻³ [104], probablement en

raison de la cristallisation qui n'est pas aussi avancée que pour le matériau massif. Ceci révèle la densification du film avec l'augmentation de la T_D , ce qui peut être expliqué par une transition du TiO_2 amorphe vers le TiO_2 cristallisé légèrement entre 200°C et 250°C . À noter que les mesures RBS pour le TiO_2 déposé sur verre n'ont pas été effectuées car la composition, donnée Chapitre 2 (silicium, oxygène, et quelques additifs), du substrat de verre en borosilicate peut conduire à des erreurs concernant la teneur du film en élément O.

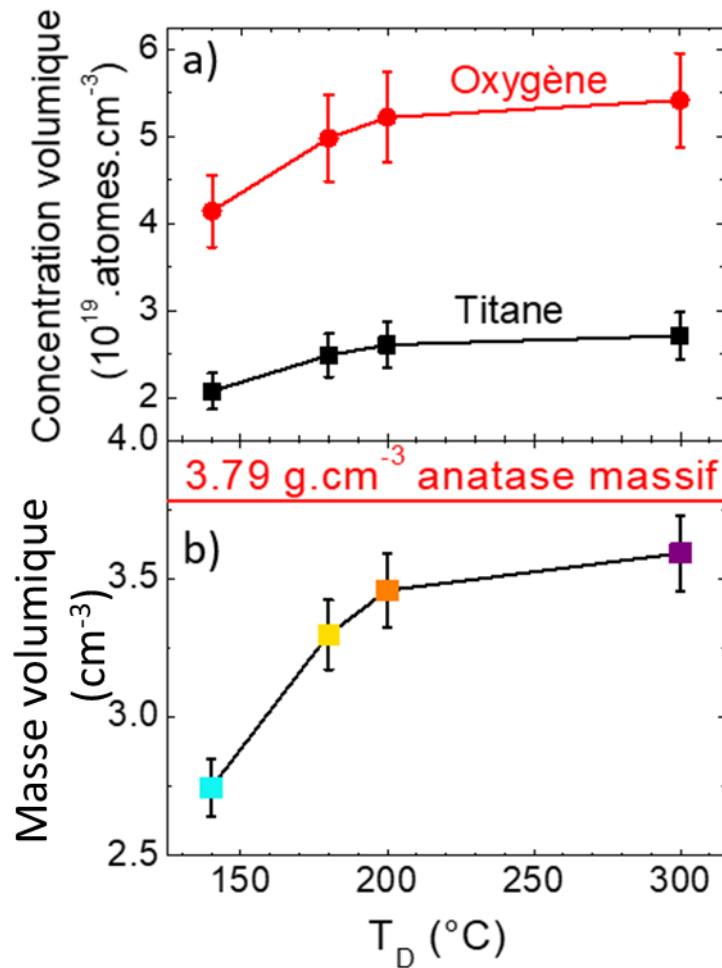


Figure 37 : (a) Concentration volumique en oxygène et en titane des films en fonction de la T_D et (b) masse volumique calculée à partir des données RBS et ellipsométriques., en fonction de la T_D .

ii. Analyse par STEM-EDS et STEM-HAADF

La Figure 38 montre deux séries d'images STEM-EDS et STEM-HAADF de films de TiO_2 déposés à 250°C , respectivement sur des substrats de Si (a-d) et de verre (e-h). Les sections transversales ont été observées de telle sorte que le faisceau d'électrons était parallèle à l'interface film/substrat. Pour les deux films, la distribution spatiale des éléments de Ti, O et Si est représentée. Quelle que soit la nature du substrat, les distributions élémentaires sont

uniformes dans l'ensemble des films, ce qui suggère une composition élémentaire homogène des films. Aucun gradient de composition élémentaire ou de ségrégation à l'interface n'est observé, pas plus que de diffusion dans les substrats.

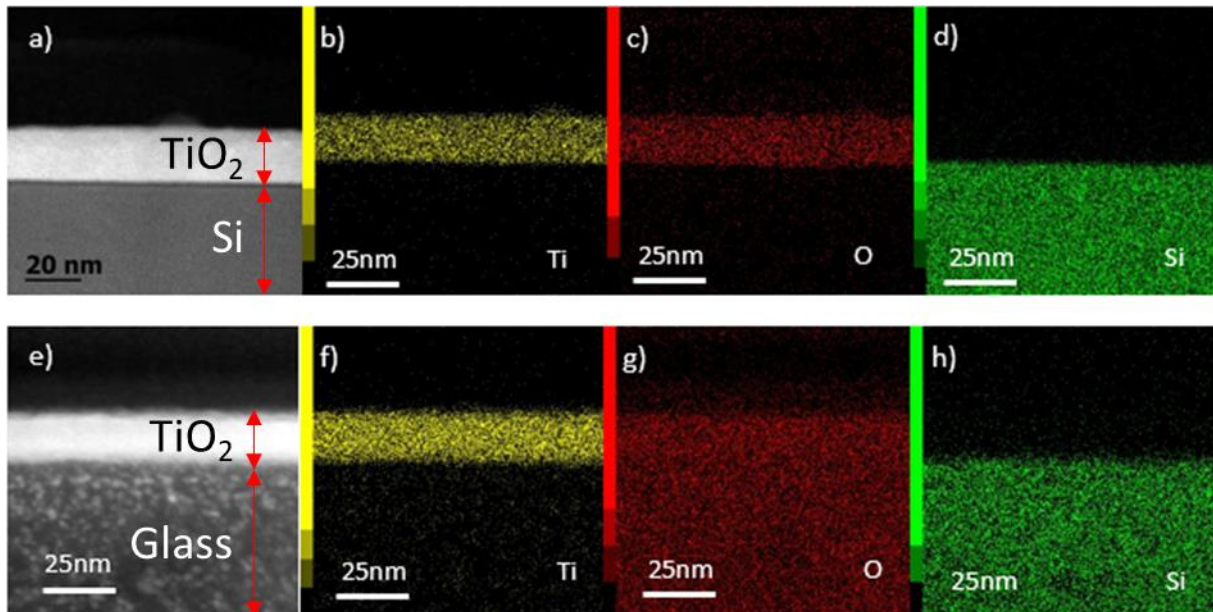


Figure 38 : (a) (b) Image de STEM-EDS et (b, c, d) (f, g, h) images de STEM-HAADF avec les éléments Ti, O et Si du film de TiO₂ déposé avec 500 cycles à 250°C sur respectivement Si et verre.

c. Étude de la cristallisation des films

i. Analyse par spectrométrie FTIR

Une étude par spectroscopie IR à transformée de Fourier (FTIR) a été réalisée pour obtenir des informations sur la qualité et la structure des films. La Figure 39 (a) présente les spectres FTIR dans l'infrarouge lointain sous un angle d'incidence normal, normalisés par l'épaisseur des films sur substrat Si. Il est important de noter que l'analyse FTIR en transmission des films sur le substrat en verre n'est pas possible en raison de la forte absorption du substrat. Dans la Figure 39 (a), deux pics nets et un épaulement apparaissent pour les T_D supérieures à 225°C, dont un pic net à 440 cm⁻¹ correspondant au mode phonon optique transverse TO₃ du TiO₂ anatase [151,152], ainsi que deux modes optiques transverses TO₁ et TO₂ de l'anatase, respectivement à 260 et 340 cm⁻¹.

La Figure 39 (b) montre des spectres pour des échantillons inclinés avec un angle de 70° dans l'infrarouge moyen, permettant l'activation des modes optiques longitudinaux. Les

pics LO_3 à 855 cm^{-1} , ainsi qu'un épaulement autour de 750 cm^{-1} , attribué aux modes LO_2 sont ainsi détectés et correspondent à la signature de la phase anatase. Il faut noter que pour cette Figure 39 (b), les spectres ont été normalisés par rapport au pic TO_3 à 440 cm^{-1} , afin de mettre en évidence l'augmentation de l'intensité du pic LO_3 avec l'augmentation de la T_D et le décalage vers le rouge de 5 cm^{-1} , ce qui indiquerait une densification provenant d'un degré de cristallinité plus élevé dans la structure [152,153]. Ces résultats confirment l'augmentation de la densité observée avec la T_D montrée dans la Figure 37.

La Figure 39 (c) montre les spectres dans l'infrarouge moyen en incidence normale, normalisés par l'épaisseur du film, à des nombres d'onde plus élevés (4000 cm^{-1} à 2700 cm^{-1}). Pour les valeurs de T_D les plus basses (ici 100°C et 140°C), la présence du groupe hydroxyle (bande H-O) est montrée entre $3600\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$, alors que pour des valeurs de T_D supérieures à 160°C , ce groupe disparaît [152,154–156]. Ce groupe hydroxyle provient soit de la décomposition de l'eau utilisée en réactif, soit de celle du précurseur de titane utilisé dans le processus de dépôt, qui du fait de la basse T_D perd de la mobilité et quelques ligands peuvent rester « piégés » dans le film [157,158]. Par ailleurs, cette teneur en eau peut être à l'origine de la densité moins importante observée à faible T_D Figure 37. Ainsi, ces spectres révèlent qu'une T_D supérieure à 160°C est nécessaire pour obtenir un cycle ALD complet sans groupes O-H résiduels.

Par souci d'exhaustivité, aucune bande organique n'est observée quelle que soit la T_D . De telles bandes ont déjà été observées dans des films déposés par ALD avec du TTIP et de l'eau à une température plus basse (90°C) [158], et sont expliquées par l'incorporation partielle d'un résidu de ligand carboné du TTIP dans les films. Ces impuretés de carbone, quand elles sont présentes dans les films, peuvent conduire à un blocage de la cristallisation aux températures de dépôt les plus basses, comme l'ont montré Xie *et al.* [148]. Puisque nous n'avons pas détecté d'impuretés de carbone par cette méthode optique, une analyse compositionnelle (SIMS, XPS, ...) plus poussée n'a pas été jugée nécessaire dans cette étude, mais elle est envisagée dans le futur pour déterminer les impuretés de carbone résiduel laissées dans les films sur notre gamme de T_D pour les deux types de substrat.

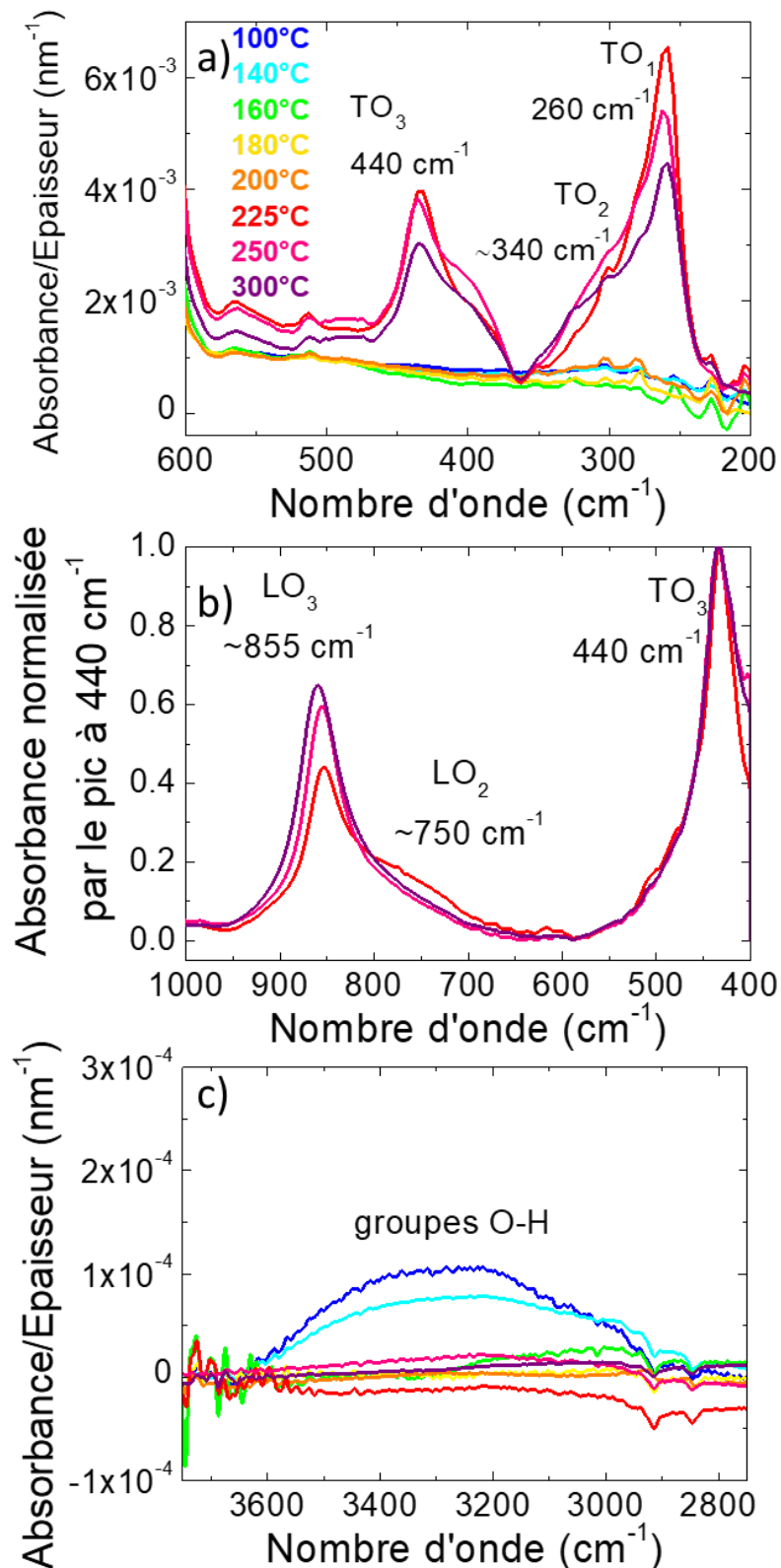


Figure 39 : Spectres d'absorbance FTIR de films de TiO₂ sur Si déposés avec 1000 cycles entre 100°C et 300°C, (a) dans l'IR lointain entre 600 cm⁻¹ et 200 cm⁻¹ sous un angle d'incidence normal, (b) dans l'IR moyen entre 1000 cm⁻¹ et 400 cm⁻¹ sous un angle d'incidence de 70°, et (c) dans l'IR moyen entre 3750 cm⁻¹ et 2750 cm⁻¹ sous un angle d'incidence normal.

ii. Analyse par DRX

Afin de confirmer la présence de la phase cristalline observée indirectement par l'analyse FTIR, une analyses DRX θ - 2θ a été effectuée. Les Figure 40 (a) et (b) présentent les diagrammes DRX θ - 2θ des films de TiO_2 déposés à 1000 cycles, respectivement sur des substrats de Si et de verre, en fonction de la T_D . Pour les deux substrats, aucun pic n'est détecté jusqu'à une T_D de 200°C, ce qui indique qu'en dessous de cette température, les films sont amorphes ou contiennent un très faible degré de cristallinité, sous le seuil de détection du diffractomètre. Un pic de diffraction à 25.2° apparaît à la T_D de 225°C dont l'intensité augmente progressivement avec la T_D . Un second pic de diffraction à 48.1° apparaît uniquement à une T_D de 300°C pour les deux substrats. Ces deux pics DRX correspondent à la phase anatase du TiO_2 (groupe spatial : I41/amd, JCPDS : R060277) confirmant les pic LO et TO observés au FTIR. Par conséquent, la cristallisation dans la phase anatase commence en dessous de 225°C pour les deux substrats et est favorisée par l'augmentation de la T_D , en accord avec la littérature [159–161], avec une qualité cristalline plus élevée à 300°C qu'à 225°C et à 250°C. Habituellement, un recuit autour de 800°C est nécessaire pour obtenir la structure rutile [111,162,163].

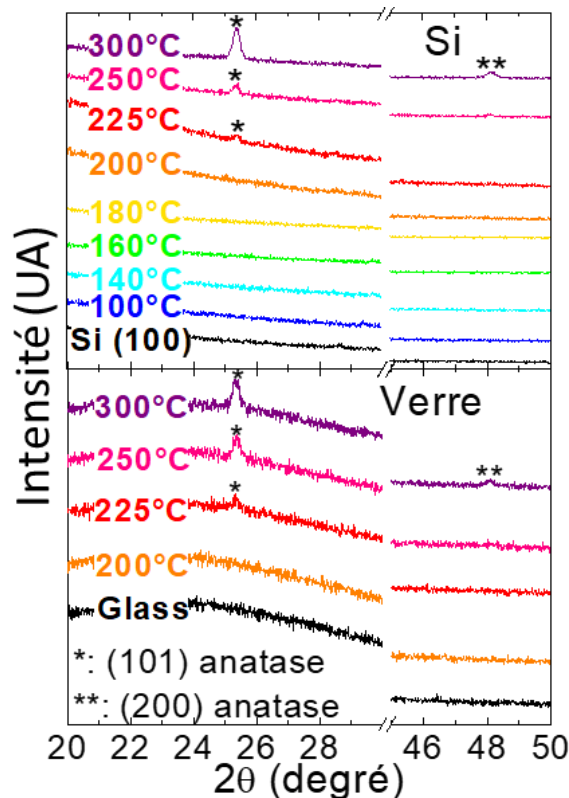


Figure 40 : Diagrammes de DRX de films de TiO_2 déposés à 1000 cycles entre 100°C et 300°C (a) sur substrat Si et (b) sur substrat verre.

iii. Analyse par TEM

À la lumière des résultats de DRX (Figure 40), et même si les films sont homogènes en composition chimique (Figure 38), ils ont été étudiés plus en détails par HRTEM pour observer l'évolution des propriétés structurales du TiO₂ lorsqu'il est déposé sur deux substrats différents, avec une T_D croissante. Sur substrat Si, de l'oxyde natif de Si amorphe de 2 nm d'épaisseur (SiO₂) est visible à l'interface quelles que soient les T_D . La Figure 41 (a) montre une image HRTEM du film de TiO₂ déposé à 200°C sur substrat de Si. Au-dessus de la couche de silicium natif, un film amorphe de 18 nm d'épaisseur est observé. L'agrandissement Figure 41 (b) et la Transformée de Fourier rapide (FFT) correspondante Figure 41 (c) confirment cette structure amorphe. La Figure 41 (d) montre une image HRTEM du film de TiO₂ déposé à 225°C sur le substrat Si. Au-dessus de l'oxyde natif, est observé un film amorphe également de 18 nm d'épaisseur avec la présence d'une cristallite. Cette dernière est plus large au sommet du film (environ 20 nm) qu'à l'interface avec le substrat de Si (environ 5 nm). Son agrandissement et la FFT correspondante Figure 41 (e) et (f) confirment la cristallisation de ce cristallite en phase anatase (JCPDS : R060277). La Figure 41 (g) montre une image HRTEM du film de TiO₂ déposé à 250°C sur le substrat Si. Au-dessus de la couche native, le film est entièrement cristallisé, et un grain cristallin unique d'environ 50 nm de large dans sa dimension latérale est visible, sa hauteur correspondant à l'épaisseur totale du film (18 nm). Aucune relation d'orientation particulière entre la couche déposée et le substrat de Si n'a été remarquée, ce qui peut être expliqué par la présence de la couche d'oxyde natif amorphe à l'interface, et certains de ces grains atteignent jusqu'à 100 nm de longueur (Figure 41 (j)). La Figure 41 (h) est un agrandissement du carré de la Figure 41 (g). Elle montre deux ensembles de plans de réseau perpendiculaires, et la FFT en Figure 41 (i) est en bon accord avec une projection [001] de la structure anatase du TiO₂ (JCPDS : R060277). Ceci confirme la cristallisation en anatase à partir de 225°C observée dans la Figure 40, et est cohérent avec les résultats trouvés dans la littérature [61,149].

Sur substrat verre, et à la même valeur de T_D de 250°C (Figure 41 (k)), une observation similaire en coupe a été réalisée. L'épaisseur du film de TiO₂ est également homogène avec une valeur moyenne d'environ 18 nm, comme sur le substrat de silicium (Figure 41 (g)). Cependant, le film est ici composé de plus petits grains (environ 30 nm), également cristallisés au sommet du film dans la phase anatase (JCPDS : R060277), et entourés par une matrice

amorphe. Les Figure 41 (l) et (m) montrent respectivement une région cristalline agrandie du film, et sa FFT correspondante. Cette dernière révèle la présence de franges de réseau (011) de la structure anatase du TiO_2 .

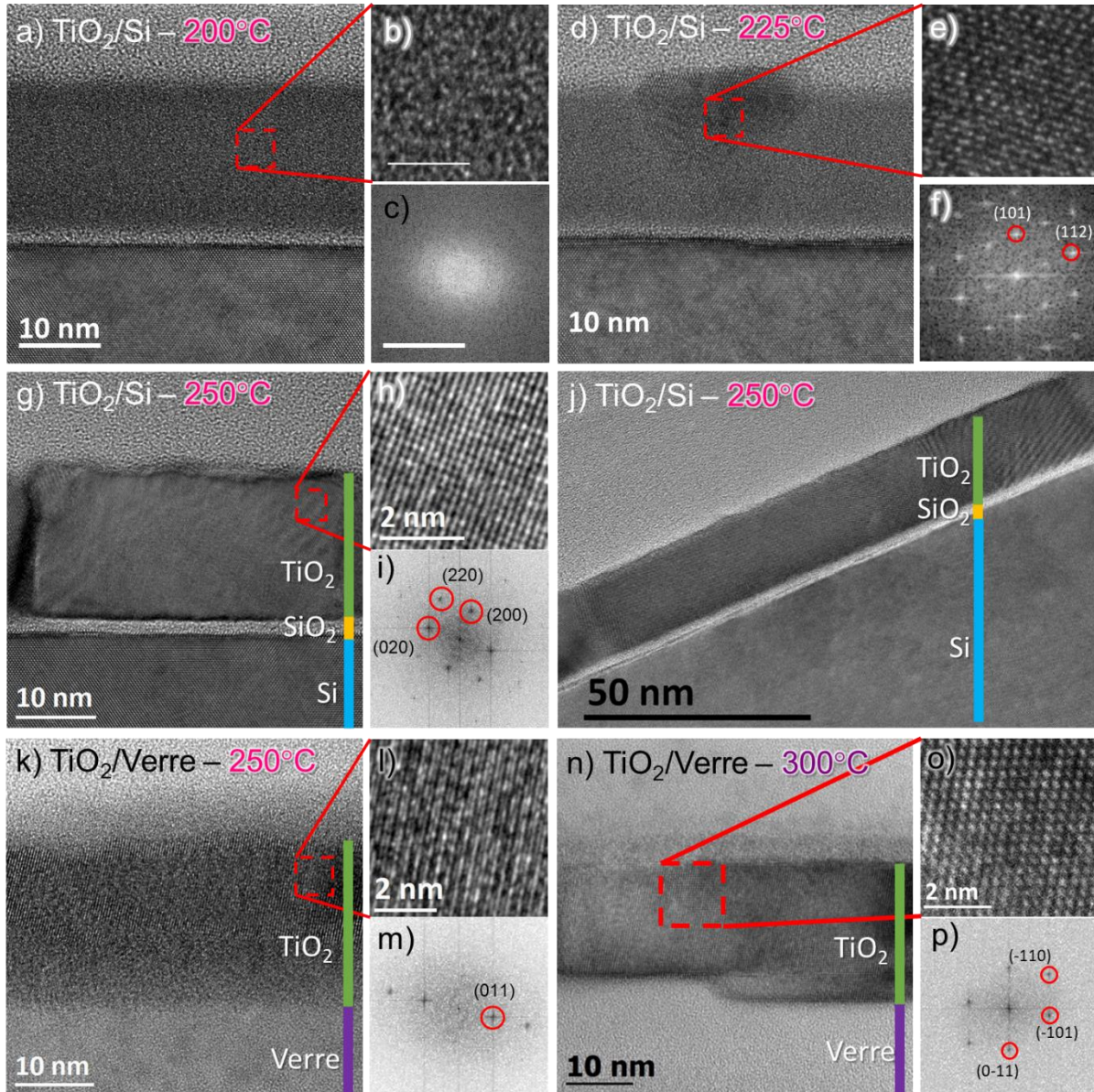


Figure 41 : (a) (d) (g) (j) Images de microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM) d'un film de TiO_2 déposé avec 500 cycles respectivement à 200°C, 225°C, 250°C sur substrat Si. (b) (e) (h) grossissements respectifs des images précédentes et (c) (f) (i) FFT correspondantes avec (f) et (i) montrant des franges de réseau. (k) et (n) images de HRTEM d'un film de TiO_2 déposé avec 500 cycles respectivement à 250°C et à 300°C sur substrat verre, (l) et (o) grossissement des images précédentes, et (m) et (p) FFT correspondantes montrant des franges de réseau l'anatase.

À la T_D de 300°C sur verre (Figure 41 (n)), les images TEM révèlent que le film est cette fois entièrement cristallisé dans la phase anatase (JCPDS : R060277), ce qui est commun par ALD pour ce précurseur dans cette gamme de température [61]. L'épaisseur du film est

toujours d'environ 18 nm. Les Figure 41 (o) et (p) montrent une région cristalline agrandie du film et sa FFT correspondante. Cette dernière correspond à une projection [1-1-1] de la structure anatase.

Ainsi, malgré la présence de l'oxyde natif amorphe sur le substrat cristallin de Si, et d'une valeur de GPC légèrement inférieure pour un faible nombre de cycles de croissance, le substrat Si semble favoriser la cristallisation par rapport à un substrat amorphe tel que le verre. Cette observation est confirmée par Aarik *et al.* [164] et Mitchell *et al.* [165] qui rapportent que la cristallisation se produit immédiatement sur un substrat de Si sans couche d'oxyde natif et, même avec la présence d'une couche d'oxyde natif, la cristallisation commence quand une épaisseur critique du film a été déposée. La valeur de cette épaisseur critique dépend de l'épaisseur de la couche d'oxyde natif : plus l'oxyde natif est fin, plus l'épaisseur de la couche critique est faible, et inversement [61]. Ainsi, le retard observé dans la cristallisation de nos films de TiO₂ déposés sur du verre par rapport à ceux déposés sur du Si est en plein accord avec les derniers rapports de la littérature [61,164,165] : les films sont complètement cristallisés sur du Si à une valeur de T_D de 250°C alors que la cristallisation est incomplète sur du verre, mais est complètement atteinte à une valeur de T_D de 300°C.

iv. Analyse par spectrométrie Raman

Les films déposés sur des substrats en Si et en verre à 500 et 1000 cycles avec des T_D de 200°C à 300°C ont été analysés par spectroscopie Raman. La Figure 42 (a) montre l'évolution des spectres Raman des films déposés sur Si à 500 et 1000 cycles, normalisés par l'épaisseur. Les films déposés à une T_D de 200°C ne présentent aucun pic Raman correspondant au TiO₂, mais montrent un spectre caractéristique du silicium. Les films déposés au-dessus de 225°C pour 1000 cycles et 250°C pour 500 cycles présentent des pics du TiO₂ anatase : $E_{g(1)}$, $E_{g(2)}$, et $E_{g(3)}$, et $B_{1g(1)}$, selon la représentation irréductible des vibrations du réseau du TiO₂ anatase [166,167].

Sur verre, pour des films de 1000 cycles (Figure 42 (b)), aucun pic lié au substrat n'est présent. À une valeur de T_D de 200°C, aucun pic lié au film n'est observé non plus, alors que les films déposés à des T_D plus élevées (225°C, 250°C, et 300°C) présentent tous les pics de l'anatase cités précédemment : $E_{g(1)}$, $E_{g(2)}$, $E_{g(3)}$, $B_{1g(1)}$ [166,167], plus les $B_{1g(2)}$ et A_{1g} qui étaient masqués par la contribution du substrat de Si dans la Figure 42 (a).

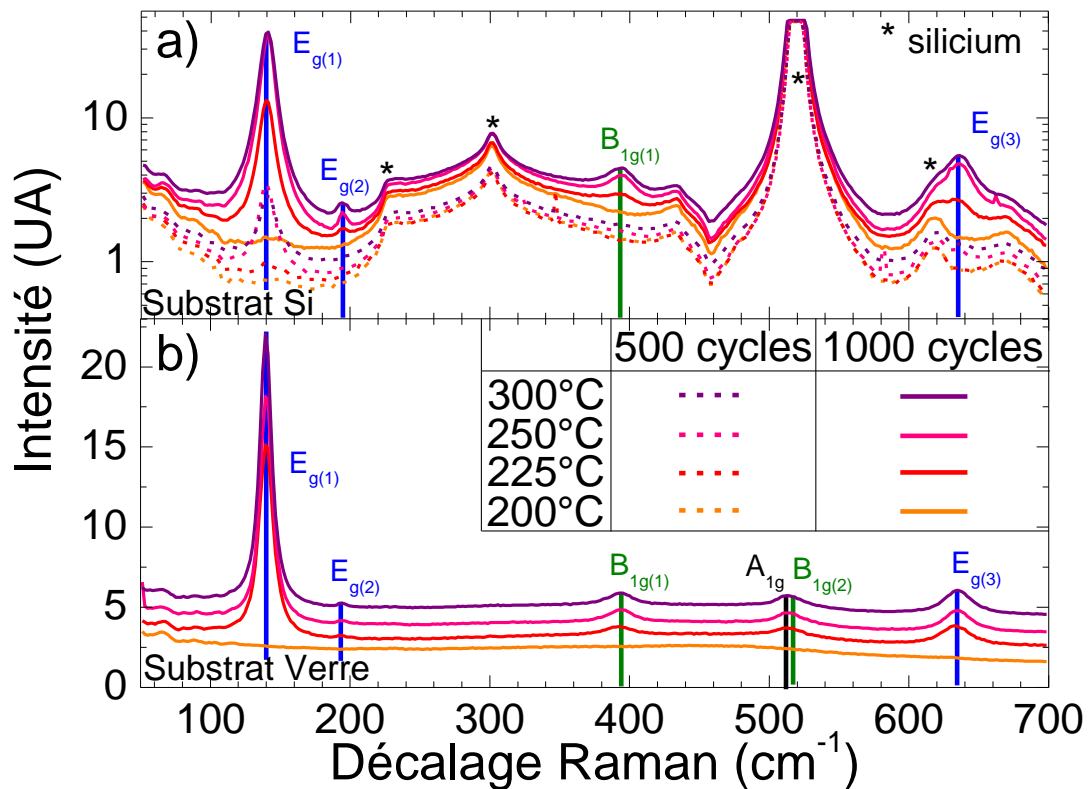


Figure 42 : Spectres Raman de films de TiO_2 déposés entre 200°C et 300°C normalisés par l'épaisseur (a) sur substrat Si à 500 et 1000 cycles et (b) sur substrat verre à 1000 cycles.

La Figure 43 présente l'évolution du pic $E_{g(1)}$ divisé par l'épaisseur du film sur Si (partie gauche) et sur verre (partie droite) pour 500 et 1000 cycles. Les films déposés à 1000 cycles présentent les modes de vibration Raman anatase lorsqu'ils sont déposés au-dessus de 225°C sur les deux substrats, et qui gagnent en intensité avec la T_D sur Si. Pour 500 cycles, les pics apparaissent dès 225°C sur Si avec un léger pic observé, et seulement à 300°C sur verre. Par conséquent, la cristallisation du film commence dès 225°C comme observé dans les spectres FTIR (Figure 39) sur substrat Si et dans les diagrammes DRX (Figure 40) pour les deux substrats. De plus, ces résultats montrent que cette cristallisation est favorisée par l'augmentation de l'épaisseur du film. Enfin, pour les films de 1000 cycles, le pic $E_{g(1)}$ est moins intense sur le verre que sur le silicium pour les mêmes T_D , soulignant que la cristallisation est sensible à la nature du substrat et qu'il faut un budget thermique plus élevé sur le verre, un substrat amorphe, que sur le silicium, un substrat monocristallin pour favoriser une cristallisation de TiO_2 . Ceci a déjà été observé par l'analyse TEM de la Figure 41.

Ainsi, la cristallisation est favorisée non seulement par la T_D via la nature du substrat, mais aussi par l'augmentation de l'épaisseur, comme déjà observé dans la littérature

[159,161,164]. Ainsi, ces résultats mettent en évidence une température seuil de cristallisation sur verre plus importante par rapport au Si : la valeur de la T_D doit atteindre 300°C pour 500 cycles et 250°C pour 1000 cycles pour obtenir le pic $E_{g(1)}$ sur le verre, alors qu'elle est de 225°C sur le Si. Ce pic $E_{g(1)}$ est situé à 141 cm^{-1} au lieu de 144 cm^{-1} dans la littérature pour l'anatase massif [166,167]. Ce décalage de position peut être lié à la cristallisation qui n'est pas aussi avancée que pour le matériau massif comme le montre la densité estimée à partir de l'analyse RBS Figure 36 (b).

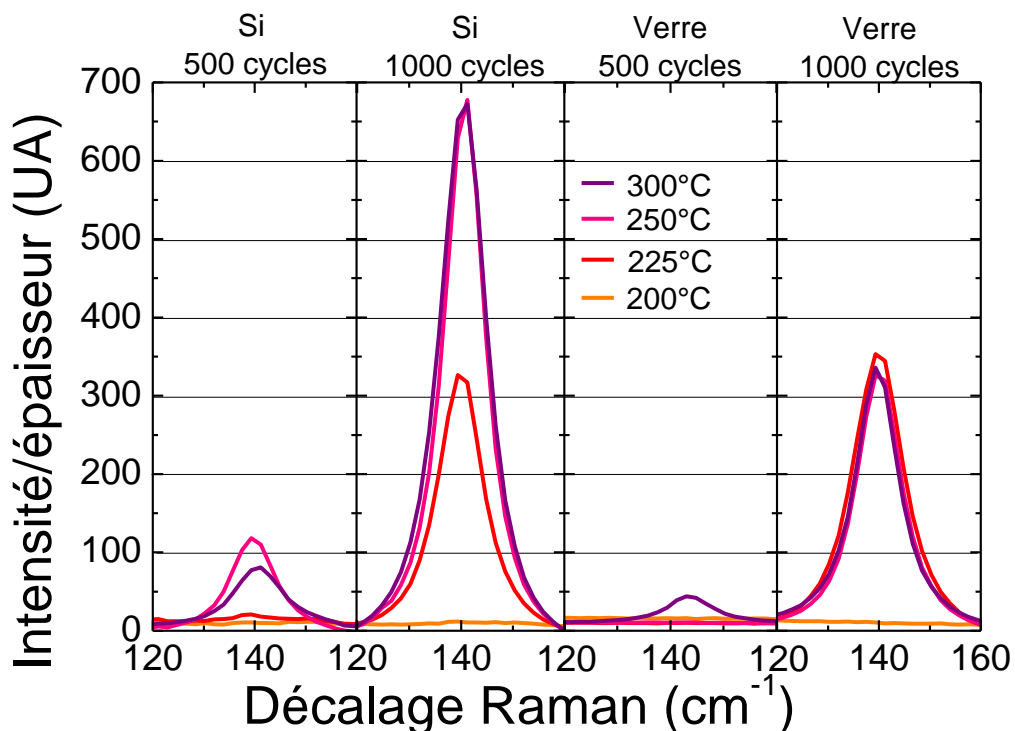


Figure 43 : Zoom sur le pic $E_{g(1)}$ des spectres Raman de films de TiO_2 déposés sur substrats Si et verre à 500 et 1000 cycles entre 200°C et 300°C, normalisés par l'épaisseur.

d. Analyse de surface par AFM

Pour compléter l'étude structurale, les films ont été analysés par AFM à différentes valeurs de T_D et pour différents nombres de cycles ALD. Les images AFM des films déposés à 250, 500 et 1000 cycles sur silicium et sur verre sont présentées respectivement dans les Figure 44 (a) et (b). La Figure 45 présente respectivement la rugosité moyenne quadratique (rugosité RMS) sur substrat Si et verre, estimée à partir des images AFM.

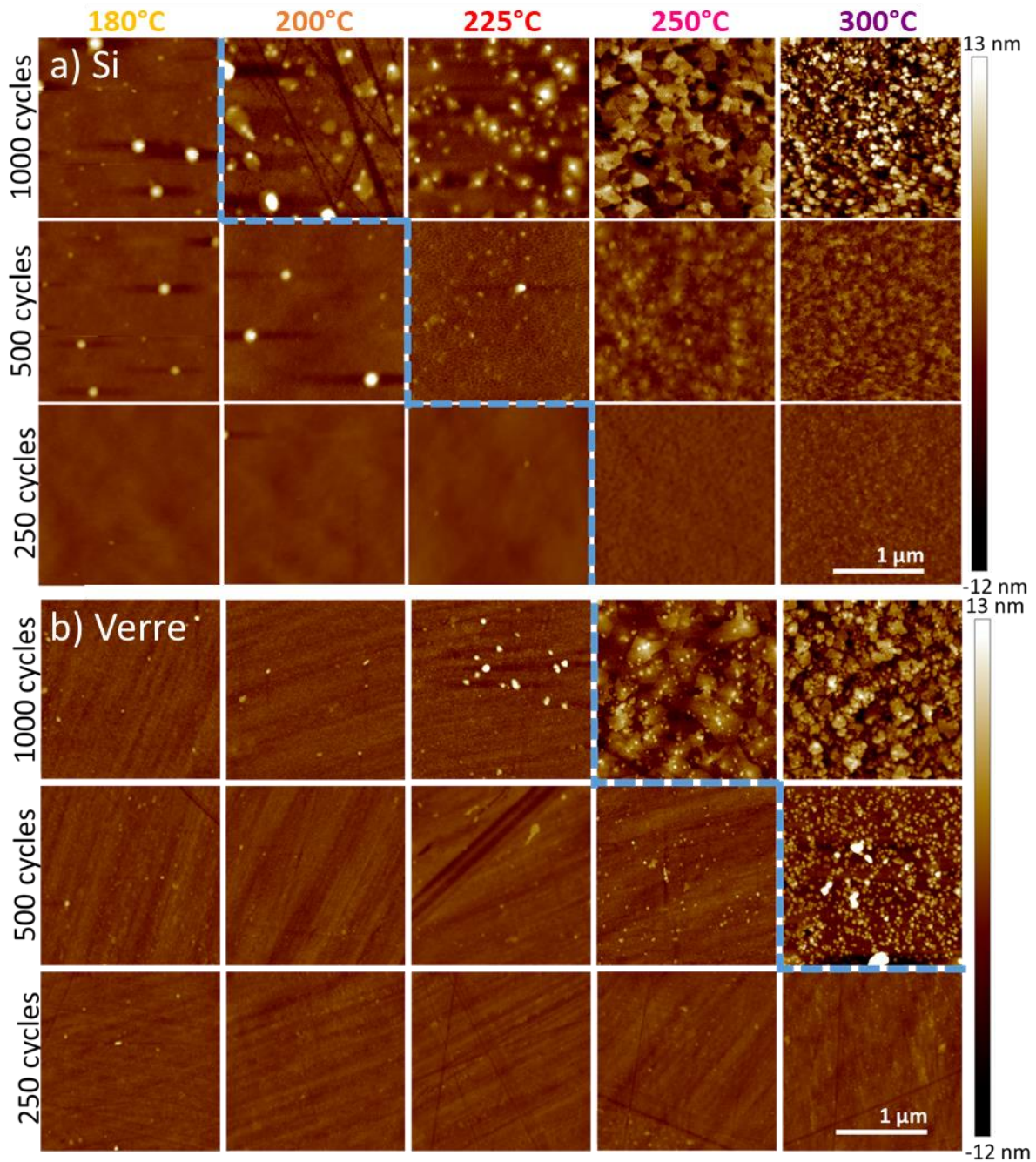


Figure 44 : Images AFM de films de TiO_2 déposés entre 180°C et 300°C à 250, 500 et 1000 cycles (a) sur substrat Si et (b) substrat verre.

Pour les films sur Si déposés avec 250 cycles, tous les films présentent des surfaces lisses avec une rugosité RMS de 0.5 nm indépendante de la T_D (Figure 44 (a)). Pour les deux plus grands nombres de cycles, à 180°C, la rugosité RMS ne change pas significativement, confirmant la surface lisse, mais de 200°C à 225°C, en particulier pour 1000 cycles, la rugosité RMS augmente considérablement jusqu'à 2 - 2.5 nm, avec des grains apparaissant à la surface des films. Enfin, à 250°C et à 300°C, la rugosité RMS augmente jusqu'à 4 et 5.5 nm. Ce comportement est cohérent avec l'analyse d'ES présentée dans la Figure 34, puisque les

résultats ont montré une augmentation de la rugosité avec l'augmentation de l'épaisseur de dépôt. Concernant le substrat verre (Figure 44 (b)), le comportement est similaire à celui du Si, mais la rugosité reste globalement plus faible et ne dépasse 1 nm qu'à 225°C.

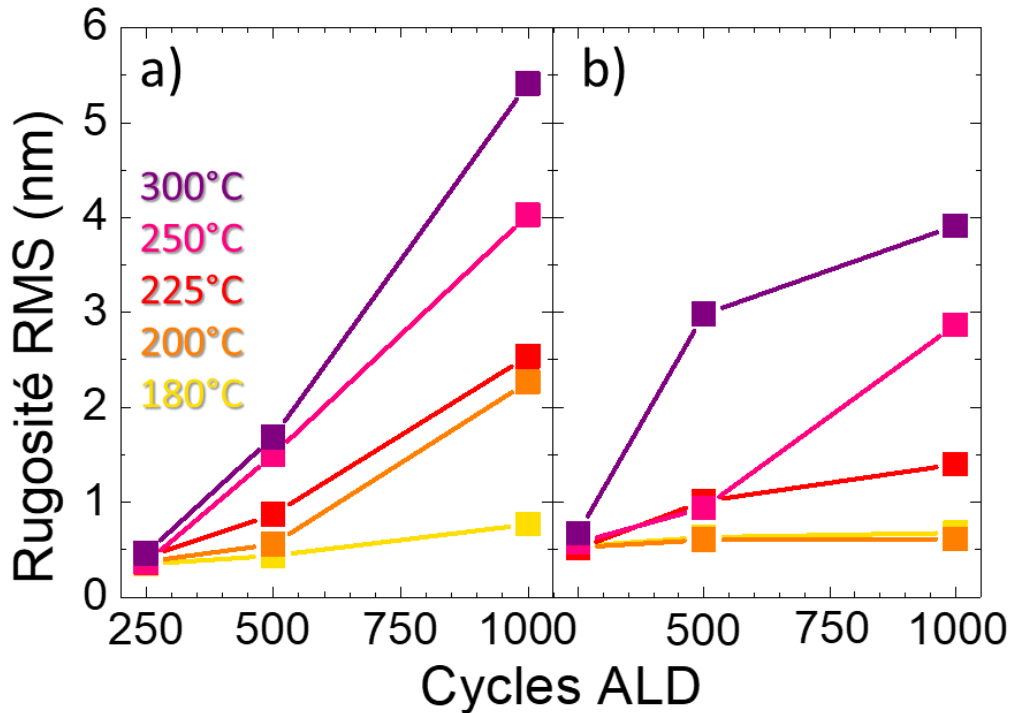


Figure 45 : Rugosité RMS correspondant aux images AFM de la Figure 44 sur (a) substrat Si et (b) substrat verre.

Par conséquent, la rugosité RMS augmente, indépendamment du substrat, avec l'augmentation de la T_D et du nombre de cycles, c'est-à-dire de l'épaisseur. En même temps, nous avons observé que la rugosité RMS du film augmente plus lentement sur le verre que sur le substrat Si lorsque la T_D ou l'épaisseur change, et donc que ce décalage dépend de ces paramètres. Ces comportements de surface peuvent être liés au changement de phase du TiO₂ entre les phases amorphe et anatase, déjà étudiés par DRX (chapitre 3-III.c.ii), TEM (chapitre 3-III.c.iii), et analyse par spectrométrie Raman (chapitre 3-III.c.iv). En effet, nous avons observé que cette cristallisation se produit quel que soit le substrat, et est accentuée par l'augmentation de l'épaisseur du film, mais avec un effet de décalage dans la cristallisation complète du film pour un substrat en verre avec l'augmentation de la T_D . Ainsi, les propriétés de surface des films de TiO₂ semblent influencées par l'ordonnement cristallin des substrats, avec une température seuil de cristallisation légèrement accrue pour les films déposés sur verre amorphe [159].

Cette rugosité RMS, d'une valeur maximale de 6 nm, est engendrée par des grains submicrométriques. Il faut noter qu'à 1000 cycles sur substrat Si, la taille des grains des films augmente avec la T_D entre 200°C et 250°C (Figure 44 (a)), atteignant des grains de 0.3 μm à 250°C), puis diminue à 300°C (0.1 μm). Cette diminution de la taille des grains entre 250°C et 300°C a déjà été observée par Lee *et al.* [168] et s'explique par une densité de nucléation de surface plus basse à de faibles T_D ($\leq 250^\circ\text{C}$), par rapport aux T_D plus élevées ($\geq 300^\circ\text{C}$). En effet, à faible T_D ($\leq 250^\circ\text{C}$) les sites de nucléation sont éloignés les uns des autres, et les grains peuvent croître librement latéralement. En revanche à une T_D élevée ($\geq 300^\circ\text{C}$) il y a plus de sites de nucléation, donc les grains en croissance sont entourés par d'autres grains en croissance. Le mécanisme comprend dans les deux cas de température le mûrissement d'Ostwald (les plus petits grains sont dissous puis consommés au fur et à mesure que les plus gros s'accroissent), mais la croissance cristalline est avant tout dominée par la densité de nucléation.

e. Conclusion sur la croissance des films

La cristallisation dépend donc de trois facteurs :

i) **La température de dépôt** : La valeur de T_D a une forte influence sur la cristallisation, avec un film cristallisé en anatase à 250°C sur Si, et à 300°C sur verre. La cristallisation du TiO_2 , à une valeur de T_D aussi basse que 250°C, a déjà été observée dans des études antérieures [159–161]. Cependant, l'analyse structurale montre que la cristallisation sur Si a un plus haut degré de cristallinité à une T_D de 300°C qu'à 250°C (FTIR Figure 39 et XRD Figure 40). Ensuite, plus la T_D est élevée, plus il y a de sites de nucléation, ce qui conduit à des cristallites plus petits à haute température qu'à basse température (mais toujours suffisamment élevée pour permettre la cristallisation) car chaque cristallite entrave la croissance des autres [168].

ii) **L'épaisseur du film déposé** : l'augmentation de l'épaisseur favorise la cristallisation [159,168], avec l'existence d'une épaisseur critique au-dessus de laquelle la cristallisation peut se produire indépendamment de la nature du substrat. La transition de phase de l'amorphe à cristallisé est pilotée par la minimisation de l'énergie libre totale ΔG (énergie libre de Gibbs), décrite par l'Équation 8 [169,170] :

$$\Delta G = G_{\text{cristallisé}} - G_{\text{amorphe}} = \pi r_a^2 \left(h_a \frac{G_a^b}{V_a} + \gamma_a^{fs} + \gamma_a^{fv} \right) - \pi r_c^2 \left(h_c \frac{G_c^b}{V_c} + \gamma_c^{fs} + \gamma_c^{fv} \right)$$

Équation 8

Avec G l'énergie de Gibbs, r le rayon du cylindre considéré, h l'épaisseur du film, un terme volumique (γ^{fv}), un terme surfacique (γ^{fs}) et un terme d'interface ($\frac{G^b}{V}$), pour la phase cristallisée et la phase amorphe. Le film amorphe est plus stable que le film cristallisé quand $\Delta G > 0$, et réciproquement. Le terme d'énergie volumique du TiO₂ amorphe est plus important que celui du TiO₂ cristallisé, et une tendance inverse pour le terme d'énergie surfacique. Une compétition entre ces différents termes apparaît, jusqu'à l'obtention d'une certaine épaisseur critique pour laquelle $\Delta G = 0$, à partir de laquelle il y a cristallisation. Ce processus est expliqué plus en détail par Nie *et al.* [169] pour une croissance similaire avec HfO₂.

iii) **La nature du substrat** : un décalage de la T_D concernant la cristallisation sur substrat de verre a été observé par rapport au substrat de Si pour la même épaisseur (nombre de cycles constant). Comme le dépôt par ALD est considéré comme un état stable, cela signifie que la différence d'énergie de surface des substrats Si et verre est responsable de ce décalage observé [61]. Cela est lié au terme d'énergie d'interface (entre le film et le substrat), du point précédent.

Ces résultats sont en accord avec la littérature pour le TiO₂ déposé par ALD [61,159] et sont maintenant confirmés pour le TiO₂ déposé sur différents substrats (cristallisés vs amorphes), montrant la nécessité d'une T_D plus élevée pour le TiO₂ sur les substrats amorphes pour obtenir la même qualité cristalline du matériau [61,164,165].

Les caractérisations de cette étude démontrent explicitement que la cristallisation est déclenchée par un mécanisme de croissance spécifique, déjà proposé pour le TiO₂ anatase dans la littérature [159,161,164,165]. La représentation schématique de ces mécanismes de croissance est présentée en Figure 46 quel que soit le substrat. Dans les premières étapes de la croissance, tous les films de TiO₂ déposés sont amorphes. Puis, lorsqu'une certaine épaisseur est atteinte, des sites de nucléation apparaissent à la surface du film, comme le montrent les images AFM (voir Figure 44). Ces nuclei croissent avec la matière nouvellement déposée, ainsi qu'avec la matière amorphe déjà déposée (voir image TEM Figure 41 (d) et (k)). Dans l'étape finale, le film de TiO₂ devient entièrement cristallisé comme le montre les Figure

41 (g-j) pour le substrat de Si ou la Figure 41 (n) pour le verre. De la même manière, le processus de nucléation est également favorisé par l'augmentation de la T_D .

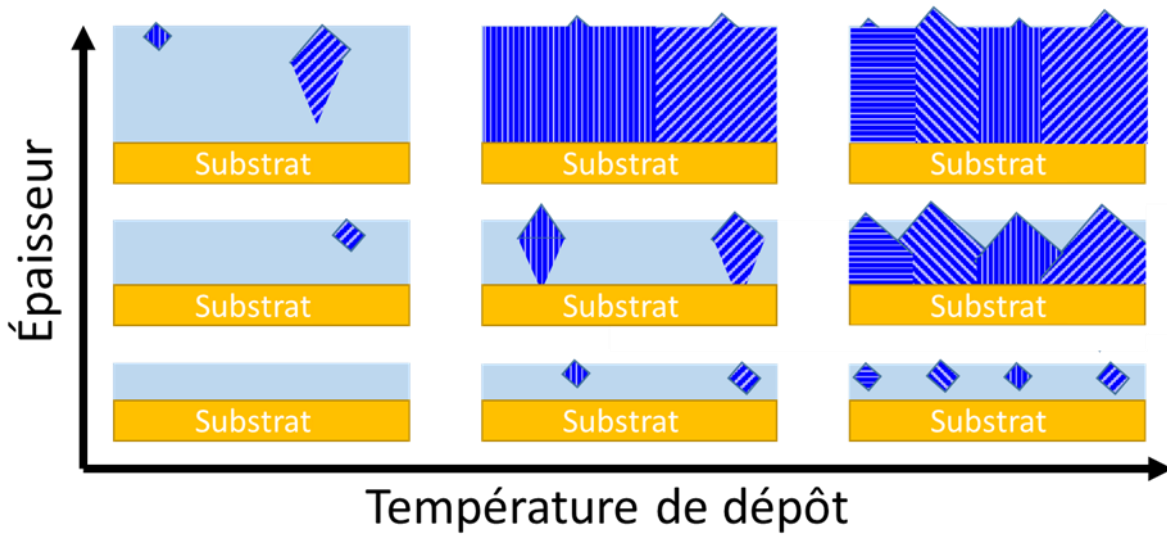


Figure 46 : Représentation schématique du mécanisme de croissance du TiO_2 déposé par ALD en fonction de la T_D et de l'épaisseur.

IV. Propriétés optiques

a. Ellipsométrie spectroscopique (ES)

Les propriétés optiques des films ont été étudiées, en commençant par des mesures ES pour la détermination de l'indice de réfraction n et du coefficient d'extinction k du matériau. La Figure 47 montre l'évolution de n et k entre 1,5 et 6 eV pour trois échantillons déposés à 500 cycles sur Si, l'un à une valeur de T_D de 200°C (film amorphe), un autre à de 250°C et le dernier à 300°C (films cristallisés en phase anatase). Les valeurs de n et k des deux échantillons cristallisés sont identiques aux incertitudes estimées près, mais ces valeurs se distinguent bien de celles des échantillons amorphes aux incertitudes près. Aux énergies inférieures à la bande interdite du TiO_2 anatase de 3.2 eV [119], le TiO_2 cristallisé présente un n plus élevé que celui de l'échantillon amorphe. Cette observation est différente pour les énergies supérieures à 4,5 eV, où le n du film anatase devient inférieur à celui du film amorphe. D'autre part, le k de l'anatase est toujours supérieur à celui de l'amorphe dans la gamme d'énergie étudiée ici (1.5 à 6 eV). Cette observation doit être nuancée par le fait que pour les énergies supérieures à 5 eV, les courbes et leurs incertitudes se distinguent difficilement les unes des autres.

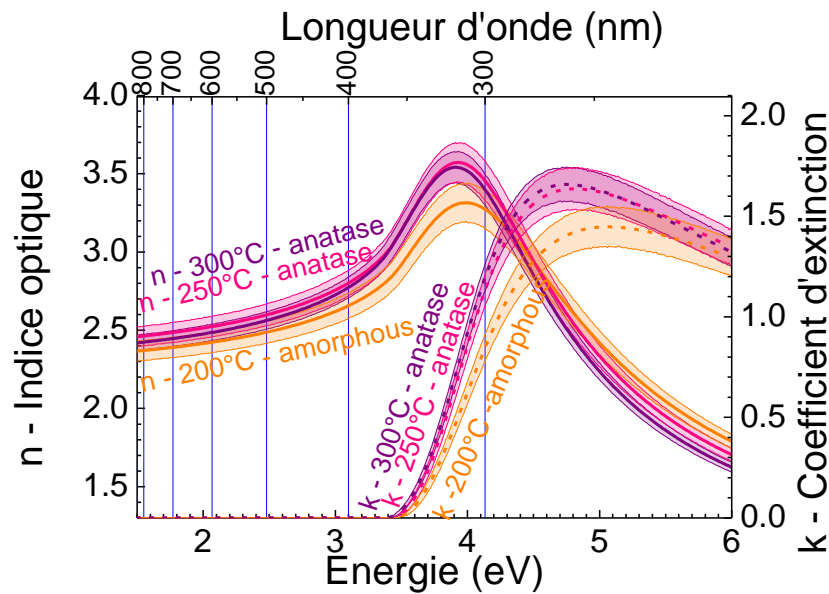


Figure 47 : Indice de réfraction n et coefficient d'extinction k mesurés par ellipsométrie de films de TiO₂ déposés à 200°C, 250°C et 300°C sur substrat Si pour 500 cycles, entre 1.5 eV (826.6 nm) et 6 eV (206.6 nm). Les incertitudes correspondantes sont symbolisées par les bandes.

Un examen plus approfondi de n et k pour les films déposés à 500 cycles sur Si et sur verre est donné par la Figure 48, qui montre le comportement de n (Figure 48 (a)) et k (Figure 48 (b)) en fonction de la valeur T_D à 1,95 eV (domaine de faible absorption) et à 4 eV (domaine de forte absorption).

En tenant compte des incertitudes, les n @ 1,95 eV sont cohérents avec la littérature des films minces, qui donne environ 2,25 pour les films amorphes déposés à 100°C et 2,49 pour les films anatase déposés à 300°C [171,172]. Les n semblent atteindre un plateau après une valeur de T_D de 250°C pour les films sur Si aux deux énergies. Cette augmentation de n avec la T_D et le plateau après cristallisation ont été observés par J. Aarik et al. [171], L. Aarik et al. [172], et M. H. Suhail et al. [173]. Cet effet s'explique par l'augmentation de la densité des films de TiO₂ avec l'augmentation de la T_D , en accord avec le RBS (Figure 36) [160,162,171,174]. Pour le substrat en verre, n augmente également avec la T_D , même après 250°C, jusqu'à atteindre la valeur de 2,40 à 300°C, qui est proche de celle obtenue pour les films sur substrat de Si. Pour toutes les valeurs de T_D inférieures, le n des films sur Si est toujours plus élevé que celui des films sur verre aux deux énergies. Cette différence systématique des valeurs de n des films déposés sur les deux substrats peut être liée au décalage de température seuil de cristallisation observé et discuté ci-dessus. À 300°C, les films

sont entièrement cristallisés en anatase pour les deux substrats et leur indice de réfraction n convergent logiquement vers la même valeur.

La valeur du coefficient d'extinction k (Figure 47 et Figure 48 (b)) est faible (proche de zéro) avant la bande interdite à 1,95 eV, et augmente avec la T_D à 4 eV, indépendamment de la phase et de la nature du substrat. Cette augmentation est caractéristique de la cristallisation en phase anatase [173]. L'augmentation des valeurs de k reste moins prononcée pour les films déposés sur verre que pour les films sur Si, mettant encore en évidence la température seuil de cristallisation plus basse sur les substrats Si que ceux sur verre. Notons qu'à 300°C, les valeurs de k pour les films sur Si et sur verre restent différentes même en prenant en compte les incertitudes, alors que les valeurs de n sont devenues similaires.

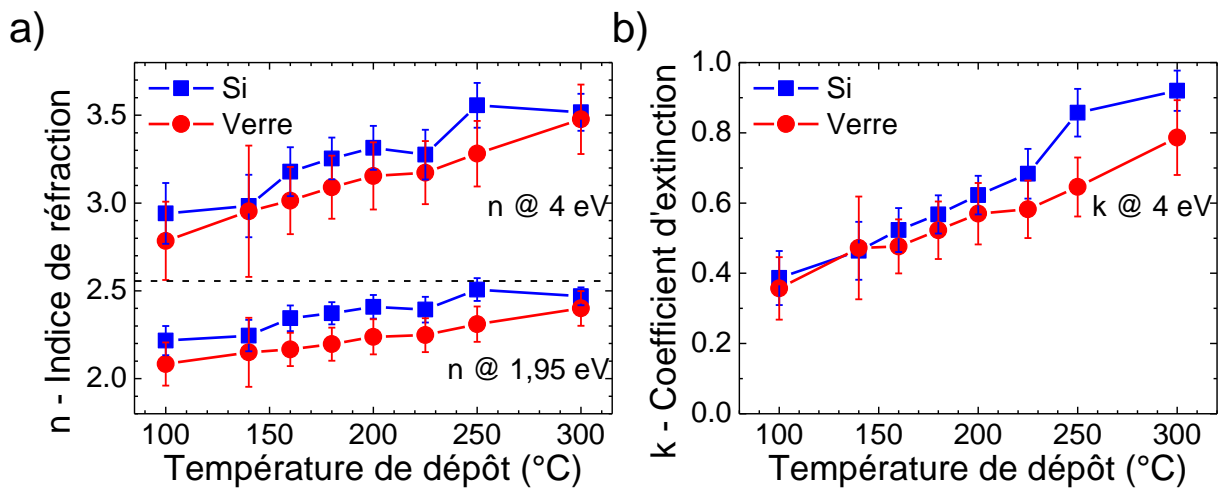


Figure 48 : (a) indice de réfraction et (b) coefficient d'extinction k à 1,95 eV (636 nm) et 4 eV (310 nm) sur substrat Si et verre à 500 cycles en fonction de la T_D .

b. Énergie de bande interdite

Les énergies de bande interdite E_g obtenues par ES à l'aide d'une formule de dispersion de type Tauc-Lorentz sont représentées en Figure 49 pour les deux substrats. Une évolution quasi-identique de l'énergie de bande interdite avec la variation de la T_D pour les deux substrats est observée. Les valeurs de E_g pour le substrat de Si diminuent avec la T_D de 3,5 eV (valeur proche de celles du TiO_x amorphe allant de 3,3 à 3,5 eV [122–124]) jusqu'à 3,2 eV à 300°C (valeur communément attribuée à la bande interdite indirecte du TiO₂ anatase dans la littérature [119]). Pour les films de TiO₂ sur verre, les valeurs de E_g diminuent de 3,7 à 3,4 eV à 300°C, atteignant la même valeur que pour les films sur Si à 250°C, illustrant ainsi la différence de température seuil de cristallisation des films sur les deux types de substrat. De

plus, même si les analyses structurales (XRD sur la Figure 40 (b), TEM sur la Figure 41 (g)), indiquent un TiO₂ anatase, le processus de cristallisation est moins avancé dans le cas du verre à la même valeur de T_D , comme le montre la spectroscopie Raman (Figure 43). L'évolution similaire de E_g pour différents substrats (silicium et verre) implique que les films de TiO₂ déposés par ALD sur les deux substrats convergent vers des propriétés électroniques, et donc optiques, similaires avec la T_D [123]. La diminution de E_g avec l'augmentation de T_D a été observée et rapportée auparavant [171] et est généralement expliquée par l'organisation progressive de la matière, amorphe aux plus basses températures, vers une structure cristallisée avec l'augmentation de la T_D . Ceci est cohérent avec le fait que le TiO₂ amorphe a une énergie de bande interdite plus importante que celle du TiO₂ anatase [171].

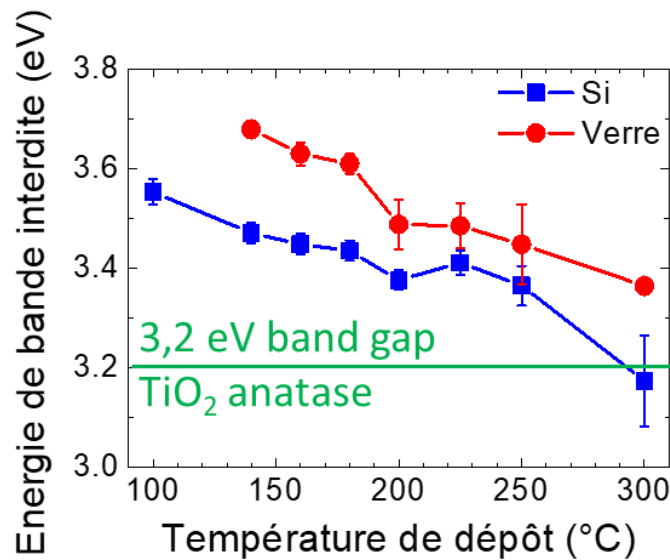


Figure 49 : Énergie de bande interdite (déterminée à partir des mesures ES) pour des films de TiO₂ déposés à 1000 cycles sur substrat Si et verre en fonction de la T_D .

c. Polarisabilité

La polarisabilité décrit la réponse spécifique à la façon dont la matière, soumise à un champ électrique, acquiert une densité volumique de moments dipolaires électriques proportionnelle (polarisation macroscopique) à ce champ appliqué. Cette réponse est directement à l'origine de la constante diélectrique spécifique d'un matériau (c'est-à-dire son indice de réfraction) et est donc intéressante à déterminer. La polarisabilité optique moléculaire α_{opt} des échantillons peut être déterminée à partir de l'équation de Lorentz-Lorenz [175,176] :

$$\alpha_{opt} = \frac{3}{4\pi} \frac{M_{TiO_2}}{\rho N_A} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)$$

Équation 9

où M_{TiO_2} est la masse molaire de TiO_2 (79,865 g/mol), ρ est la densité déterminée par RBS (Figure 37 (b)), et $n@2.26$ eV (550 nm) l'indice de réfraction des films déposés à différentes valeurs de T_D . α_{opt} est représentée en rouge en fonction de la T_D dans la Figure 50 (a) et en fonction de la masse volumique dans la Figure 50 (b). Pour comparaison, les α_{opt} de Piercy *et al.* [175] qui ont également étudié des films mixtes amorphe/anatase et anatase produits par ALD, mais en utilisant le précurseur $TiCl_4$ et de l'eau, sont également tracés. La Figure 50 (a) montre que pour notre étude α_{opt} diminue de $6.8 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^{-3}$ à $5.6 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^{-3}$ avec une augmentation de la T_D de 140°C à 200°C . Au-delà de cette température, la cristallisation prend effet et est corrélée avec une polarisabilité devenant constante autour $5.6 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^{-3}$. En Figure 50 (b) la polarisabilité diminue de façon monotone avec l'augmentation de la masse volumique du matériau.

Les valeurs de polarisabilité estimées sont similaires à celles rapportées par Piercy *et al.* [175] avec cependant un décalage en T_D (Figure 50 (a)). Ceci peut être expliqué par la différence entre les précurseurs ($TiCl_4$ au lieu de TTIP) et par un appareil de dépôt ALD différent. Quelles que soient les raisons expérimentales, les deux évolutions de α_{opt} avec la densité, un paramètre qui ne dépend pas de l'installation et du matériel utilisé, (Figure 50 (b)) sont cohérentes et complémentaires. Par conséquent, les polarisabilités calculées dans ce travail correspondent bien à la littérature [175,176] et montrent que la polarisabilité optique peut être reliée à la densité du matériau.

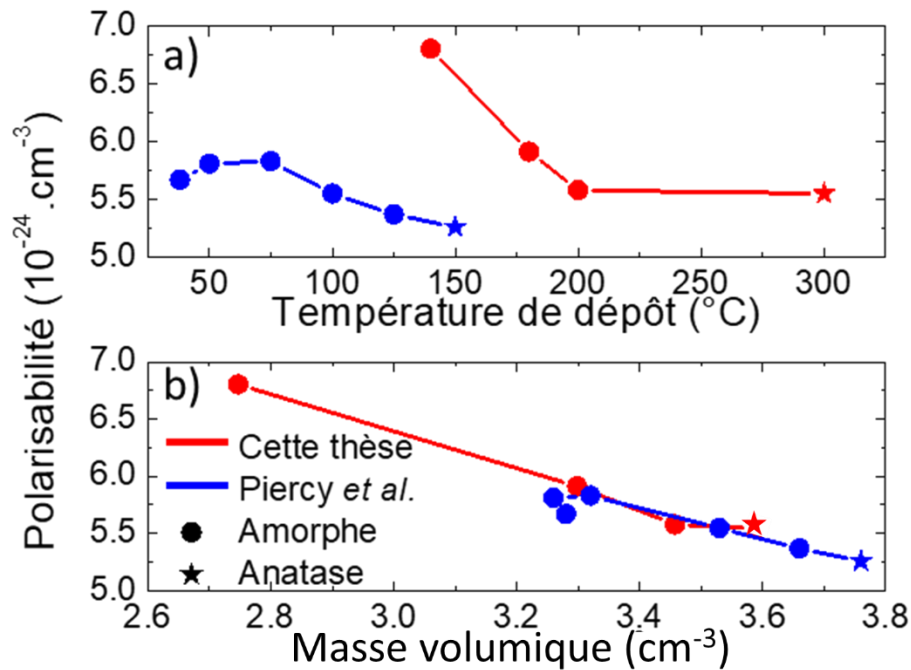


Figure 50 : Polarisabilité moléculaire optique à 550 nm des films de TiO₂ déposés à 1000 cycles sur substrat Si (en rouge) et par Piercy et al. (en bleu) en fonction (a) de la T_D et (b) de la masse volumique.

V. Propriétés électriques

La permittivité relative (ϵ_r) et les pertes diélectriques ($\tan \delta$) du TiO₂ déposé sur Si à 1000 cycles à différentes valeurs de T_D sont présentées en fonction de la fréquence sur les Figure 51 (a) et (b). Notons que l'analyse électrique ne permet pas de faire des mesures pour le film déposé sur verre car le substrat utilisé comme électrode inférieure doit être conducteur. La permittivité relative ϵ_r dépend de la T_D et augmente donc avec cette dernière (Figure 51 (a)). Pour le film amorphe, déposé à une T_D de 200 °C, la ϵ_r est décroissante avec l'augmentation de la fréquence, passant de 10,6 @10² Hz à 1,8 @10⁵ Hz. Pour le film cristallisé, déposé à une T_D de 250°C, le même comportement est observé entre 32 @10² Hz et 11 @10⁵ Hz, cependant la valeur ϵ_r est sensiblement plus élevée. Seul le film de TiO₂ déposé à 300°C présente une permittivité relative ϵ_r presque indépendante de la fréquence de 62 @10² Hz à 55 @ 10⁵ Hz, et ses valeurs sont proches de celle de l'anatase massif [140]. Ces valeurs de ϵ_r sont semblables à celles trouvées dans la littérature entre 10 et 33 pour le TiO₂ amorphe et 70 et 80 pour l'anatase [176,177]. Le comportement en fréquence indique une certaine relaxation diélectrique dans les films déposés à 200 et 250 °C, tandis que le film à 300 °C

présente un comportement indépendant de la fréquence, typiquement attendu pour un film de TiO_2 de plus haute qualité [178].

La valeur de perte $\tan \delta$ (Figure 51 (b)) diminue avec l'augmentation de la T_D , confirmant l'existence d'une relaxation pour les films déposés à une T_D inférieure. Cependant, elle reste stable et inférieure à 0,5 pour toutes les T_D , ce qui indique une faible densité de défauts dans le TiO_2 et est cohérent avec les valeurs pour d'autres TiO_2 dans la littérature [178–181]. À 200°C , $\tan \delta$ augmente de 0.26 @ 10^2 Hz à 0.45 @ $8 \cdot 10^3$ Hz et diminue légèrement jusqu'à 0.37 @ 10^5 Hz. À 250°C , $\tan \delta$ augmente de 0,13 @ 10^2 Hz à 0,31 @ 10^5 Hz. À 300°C , $\tan \delta$ commence par diminuer de 0.21 @ 10^2 Hz à 0.03 @ $6 \cdot 10^3$ Hz et augmente ensuite jusqu'à 0.09 @ 10^5 Hz.

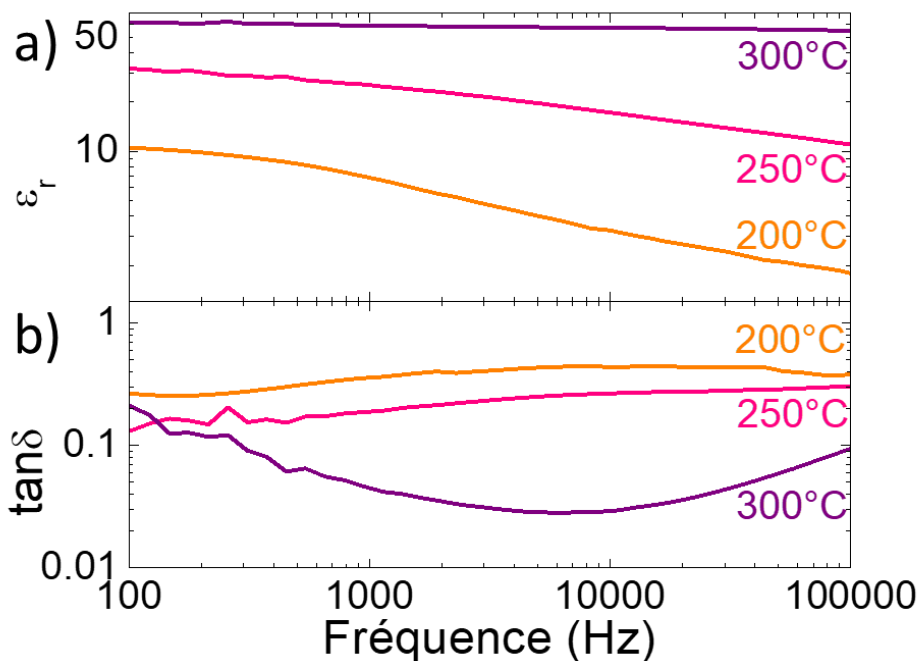


Figure 51 : (a) Constante diélectrique et (b) pertes diélectriques $\tan \delta$ de films de TiO_2 déposés à 1000 cycles à 200°C , 250°C , et 300°C .

Les propriétés diélectriques présentées dans la Figure 51 montrent que l'augmentation de la T_D induit une diminution des pertes du TiO_2 , atteignant une constante diélectrique élevée et indépendante de la fréquence à 300°C , proche de celle de l'anatase polycristalline [140]. Ceci peut être lié à la haute qualité cristalline observée par d'autres techniques, comme la bonne stœchiométrie chimique des films également observée par analyse RBS (Figure 36). Les pertes plus faibles et donc la densité de défauts plus faible à une T_D de 300°C sur le substrat de Si signifie que le film est de qualité cristalline plus élevée à cette T_D , confirmant ainsi l'analyse structurale par spectroscopie FTIR et DRX (Figure 39 et Figure 40).

VI. Conclusion du chapitre 3

Des films de TiO₂ déposés par ALD à partir d'eau et de TTIP ont donc été étudiés. D'après les analyses TEM, XRD, AFM, FTIR, et Raman, les films commencent leur processus de cristallisation entre 200°C et 225°C dans la phase anatase. Les grains, orientés de façon aléatoire, croissent avec l'augmentation de la T_D, ce qui entraîne une augmentation de la densité des films, ainsi que de leur rugosité. La croissance des films suit ensuite des étapes successives connues, qui sont pleinement mises en évidence dans ce travail : des films amorphes sont formés au début de la croissance, puis des nuclei cristallins apparaissent à la surface, et enfin la croissance de ces nuclei dans la matière déjà déposée, jusqu'à la cristallisation complète du film. Ce processus de cristallisation est favorisé par l'augmentation de la T_D et de l'épaisseur du film (c'est-à-dire du nombre de cycles), quelle que soit la nature du substrat.

Cependant, un substrat cristallisé, comme du silicium, favorise la cristallisation par rapport à un substrat amorphe tel que le verre à plus basse T_D. Nous avons mis en évidence un effet de décalage en température à la cristallisation, avec une augmentation de la T_D de près de 50°C sur le verre par rapport à celle sur Si, par de nombreuses caractérisations différentes.

Les caractérisations optiques montrent une bande interdite de 3,2 eV lorsque les films sont entièrement cristallisés, en cohérence avec ce qui est rapporté dans la littérature pour l'anatase massif. De plus, la polarisabilité moléculaire optique des films a été calculée à partir des densités de RBS et des indices de réfraction, en utilisant la relation de Lorentz-Lorenz. Les polarisabilités obtenues sont cohérentes et complémentaires avec les valeurs trouvées dans la littérature, et ont permis de déterminer l'évolution de la polarisabilité en fonction de la densité du matériau.

Enfin, le TiO₂ anatase déposé à 300°C présente les meilleures propriétés diélectriques en termes de constante diélectrique (60) et de pertes (0,03) sans relaxation obtenus dans cette étude.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont fait l'objet d'une publication [82], et les valeurs d'indice optique et de coefficient d'extinction du TiO₂ amorphe et anatase sont disponibles sur la base de données « refractiveindex.info » [182].

Chapitre 4 : Dépôts d'oxyde de vanadium

Ce chapitre est divisé en plusieurs parties. Après une étude bibliographique sur les oxydes de vanadium, et plus particulièrement le V_2O_5 et le V_6O_{13} , nous allons nous concentrer sur le VO_2 et sa particularité, à savoir sa transition métal-isolant (IMT) autour de 68°C . En second lieu, le procédé de dépôt du VTIP et de l'eau est étudié pour obtenir les meilleurs paramètres de dépôt. Une troisième partie est dédiée à l'étude des paramètres de recuit (atmosphère et température) privilégiant l'obtention de la phase VO_2 . Une étude approfondie de l'IMT du VO_2 par des analyses structurales, optiques et électriques est réalisée en quatrième partie. Enfin une dernière partie est consacrée à l'étude du vieillissement des échantillons.

I. État de l'art sur les oxydes de vanadium

Après une présentation générale des différents oxydes de vanadium, nous allons présenter plus en détails ceux ayant un intérêt dans cette étude, à savoir le VO_2 , le V_2O_5 et le V_6O_{13} , et nous détaillerons leurs propriétés et applications.

a. Les différents oxydes de vanadium

Le système binaire vanadium – oxygène (Figure 52) présente de nombreux composés définis grâce aux divers degrés d'oxydation que peut prendre le vanadium (+2, +3, +4 et +5). Il faut noter dans le diagramme binaire la présence des phases de Magnéli (de type V_nO_{2n-1} , en vert Figure 52 (a)) et de Wadsley (de type V_nO_{2n+1} , en bleu Figure 52 (a)) qui encadrent le VO_2 . Les phases de Magnéli ont la particularité de presque toutes présenter une transition métal isolant (IMT), dont le principe est expliqué plus en détails en paragraphe 0-d-ii), et dont les températures de ces transitions sont indiquées pour chaque phase en Figure 52 (b). Bien que les composés définis soient nombreux, beaucoup ne sont que peu utilisés et les plus connus sont la phase de Magnéli V_2O_5 , la phase de Wadsley V_2O_3 et le VO_2 . [36–38,183–187]

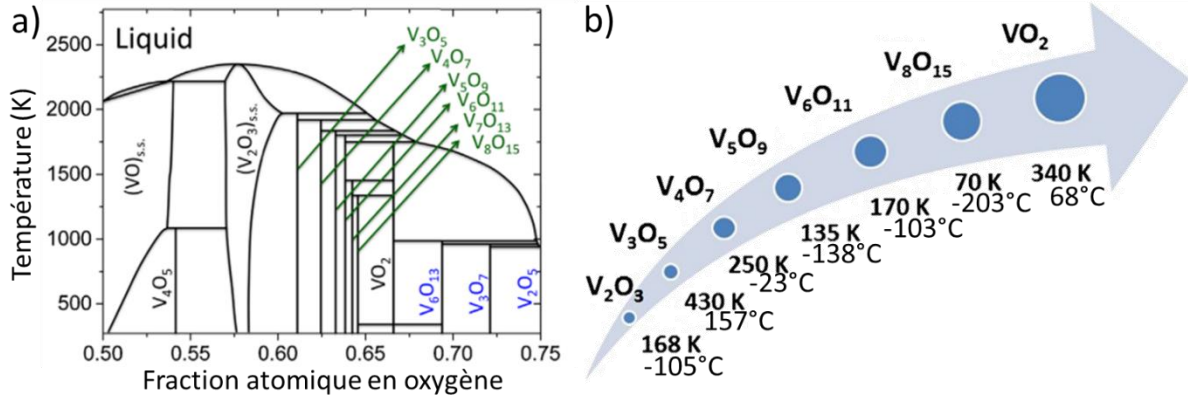


Figure 52 : (a) Diagramme de phase binaire vanadium-oxygène [183,184]. (b) Les différents oxydes de vanadium présentant une IMT, d'après [185].

Nous allons maintenant nous intéresser plus particulièrement aux phases étudiées dans ce chapitre, à savoir le VO_2 , le V_2O_5 et le V_6O_{13} .

b. La phase V_2O_5

L'historique des études sur le V_2O_5 est similaire à celui sur le VO_2 , avec un intérêt croissant depuis les années 1990 (Figure 53 (a)), et un nombre total de publications d'environ 17000 selon la base de données « Web of science » (mot clé « V2O5 »). L'oxyde de vanadium est le plus saturé en oxygène et tous ses atomes de vanadium ont un degré d'oxydation 5+. Il cristallise dans une structure orthorhombique (groupe d'espace Pmmn), et ses paramètres de maille sont $a = 3,55 \text{ \AA}$, $b = 4,26 \text{ \AA}$, $c = 11,60 \text{ \AA}$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ [183,188].

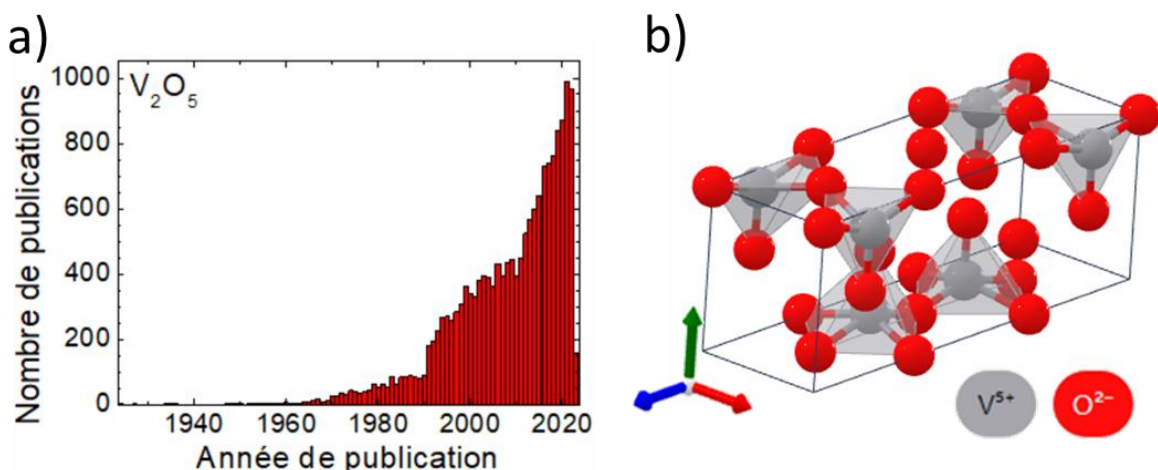


Figure 53 : (a) : Nombre d'articles scientifiques contenant le terme « V2O5 » en fonction de l'année de publication. Source : Web of Science. (b) Vue tridimensionnelle de la structure cristalline du V_2O_5 (groupe d'espace Pmmn) [188].

Le V_2O_5 présente d'excellentes propriétés de catalyse du fait des nombreux degrés d'oxydation possibles pour le vanadium [189,190]. De même ses propriétés de charge et décharge de ses porteurs, lui confèrent des propriétés de thermochromie ou de stockage de l'énergie [191,192]. Il est aussi utilisé pour la détection de gaz [193]. Le V_2O_5 en films minces est produit par diverses techniques : sol-gel [194,195], pulvérisation magnétron [195,196], PLD [195,197], CVD [183,195,198] et bien entendu en ALD [195,199].

c. La phase V_6O_{13}

La phase V_6O_{13} est la moins étudiée des trois phases que nous relatons en ce début de chapitre, avec un total de 445 publications sur la base de données « Web of science » (mot-clé « V6O13 »). Ce matériau correspond à l'une des phases de Wadsley (de type V_nO_{2n+1}) et est étudié de manière récurrente depuis les années 1970. Il semble connaître un intérêt croissant depuis 2010 (Figure 54 (a)). Il cristallise dans une structure monoclinique (groupe d'espace C2/m) et les atomes de vanadium le constituant ont un degré d'oxydation V^{4+} ou V^{5+} (Figure 54 (b)) [183,200].

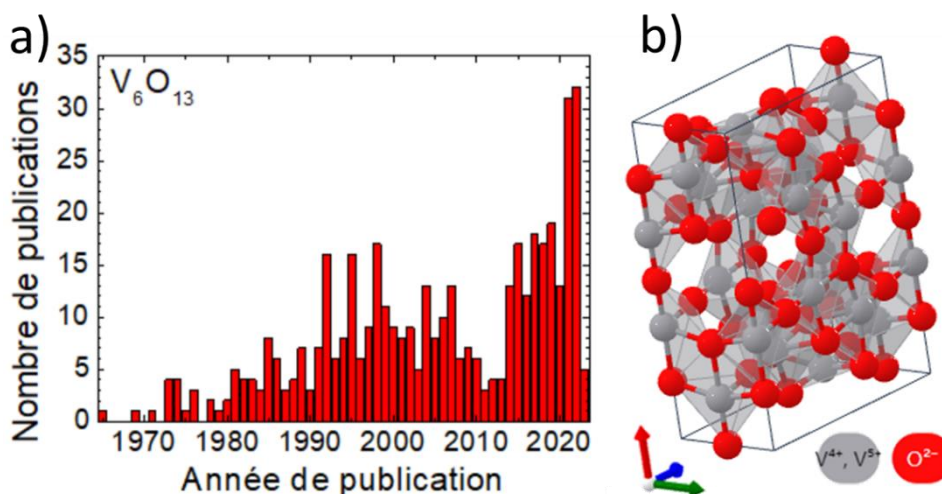


Figure 54 : (a) : Nombre d'articles scientifiques contenant le terme « V6O13 » en fonction de l'année de publication. Source : Web of Science. (b) Vue tridimensionnelle de la structure cristalline du V_6O_{13} (groupe d'espace C2/m) [200].

Le V_6O_{13} subit une transition métal-isolant à 150 K (-123°C), de la phase isolante de groupe d'espace P21/a à basse température, à la phase conductrice de groupe d'espace C2/m à haute température [186,201,202]. Du fait de ces propriétés de conductivité ionique, et de bas coût, il est principalement utilisé pour les cathodes dans les batteries Li-ion et zinc-ion [202–206].

d. La phase VO₂ et sa transition métal-isolant (IMT)

i. Les différentes phases de VO₂

Le VO₂ connaît une attention croissante depuis les années 1990 (Figure 55 (a)) avec un nombre total de plus de 22000 articles à son sujet sur la base de données « Web of science » (mot-clé « VO2 »). Le VO₂ est principalement connu pour sa transition métal-isolant (IMT) ayant lieu autour de 68°C qui a été décrite dès 1959 [207,208]. C'est cette température relativement proche de la température ambiante qui rend le VO₂ plus intéressant que les autres oxydes de vanadium, par exemple le V₆O₁₃, pour diverses applications (voir Chapitre 1).

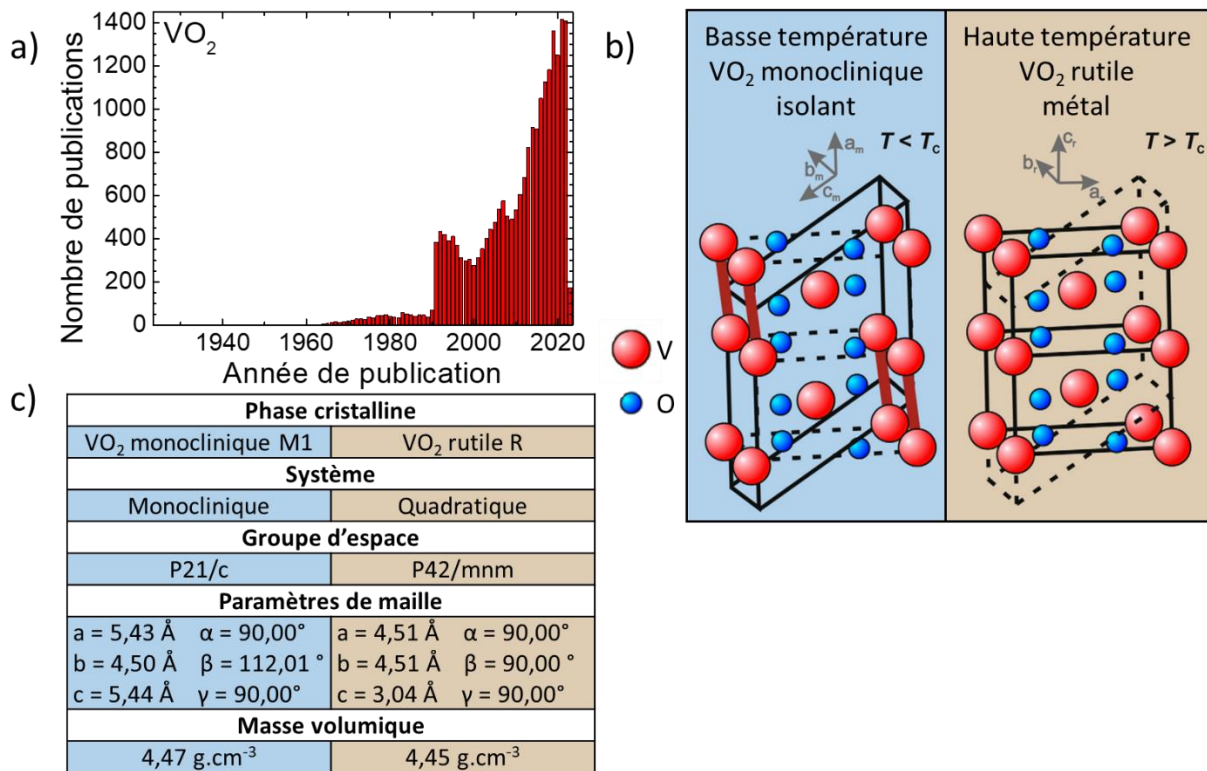


Figure 55 : (a) : Nombre d'articles scientifiques contenant le terme « VO2 » en fonction de l'année de publication. Source : Web of Science. (b) Représentation schématique du changement de phase entre le VO₂ monoclinique isolant à une température inférieure à la T_{IMT} et le VO₂ rutile (tétraogonal) conducteur à une température supérieure à la T_{IMT} [215]. (c) Propriétés cristallines du VO₂ M1 et du VO₂ R [216,217].

Le VO₂ est produit sous forme de films minces par différentes techniques que ce soit le sol-gel [209] ; la CVD qui permet surtout d'obtenir du V₂O₅, mais aussi du VO₂ grâce à des recuits sous atmosphère et température adaptées [183,210] ; la PVD par pulvérisation magnétron [211,212], ou par PLD aussi bien à partir de cibles en VO₂, que de cibles en

vanadium métallique, en V₂O₃ ou en V₂O₅ [213,214]. Bien souvent, un recuit est toutefois nécessaire pour obtenir du VO₂ [209,210,213].

Le VO₂ possède différentes phases allotropiques dont les deux principales sont celles impliquées dans la IMT, à savoir la phase monoclinique M1 et la phase rutile R (Figure 55 (b) et (c)), pour ces deux phases, le vanadium a un degré d'oxydation 4+. À basse température, le VO₂ est sous forme monoclinique et a une résistivité plutôt élevée (de l'ordre de 1 Ω.cm), qui chute de plusieurs ordres de grandeur (jusqu'à 10⁻⁴ Ω.cm) lorsqu'il passe en phase rutile haute température (Figure 56) [218–222]. De même, au passage de la phase M1 à la phase R, le VO₂ peut passer de 80% de transmission dans l'infrarouge à moins de 20 % [63,211,223]. Ce sont ces propriétés qui permettent au VO₂ d'appartenir à la catégorie des « smart materials », matériaux dont les propriétés évoluent ou s'adaptent en fonction de stimuli externes tels que la température, la pression, le champ électrique ou encore le champ magnétique [63,209,211,223,224].

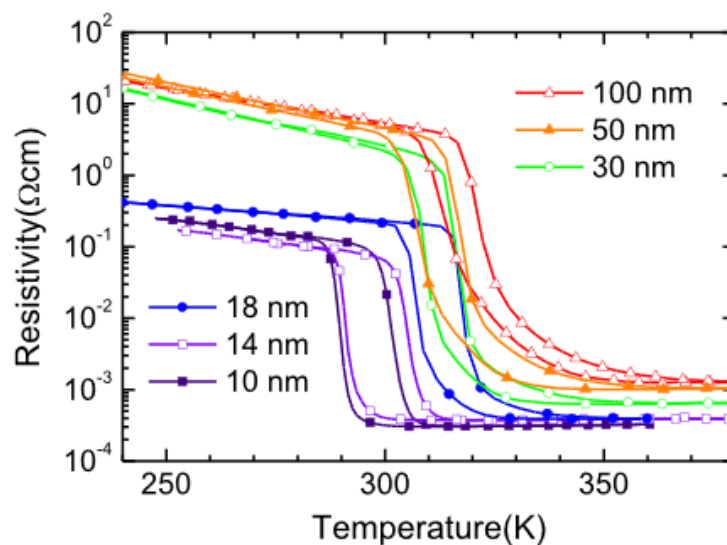


Figure 56 : Résistivité de films de VO₂ de différentes épaisseurs comprises entre 10 nm et 100 nm en fonction de la température de mesure [222].

ii. La transition métal-isolant (IMT)

La Figure 57 illustre les IMT pour les différentes phases de Magnéli et le VO₂. L'intérêt du VO₂ est bien illustré sur cette figure, puisque sa T_{IMT} est la plus proche de la température ambiante (autour de 68°C) par rapport aux autres phases oxydées du vanadium et est donc facilement atteignable [183,225]. Cette température peut varier en fonction de l'épaisseur du film de VO₂ (Figure 56, [222]), ou en fonction de son dopage [226–228].

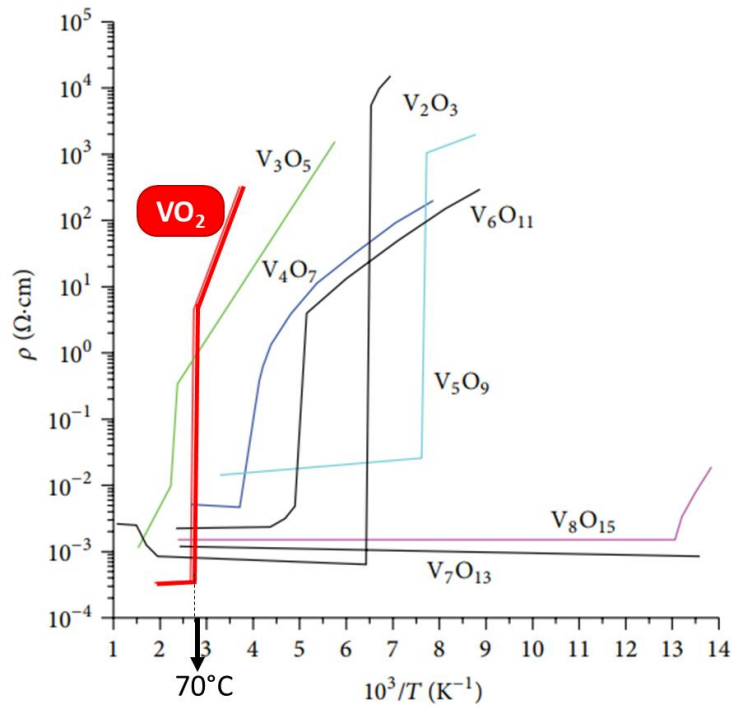


Figure 57 : Résistivité en fonction de la température pour les oxydes de vanadium présentant une IMT [225].

De nombreux travaux ont tenté de décrire la nature fondamentale de la transition de phase, et ses deux états : isolant et conducteur. La controverse sur le mécanisme IMT qui est dû soit à une interaction électron-phonon (transition de Peierls) induite par la structure [229], ou soit à une forte corrélation électron-électron [230] (transition de Mott) a longtemps perduré. Récemment, des résultats théoriques et expérimentaux [38,219,231–234] ont montré que la transition de phase est affectée par les structures cristallines et électroniques des matériaux, suivant un mécanisme appelé transition collaborative de Mott-Peierls (combinaison des deux transitions Peierls et Mott).

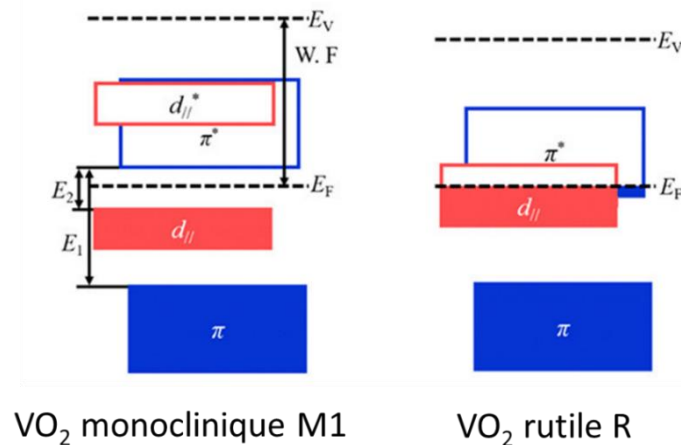


Figure 58 : Diagramme d'énergie du VO_2 monoclinique isolant et du VO_2 rutile métallique d'après [235].

La transition de phase dans les différentes approches des modèles de Peierls, Mott et Mott-Peierls s'accompagne de modifications structurales et électroniques. Différentes représentations des structures de bandes électroniques entre les états isolants monocliniques et rutile métallique existent dans la littérature, et prennent généralement la forme illustrée en Figure 58 [235].

Une illustration du diagramme d'énergie est affichée en Figure 58. La bande V 3d du VO₂ rutile est divisée en une bande basse énergie t_{2g} et une bande haute énergie e_g (non notées). À cause de la dégénérescence, la bande t_{2g} est divisée en un niveau $d_{||}$ simple et un niveau π doublement dégénéré (état liant bande π à basse énergie et état non liant bande π^* à haute énergie). En phase rutile, les bandes $d_{||}$ et π^* se chevauchent aux alentours du niveau de Fermi, permettant ainsi la conductivité. Dans le VO₂ monoclinique, les atomes de vanadium se déplacent le long de l'axe c par rapport au VO₂ rutile, ce qui conduit à une séparation du niveau $d_{||}$ en un niveau liant $d_{||}$ et un niveau non liant $d_{||}^*$, qui se déplace vers des énergies plus élevées, rendant le matériau isolant. À basse température, les règles d'exclusion de Pauli conduisent à des états électroniques discrets (singulets et triplets) avec des états de spin contraints. À haute température, l'état métallique paramagnétique conduit à une disparition des contraintes sur les états de spin, les électrons ont alors un comportement presque libre. [215,235]

iii. VO₂ par ALD

Le VO₂ est déposé par ALD depuis les années 1990 (d'après la base de données Web of Science) et relativement peu de précurseurs ont été étudiés, les trois principaux étant le VTIP (VO(OⁱPr)₃), le TEMAV (V(N Et Me)₄), et le TDMAV (V(N Me₂)₄) [63]. Ces trois précurseurs ont une fenêtre de dépôt située entre 100°C et 200°C, et se décomposent au-dessus de 200°C [63,236,237]. Le TDMAV a l'avantage d'être plus stable thermiquement [63,237], par contre il est sensible à l'air et à l'humidité et est plutôt onéreux (179€/g en 2023 chez notre fournisseur STREM). Le VTIP de son côté est plus facile d'utilisation, car n'est pas sensible à l'air et coûte beaucoup moins cher (12,2€/g en 2023 chez notre fournisseur STREM). Les dépôts de VO₂ par ALD n'ont pas fini d'être étudiés car pour l'instant personne n'a encore réussi à déposer des films de VO₂ d'une épaisseur inférieure à 10 nm présentant une IMT, conditions (épaisseur <

10 nm et IMT) qui seraient requises pour diverses applications dans la microélectronique [220].

II. Optimisation du dépôt d'oxyde de vanadium

a. Effet de la température du précurseur

L'évolution de la vitesse de dépôt (GPC) en fonction de la température de la bouteille contenant le VTIP est montrée Figure 59. Aucun dépôt n'est observé, i.e. une vitesse de dépôt nulle, pour des températures de bouteille inférieures à 58°C. À partir de cette température, le GPC croît jusqu'à atteindre 0,23 Å/cycle à 67°C. Cette température de bouteille pour le précurseur VTIP sera gardée constante dans la suite de cette thèse. Il s'agit d'une température assez élevée pour ce précurseur, car d'après la littérature scientifique, celle-ci est plutôt autour de 40°C ou 45°C [238–241]. Cependant, la mesure de température de précurseur dépend de la position particulière des thermocouples spécifiques à chaque appareil de dépôt, et c'est pour cette raison qu'il existe également des études avec une température de précurseur de 60°C [144].

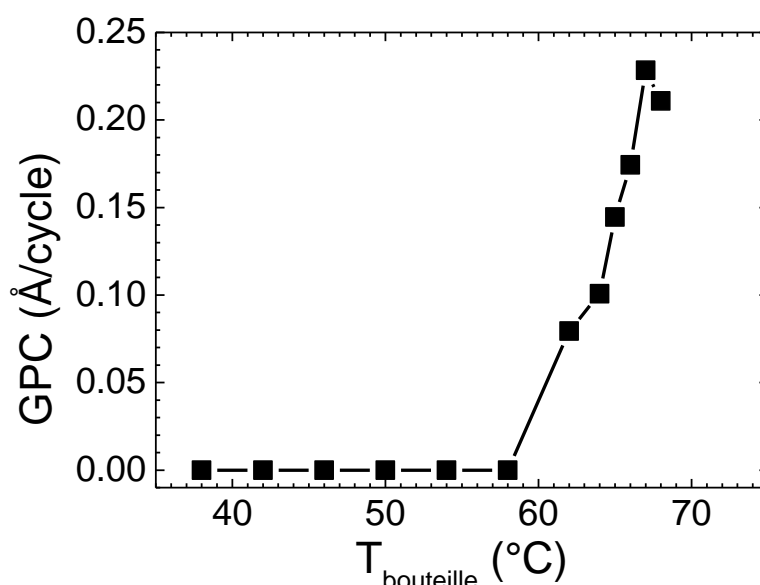


Figure 59 : Vitesse de dépôt (GPC) en fonction de la température de la bouteille de VTIP.

b. Effet des durées de pulse

Pour déterminer les durées de pulse du VTIP et de l'eau, différents essais ont été menés en faisant varier celles-ci pour chaque réactif (Figure 60). Pour le VTIP (Figure 60 (a)),

le GPC augmente avec la durée du pulse jusqu'à atteindre un plateau à partir de 0,5 s. Cette durée de pulse du VTIP sera conservée pour la suite, par soucis d'économie du précurseur, puisque le GPC diminue au-delà de 0,5 s. Concernant l'eau (Figure 60 (b)), le GPC atteint son maximum pour une durée de pulse de 10 s. Néanmoins, le choix a été fait d'utiliser une durée de pulse de l'eau réduite à 6 s pour le reste de l'étude, afin de garder des temps de dépôts courts. En effet, le GPC à 6 s est de 0,23 Å/cycle, contre 0,25 à 10 s, et le gain en termes de GPC nous semblait trop faible par rapport au doublement de la durée de pulse.

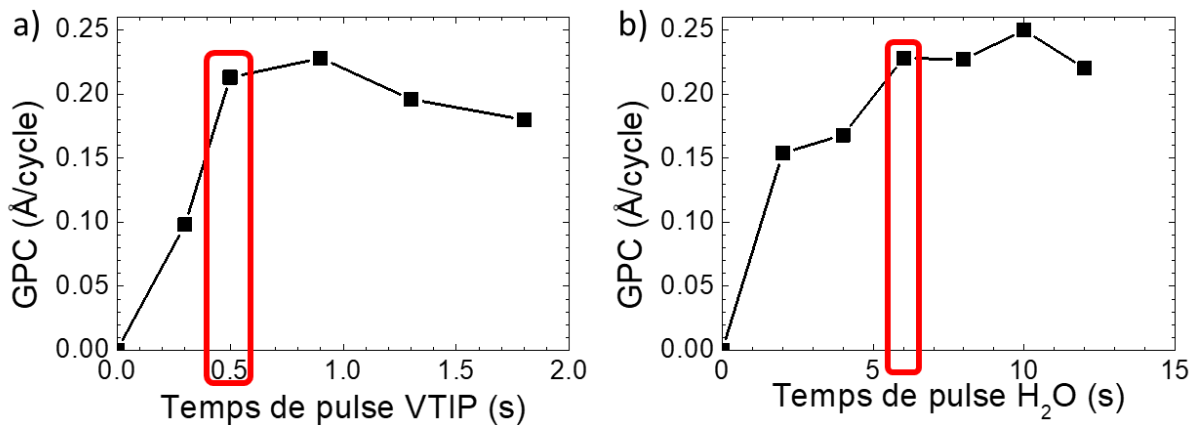


Figure 60 : Vitesse de dépôt (GPC) en fonction de la durée de pulse (a) du VTIP ($T_D = 180^\circ\text{C}$, durée de pulse de l'eau de 6 s, 500 cycles), et (b) de l' H_2O VTIP ($T_D = 180^\circ\text{C}$, durée de pulse du VTIP de 0,9 s, 500 cycles).

c. Détermination de la fenêtre de dépôt

La Figure 61 présente l'évolution de la vitesse de dépôt (GPC) en fonction de la température de dépôt (T_D). Le GPC est constant autour de 0,22 Å/cycle entre 100°C et 200°C. Puis entre 200°C et 250°C, le GPC augmente progressivement jusqu'à atteindre 0,28 Å/cycle à 250°C. Cette augmentation du GPC est due au procédé de CVD qui a lieu dans la machine de dépôt, lié à la décomposition du précurseur et à la création de nouvelles espèces (de même que pour le TTIP au Chapitre 3). Au-delà de 250°C, une nette diminution du GPC est observée, avec un GPC presque nul à 300°C. Cette chute du GPC est classiquement observée en ALD lorsqu'il y a une désorption du précurseur à la surface du substrat ou la sublimation du matériau déposé [39]. La fenêtre de dépôt du VTIP et de l' H_2O sur notre appareil de dépôt est donc comprise entre 100°C et 200°C, avec un GPC compris autour de 0,22 Å/cycle, ce qui est commun pour cette association de précurseurs, à la fois en termes de T_D et de GPC [144,238,241,242].

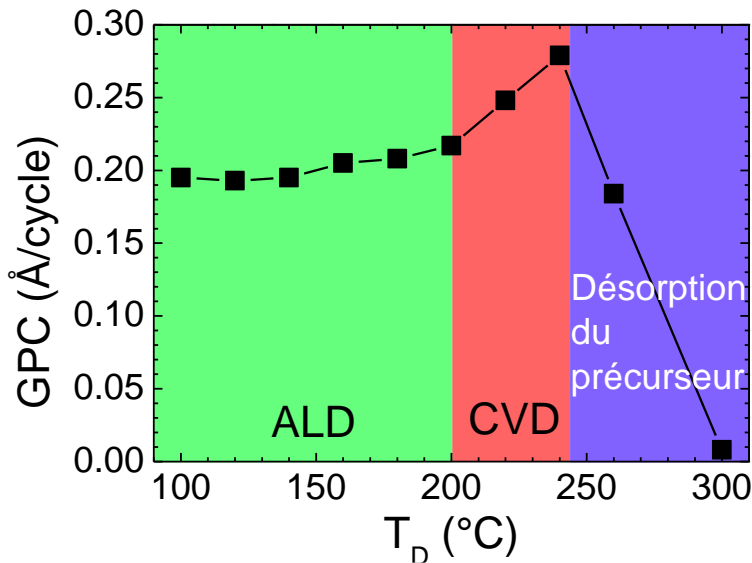


Figure 61 : Fenêtre de dépôt, ou vitesse de dépôt du VTIP et de l' H_2O en fonction de la température de dépôt (T_D).

III. Effet des paramètres du recuit sur les propriétés structurales

Une fois la fenêtre de dépôt du VTIP et de l'eau identifiée, de même que les temps de pulses permettant d'obtenir les GPC les plus importants pour un temps de dépôt raisonnable, nous avons décidé de nous concentrer sur les propriétés structurales des films obtenus. Tout d'abord, les films ont été analysés directement après dépôt, puis des recuits ont été réalisés et étudiés.

a. Effet de l'atmosphère de recuit

En premier lieu, nous nous sommes intéressés à la structure cristalline des films après dépôt. La Figure 62 présente la coupe FIB d'un film de 12 nm de VO_x déposé à 200°C sur substrat silicium (avec une couche de quelques nm d'oxyde natif de silice).

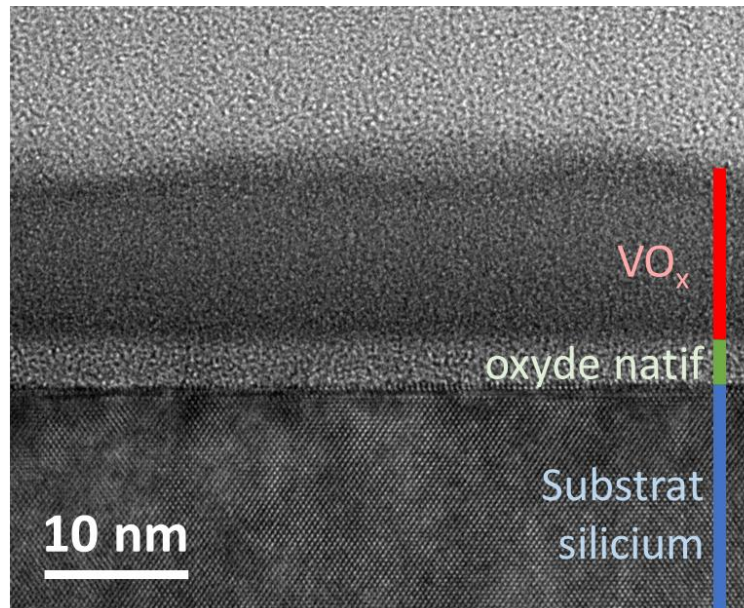


Figure 62 : Image MET d'un film de 12 nm de VO_x déposé à une T_D de 200°C et non recuit.

La T_D de 200°C a été choisie bien qu'elle soit à la limite de la fenêtre de dépôt, car elle est la seule température commune avec la fenêtre de dépôt du précurseur de strontium (200°C-300°C, voir Chapitre 2-III). Ce film est amorphe sur toute son épaisseur et sur toute la surface de la coupe FIB étudiée. Pour confirmer cette structure amorphe, une analyse de DRX a été menée sur un film de 25 nm d'épaisseur (Figure 63, en rouge). Le diagramme de DRX du film est identique à celui du substrat de silicium (en noir), confirmant ainsi le caractère amorphe des films après dépôt.

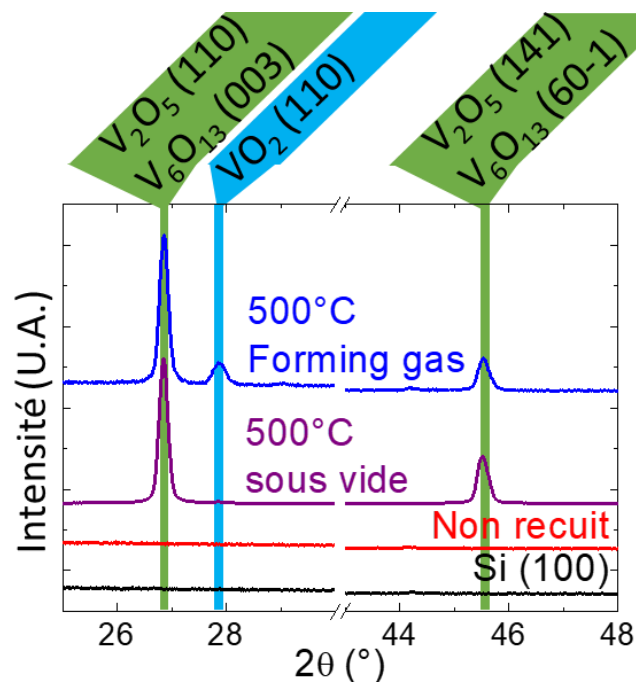


Figure 63 : Diagramme de diffraction de rayons X réalisés sur des films déposés sur substrat Si et recuits pendant 1 heure sous vide ou sous atmosphère réductrice.

Un recuit, *i.e.* un budget thermique plus important, semble donc nécessaire pour obtenir des films cristallisés. Des recuits sous diverses atmosphères ont ainsi été effectués dans un four RTA (Rapid Thermal Annealing, recuit thermique rapide). Les deux atmosphères de recuit utilisées sont le vide et le « forming gas », un gaz réducteur composé à 5% de H₂ et à 95% de Ar. Ces deux atmosphères ont été sélectionnées, car elles sont couramment utilisées pendant les recuits pour obtenir du VO₂ [63,243,244]. Les divers recuits utilisés suivent tous le même type d'évolution temporelle que le cycle de recuit expliqué au Chapitre 2-III : une montée en température à 20°C/seconde, et un palier d'une heure. Seule la température ou l'atmosphère peuvent changer, et l'effet de ce changement est étudié dans la suite de ce chapitre.

Les diagrammes de DRX des recuits réalisés à 500°C sous vide et sous atmosphère réductrice sont affichés Figure 63. Le diagramme du film recuit sous vide présente soit les pics de DRX (110) et (141) caractéristiques de la phase V₂O₅ (Pmmn), soit les pics (003) et (60-1) caractéristiques de la phase V₆O₁₃ (C2/m). Ces deux phases ont des pics de diffractions très proches : $2\theta = 26,2^\circ$ pour le pic (101) du V₂O₅, ou $2\theta = 26,9^\circ$ pour le pic (003) du V₆O₁₃, et le même $2\theta = 45,6^\circ$ pour le pic (141) du V₂O₅ et le pic (60-1) du V₆O₁₃. Ces proximités de pics de diffraction, ainsi que le fait que les pics expérimentaux soient relativement larges, car les diagrammes ont été acquis à partir de couches minces (une centaine de nm), font qu'il est difficile d'identifier la phase avec certitude, ou de savoir s'il s'agit d'un mélange de phases.

Le diagramme du film recuit sous atmosphère réductrice présente non seulement les mêmes pics (110) et (141) du V₂O₅ ou les pics (003) et (60-1) du V₆O₁₃, mais aussi le pic (110) du VO₂ (P21/c). Les recuits permettent donc de cristalliser les dépôts d'oxyde de vanadium, en phase V₂O₅ et / ou V₆O₁₃ pour le recuit sous vide et un mélange de VO₂ et de V₂O₅ et / ou de V₆O₁₃ pour le recuit sous atmosphère réductrice. Il faut noter que la présence de ces deux phases (V₂O₅ et V₆O₁₃) est probable : le V₂O₅, car c'est la phase la plus stable sous oxygène [245], et V₆O₁₃, parce que c'est la phase la plus oxydée, directement adjacente au VO₂ dans le diagramme binaire V-O (Figure 52), et donc les solutions solides VO₂-V₆O₁₃ sont possibles.

En conclusion, les recuits sont nécessaires pour cristalliser les films amorphes après dépôt. De plus, l'atmosphère réductrice s'est révélée être plus favorable à l'obtention du VO₂ que le vide, qui ne réduit pas suffisamment les films et ne permet que la cristallisation en V₂O₅ et /ou V₆O₁₃.

b. Effet de la température de recuit sous atmosphère réductrice

L'atmosphère la plus propice à l'obtention du VO_2 étant identifiée, à savoir une atmosphère réductrice, la température de recuit favorisant l'obtention de la phase VO_2 est ensuite étudiée. Pour identifier cette température, des films d'oxyde de vanadium de 51 nm d'épaisseur ont été recuits au four RTA sous atmosphère réductrice (5% H_2 , 95% Ar) à 400°C, 450°C, 500°C et 550°C. Les concentrations trouvées par RBS en vanadium et en oxygène de ces films, et la densité résultante sont présentées Figure 64 (a) en fonction de la température de recuit. La concentration en vanadium reste constante quelle que soit la température de recuit, alors que la concentration en oxygène diminue avec la température. Entre 400°C et 500°C, la concentration en oxygène baisse de $0,119 \text{ mol.cm}^{-3}$ à $0,057 \text{ mol.cm}^{-3}$. Cette diminution de la concentration en oxygène avec la température de recuit croissante est connue, et existe pour de nombreux oxydes [208,246–248]. Logiquement, la densité (dont le calcul est expliqué en Annexe A) suit une évolution semblable à celles des concentrations en oxygène et en vanadium : elle diminue légèrement quand la température de recuit augmente, mais reste stable autour de $3,4 \text{ g.cm}^{-3}$ entre 450°C et 500°C.

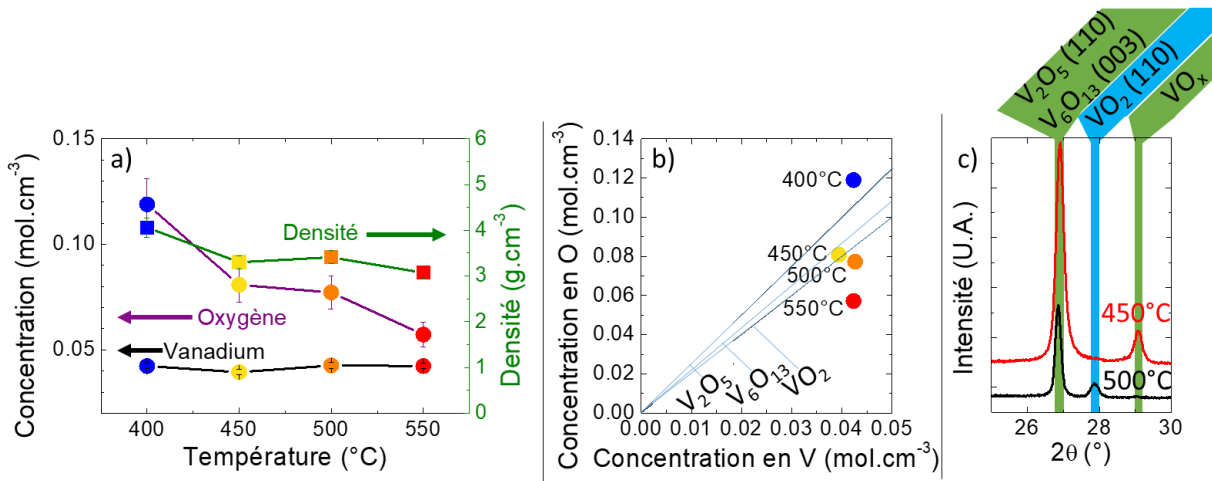


Figure 64 : Films de 51 nm d'épaisseur: (a) concentrations RBS en oxygène et en vanadium et densité RBS en fonction de la température de recuit sous atmosphère réductrice, (b) concentration RBS en oxygène en fonction de la concentration RBS en vanadium (c) diagrammes de diffraction de rayons X réalisés sur des films déposés sur substrat Si et recuits pendant 1 heure sous atmosphère réductrice à 450°C et 500°C.

La Figure 64 (b) montre la diminution de cette concentration en oxygène en fonction de celle du vanadium. Trois droites illustrent la stœchiométrie des trois phases VO_2 , V_2O_5 et V_6O_{13} et permettent de mettre en évidence que les recuits extrêmes à 400°C et 550°C sont respectivement sur-stœchiométrique et sous-stœchiométrique en oxygène par rapport à ces

3 phases. En revanche, les films de VO_x recuits à 450°C et 500°C possèdent une stœchiométrie plus proche de celle du VO_2

Ces films ont donc été analysés par DRX afin d'identifier leurs phases cristallines (Figure 64 (c)). Les deux films présentent le pic (110) caractéristique de la phase V_2O_5 et /ou le pic (003) caractéristique de la phase V_6O_{13} vues ci-dessus. Le film recuit à 450°C présente un pic supplémentaire vers 29° correspondant à une des phases de Magnéli (de type $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$), mais difficilement identifiable à partir d'un seul pic de diffraction [249]. Le film recuit à 500°C présente en revanche le pic (110) caractéristique de la phase VO_2 , alors qu'il semble avoir sur la Figure 64 (b) une stœchiométrie plus éloignée par rapport au VO_2 que son homologue recuit à 450°C. La phase VO_2 semble donc apparaître sur un budget thermique plus important, et au détriment d'une phase VO_x de Magnéli.

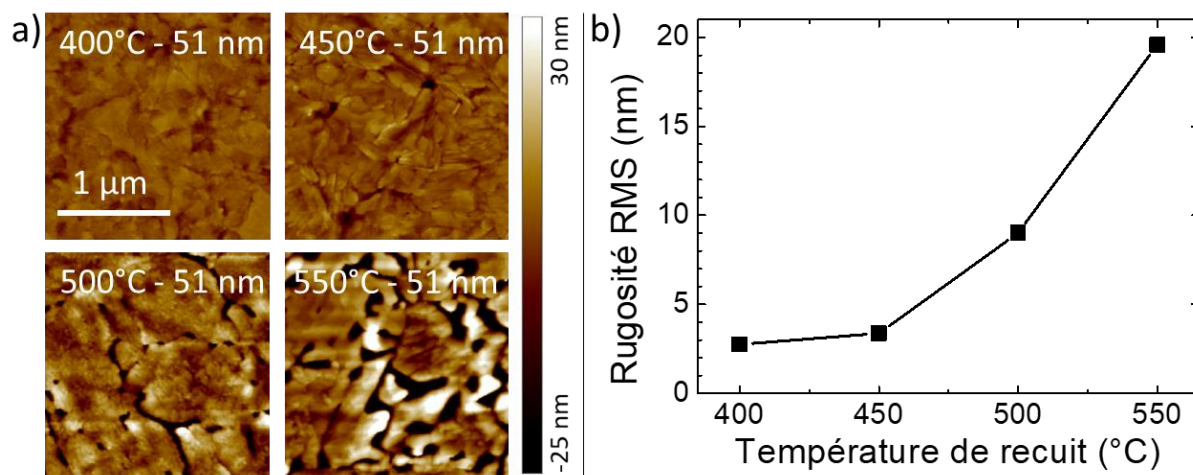


Figure 65 : (a) images AFM ($2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$) de films de VO_x de 51 nm d'épaisseurs recuits à 400°C, 450°C, 500°C et 550°C. Et (b) rugosité RMS correspondante.

Nous avons voulu savoir si ces changements de phase avaient une incidence sur la surface des films. L'influence de la température de recuit sur la surface des films a donc été étudié par AFM (Figure 65 (a)), et l'étude de la rugosité RMS correspondante est présentée Figure 65 (b). À 400°C et à 450°C, les aspects de surface sont très similaires, avec des grains de l'ordre du dixième de micron. Les rugosités RMS sont aussi identiques, entre 3 nm et 4 nm. À 500°C, les grains sont de taille plus importante, autour du micron et la rugosité a augmenté à 9 nm à cause de la croissance granulaire [244]. À 550°C, la rugosité RMS a fortement augmenté et atteint désormais les 20 nm, et les grains sont encore de l'ordre du micron, et un effet de démouillage commence à avoir lieu entre le film et le substrat de silicium. Cet effet de démouillage entre un film d'oxyde de vanadium et un substrat silicium a déjà été observé

dans la littérature et dépend du substrat, de l'épaisseur de film, de la température et de l'atmosphère. Il est expliqué par l'effet conjoint de la désorption de l'oxygène des films, créant des contraintes, et de la diffusion activée thermiquement [244,250].

Suite aux analyses de RBS, de DRX et d'AFM, il a été décidé pour la suite de ce chapitre de fixer la température de recuit des films de VO_x à 500°C , car c'est la température de recuit qui permet un compromis entre l'apparition de la phase du VO_2 (avec une stœchiométrie approchant celle du VO_2) et la dégradation des films par effet de démouillage.

c. Effet de l'épaisseur de dépôt sur la microstructure

Après avoir optimisé le recuit en termes d'atmosphère et de température, nous nous sommes intéressés à l'influence de l'épaisseur des films sur les propriétés structurales. Pour cela, nous avons mené une étude de RBS Figure 66 et d'AFM Figure 67 sur des films recuits à 500°C et déposés avec quatre épaisseurs différentes : 34 nm, 51 nm, 72 nm et 102 nm. Pour l'analyse RBS en Figure 66, on remarque que les concentrations en oxygène et en vanadium, ainsi que la densité commencent par diminuer lorsque l'épaisseur du film passe de 34 nm à 51 nm, puis les valeurs se stabilisent autour $0,081 \text{ mol.cm}^{-3}$ pour l'oxygène, $0,044 \text{ mol.cm}^{-3}$ pour le vanadium, avec une masse volumique moyenne de $3,56 \text{ g.cm}^{-3}$. La densité apparente plus importante du film le plus mince s'explique par la forte teneur en oxygène de celui-ci, qui elle-même peut s'expliquer par un effet de vieillissement de l'échantillon (voir Chapitre 4-V).

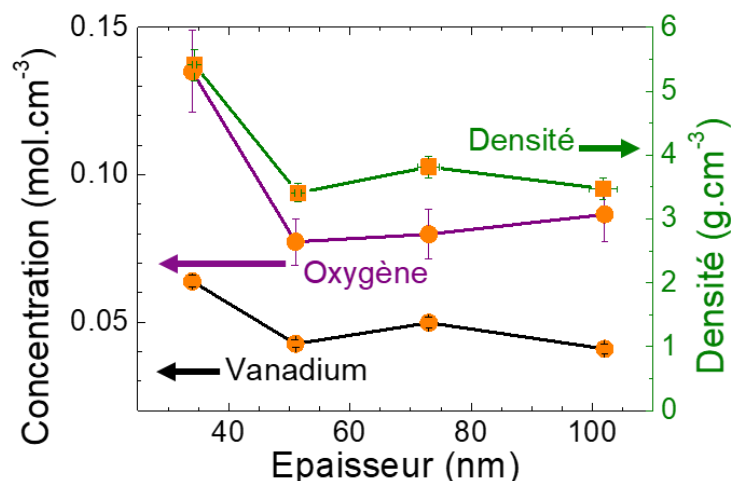


Figure 66 : Concentrations RBS en oxygène et en vanadium et densité déduite en fonction de l'épaisseur de dépôt sur Si pour des recuits à 500°C .

Une analyse par AFM a permis d'identifier ensuite l'effet de l'épaisseur de dépôt sur l'aspect de surface des films. Les images AFM des films de VO_x , déposés sur substrats Si et

recuits à 500°C sont présentées en Figure 67 (a), et la rugosité RMS correspondante est indiquée Figure 67 (b) en fonction de l'épaisseur de dépôt. Pour une épaisseur de dépôt de 34 nm, la surface du film présente des grains de géométrie variable, dont les dimensions peuvent aller du dixième de micron au micron, avec comme précédemment un effet de démouillage du substrat silicium [244]. Pour toutes les autres épaisseurs de dépôt, les surfaces des films sont similaires, avec à nouveau des grains de géométrie variable, avec cette fois des dimensions de l'ordre du micron. Concernant la rugosité, celle-ci reste comprise entre 8 nm et 10 nm pour toutes les épaisseurs.

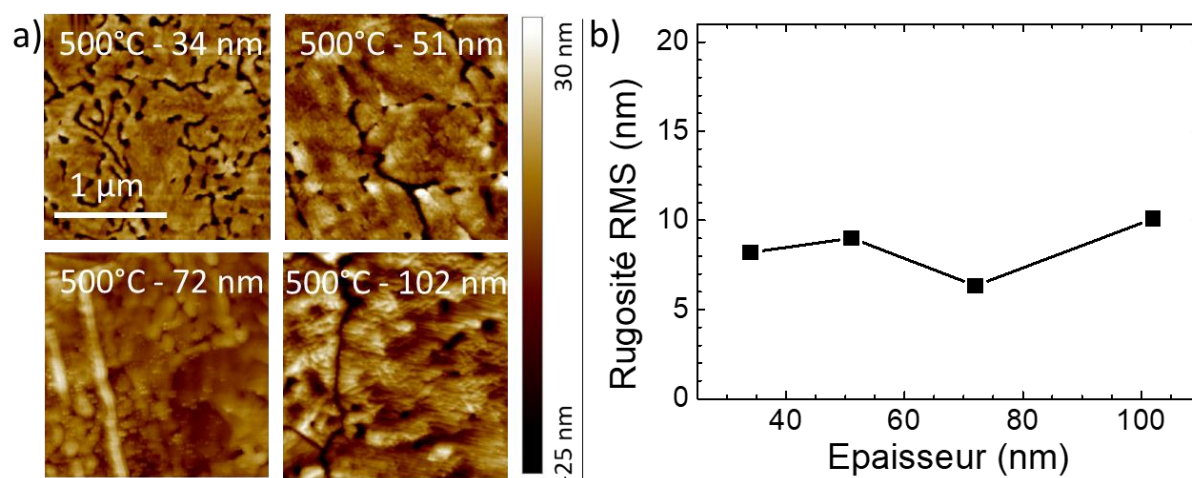


Figure 67 : (a) images AFM (2 µm x 2 µm) de films de VO_x recuits à 500°C et déposés sur Si à 34 nm, 51 nm, 72 nm et 102 nm. Et (b) rugosité RMS correspondante.

Une différence sur la composition et la densité des films les plus minces (épaisseur ≈ 30 nm), associée à un effet de démouillage du substrat silicium, est observée par rapport aux films plus épais (épaisseur ≥ 50 nm). Cependant, il est à noter que l'épaisseur de dépôt n'a que peu d'effet sur la surface des films, et aucun sur leur rugosité.

IV. Caractérisation de l'IMT dans les films de VO₂

Le protocole pour obtenir des films contenant du VO₂ a maintenant été établi. Il repose sur un dépôt de 100 nm à 200°C, suivi d'un recuit rapide de 60 min à 500°C sous atmosphère réductrice, du type forming gas (95% Ar, 5% H₂). Les échantillons étudiés dans la suite de ce chapitre seront, sauf contre-indication, réalisés avec le protocole établi précédemment, et sont constitués d'un mélange de phases : VO₂ et V₂O₅ et/ou V₆O₁₃ (appelé VO_x par la suite).

Nous désirons maintenant étudier la transition isolant-métal (IMT) pour 100 nm d'épaisseur à travers différentes analyses complémentaires. Cette épaisseur de 100 nm a été

sélectionnée, afin d'avoir un film suffisamment épais pour faciliter l'observation de l'IMT, tout en ayant une température d'IMT aisément atteignable techniquement puisque cette température est attendue autour de 60-70°C d'après la Figure 56 [222] Pour ce faire, une analyse structurale par XPS a été menée entre la température ambiante et 150°C, et des analyses optiques par spectroscopie Raman, FTIR, ellipsométrie spectroscopique, et photospectroscopie ont été réalisées entre la température ambiante et 100°C.

a. Analyse structurale : évolution des états de valence (XPS)

Les états de valence des atomes d'oxygène et de vanadium présents dans un film d'oxyde de vanadium (100 nm d'épaisseur recuit rapide à 500°C sous forming gaz) ont été déterminés par XPS (Figure 68 et Figure 69) suivant ce cycle : température ambiante (25°C), chauffage à 150°C (la température de chauffe la plus basse atteignable par le dispositif de mesure), puis refroidissement à température ambiante.

i. Température ambiante : Figure 68 (a) et Figure 69 (a)

Le pic O1s de l'oxygène (Figure 68 (a)) est centré sur 529,5 eV, énergie correspondant au VO₂. Néanmoins, le pic est assez large et recouvre aussi des énergies correspondant au V₂O₅ et au V₂O₃ [251–253]. Bien que des contributions venant de composés carbonés ou d'autres contamination de surface aient été observées (l'énergie de liaison O1s du C=O est autour de 531,2 eV et celle du C-O(H) est autour de 532,7 [251]), il est tout de même possible d'affirmer que la plus grande partie de l'oxygène est liée au vanadium, car la position du pic O1s de l'oxygène correspond à celle des oxydes de vanadium [251,254,255].

Le spectre XPS à température ambiante de la Figure 68 (a) aux plus basses énergies correspond, après déconvolution, aux différents pics du vanadium. Il a été trouvé des énergies correspondantes à celles des pics V⁵⁺ 2p_{3/2}, V⁴⁺ 2p_{3/2}, et V³⁺ 2p_{3/2}, et reportées en Tableau 8. Celles-ci correspondent à celles de la littérature, et les pics respectifs sont majoritairement dus aux phases V₂O₅, VO₂, V₂O₃ et/ou V₆O₁₃ [218,251,252,254,256]. En effet, ces états d'oxydation 5+, 4+, et 3+ sont classiquement obtenus pour ces différents oxydes de vanadium que nous avons référencés pour chaque phase :

→ le **V₂O₅**, dont le vanadium est oxydé 5+, donne par analyse XPS, majoritairement un pic V⁵⁺ 2p_{3/2} et un léger pic V⁴⁺ 2p_{3/2} [251,252].

→ le VO_2 , dont le vanadium est oxydé 4+, donne principalement un pic $\text{V}^{4+} 2p_{3/2}$, mais peut aussi présenter un pic $\text{V}^{5+} 2p_{3/2}$ lorsqu'il est oxydé (en surface par exemple, d'autant plus que le XPS est une analyse de surface), ou un pic $\text{V}^{3+} 2p_{3/2}$ en présence d'impuretés [251,252,218,254,257].

→ le pic $\text{V}^{3+} 2p_{3/2}$ peut aussi être dû au V_2O_3 , dont le vanadium est oxydé 3+, [251,252,254,257,258]. Cependant cette phase n'a pas été observée en DRX (Chapitre 4-III-a et III-b, Figure 63), par conséquent le V^{3+} ne peut pas provenir de cette phase.

→ le V_6O_{13} , possédant à la fois du vanadium oxydé 5+ et 4+, présente des pics $\text{V}^{5+} 2p_{3/2}$ et $\text{V}^{4+} 2p_{3/2}$ [254,256].

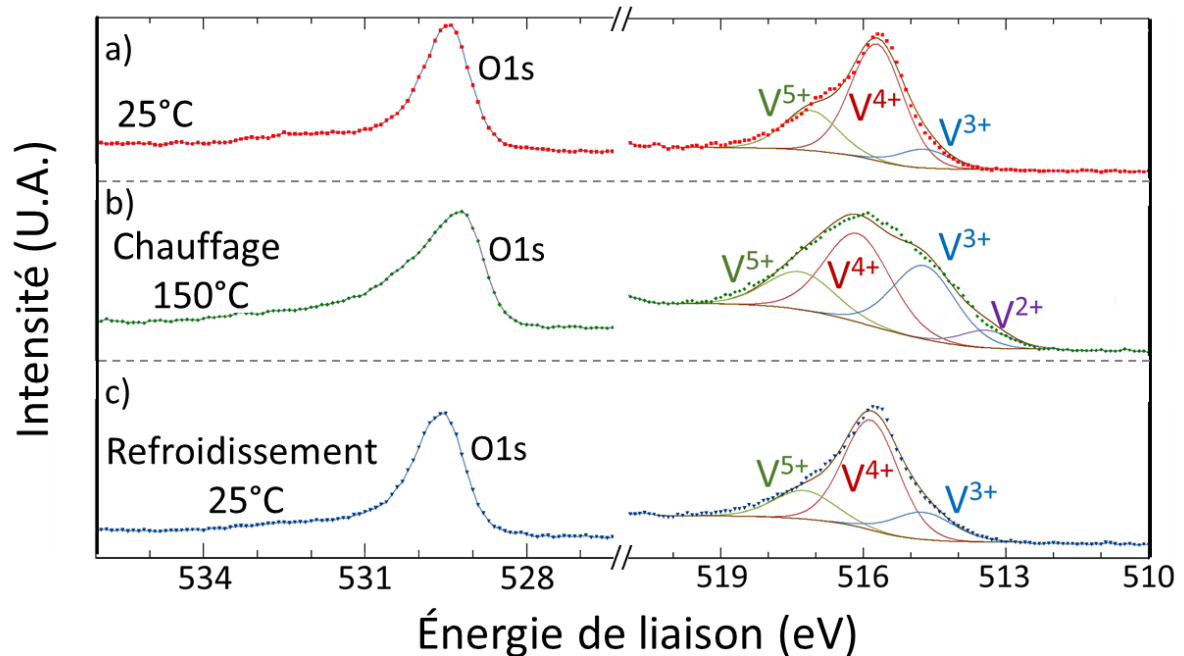


Figure 68 : Spectres XPS du pic O1s et V 2p_{3/2} d'un film de VO_x (a) analysé à température ambiante, chauffé et (b) mesuré à 150°C, puis refroidi et (c) mesuré à température ambiante. Les courbes en pointillés représentent les spectres mesurés, et les courbes continues représentent la déconvolution des spectres.

| Température de mesure | Énergie de liaison (eV) | | | |
|------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | V ⁵⁺ 2p _{3/2} | V ⁴⁺ 2p _{3/2} | V ³⁺ 2p _{3/2} | V ²⁺ 2p _{3/2} |
| 25°C | 517,2 | 515,8 | 514,7 | - |
| 150°C | 517,4 | 516,2 | 514,7 | 513,4 |
| 25°C (refroidissement) | 517,3 | 515,9 | 514,7 | - |

Tableau 8 : Position des pics de déconvolution du pic V 2p_{3/2} des spectres XPS de la Figure 68.

L'aire sous les courbes de déconvolution étant proportionnelle à la concentration des états de valence, le pourcentage de chaque état de valence est indiqué en Figure 69 (a). Le cation V^{4+} est majoritaire à température ambiante, lors de cette première observation à 25°C.

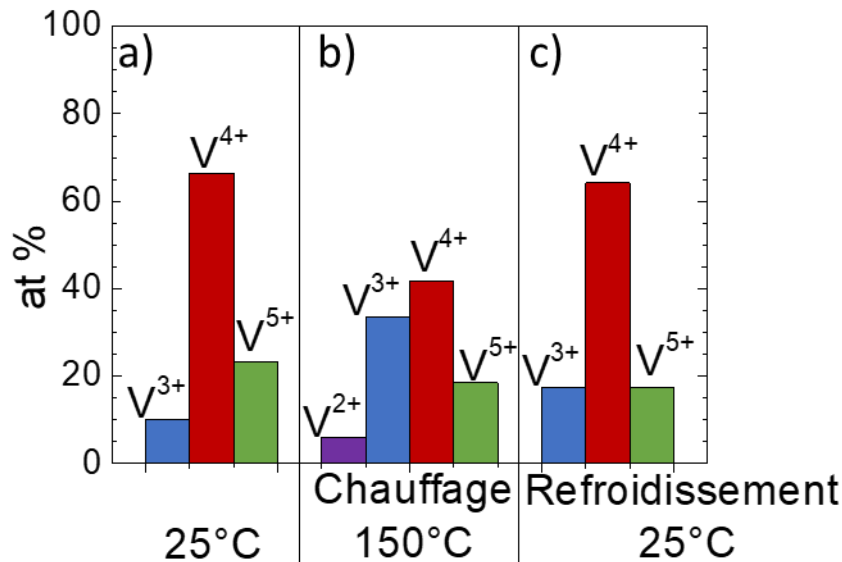


Figure 69 : Résultats quantitatifs de l'analyse XPS provenant des mesures et simulations présentés Figure 68, (a) à température ambiante, (b) à 150°C, puis refroidit et (c) de retour à température ambiante.

ii. Température 150°C : Figure 68 (b) et Figure 69 (b)

L'échantillon est ensuite porté à une température de 150°C, où une nouvelle mesure XPS est effectuée (Figure 68 (b)). Le signal d'acquisition du spectre s'élargit, les pics $V^{5+} 2p_{3/2}$, $V^{4+} 2p_{3/2}$, et $V^{3+} 2p_{3/2}$ sont encore présents et sont toujours majoritairement dus aux phases V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3 et/ou V_6O_{13} . Il faut noter néanmoins la présence d'un nouveau pic créant un élargissement vers les basses énergies : le pic $V^{2+} 2p_{3/2}$. Dans la littérature, le pic $V^{2+} 2p_{3/2}$ est généralement attribué au monoxyde de vanadium VO [252]. Cependant, il faut remarquer ici le peu d'études sur le VO_2 contenant une étude XPS menée à différentes températures (en dessous et au-dessus de la T_{IMT}), qui concluent souvent juste à un élargissement ou à l'augmentation de l'intensité du pic $V^{4+} 2p_{3/2}$ avec l'augmentation de la température [253,255] et l'expliquent parfois par l'apparition de vanadium métallique [253], dont le pic devrait se trouver plutôt vers 512,4 eV ou 512,7 eV [252,253] alors qu'ici le nouveau pic est centré à 513,4 eV (Tableau 8). Joshi *et al.* [259] explique l'élargissement du pic par des effets de couplage noyau-trou, ou à une fluctuation de valence liée aux fortes interactions noyau-trou et électron de valence. La Figure 69 (b) montre les proportions des différentes espèces dans

le film (du moins dans la zone analysée), et permet de remarquer que par rapport à la première mesure, effectuée à 25°C ($<T_{\text{IMT}}$), le pourcentage en cation V^{4+} diminue (il passe de 66% à 42%) au profit du V^{3+} (+23%) et du V^{2+} (apparition +6%). Le pourcentage en V^{5+} baisse aussi légèrement de 23% à 18%.

Le pic O1s de l'oxygène se décale vers 529 eV mais devient fortement asymétrique. Cela a été observé et expliqué par Blaauw *et al.* [253] par un transfert de charge dans le VO_2 de l'ion O^{2-} vers l'ion V^{4+} .

iii. Retour à température ambiante : Figure 68 (c) et Figure 69 (c)

Après refroidissement jusqu'à température ambiante, les spectres et les pourcentages atomiques sont proches de ceux de la première mesure, confirmant ainsi la réversibilité de la transition isolant-métal. Étant donné que le seul changement ayant lieu dans notre film entre 25°C et 150°C est la transition isolant-métal (IMT), il semble raisonnable d'attribuer le changement de valence du vanadium de V^{4+} à V^{2+} à cette IMT, d'autant plus que la réversibilité a été vérifiée, car il n'y a pas d'autre changement de phase dans cette gamme de température. Cependant, les cations V^{3+} et V^{5+} ne retrouvent pas tout à fait leurs pourcentages d'origine, cela peut être dû à la montée en température sous vide qui peut avoir légèrement réduit le film, il aurait été judicieux de faire un autre cycle de mesures après montée en température et redescente pour confirmation.

iv. Explication de l'IMT

Le changement des degrés d'oxydation du vanadium du film étudié (Figure 69) peut s'expliquer à l'aide du diagramme de structure de bandes représenté en Figure 70 (qui est une représentation semblable à celle de la Figure 58). En effet, pour une température $<T_{\text{IMT}}$ (phase monoclinique isolante) les dimères V-V sont composés de cations V^{4+} (en configuration 3d1). Alors que pour une température $>T_{\text{IMT}}$ (phase rutile métallique) il y a formation de paires électrons trous formées de cations V^{3+} et V^{5+} , la bande liante $d_{//}$ étant constituée des trous V^{5+} (en configuration 3d0), et la bande anti-liante $d_{//}^*$ est constituée des cations V^{3+} (en configuration 3d2) [259].

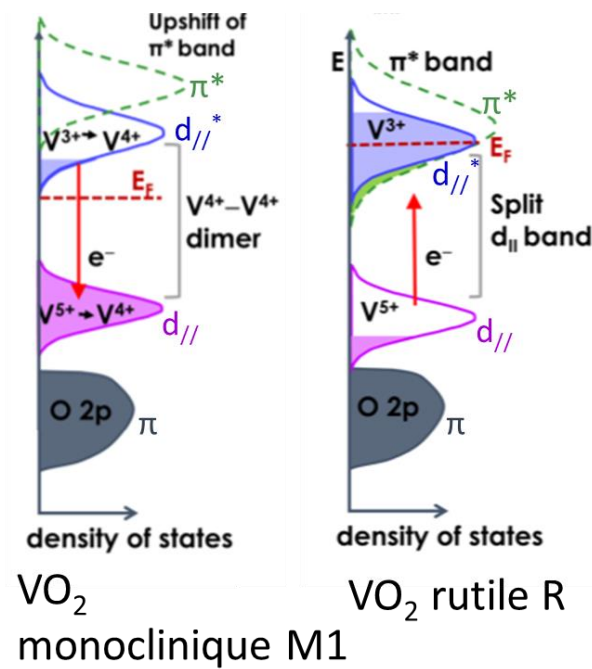


Figure 70 : Structure de bandes du VO_2 monoclinique et du VO_2 rutile d'après [259].

b. Observation de l'IMT par analyses optiques

Nous allons maintenant nous concentrer sur l'effet de l'IMT du VO_2 sur les propriétés optiques des films.

i. Analyse par spectrométrie Raman

Un échantillon représentatif de 100 nm d'oxyde de vanadium déposé sur silicium, recuit une heure à 500°C sous forming gaz, a également été analysé par spectrométrie Raman. Le spectromètre Raman étant équipé d'un microscope optique à lumière polarisée permettant de visualiser la zone de mesure en réflexion entre un polariseur et un analyseur, il a été possible d'observer la surface de l'échantillon, qui présente différentes zones hétérogènes (Figure 71 (a)) à 20°C . Quatre zones différentes ont été identifiées : (a) la zone dite « rose », qui forme des taches de plusieurs dizaines de microns, (b) la zone dite « verte », qui entoure la zone « rose », (c) la zone dite « point », correspondant à des cercles d'environ un micron de diamètre et présents dans toutes les autres zones, (d) la zone dite « mixte », correspondant à un mélange des zones « rose » et « verte ».

Pour analyser le passage à l'IMT, nous avons effectué une montée en température sous air et présentons en Figure 71 (b) et (c) les températures respectives de 65°C (proche de T_{IMT}) et 80°C . Lors de la montée en température, ces zones évoluent différemment. La zone « rose »

change de couleur à proximité de la T_{IMT} et prend à terme la même couleur que la zone « verte ». La zone « verte » et la zone « point » ne varient pas. La zone « mixte » devient entièrement verte. Lorsque la température retourne à la température ambiante, l'aspect de surface retrouve son état originel (même image qu'à 20°C), le phénomène est donc réversible. Une telle morphologie de surface a déjà été observée [260], mais n'a à notre connaissance pas été étudiée en température.

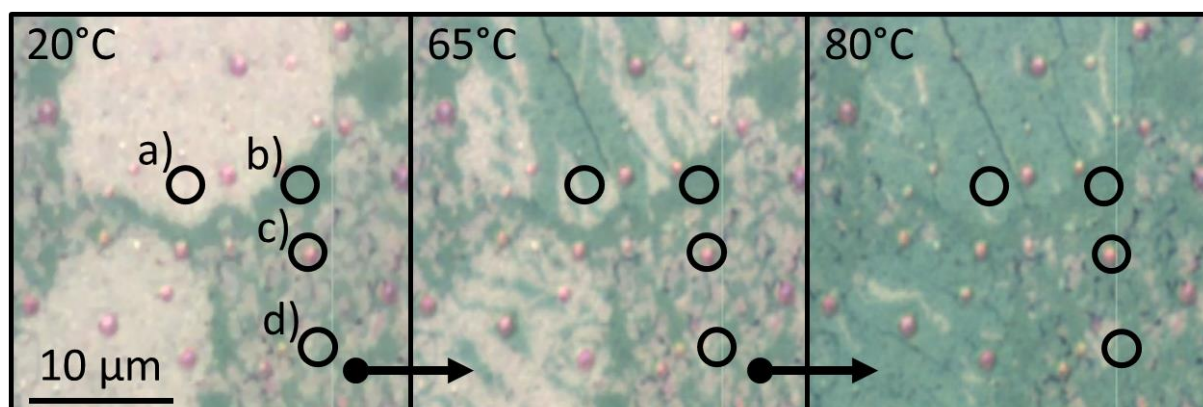


Figure 71 : Images de microscopie optique d'un film de 100 nm de VO_x déposé sur silicium, observé à différentes températures (20°C , 65°C et 80°C). Les cercles indiquent les différentes zones de l'analyse Raman (Figure 72).

La taille de la zone d'analyse du spectromètre Raman étant de l'ordre de $1\ \mu\text{m}^2$, il est possible d'enregistrer des spectres pour chaque zone et aux différentes températures (Figure 72). Les positions énergétiques des maximums des pics sont indiquées en Tableau 9. À température ambiante (couleur cyan), les différentes zones étudiées présentent des modes de vibration Raman caractéristiques du VO_2 monoclinique : les phonons A_g entre $134\ \text{cm}^{-1}$ et $138\ \text{cm}^{-1}$, entre $191\ \text{cm}^{-1}$ et $192,8\ \text{cm}^{-1}$, entre $221,8\ \text{cm}^{-1}$ et $223,6\ \text{cm}^{-1}$, entre $388,5\ \text{cm}^{-1}$ et $392\ \text{cm}^{-1}$, et enfin entre $611,1\ \text{cm}^{-1}$ et $616,6\ \text{cm}^{-1}$. Les pics caractéristiques des phonons B_g se trouvent à $141,8\ \text{cm}^{-1}$ et $259,7\ \text{cm}^{-1}$ et $265\ \text{cm}^{-1}$. Tous ces pics de phonon actifs en spectroscopie Raman ont déjà été observés et associés à la phase monoclinique M1 du VO_2 [139,219,244,258,259,261–267]. Deux pics caractéristiques du silicium se situent à $303\ \text{cm}^{-1}$ et $517\ \text{cm}^{-1}$.

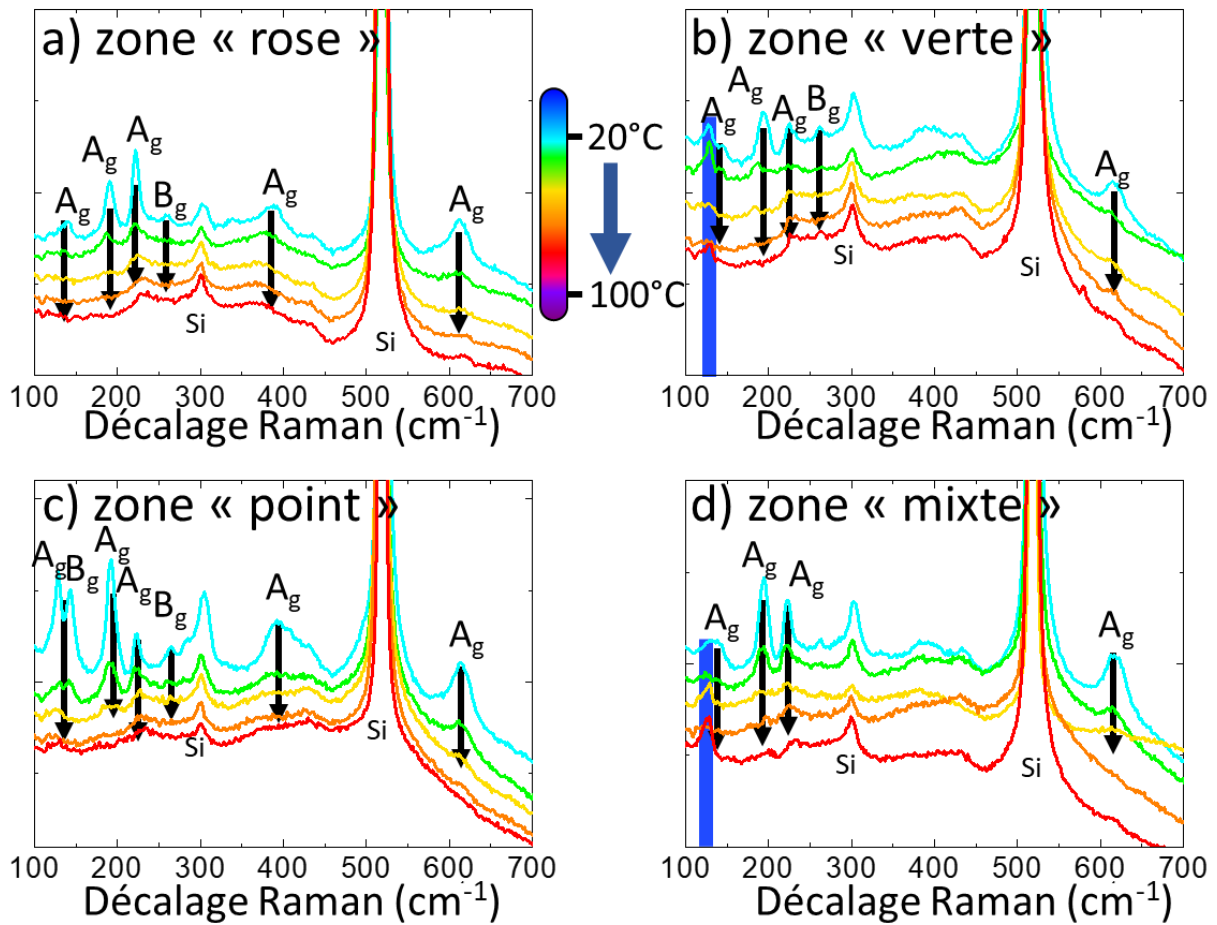


Figure 72 : Spectres Raman réalisés sur un film de 100 nm de VO_x déposé sur silicium, mesuré à différentes températures entre 20°C et 100°C sur les zones indiquées en Figure 71.

| Pic | Position du pic (cm^{-1}) | | | |
|-----------------|-------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | a) Zone « rose » | b) Zone « verte » | c) Zone « point » | d) Zone « mixte » |
| $B_g V_6O_{13}$ | | 127,2 | 129,0 | 129,0 |
| $A_g VO_2$ | 138,2 | - | - | 134,5 |
| $B_g VO_2$ | - | - | 141,8 | - |
| $A_g VO_2$ | 191,0 | 192,8 | 191,0 | 192,8 |
| $A_g VO_2$ | 221,8 | 223,6 | 223,6 | 221,8 |
| $B_g VO_2$ | 259,7 | 261,5 | 265,0 | 263,3 |
| $A_g VO_2$ | 388,5 | - | 392,0 | - |
| $A_g VO_2$ | 611,1 | 612,9 | 612,9 | 614,6 |

Tableau 9 : Position des différents pics de spectroscopie Raman à 20°C de l'échantillon de VO_x étudié en Figure 72 suivant les zones observées.

Les spectres Raman ont aussi été acquis entre la température ambiante et 100°C pour pouvoir observer l'effet de l'IMT (Figure 72). Sur toutes les zones, les pics caractéristiques du VO_2 disparaissent progressivement lorsque la température augmente. En effet, la phase rutile (haute température) du VO_2 est connue pour présenter soit une absence de pic en

spectrométrie Raman, ou soit de larges pics de faibles intensités [139,219,261,264,265]. Le retour à la température ambiante a permis de vérifier de nouveau l'apparition des pics du VO₂ (non montrés, mais spectres identiques) et donc de confirmer la réversibilité de l'IMT par spectroscopie Raman.

Nous pouvons aussi noter un dernier pic qui apparaît sur la zone « verte » et la zone « mixte », et qui reste apparent même lorsque la température augmente : le pic entre 127,2 cm⁻¹ et 129 cm⁻¹ (marqué par une zone bleu roi en Figure 72 (b) et (d)). Comme ce pic ne disparaît pas à haute température, il n'est pas lié au VO₂. Par contre, il peut être attribué au V₆O₁₃ [260,265,268]. Il est donc possible de supposer que la zone « verte » (et la zone « mixte » qui est un mélange des zones « verte » et « rose ») qui apparaît en surface, est constituée d'un mélange de phases VO₂ et V₆O₁₃ en profondeur. Il faut remarquer qu'aucun pic de spectroscopie Raman caractéristique du V₂O₅, ou d'autres phases d'oxyde de vanadium, n'a été observé sur aucune zone [265].

L'analyse par spectrométrie Raman a donc permis d'observer la phase VO₂ et son IMT réversible par l'observation de plusieurs pics Raman caractéristiques du VO₂, et leur disparition lorsque la température de mesure augmente. Le microscope optique équipant le spectromètre Raman a aussi mis en évidence différentes zones qui contiennent toutes du VO₂, et dont deux (« verte » et « mixte ») contiennent également du V₆O₁₃.

ii. Analyse par spectroscopie FTIR

L'échantillon d'oxyde de vanadium de 100 nm d'épaisseur, déposé sur silicium et recuit une heure à 500°C sous forming gaz, étudié précédemment en spectroscopie Raman, a été analysé par spectroscopie FTIR (Figure 73) à différentes températures sous vide. Le spectre de l'échantillon analysé à 20°C (en bleu roi) présente une transmittance de 77% entre 4000 cm⁻¹ et 750 cm⁻¹ (Figure 73 (a)), ainsi que deux bandes d'absorption caractéristiques de la phase monoclinique M1 du VO₂ à 509 cm⁻¹ et 610 cm⁻¹ (Figure 73 (b) et (c)) [228,269–274].

Lorsque la température de mesure augmente, la transmittance diminue jusqu'à 14% dans sur toute la gamme de nombre d'onde étudiée ((Figure 73 (a)), 4000 cm⁻¹ – 400 cm⁻¹). Cette diminution de la transmittance en fonction de la température a déjà été observée sur des échantillons de VO₂ sous forme de poudres [269,273], de nano ruban [228], ou de films minces produits par PLD [275] ou par des dépôts chimiques en solution (CSD) par spin coating

[276]. Certains auteurs [277] relient la baisse de transmittance avec l'augmentation de la température au-delà de la T_{IMT} , par la délocalisation des électrons dans les niveaux d^* et π^* , entraînant une modification de la réponse électronique aux énergies des photons incidents [38,273,277].

De plus les bandes d'absorption caractéristiques du VO_2 monoclinique (liées au réseau du VO_2 M1)(Figure 73 (b) et (c)) s'atténuent considérablement lors du changement de phase en VO_2 R, comme les différents pics observés plus haut en spectroscopie Raman. Cette disparition des bandes d'absorption caractéristiques du VO_2 monoclinique a aussi été observée [228,273] avec l'augmentation de la température de mesure, et est de plus totalement réversible, puisque les bandes d'absorption réapparaissent lorsque la température de mesure diminue (Figure 73 (c)).

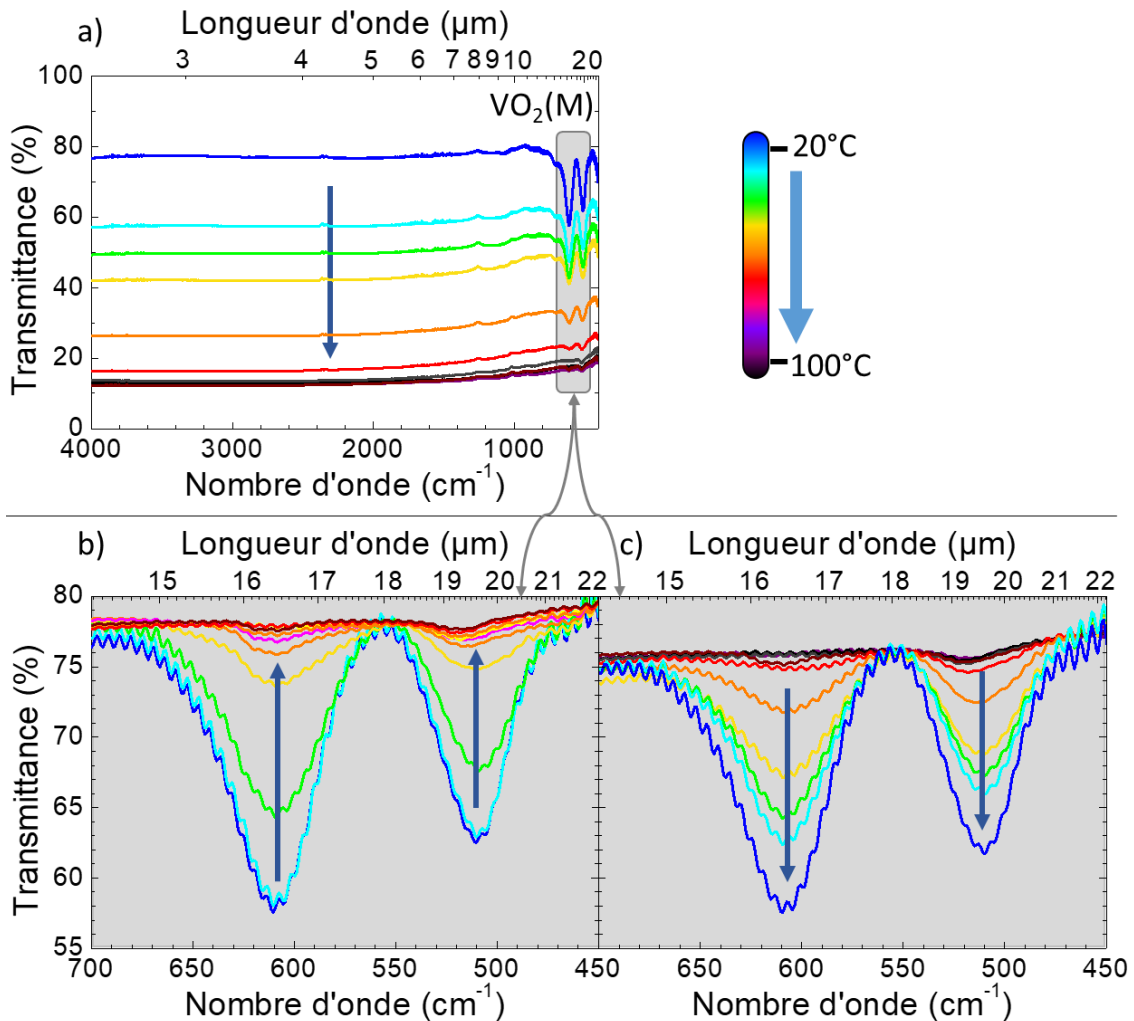


Figure 73 : Spectres de transmittance FTIR d'un film de 100 nm de VO_x déposé sur Si à différentes températures entre 20°C et 100°C. (a) entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} , puis entre 700 cm^{-1} et 450 cm^{-1} pour (b) la montée en température et (c) la descente en température. La rampe de température n'est pas linéaire.

La spectroscopie FTIR a permis de confirmer encore une fois la phase monoclinique du VO₂ déjà observée en DRX (Figure 64 (c)) et en spectroscopie Raman (Figure 72), ainsi que la réversibilité de l'IMT.

iii. Analyse par ellipsométrie spectroscopique

L'échantillon étudié par spectrométrie Raman et FTIR (100 nm de VO_x, recuit 1 h à 500°C sous forming gas, substrat silicium) a été mesuré en ellipsométrie spectroscopique à plusieurs températures entre 20°C et 100°C grâce à une platine chauffante. Les fonctions ellipsométriques mesurées I_s et I_c ont ensuite été modélisées avec un modèle structural incluant un modèle diélectrique de Tauc-Lorentz [278]. Cela a permis d'obtenir la détermination de l'indice de réfraction n et du coefficient d'extinction k , respectivement reportés Figure 74 (a) et (b).

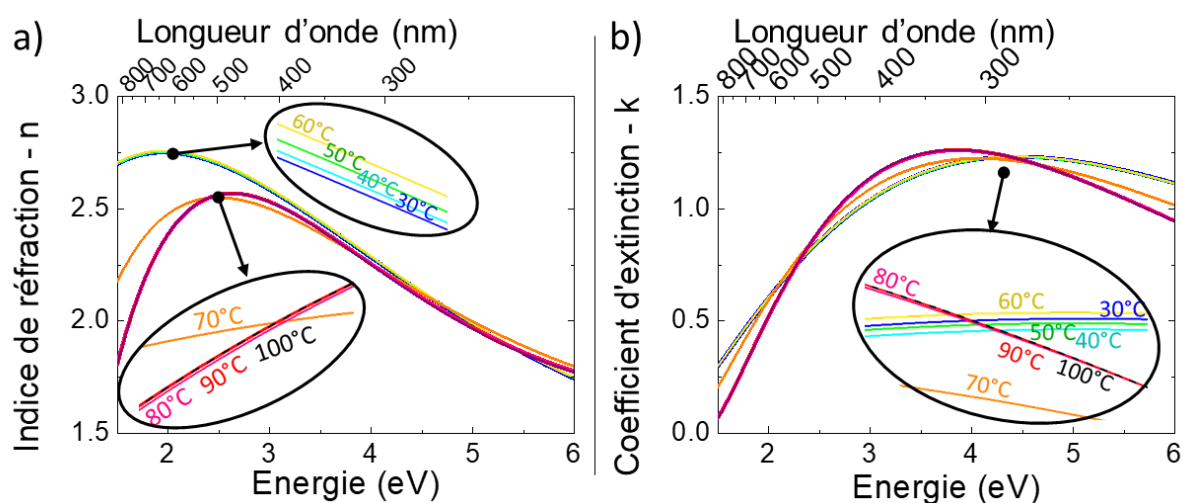


Figure 74 : (a) Indice de réfraction n et (b) coefficient d'extinction k d'un film de 100 nm de VO_x déposé sur Si mesuré à différentes températures.

Les courbes de l'indice de réfraction ne varient pas en température de 30°C à 60°C, présentant sur cette gamme de température une augmentation en fonction de l'énergie de 1,50 eV à 1,96 eV avec un maximum de 2,751, puis une diminution jusqu'à 1,743 à 6 eV. Les maximums des courbes se décalent ensuite à partir de 70°C, avec des valeurs d'indice globalement plus faibles pour un maximum de 2,55 à 2,49 eV. Dès 80°C, l'indice de réfraction évolue faiblement, en se décalant encore vers de plus hautes énergies, avec un maximum de 2,568 à 2,63 eV. Aux plus hautes températures de mesure (i.e. 90°C et 100°C) l'indice de réfraction se stabilise à nouveau et conserve encore la même allure qu'à 80°C.

Les courbes du coefficient d'extinction k , mesurées aux différentes températures, sont tracées en Figure 74 (b). Elles sont aussi pratiquement invariantes de 30°C à 60°C et forment un pic très large dont le maximum est de 1,232 à 4,45 eV. À 70°C, le pic du coefficient d'extinction se resserre et son maximum est de 1,224 à 4,06 eV. Aux plus hautes températures de 80 à 100°C, le pic du coefficient d'extinction se stabilise, continue de se resserrer et de se décaler vers des énergies plus basses avec un maximum de 1,262 à 3,85 eV.

Que cela soit pour l'indice de réfraction ou le coefficient d'extinction, nous pouvons constater que dans l'ensemble, il y a de chaque côté de la température de 70°C (donc aux alentours de la T_{IMT}), deux "groupes" de courbes quasi invariantes (Figure 74) correspondant à la phase VO_2 isolante (30°C-60°C) et métallique (80°C-100°C). La Figure 75 ci-dessous représentant l'indice optique et le coefficient d'extinction à 1,95 eV illustre ce comportement.

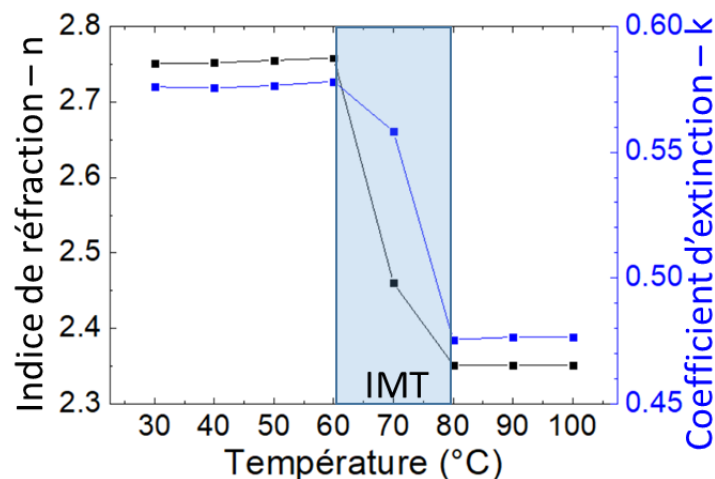


Figure 75 : Indice de réfraction et coefficient d'extinction à 1,95 eV en fonction de la température d'un film de 100 nm de VO_x déposé sur Si.

Les changements observés sur n et k au passage de la T_{IMT} ont déjà été observés, mais les sauts de valeurs restent relativement faibles par rapport à ceux reportés par la communauté scientifique [279,280]. Cela peut s'expliquer par le fait que nos films ne contiennent pas uniquement du VO_2 , mais aussi du V_6O_{13} et peut-être également du V_2O_5 , qui par exemple est connu pour diminuer le coefficient d'extinction k dans l'infrarouge [280,281].

iv. Transmission UV-visible

La transmission optique de l'oxyde de vanadium déposé a été étudiée en fonction de la température de mesure, dans la gamme UV et visible (250 nm – 2000 nm) sur un échantillon déposé sur verre (100 nm de VO_x , recuit 1 h à 500°C sous forming gas). Les spectres

correspondants sont tracés en Figure 76. Entre 450 nm et 2000 nm, la transmission du film est comprise entre 17% et 32% pour toutes les températures. Cet ordre de grandeur est commun pour du VO_2 de 100 nm d'épaisseur [209,211,237,255,280], ainsi que pour des films contenant du V_2O_5 , dont la transmission dans l'UV-vis pour le V_2O_5 est plus importante (entre 60% et 80%) [194,282], par contre le V_6O_{13} semble lui être plus absorbant dans ces longueurs d'ondes [256].

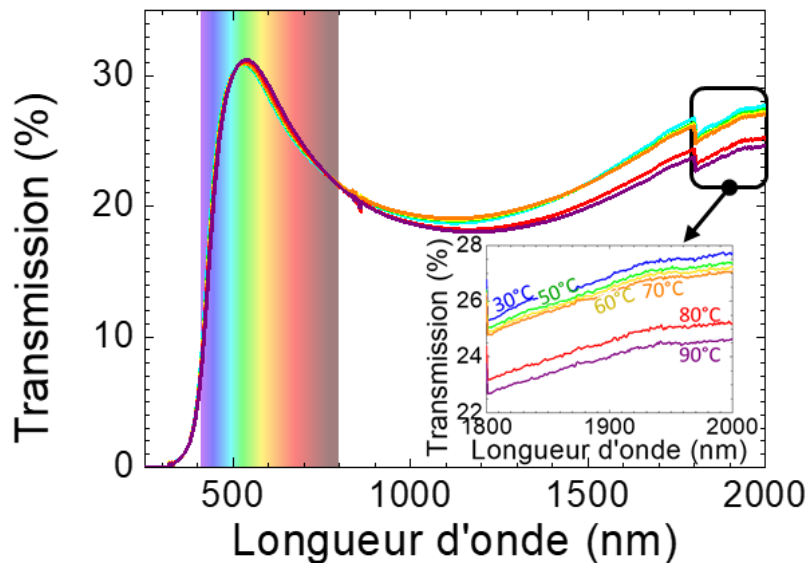


Figure 76 : Spectres de transmission d'un film de 100 nm de VO_x déposé sur verre à différentes températures. Le saut à 1800 nm correspond au changement de détecteur. En encart : zoom entre 1800 nm et 2000 nm.

Les spectres présentent tous la même allure, à savoir aucune transmission au-dessous de 320 nm (cela est dû au substrat verre qui est trop absorbant pour permettre la mesure, bien que le substrat ait été pris en compte lors de la mesure, voir Chapitre 2) et un pic de transmission à 530 nm correspondant à une frange d'interférences. Puis à partir de 1000 nm, les mesures commencent à se séparer et la transmission croît jusqu'à 27,7% pour le film mesuré à 30°C, contre 24,7% pour le film mesuré à 90°C.

Cette séparation progressive en fonction de l'augmentation de la longueur d'onde montre que l'effet de l'IMT est moins prononcé dans les longueurs d'onde du ultraviolet et du visible par rapport à celles de l'infrarouge (Figure 73), ce qui confirme l'intérêt du VO_2 pour des applications de types « smart windows », qui permettent à basse température de laisser passer les longueurs d'ondes du visible et de l'IR (ce qui diminue les besoins en chauffage), et à haute température de laisser toujours passer les longueurs d'onde du visible, mais pas celles de l'IR (ce qui diminue les besoins de climatisation) [63,209].

Enfin, l'IMT semble avoir lieu à une température plus importante qu'en ellipsométrie spectroscopique (Figure 74) où la transition semble être autour de 70°C, alors qu'en Figure 76 celle-ci semble se situer vers 80°C. Cela est lié à l'appareil de mesure qui empêche l'utilisation de la platine chauffante utilisée en ellipsométrie spectroscopique et en spectroscopie Raman, dont le chauffage de l'échantillon a été réalisé par contact entre l'échantillon et la platine chauffante. En effet, au lieu de chauffer l'échantillon par contact, un trou circulaire a été foré dans la platine pour permettre la mesure en transmission et seul le pourtour de l'échantillon est en contact avec la source de chaleur. Bien que nous ayons attendu la thermalisation entre chaque mesure (délai de 5 mn), cette différence de chauffage peut expliquer la différence de température apparente observée.

v. Conclusion de l'observation de l'IMT par analyses optiques

Les spectroscopies Raman et FTIR attestent toutes deux de la disparition des bandes caractéristiques du VO₂ M1 et toutes les caractérisations optiques confirment la réversibilité de l'IMT. Les transmissions optiques montrent une modification drastique des propriétés optiques au passage de l'IMT dans l'infra-rouge, avec une diminution de la transmission de plus de 60%. L'effet de l'IMT est moindre dans le visible et l'ultra-violet. La première plage spectrale correspond à l'énergie des interactions électrons-photons alors que la deuxième correspond à celle des électrons phonons-photons.

c. Observation de l'IMT par analyse électrique

Après nous être intéressés à l'effet de l'IMT du VO₂ sur les propriétés optiques, il est naturel de se pencher sur son effet sur les propriétés électriques, et notamment sur la résistivité quatre pointes en fonction de la température de mesure (Figure 77). L'échantillon analysé est le même que celui dont les propriétés optiques ont été investiguées, à savoir 100 nm de VO_x, recuit à 500°C sous Forming gas, et pour faciliter les mesures électriques, le dépôt a été effectué sur substrat verre. Lors de la montée en température de 30°C à 68°C, la résistivité commence par diminuer quasi linéairement de $2,2 \cdot 10^5 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ à $1,2 \cdot 10^5 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$, marquant un plateau à cette dernière valeur, puis de 68°C à 75°C, la résistivité chute de $1,2 \cdot 10^5 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ à $0,5 \cdot 10^5 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$, valeur autour de laquelle la résistivité se stabilise ensuite entre 75°C et 110°C. Lors de la descente en température, la résistivité reste stable autour de la valeur initiale de $0,5 \cdot 10^5 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ de 110°C à 65°C, puis augmente jusqu'à $1,1 \cdot 10^5 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ à 59°C, pour croître

linéairement jusqu'à $3 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ de 59°C à 30°C . La présence d'une hystérésis est donc mise en avant accusant un écart d'environ 10°C au saut de résistivité entre le chauffage et le refroidissement.

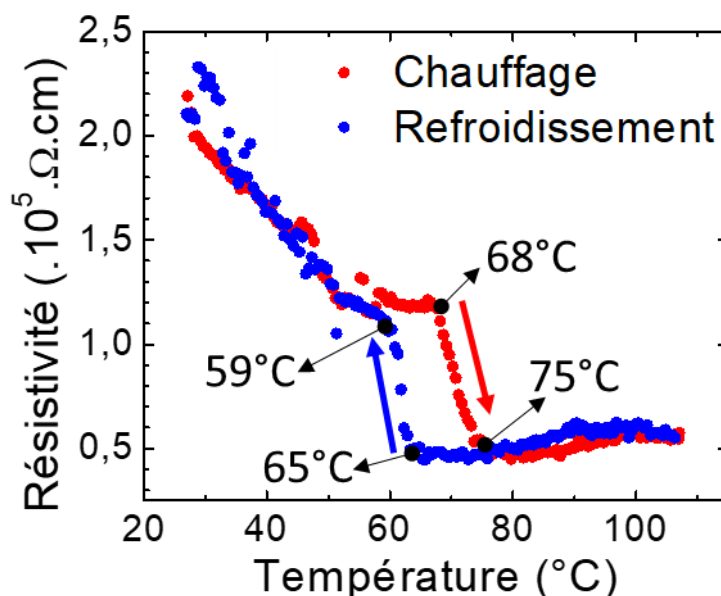


Figure 77 : Résistivité quatre pointes d'un film de 100 nm de VO_x déposé sur verre, mesuré à différentes température.

Ce saut de résistivité au passage de la T_{IMT} et l'hystérésis sont connus et ont déjà été observés [63,208,218–221,273,283]. L'échantillon étudié ici présente une chute de résistivité d'un facteur environ deux ($1,2 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ à $0,5 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$), alors que dans la littérature cette chute est souvent de trois ou quatre ordres de grandeur [218–221]. Cependant, des chutes moins importantes, i.e. d'un ou deux ordres de grandeur sont aussi observées [63,220,226,273,284]. Cela s'explique par le fait que le saut de résistivité peut varier selon l'épaisseur de film (avec des épaisseurs $< 30 \text{ nm}$) [208,220,222], la morphologie du VO_2 (poudre ou film mince par exemple) [273], et la pureté du VO_2 avec la présence d'un mélange de phases de VO_x [284], ce qui est le cas ici.

V. Vieillessement des échantillons

Le composé VO_x étudié dans ce chapitre possède donc une IMT facilement observable par analyse optique et électrique. Tous les échantillons ont été analysés dans le mois ayant suivi le recuit (four RTA, 500°C , 1 heure, Forming gas) et conservés sous air pendant cette durée. Il nous est apparu intéressant de savoir comment se comportaient les propriétés des

échantillons au cours de leur vieillissement. Un film de 50 nm de VO_x sur substrat silicium a été sélectionné pour cette analyse.

En Figure 77 (a), les valeurs de l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction sont données pour des mesures à 30°C et à 90°C de cet échantillon directement après le recuit RTA, lui-même ayant été réalisé directement après le dépôt (nommé (a) $J_{ES} = J_{recuit} = J_{dépôt}$) (ce qui a été déjà vu pour l'échantillon de 100 nm d'épaisseur en IV-b-iii, Figure 74). Le même échantillon, conservé dans une boîte à l'air libre, a été analysé à nouveau par ellipsométrie spectroscopique 8 mois après son recuit RTA (Figure 77 (b)) (nommé (b) $J_{ES} = J_{recuit} + 8 \text{ mois}$; $J_{recuit} = J_{dépôt}$). La différence entre les mesures à 30°C et à 90°C liée à l'IMT est toujours observable aux deux dates de mesures, cependant il y a un écart entre les mesures effectuées à 8 mois d'intervalle. En effet, les valeurs de n et de k diminuent respectivement d'une valeur d'environ 0,2 et 0,05 dans la mesure aux deux températures réalisée 8 mois plus tard. Un tel écart en ES n'ayant jamais observé avec les matériaux habituellement étudiés au laboratoire, nous avons cherché à confirmer cet écart en effectuant une nouvelle mesure après calibration de l'ellipsomètre. La mesure « $J_{ES} = J_{recuit} + 8 \text{ mois}$; $J_{recuit} = J_{dépôt}$ » a donc été confirmée (Figure 78 (b)).

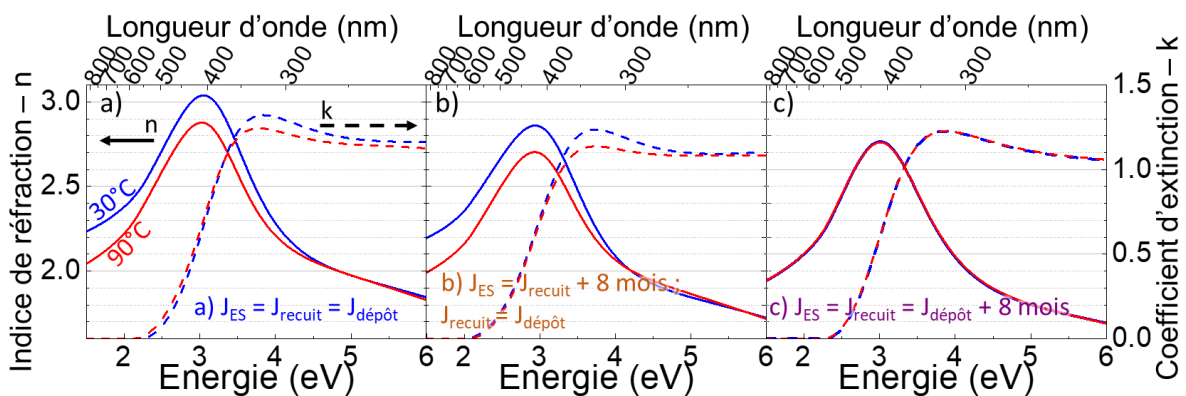


Figure 78 : Indice de réfraction n et coefficient d'extinction k d'un film de 50 nm de VO_x , analysé et recuit à différents moments.

Afin de faire une dernière comparaison de l'effet du vieillissement, nous avons pris un échantillon du même dépôt, non recuit à l'époque, et ayant été conservé dans une boîte sous air, pour le recuire dans les mêmes conditions 8 mois plus tard et l'analyser en ES (nommé (c) $J_{ES} = J_{recuit} = J_{dépôt} + 8 \text{ mois}$). Ses indices optiques n et k sont représentés en Figure 78 (c). Dans ce cas, plus aucune différence d'indice de réfraction entre l'échantillon mesuré à 30°C et à 90°C n'est observée, l'échantillon ne semble plus présenter d'IMT.

Par soucis de compréhension, une analyse structurale complémentaire de DRX nous a paru nécessaire sur les deux échantillons, (les échantillons (a) et (b) sont les mêmes, seules les dates de mesure varient). Ces diagrammes de DRX sont présentés en Figure 79. L'échantillon ((a) $J_{\text{DRX}} = J_{\text{recuit}} = J_{\text{dépôt}}$) présente un diagramme proche de celui de la Figure 63, à avec des pics de diffraction à $2\theta=27,9^\circ$ du VO_2 et à $2\theta=26,9^\circ$ et à $2\theta=45,5^\circ$ du V_2O_5 et/ou du V_6O_{13} . La seule différence avec l'échantillon de la Figure 63 est l'épaisseur déposée : 100 nm en Figure 63 contre 50 nm en Figure 79, ce qui explique une largeur à mi-hauteur des pics plus importante dans cette dernière. Analysé 8 mois plus tard, ce même échantillon ((b) $J_{\text{DRX}} = J_{\text{recuit}} + 8 \text{ mois}$; $J_{\text{recuit}} = J_{\text{dépôt}}$) présente toujours les deux pics de diffraction caractéristiques du VO_2 ($2\theta = 27,9^\circ$) et du V_2O_5 et/ou du V_6O_{13} ($2\theta=26,9^\circ$), cependant les pics sont beaucoup moins intenses, signifiant que la quantité de matière cristallisée dans ces phases est probablement moins importante. L'échantillon ((c) $J_{\text{ES}} = J_{\text{recuit}} = J_{\text{dépôt}} + 8 \text{ mois}$), ayant subi le recuit 8 mois après avoir été déposé, ne présente lui qu'un seul pic de diffraction à $2\theta=26,9^\circ$ pouvant être attribué au V_2O_5 et/ou au V_6O_{13} , et aucun pic caractéristique du VO_2 .

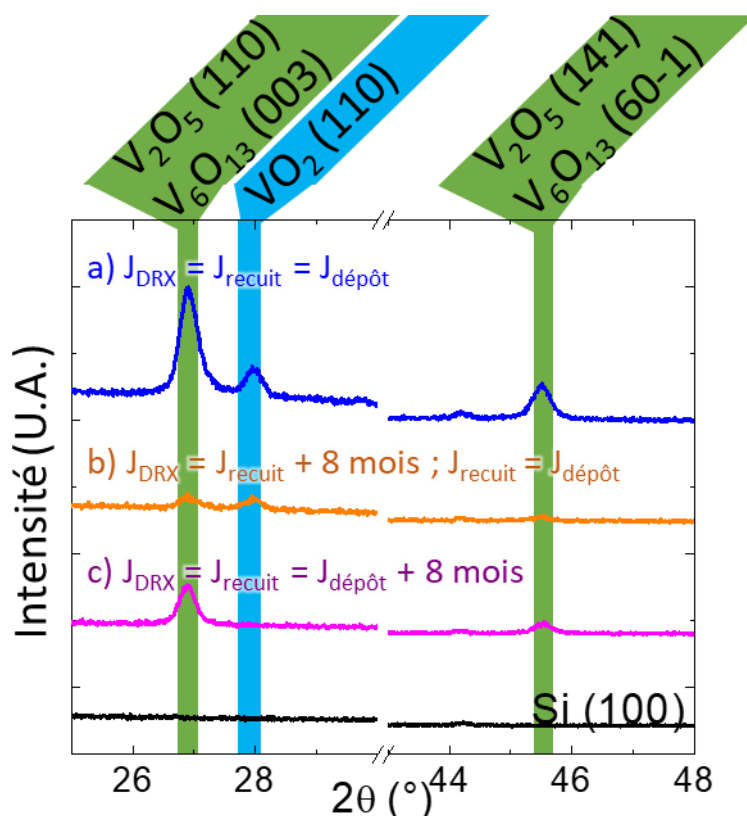


Figure 79 : Diagrammes de DRX d'un film de 50 nm de VO_x analysé et recuit à différents moments.

En 8 mois, l'échantillon ((b) $J_{\text{DRX}} = J_{\text{recuit}} + 8 \text{ mois}$; $J_{\text{recuit}} = J_{\text{dépôt}}$) ayant reçu le recuit originel a donc évolué au niveau de sa structure. Il semble qu'il y ait moins de matière

cristallisée, ce qui explique la différence observée en ES. Quant à l'échantillon ((c) $J_{ES} = J_{recuit} = J_{dépôt} + 8$ mois) ayant attendu 8 mois avant d'être recuit, il n'a absolument pas cristallisé en VO₂, ce qui explique l'absence de différence lors de l'analyse d'ES en température et ainsi la disparition de l'IMT, *i.e.* celle du VO₂. Plusieurs études ont montré des résultats similaires, à savoir une dégradation de l'effet de l'IMT du VO₂ au niveau des propriétés optiques, cela est lié au VO₂ qui se transforme en V₂O₅ qui est thermodynamiquement plus stable, au contact avec l'humidité de l'air [285–290]. Pour pallier cet inconvénient, plusieurs études conseillent de déposer un matériau de protection à la surface du film de VO₂ (ou à la surface des nanoparticules) pour protéger celui-ci du contact avec l'extérieur, ce matériau peut être du WO₃ [285], de l'oxyde d'aluminium [286], du ZnO [287], du TiO₂ [288], du V₂O₃ [289], ou encore du HfO₂ [290].

VI. Conclusion du chapitre 4

Dans ce chapitre, nous avons déposé avec succès des films contenant du VO₂ par ALD à partir de vanadium tri-isopropoxide et d'eau, bien que ce précurseur ne soit pas le plus favorable à l'obtention de VO₂ à cause du degré d'oxydation du vanadium trop élevé (5+ dans le tri-isopropoxide au lieu de 4+ dans le VO₂).

Pour ce faire, le dépôt des films a d'abord été optimisé en terme de vitesse de croissance et de quantité de matière déposée sous forme amorphe pour des épaisseurs de 100 nm. Les films amorphes ont ensuite été recuits, puis étudiés par RBS et DRX, ce qui a permis d'identifier le traitement thermique idéal, à savoir une heure, à 500°C sous forming gas (95% Ar, 5% H₂). Les films ainsi recuits présentent un mélange de phases identifiées par DRX : VO₂ et V₂O₅ et /ou V₆O₁₃.

Nous avons cherché à observer la transition isolant-métal (IMT) qui a lieu autour de 68°C pour ces épaisseurs de 100 nm, et à la caractériser par diverses analyses en température. L'effet de l'IMT sur les différents degrés d'oxydation a été observé par XPS, et la spectrométrie Raman a permis d'observer l'IMT, d'identifier et de confirmer les phases VO₂ et V₆O₁₃, ainsi que de remarquer des zones plus ou moins riches en chacun de ses deux éléments à la surface de l'échantillon. Une forte diminution de la transmittance (chute de plus de 63%) dans l'infrarouge a été remarquée par spectroscopie FTIR. L'effet de l'IMT était cependant moins marqué dans le visible, comme observé par spectrophotométrie. L'IMT a aussi un effet évident

sur la résistivité de nos films, qui chute au passage de la T_{IMT} , avec un effet atténué par rapport à la littérature puisque nos films ne sont pas constitués de VO_2 pur.

L'ellipsométrie spectroscopique en température a non seulement permis d'observer encore une fois l'effet de l'IMT sur l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction, mais combinée à une analyse de DRX, elle a aussi permis de conclure à un phénomène de vieillissement des films d'oxyde de vanadium recuits et non recuits lorsqu'ils sont conservés sous air.

Chapitre 5- Dépôts de SrO / SrVO₃ / Sr_xV_yO_z

L'objectif de ce chapitre est de présenter l'élaboration de films minces de SrVO₃ par ALD. Après une présentation de quelques résultats de la littérature sur l'oxyde et quelques vanadates de strontium (partie I), nous détaillerons, dans une partie II, une étude et une optimisation du dépôt d'oxyde de strontium (SrO) par ALD, préambule au dépôt de SrVO₃. La réalisation des dépôts de vanadate de strontium et leur optimisation seront ensuite présentées. Dans la partie III, les propriétés structurales et optiques des matériaux obtenus seront détaillées. Enfin quelques perspectives concernant la suite de l'étude seront proposées.

I. Éléments bibliographiques sur l'oxyde de strontium et les vanadates de strontium

a. Films de d'oxyde de strontium (SrO)

L'oxyde de strontium SrO, présente une structure cristallographique cubique de type NaCl (cubique à faces centrées avec le site interstitiel octaédrique occupé, voir Figure 80, groupe d'espace Fm-3m) [291,292]. Ce matériau est peu étudié seul sous forme de cristal [291], en partie à cause de sa sensibilité à la vapeur d'eau qui le rend instable à l'air l'ambient, et est entre autres utilisé comme additif dans les verres pour améliorer leurs propriétés [293,294].

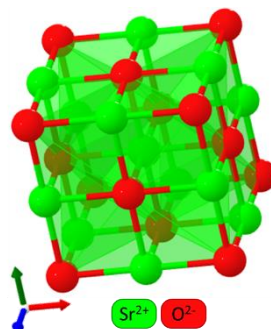


Figure 80 : Vue tridimensionnelle de la structure cristalline du SrO (groupe d'espace Fm-3m) [292].

b. Vanadate de strontium

Le système ternaire strontium – vanadium – oxygène contient de nombreuses phases, dont certaines possèdent une stœchiométrie proche de celle de la phase ciblée par notre étude, le SrVO₃. Par conséquent, nous allons nous intéresser non seulement aux propriétés de la phase SrVO₃, mais aussi à celles des phases susceptibles d'être obtenues en déposant du vanadate de strontium par ALD, à savoir Sr₂VO₄, Sr₃V₂O₈ et Sr₂V₂O₇ (Figure 81).

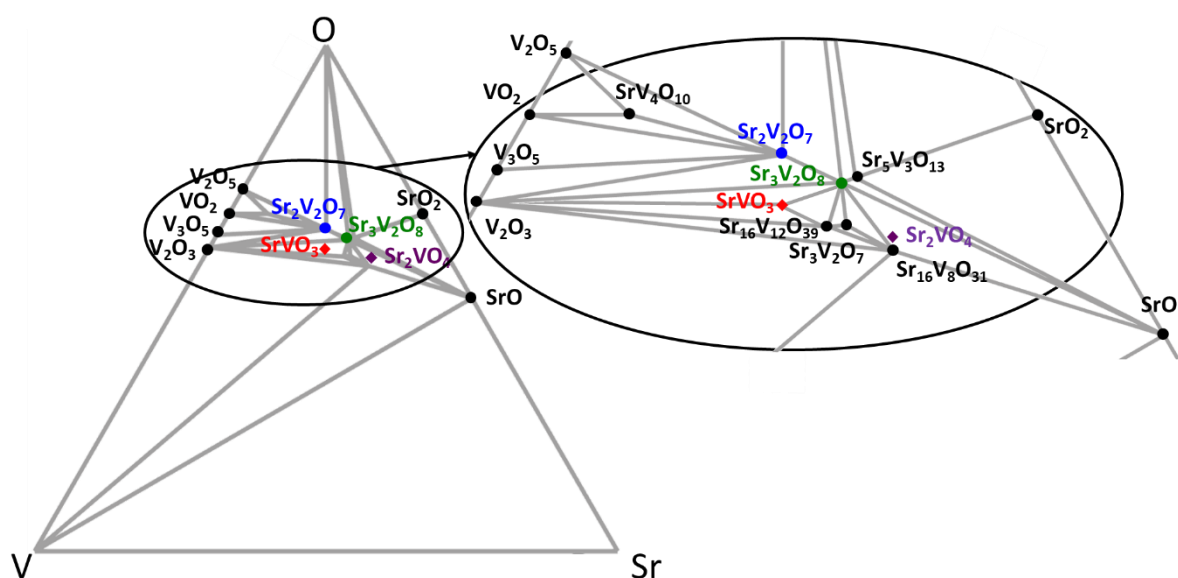


Figure 81 : Diagramme de phase du système strontium-vanadium-oxygène en % atomique, présentant les phases principales du système (adapté à partir de [295]).

i. Vanadate de strontium SrVO₃

Le SrVO₃ présente une structure de type pérovskite (ABO₃) avec une structure électronique fortement corrélée ([Chapitre 1] et [2,296]). Grâce à cette dernière propriété, le SrVO₃ connaît un intérêt grandissant ces dernières années, comme en témoigne le nombre de publications croissant avec les années, présenté en Figure 82 (a). Le SrVO₃ cristallise dans le groupe d'espace Pm-3m, qui est un système cubique (Figure 82 (b)). Les atomes d'oxygène forment un réseau d'octaèdres et présentent un degré d'oxydation négatif (-2). Les atomes de strontium sont situés en site A, au sommet des arêtes, avec un degré d'oxydation (+2) et une coordinance cuboctaédrique 12 avec l'oxygène. Les atomes de vanadium sont placés en site B, au centre des octaèdres d'oxygène, ont un degré d'oxydation (+4), et une coordinance 6 avec l'oxygène. Le SrVO₃ est produit soit sous forme de poudre par réaction à l'état solide

[296,297], soit sous forme de film mince par MBE [298], PLD [299] ou par gravure électrochimique [300].

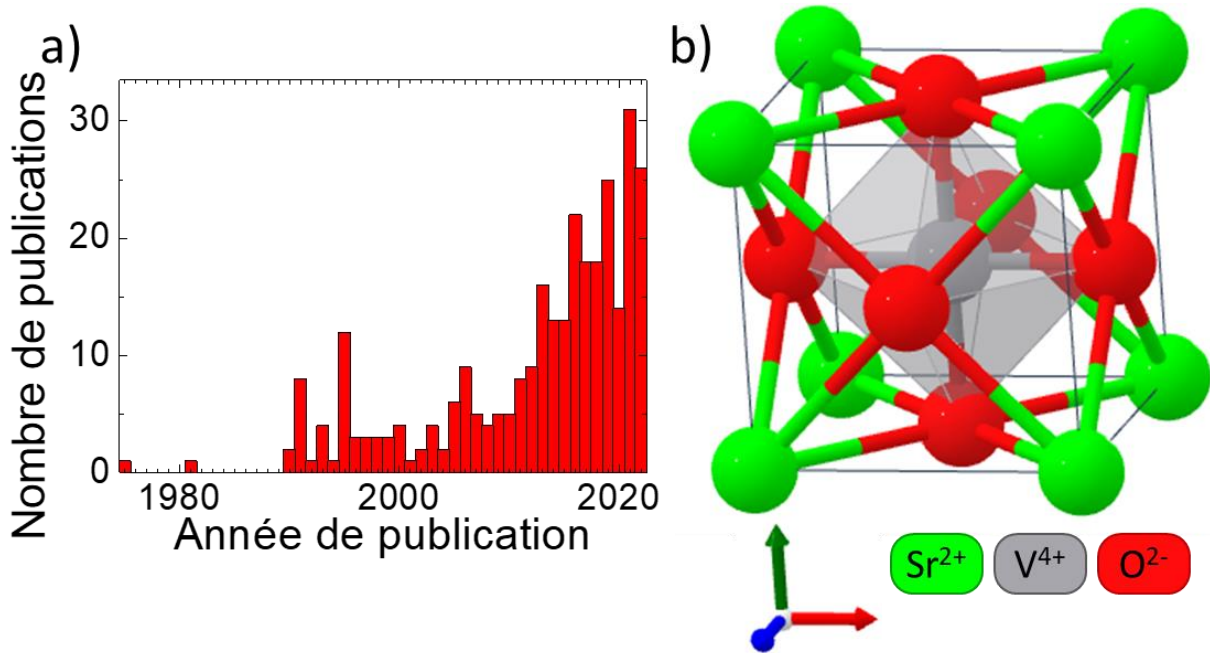


Figure 82 : (a) Occurrences par année des publications sur SrVO₃ [web of science] et (b) structure cristalline du SrVO₃ [301].

ii. Vanadate de strontium Sr₂VO₄

Le Sr₂VO₄ est un matériau peu exploré avec 70 publications à son sujet en décembre 2022 sur la base de données Web Of Science. Le Sr₂VO₄ cristallise soit dans le groupe d'espace Pna21, qui est un système orthorhombique [302] (Figure 83 (a)), soit dans le groupe d'espace I4/mmm, qui est un système quadratique [303,304] (Figure 83 (b)). Les atomes ont les mêmes états d'oxydation que pour le SrVO₃, à savoir : (+2) pour le strontium, (+4) pour le vanadium et (-2) pour l'oxygène. Le Sr₂VO₄ est obtenu soit sous forme de poudre par diverses réactions à l'état solide [302,303], soit sous forme de film par PLD [304].

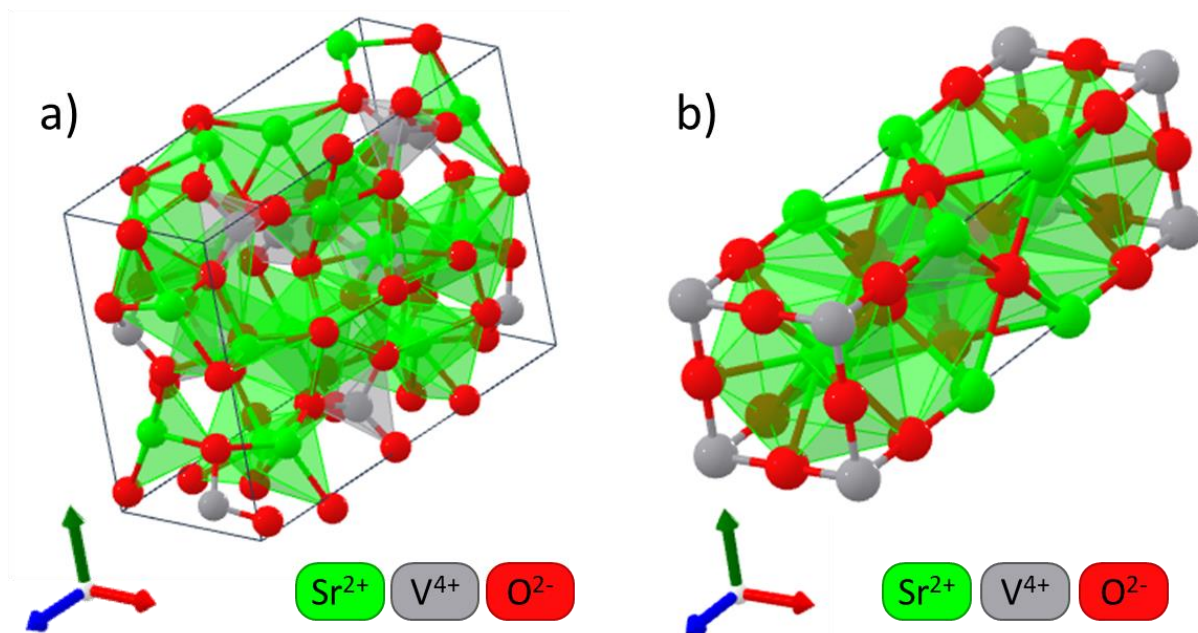


Figure 83 : Structure cristalline du Sr₂VO₄ (a) orthorhombique [305] et (b) quadratique [306].

iii. Orthovanadate de strontium Sr₃V₂O₈

Le Sr₃V₂O₈, ou orthovanadate de strontium, est un matériau très peu étudié avec à son sujet 36 publications en décembre 2022 sur la base de données Web Of Science. Pourtant, il possède des propriétés optiques très prometteuses, avec une importante luminescence et une application pour les lasers solides quand il est dopé au manganèse [307,308]. Il est cristallisé dans le groupe d'espace trigonal R-3m (Figure 84), et les atomes le constituant ont des états d'oxydation (+2) pour le strontium, (+5) pour le vanadium, et (-2) pour l'oxygène [307,309]. Il est produit sous forme de poudre par réaction à l'état solide [307,310].

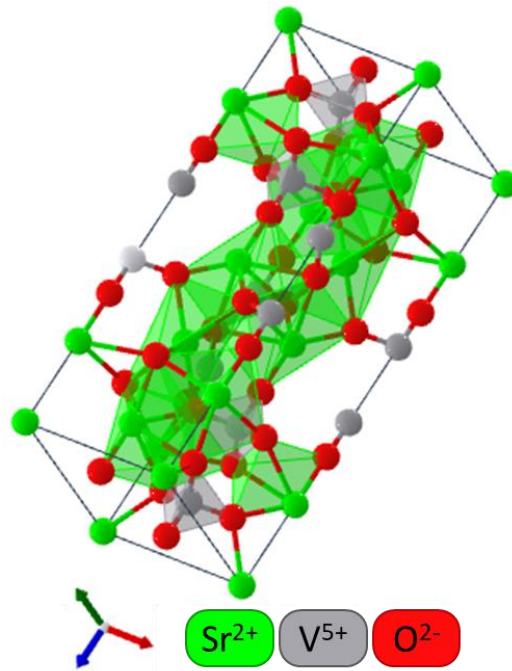


Figure 84 : Structure cristalline du $Sr_3V_2O_8$ [309].

iv. Vanadate de strontium $Sr_2V_2O_7$

Le $Sr_2V_2O_7$ est un pyro-vanadate qui intéresse la communauté scientifique grâce à ses propriétés de luminescence dans le visible entre 400 nm et 700 nm, pouvant permettre de produire de la lumière blanche sans terres rares [311]. Le $Sr_2V_2O_7$ cristallise dans le groupe d'espace P-1, qui est un système triclinique (Figure 85). Le $Sr_2V_2O_7$ est obtenu sous forme de poudre par synthèse suivie d'une calcination [311] ou sous forme de film par PLD [312].

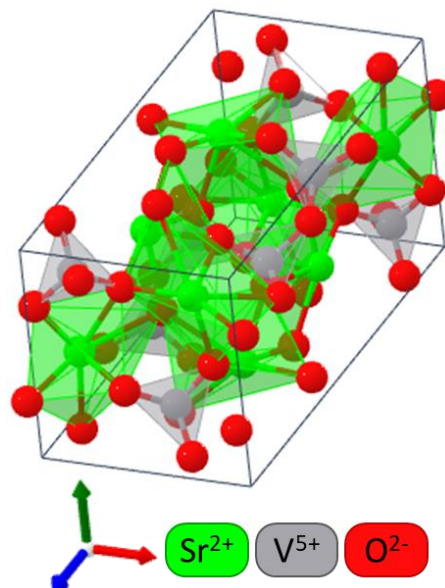


Figure 85 : Structure cristalline du $Sr_2V_2O_7$ [313].

II. Dépôt et optimisation des films par ALD

Comme pour les chapitres précédents (3 et 4), la première étape d'une étude ALD consiste à étudier et optimiser les conditions de dépôt. C'est ce que nous allons aborder maintenant.

a. Dépôt de SrO

Pour pouvoir déposer un oxyde ternaire tel que le SrVO₃, il faut être capable de déposer séparément chacun des oxydes simples le composant, à savoir dans notre cas : SrO et VO₂. Le chapitre 4 étant consacré au dépôt de VO₂ et plus généralement de VO_x, cette deuxième partie du chapitre 5 va donc débiter sur le dépôt de l'oxyde de strontium.

i. Effet de la température de la bouteille du précurseur

Le précurseur choisi pour déposer le strontium est le Absolut-Sr de Air Liquide (voir Chapitre 2). C'est un précurseur assez récent. Son utilisation a surtout commencé dans les années 2000 pour produire du SrTiO₃ [68], qui comporte deux cycles cyclopentadienyls encadrant un atome de strontium. Au début de cette thèse, ce précurseur n'étant pas disponible chez nos fournisseurs habituels, le fabricant Air Liquide nous en a procuré deux fois 25 grammes à titre gracieux. À la fin de cette thèse, le précurseur est référencé chez STREM au prix de 606€ pour 2 grammes. Une attention toute particulière a donc été portée à la manipulation de ce précurseur, afin de ne pas l'endommager et de l'utiliser avec parcimonie.

Comme pour toute nouvelle étude de dépôt ALD avec un nouveau précurseur, il faut rechercher la température idéale de la bouteille de précurseur pour maximiser la pression de vapeur saturante sans pour autant le dégrader. Les études précédentes montrent que ce précurseur est porté à des températures comprises entre 110°C et 150°C [68,314]. Au vu de son coût dispendieux, il a été décidé de commencer les essais de montée en température du précurseur avec une bouteille PicoHot300 à des températures inférieures à celles trouvées dans la littérature, pour être sûr de ne pas dépasser la température critique de décomposition de ce dernier. La température a donc été augmentée progressivement par intervalle de 2,5°C à partir de 80°C, et la température optimale maximisant le GPC a été identifiée à 125°C avec la bouteille PicoHot 300 (courbe bleue Figure 86).

À la suite d'une coupure de courant imprévue, la fin du premier lot de précurseur a été perdue, et à la réception du deuxième lot, il a été décidé pour des raisons logistiques de placer le précurseur dans une autre bouteille de la machine de dépôt (une bouteille PicoHot 200 au lieu d'une PicoHot 300). Une nouvelle étude de température a donc été nécessaire. Forts de notre expérience précédente, nous avons décidé de commencer l'étude à une température plus élevée que précédemment, à savoir 100°C (voir courbe rouge Figure 86) pour un gain de temps. La température a été augmentée d'abord de 2°C en 2°C, puis de 1°C en 1°C à partir de 153°C afin d'avoir une meilleure résolution et une meilleure définition de la température optimale que précédemment. Cependant, la température optimale pour le second lot n'a pas été trouvée à la même température de 125°C que pour la bouteille PicoHot 300, mais à la température de 167°C. De plus les GPC maximaux correspondant à ces températures optimales sont également différents : respectivement 0,231 Å/cycle (PicoHot 300) et 0,093 Å/cycle (PicoHot 200). Par précaution sur le deuxième lot, il a été décidé de ne pas augmenter d'avantage la température de bouteille afin de ne pas risquer d'endommager le précurseur, surtout que d'après l'historique du laboratoire, pour un même précurseur, il y a toujours une différence de GPC entre la bouteille PicoHot 300 et les bouteille PicoHot 200, en faveur de la PicoHot 300.

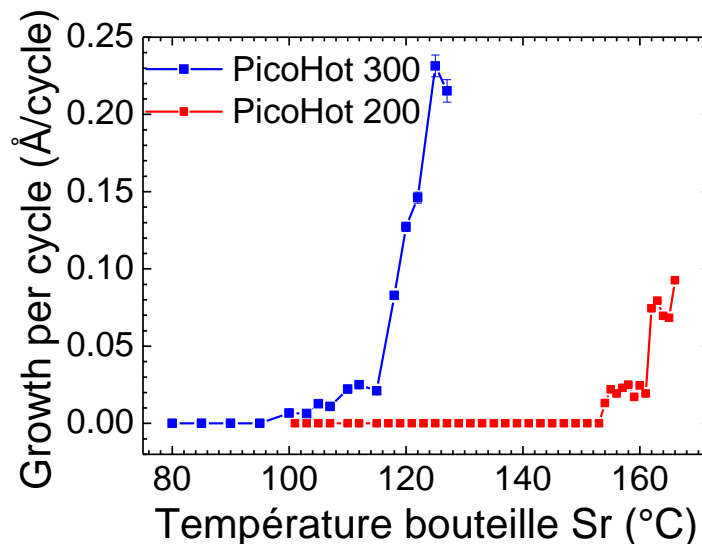


Figure 86 : Vitesse de dépôt (GPC) en fonction de la température de la bouteille contenant le précurseur de strontium, dépôts effectués avec une T_D de 200°C, un temps de pulse de précurseur de strontium de 0,5 s, et un temps de pulse d'eau de 4 s.

Il y a plusieurs hypothèses pour expliquer l'écart entre les deux températures trouvées pour les bouteilles et les GPC correspondants. La première est liée à l'appareil de dépôt : le

premier lot de précurseur a été placé dans une bouteille de type PicoHot 300, le deuxième dans une PicoHot 200. Ces deux bouteilles n'ont pas le même volume (celui de la PicoHot 300 est environ 10 fois supérieur à celui de la PicoHot 200, ce qui peut expliquer la différence de GPC). De plus, elles ne sont pas placées au même endroit dans le bâti ALD, les thermocouples ne sont pas positionnés de la même manière, et le précurseur sous forme de vapeur ne passe pas par les mêmes conduites. Cependant, la même pression, de quelques hectopascals, est appliquée dans toutes les bouteilles de l'appareil ALD. La deuxième hypothèse concerne le précurseur lui-même. Les deux lots fournis par Air Liquide ont été fabriqués séparément et pourraient présenter des variations de concentration ou de qualité. Enfin la dernière hypothèse porte sur la manipulation du précurseur au laboratoire. Ce précurseur de strontium est très sensible à l'air et à l'humidité, et n'a été manipulé qu'en boîte à gants. Une erreur de manipulation ou une fuite d'oxygène dans la boîte à gants pourraient avoir endommagé un lot du précurseur. Cependant, les dépôts effectués avec les deux lots de précurseurs présentaient les mêmes propriétés à l'ellipsométrie.

Une analyse thermique des deux lots, de type ATG, réalisée à la réception aurait permis de lever le doute sur les différentes qualités des précurseurs. Cependant cet équipement n'est pas disponible au laboratoire, et la sensibilité du précurseur à l'oxygène n'a pas permis de réaliser cette étude dans un autre laboratoire.

ii. Influence des temps de pulses

Comme précédemment (chapitres 3 et 4), les temps de pulse ont été établis en effectuant des dépôts à différents temps de pulse, pour le précurseur de strontium et pour l'eau. Pour la suite de l'étude, ils ont été fixés à 0,5 secondes pour le précurseur de strontium (Figure 87 (a)), et à 2 secondes pour l'eau (Figure 87 (b)). Ces temps ont été déterminés avec le premier lot de précurseur, et ont été vérifiés pour le second.

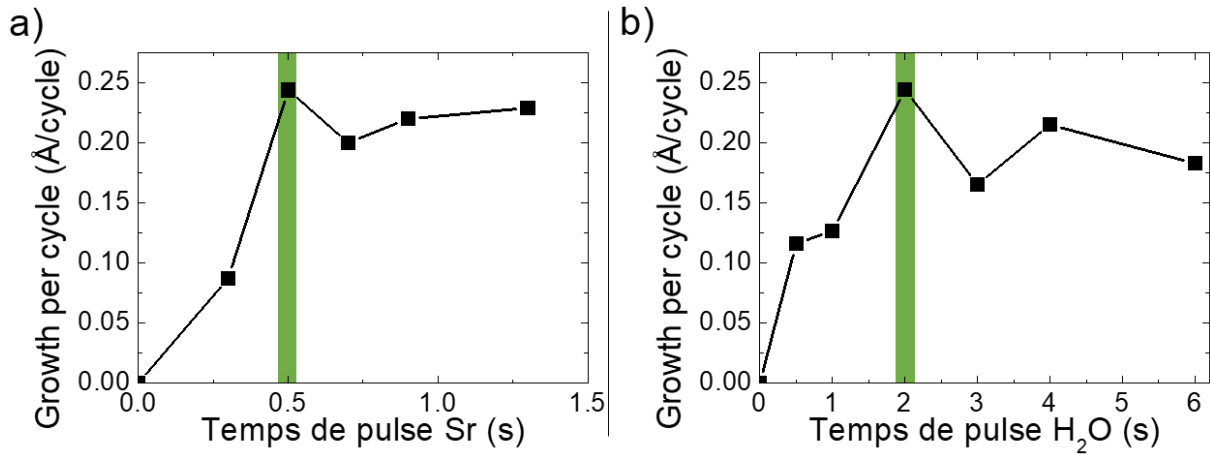


Figure 87 : Vitesse de dépôt (GPC) en fonction du temps de pulse (a) du précurseur de strontium, et (b) de l'eau, dépôts effectués avec une T_D de 200°C et un temps de pulse d'eau de 2 s en (a), et de précurseur de strontium de 0,5 s en (b).

iii. Fenêtre de dépôt

La fenêtre de dépôt a été établie entre 180°C et 300°C et est représentée Figure 88. La fenêtre de dépôt a été établie à partir de 180°C, car la bouteille contenant le précurseur est chauffée à 167°C, et il est nécessaire de garder un différentiel de température minimal de 10°C entre la bouteille et la chambre de dépôt (pour éviter la présence de « points froids » dans les tuyaux). La fenêtre de dépôt n'a pas été mesurée au-delà de 300°C, car pour déposer du $Sr_xV_yO_z$, le précurseur de strontium est utilisé conjointement avec le précurseur de vanadium qui se détruit au-dessus de 300°C. Par soucis d'économie du précurseur et de gain de temps, le choix a été fait de ne pas prolonger cette étude à des températures de dépôt plus importantes. Le précurseur de strontium peut donc être utilisé sur toute la plage de température de dépôt étudiée, entre 180°C et 300°C, avec une vitesse de dépôt comprise entre 0.166 Å/cycle et 0.244 Å/cycle (Figure 88).

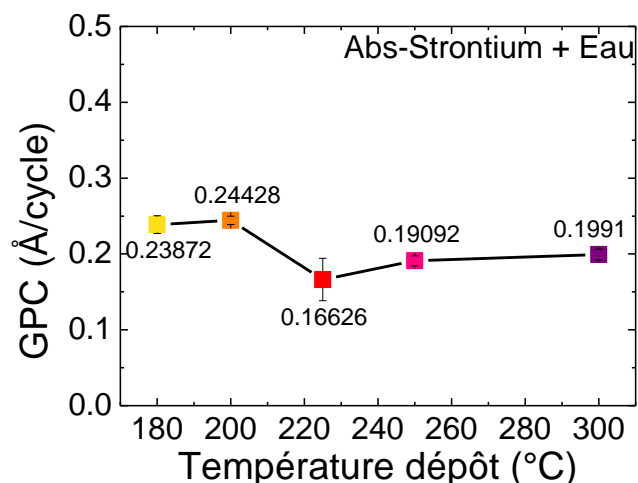


Figure 88 : Vitesse de dépôt (GPC) en fonction de température de dépôts constituant la fenêtre de dépôt du précurseur de strontium.

b. Dépôts de Sr_xV_yO_z

Les dépôts de Sr_xV_yO_z sont réalisés par ALD à une T_D de 200°C pour garder un écart de température suffisamment important entre la bouteille contenant le précurseur de strontium (167°C) et la chambre de dépôt. Les temps de pulses sont les suivants : pour les cycles contenant du strontium : un temps de pulse de 0,5 s pour le précurseur de strontium, et de 2 s pour l'eau ; pour les cycles contenant du vanadium : un temps de pulse de 0,5 s pour le précurseur de vanadium, de 6 s pour l'eau, et tous les temps de purge sont fixés à 4 s.

i. Stratégies de dépôts d'oxydes complexes par ALD

Plusieurs stratégies existent pour déposer par ALD des oxydes ternaires (et même des oxydes quaternaires). La stratégie la plus couramment utilisée est celle des « super-cycles ». Cela consiste à combiner en alternance des cycles ALD, chacun optimisé pour un oxyde binaire de type AO_x et BO_y. Ce « super-cycle » est ensuite reproduit n fois, jusqu'à obtention de l'épaisseur finale souhaitée (Figure 89) [315]. Cette stratégie du « super-cycle » peut aussi bien être utilisée pour avoir un matériau homogène Figure 89 (a), que pour obtenir un matériau multicouche Figure 89 (b), ou que pour doper un matériau Figure 89 (c). La différence entre ces trois résultats finaux est due uniquement au nombre de répétition de cycles de chaque procédé. Bien entendu, le dépôt est effectué à la même température pour tous les cycles d'un "super cycle" donné. Il faut donc que les précurseurs des deux procédés binaires aient des fenêtres de dépôt compatibles.

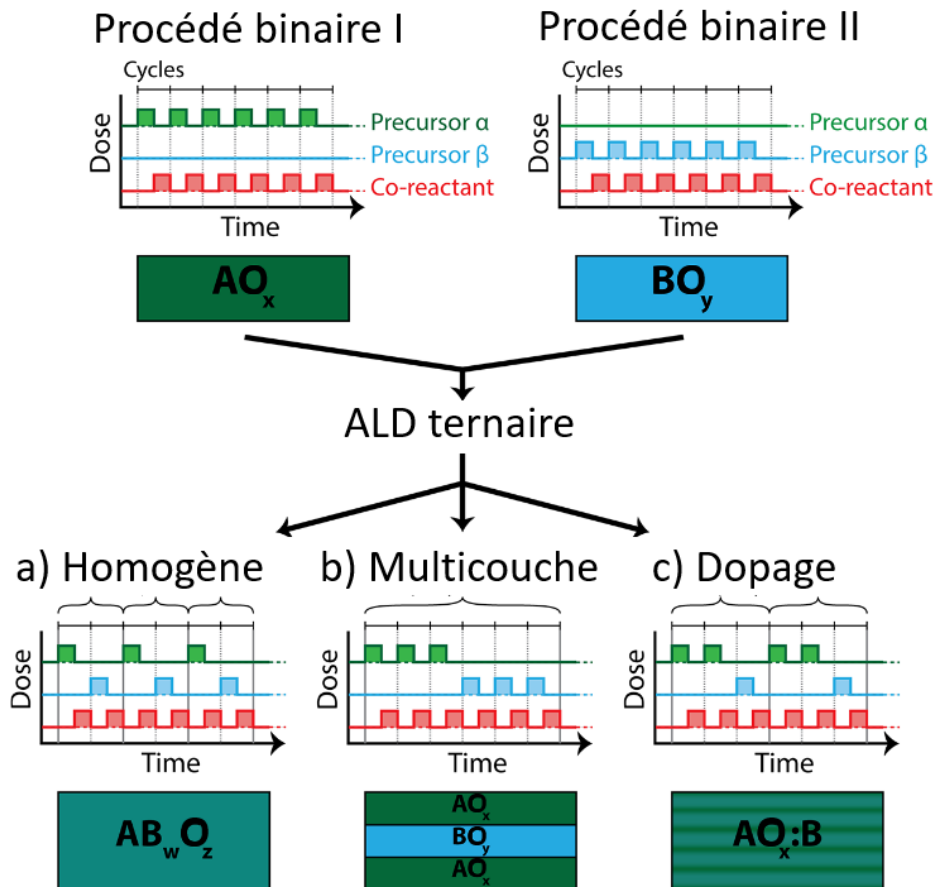


Figure 89 : Schéma des distributions temporelles des produits pour les différents types de dépôts possibles avec la stratégie des super-cycles [315].

Les autres stratégies pour déposer des oxydes ternaires, après celle des super-cycles (Figure 90 (a)), concernent l'admission des précurseurs dans la chambre de dépôt : soit les précurseurs sont introduits lors d'un pulse commun (Figure 90 (b)), soit les précurseurs eux-mêmes sont mélangés, directement dans la bouteille (Figure 90 (c)). Pour ces deux dernières stratégies, il faut que les précurseurs ne réagissent pas entre eux et qu'ils aient le même oxydant ou co-réactant. De plus, dans le cas où les précurseurs seraient mélangés, il faut que leur réactivité soit adaptée au matériau souhaité : des réactivités proches pour un oxyde ternaire, ou une réactivité exacerbée par rapport à l'autre pour du dopage par exemple.

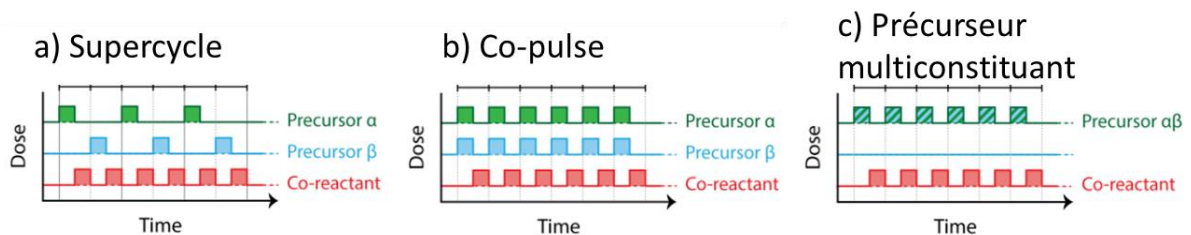


Figure 90 : Schéma des distributions temporelles des produits pour les différentes possibilités de déposer un matériau ternaire par ALD [315].

ii. Procédure de dépôt

La technique adoptée dans cette thèse est celle des « super-cycles ». Cependant, il faut adapter cette technique aux précurseurs utilisés et au matériau souhaité. En effet, les deux précurseurs n'ont pas la même vitesse de dépôt (0,22 Å/cycle pour l'oxyde de vanadium, cf. Chapitre 4, et 0,09 Å/cycle pour l'oxyde de vanadium dans la bouteille PicoHot 200 Figure 86) et il faut donc adapter les nombres de cycles pour se rapprocher au maximum de la stœchiométrie finale désirée.

En théorie, le composé stœchiométrique SrVO₃ possède autant d'atomes de strontium que de vanadium. En supposant que le SrVO₃ est constitué des composés SrO et VO₂, le nombre de moles de chaque composé serait identique. Nous avons sélectionné cinq rapports molaires théoriques ciblées autour du ratio un SrO pour un VO₂ : respectivement %SrO = 0,33 ; 0,40 ; 0,50 ; 0,60 ; 0,67 ; et %VO₂ = 0,67 ; 0,60 ; 0,50 ; 0,40 ; 0,33 (Équation 10). Les rapports molaires théoriques en SrO (%SrO) et en VO₂ (%VO₂) sont calculés à partir des nombres de moles de SrO ($n(\text{SrO})$) et du nombre de moles de VO₂ ($n(\text{VO}_2)$) (Équation 10).

$$\begin{cases} \%SrO = \frac{n(\text{SrO})}{n(\text{SrO}) + n(\text{VO}_2)} \times 100 \\ \%VO_2 = \frac{n(\text{VO}_2)}{n(\text{SrO}) + n(\text{VO}_2)} \times 100 = 1 - \%SrO \end{cases}$$

Équation 10 : Rapports molaires théoriques en SrO (%SrO) et en VO₂ (%VO₂).

Ensuite, il est nécessaire de fixer arbitrairement l'épaisseur totale finale cible ou théorique (Équation 11, e_{cible}), que l'on souhaite atteindre, à savoir ici 25 nm. Maintenant que les rapports molaires théoriques de SrO et de VO₂ (%SrO et %VO₂), ainsi que l'épaisseur cible ont été établis, il est possible de développer le système d'Équation 12 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** afin de calculer l'épaisseur totale de chaque oxyde (Équation 12 deuxième ligne, e_{SrO} et e_{VO_2}) en fonction des concentrations molaire volumiques (Tableau 10) et de l'épaisseur totale finale, pour une surface unitaire.

$$e_{cible} = e_{SrO} + e_{VO_2}$$

Équation 11 : Épaisseurs.

$$\left\{ \begin{array}{l} \%SrO = \frac{C_{mol SrO} \times e_{SrO}}{e_{SrO} C_{mol SrO} + e_{VO_2} C_{mol VO_2}} = \frac{C_{mol SrO} \times e_{SrO}}{e_{SrO} (C_{mol SrO} - C_{mol VO_2}) + C_{mol VO_2} \times e_{cible}} \\ \%VO_2 = \frac{C_{mol VO_2} \times e_{VO_2}}{e_{SrO} C_{mol SrO} + e_{VO_2} C_{mol VO_2}} = \frac{C_{mol SrO} \times e_{VO_2}}{e_{VO_2} (C_{mol VO_2} - C_{mol SrO}) + C_{mol SrO} \times e_{cible}} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Rightarrow e_{SrO} = \frac{\%SrO \times C_{mol VO_2} \times e_{final}}{C_{mol SrO} + \%SrO (C_{mol VO_2} - C_{mol SrO})} \\ \Rightarrow e_{VO_2} = \frac{\%VO_2 \times C_{mol SrO} \times e_{final}}{C_{mol VO_2} + \%VO_2 (C_{mol SrO} - C_{mol VO_2})} = e_{cible} - e_{SrO} \end{array} \right.$$

Équation 12 : Épaisseur totale de chaque oxyde (e_{SrO} et e_{VO_2}) en fonction des concentrations molaires volumiques (Tableau 10) et de l'épaisseur totale finale (e_{cible}), pour une surface unitaire.

| | Masse volumique | Masse molaire | Concentration molaire théorique | GPC |
|-----------------|-------------------|---------------|---------------------------------|---------|
| | g/cm ³ | g/mol | mol/cm ³ | Å/cycle |
| VO ₂ | 4,57 | 82,94 | 5,51.10 ⁻² | 0,22 |
| SrO | 4,7 | 103,62 | 4,54.10 ⁻² | 0,09 |

Tableau 10 : Caractéristiques du VO₂ et du SrO.

Une fois les épaisseurs totales de chaque oxyde obtenues (Équation 12 et Tableau 11), il est nécessaire de les convertir en nombre total de cycles (*nombre total de cycle_{SrO}* et *nombre total de cycle_{VO2}*) (Équation 13, Tableau 11), grâce aux vitesses de dépôts (GPC) établies au Chapitre 5 II-b pour le SrO et au Chapitre 4 pour le VO₂ (Tableau 10).

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Nombre de cycles total}_{SrO} = \frac{e_{SrO}}{GPC_{SrO}} \\ \text{Nombre de cycles total}_{VO_2} = \frac{e_{VO_2}}{GPC_{VO_2}} \end{array} \right.$$

Équation 13 : nombres de cycles totaux de SrO et de VO₂.

La dernière étape consiste à répartir les cycles de dépôt de chaque matériau, conduisant à l'établissement d'un super-cycle spécifique pour chaque composition. Les « super-cycles » sont présentés en avant-dernière colonne du Tableau 11. Ces « super-cycles » ont été établis de manière à garder des « sous-cycles » de VO₂ communs, et égaux à 5, dans toutes les compositions. Il a été fait en sorte d'obtenir le « super-cycle » le plus simple possible avec un sous-cycle de 5 cycles VO₂, lorsqu'il restait une différence entre le nombre de cycles de SrO et de VO₂ obtenu et le nombre total de cycles prévu pour chaque oxyde (colonne 3 et 6 respectivement du Tableau 11), un dernier et unique « super-cycle » ou simple cycle est réalisé en fin de dépôt.

| Strontium | | | Vanadium | | | Ratio Sr (R _{Sr}) | Dépôts | Temps de dépôt |
|--------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------|--------|----------------|
| %SrO Molaire cible | Épaisseur cible SrO (nm) | Nombre total de cycles SrO | %VO ₂ Molaire cible | Épaisseur cible VO ₂ (nm) | Nombre total de cycles VO ₂ | | | |
| 0,33 | 9,447 | 1105 | 0,67 | 15,553 | 432 | 0,72 | | 5h26'25'' |
| 0,40 | 11,187 | 1305 | 0,6 | 13,813 | 384 | 0,77 | | 5h54'09'' |
| 0,50 | 13,712 | 1600 | 0,5 | 11,288 | 315 | 0,84 | | 6h35'33'' |
| 0,60 | 16,142 | 1883 | 0,4 | 8,858 | 246 | 0,88 | | 7h14'31'' |
| 0,67 | 17,710 | 2067 | 0,33 | 7,290 | 202 | 0,91 | | 7h40'06'' |

Tableau 11 : Les « super-cycles » utilisés pour les dépôts.

L'intérêt de faire des dépôts avec cinq compositions différentes (rapports molaires théoriques) est de pallier les approximations et hypothèses faites pour établir la recette, à savoir : l'épaisseur totale est la somme des épaisseurs des oxydes simples, et les GPC des oxydes binaires se conservent indépendamment du milieu inférieur/substrat. Or, ces derniers sont déterminés lorsque chaque matériau est déposé sur lui-même, ce qui n'est pas le cas dans la stratégie des « super-cycles », et il est connu, notamment pour le cas des matériaux pérovskites, que le dépôt d'un oxyde sur un autre peut avoir un GPC moindre, ou des effets de nucléation différents [315].

Pour la suite, les différents dépôts ne seront pas différenciés selon le %SrO ou le %VO₂, qui sont tous les deux théoriques et sujets aux approximations du paragraphe précédent, mais

par le ratio de cycles de SrO, R_{Sr} (Tableau 11, Équation 14), qui a été sélectionné pour différencier les dépôts, car c'est un paramètre dépendant uniquement du dépôt. Le ratio de cycles de VO_2 , R_v , aurait pu être choisi, mais R_{Sr} a été sélectionné aux dépens de R_v de manière arbitraire puisque ce chapitre porte sur le strontium.

$$Ratio\ Sr = R_{Sr} = \frac{Nombre\ de\ cycles\ total\ SrO}{Nombre\ de\ cycles\ total\ SrO + Nombre\ de\ cycles\ total\ VO_2}$$

Équation 14 : Ratio Sr (R_{Sr}).

III. Propriétés structurales

Les films de SVO ont été déposés, avec les cinq compositions (ou R_{Sr}) explicitées au paragraphe précédent, à une T_D de 200°C, sur substrat verre et silicium. Deux couches supplémentaires ont pu être déposées selon les échantillons.

- Couche tampon (buffer): selon les analyses une couche tampon de TiO_2 a été déposée ou non. Elle a été déposée préalablement sur les substrats à une T_D de 300°C pour assurer la phase anatase, cf. Chapitre 3 et les substrats concernés ont été conservés en boîte à gants avant le dépôt de SVO.

- Couche de protection : de même, une couche de protection de TiO_2 , réalisée à une T_D de 200°C, directement à la suite du dépôt de SVO, a été déposée ou non suivant les analyses.

a. Évolution de la composition des films en fonction de R_{Sr}

Une analyse RBS a été effectuée sur des échantillons déposés avec les cinq compositions cibles présentées en Tableau 11. La Figure 91 montre les évolutions de la stœchiométrie en oxygène et en vanadium (respectivement z et y dans $Sr_xV_yO_z$) en fonction du ratio de cycle en strontium R_{Sr} , normalisées par la stœchiométrie en strontium ($x=1$ dans $Sr_xV_yO_z$) (les calculs pour obtenir les stœchiométries sont expliqués en Annexe A). Les stœchiométries en oxygène et en vanadium diminuent de manière significative lorsque R_{Sr} augmente, passant de 4,16 à 2,57 pour l'oxygène, et de 0,91 à 0,44 pour le vanadium pour les deux valeurs extrêmes de R_{Sr} . Cet appauvrissement en vanadium avec R_{Sr} était attendu, car le nombre de cycles de strontium augmente par rapport au nombre de cycles de vanadium. Pour l'appauvrissement en oxygène avec R_{Sr} , l'oxyde simple de strontium est idéalement le SrO, ce qui ne contribue que pour un seul atome d'oxygène, alors que l'oxyde de vanadium est dans

l'idéal sous la forme de VO₂, ce qui explique la perte relative plus importante en oxygène qu'en vanadium avec R_{Sr}. Il faut donc noter que pour les R_{Sr} les plus faibles (0,72 et 0,77), nos échantillons sont sur-stœchiométriques en oxygène pour un ratio (Sr/V) désiré proche de 1 (\approx Sr₁V_{0,9}O₄). L'appauvrissement indirect en oxygène par l'augmentation de R_{Sr} fait tendre en revanche z vers 2,5, ce qui est légèrement sous-stœchiométrique, mais diminue logiquement en même temps le vanadium ($y \approx 0.4$).

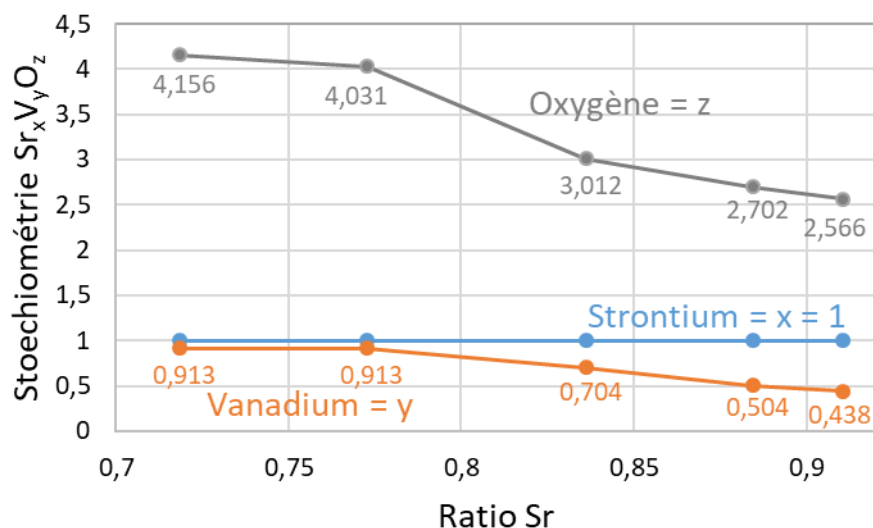


Figure 91 : Stœchiométries RBS en Sr, V et O des échantillons déposés (non recuits) aux différents Ratios Sr, normalisées par la stœchiométrie en Sr.

b. Effet de la couche tampon de TiO₂ sur les dépôts

L'effet de la couche tampon de TiO₂ sur les films de SVO déposés par PLD ayant été l'objet d'une étude poussée au CRISMAT (Chapitre 1), nous avons décidé d'étudier son effet pour des films de SVO déposés par ALD. Pour cela, une étude structurale par DRX et TEM a été menée sur des films de SVO déposés à 200°C avec un R_{Sr} de 0,84 sur verre et sur silicium, avec et sans couche tampon de TiO₂, déposée en phase anatase.

L'analyse DRX est présentée en Figure 92. Cette figure montre les diagrammes de diffraction du substrat verre seul, et des dépôts de Sr_xV_yO_z sur substrat verre avec et sans couche tampon de TiO₂. L'analyse a été menée sur verre, car les pics de diffractions caractéristiques des différentes phases de SVO se trouvent autour de 2θ=33°, or le substrat de silicium présente aussi un pic de diffraction à cet angle. Le seul pic de diffraction apparaissant dans cette Figure 92 est le pic de diffraction à 2θ=27° de la couche tampon de

TiO₂, cristallisé en phase anatase [Chapitre 3]. Les films de Sr_xV_yO_z non recuits sont donc bien amorphes alors que la couche tampon de TiO₂ est bien cristallisée.

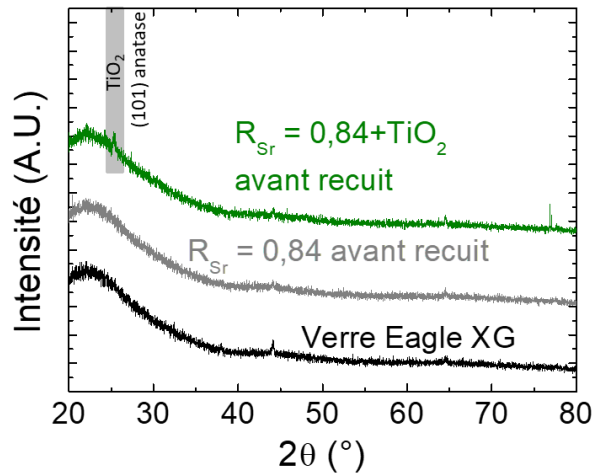


Figure 92 : Diagrammes de DRX des échantillons déposés sur verre sans recuit avec un R_{Sr} de 0,84 sans (gris) et avec (vert) couche tampon de TiO₂.

L'analyse structurale des échantillons non recuits a été poursuivie par microscopie électronique en transmission Figure 93. Les Figure 93 (a) et (b) montrent des films de vanadate de strontium déposés sur Si avec une couche de protection de TiO₂ en surface du dépôt, mais respectivement sans et avec couche tampon de TiO₂. D'après les deux images de microscopie, les films de Sr_xV_yO_z semblent amorphes, confirmant ainsi l'analyse de DRX en Figure 92. Le substrat silicium a été choisi pour la microscopie, afin de faciliter la mise au point grâce au substrat cristallisé, d'autant plus que les films de SVO sont amorphes.

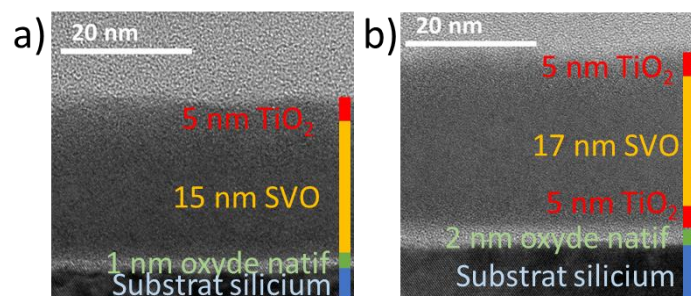


Figure 93 : Images TEM de films déposés avec un R_{Sr} de 0,84, (a) sur silicium et (b) sur silicium avec une couche tampon de TiO₂. Dans les deux cas, l'oxyde natif de silice est présent, ainsi qu'une couche de protection de TiO₂.

Ainsi, les films déposés à une T_D de 200°C avec un $R_{Sr} = 0,84$ sont amorphes, quelle que soit la nature du substrat et l'ajout ou non d'une couche tampon. La couche tampon ne semble pas avoir d'effet sur la cristallisation du SVO ($R_{Sr} = 0,84$) directement après dépôt.

Les films de la Figure 93 ont simultanément subi une analyse EDS et HAADF présentées en Figure 94. Le profil EDS et la cartographie HAADF du film déposé directement sur le substrat sont respectivement placés en Figure 94 (a) et (c). Les différentes couches de l'échantillon sont facilement identifiables : le substrat de silicium, la couche d'oxyde natif (≈ 1 nm) à l'interface avec la couche de SVO (≈ 15 nm), et enfin la couche de protection de TiO₂ (≈ 5 nm). Concernant le film déposé sur une couche tampon de TiO₂, dont le profil EDS et la cartographie HAADF sont respectivement représentés en Figure 94 (b) et (d), les différentes couches sont aussi aisément reconnaissables : le substrat de silicium, la couche d'oxyde natif (≈ 2 nm) à l'interface avec la couche tampon de TiO₂ (≈ 5 nm), la couche de SVO (≈ 17 nm), et enfin la couche de protection de TiO₂ (≈ 5 nm).

L'analyse EDS de l'échantillon sans couche tampon de TiO₂ en Figure 94 (a), permet de mettre en évidence un gradient de silicium dans le film de SVO, révélant une migration du silicium. La Figure 94 (b) avec la couche tampon présente aussi du Si dans la couche de SVO, mais la transition entre le substrat et les différents dépôts semble plus nette. La quantité non nulle en silicium en apparence dans la couche de SVO de la Figure 94 (b) est un artefact qui est lié à la superposition des raies Si K à 1.83 keV (utilisée pour tracer le profil en Si) et Sr L à 1.87 keV sur le spectre EDS. Pour le strontium, la raie Sr K (14,14 keV), bien distincte des autres raies présentes sur le spectre EDS, peut être utilisée pour cartographier l'élément sans interférer avec les autres éléments. Par contre, pour le silicium, seule la raie Si K peut être exploitée pour le traitement des données, car les raies L du silicium ont une énergie trop faible, de l'ordre de 0.1 keV et de très faible intensité (limite de détection du détecteur). Il en résulte que la signature du Si dans les cartographies peut aussi apparaître dans la couche de SVO. Malgré cette contrainte, et en se basant donc uniquement sur la comparaison des deux profils du Si dans les deux cas, nous pensons que la couche tampon semble limiter la diffusion du Si dans la couche déposée sans pour autant être en mesure d'affirmer qu'elle l'empêche totalement. Néanmoins, le fait d'observer un déficit de Si entre le substrat de silicium et la couche de SVO suggère une barrière efficace. De plus, les délimitations entre les différentes couches des deux échantillons apparaissent plus distinctement en HAADF pour l'échantillon déposé avec la couche tampon (Figure 94 (d)) que sans (Figure 94 (c)), ce qui est particulièrement visible pour les atomes de vanadium et de titane.

III.c. Effet du recuit sur la composition et la structure cristalline des films selon le substrat

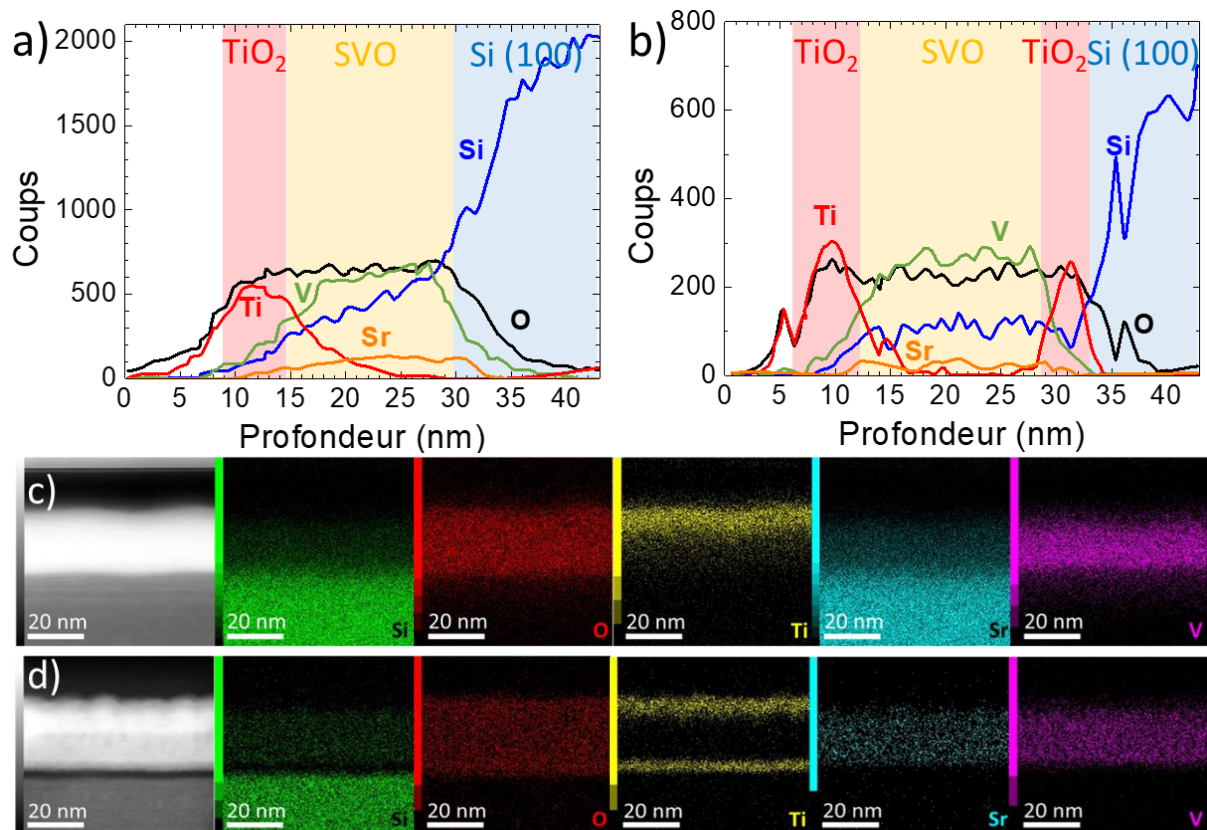


Figure 94 : Analyses STEM-EDS (a, b) et STEM-HAADF (c, d) de films déposés avec un R_{Sr} de 0,84, (a, c) sur silicium avec une couche de protection de TiO_2 et (b, d) sur silicium avec une couche tampon et une couche de protection de TiO_2 .

Pour la suite de l'étude, les films de SVO étudiés seront déposés sur substrat (silicium ou verre) avec la couche tampon de TiO_2 (sauf contre-indication) pour limiter la diffusion d'atomes d'une couche à l'autre. Pour rappel, la couche tampon est déposée sur les substrats à une T_D de 300°C pour assurer la cristallisation du TiO_2 en phase anatase préalablement au dépôt, qui est réalisé à une T_D de 200°C.

c. Effet du recuit sur la composition et la structure cristalline des films selon le substrat

i. Effet du recuit sur la composition

Les analyses de DRX et de TEM réalisées ont montré que les films déposés avec ou sans couche tampon de TiO_2 sont amorphes à la sortie de la machine de dépôt. Cette absence de cristallisation, avant recuit, est due à la faible température de dépôt (200°C). En effet, d'autres techniques de dépôt permettent d'obtenir directement un film cristallisé, telles que la MBE

ou la PLD, mais la température de dépôt est plus importante pour ces techniques (800°C par MBE [316], et de 300°C à 770°C par PLD [18,21]).

Un recuit semble donc nécessaire pour obtenir la cristallisation des films de SVO. D'après la bibliographie, l'atmosphère de recuit la plus propice à l'obtention de la phase SrVO₃ est une atmosphère réductrice en oxygène [20,303,317], puisque le précurseur de vanadium utilisé est le VTIP (vanadium tri-isopropoxyde), dont l'élément vanadium est oxydé 5+ alors que dans SrVO₃ ce même élément est oxydé seulement 4+. Il convient donc de réduire cet état d'oxydation, ce qui n'est possible qu'avec un recuit sous atmosphère réductrice, telle que le « forming gas » (95% Argon, 5% H₂) [238].

Le profil de température du recuit effectué par la suite sur les échantillons est le même que celui représenté au chapitre 2-III. Par souci de comparaison, une deuxième atmosphère de recuit a été utilisée avec de l'argon, pour une atmosphère neutre de référence. La température de recuit est fixée à 500°C, car une étude préliminaire a montré que la température de cristallisation du SrVO₃ se situe entre 400°C et 500°C [4,18,19].

L'effet du recuit sur la composition des échantillons déposés avec un R_{Sr} de 0,74 et de 0,88 est illustré Figure 95. Pour chaque composition, le recuit sous atmosphère d'argon, ne permet pas de conclure à un effet puisque suivant les R_{Sr} la quantité d'oxygène augmente ou diminue. Avec l'échantillon de R_{Sr}=0,74, l'atmosphère réductrice (Forming gas, 95% Ar, 5% H₂) ne semble pas avoir d'effet curieusement sur la quantité d'oxygène, qui reste pratiquement constante, mais la quantité d'oxygène est bien réduite avec l'échantillon R_{Sr}=0,88, qui possède pourtant moins d'oxygène avant recuit. Ce recuit sous atmosphère réductrice permet donc bien comme prévu de réduire la stœchiométrie en oxygène des films, même s'il faudrait refaire plusieurs essais pour conclure à une tendance plus significative. La quantité limitée d'analyses RBS à notre disposition ne nous a pas permis de poursuivre. Enfin, les recuits ne semblent ne pas affecter la stœchiométrie en vanadium, quelle que soit l'atmosphère. Les films recuits étudiés par la suite seront donc recuits à 500°C sous forming gas.

III.c. Effet du recuit sur la composition et la structure cristalline des films selon le substrat

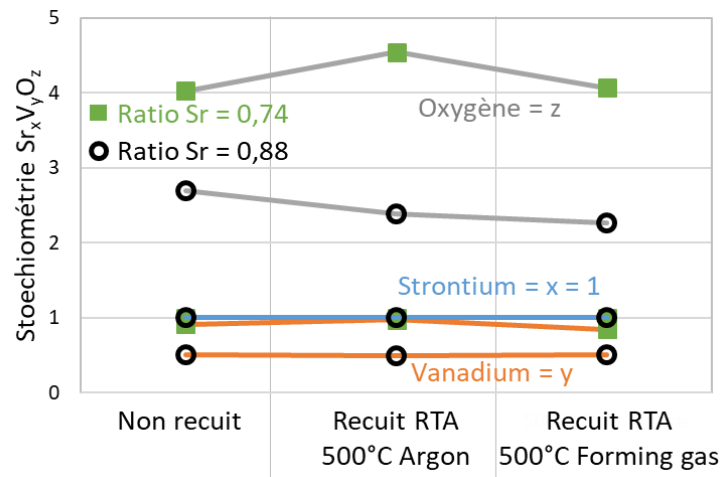


Figure 95 : Stœchiométries RBS en Sr, V et O des échantillons déposés avec des R_{Sr} de 0,74 et 0,84, non recuits et recuits à 500°C sous argon ou sous Forming Gas, normalisées par la stœchiométrie en Sr.

ii. Effet du recuit sur la structure cristalline des films

Les diagrammes de DRX réalisés sur des échantillons déposés sur verre et recuits avec des R_{Sr} de 0,72, 0,84 et 0,91 sont représentés sur la Figure 96. Les trois échantillons analysés contiennent une couche tampon de TiO_2 , et les pics (101) et (200) du TiO_2 anatase sont donc présentes sur les diagrammes.

Le diagramme de l'échantillon réalisé avec un R_{Sr} de 0,72 présente de légers pics de diffraction entre 2θ égale 28° et 33° , mais ils sont de trop faible intensité pour pouvoir être indexés.

Concernant l'échantillon dont le R_{Sr} est 0,84, des pics de diffraction apparaissent clairement pour des angles 2θ à $29,0^\circ$, $32,1^\circ$ et $44,0^\circ$, pouvant respectivement être attribués aux familles de plans (1-21), (2-1-4) et (124) du $Sr_2V_2O_7$ (groupe d'espace P41), ou aux familles de plans (10-5), (2-10) et (2-2-5) du $Sr_3V_2O_8$ (groupe d'espace R-3mH), qui ont toutes les deux des familles de plans dont les pics de diffraction sont situés à des angles assez proches [317]. Cet échantillon est donc bien cristallisé sur verre, avec une couche tampon de TiO_2 anatase, soit en phase $Sr_2V_2O_7$, soit en phase $Sr_3V_2O_8$.

Enfin, l'échantillon avec le R_{Sr} de 0,91 présente quatre pics de diffraction attribuables à la phase Sr_2VO_4 (groupe d'espace Pna21), avec des pics à $27,2^\circ$, $29,9^\circ$, $31,0^\circ$ et $43,7^\circ$ pouvant respectivement correspondre aux familles de plans (212), (4-10) (01-3) et (2-23) Sr_2VO_4 .

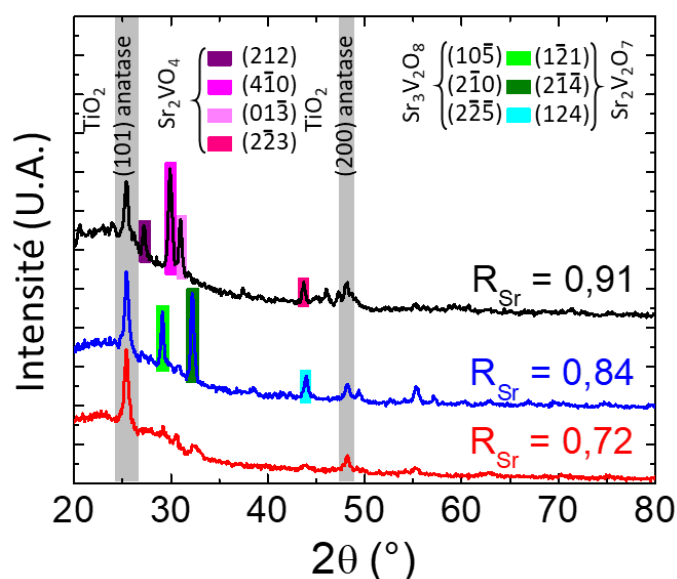


Figure 96 : Diagrammes de DRX des échantillons recuits à 500°C déposés sur verre avec couche tampon de TiO₂ avec un R_{Sr} de 0,72 (rouge), 0,84 (bleu) et 0,91 (noir).

Le film avec un R_{Sr} de 0,84 déposé sur verre avec une couche tampon et une couche de protection de TiO₂ est observé au MET Figure 97 après recuit. La Figure 97 (a) présente le film déposé sur verre avec des agrandissements des différentes zones d'intérêts (à savoir de la couche tampon de TiO₂ (Figure 97 (b)) du film de vanadate de strontium Figure 97 (e), et de la couche de protection de TiO₂ Figure 97 (h)), ainsi que les images de MET en haute résolution (Figure 97 (c, f, i)), et les FFT (Figure 97 (d, g, j)) correspondantes. La couche tampon et la couche de protection sont toutes les deux en TiO₂ cristallisé anatase, comme l'indiquent les FFT, qui sont donc cohérentes avec l'analyse de DRX en Figure 96. Cette analyse MET confirme aussi la cristallisation vue par DRX de la couche de vanadate de strontium sur verre, et sa FFT est compatible avec une projection de la phase Sr₃V₂O₈. Celle-ci est bien l'une des phases identifiées comme possible lors de l'analyse de DRX pour l'échantillon déposé avec un R_{Sr} de 0,84. Le recuit à 500°C sous forming gaz a donc permis la cristallisation des films de SVO, en phase Sr₃V₂O₈ pour le film déposé avec un R_{Sr} de 0,84.

III.c. Effet du recuit sur la composition et la structure cristalline des films selon le substrat

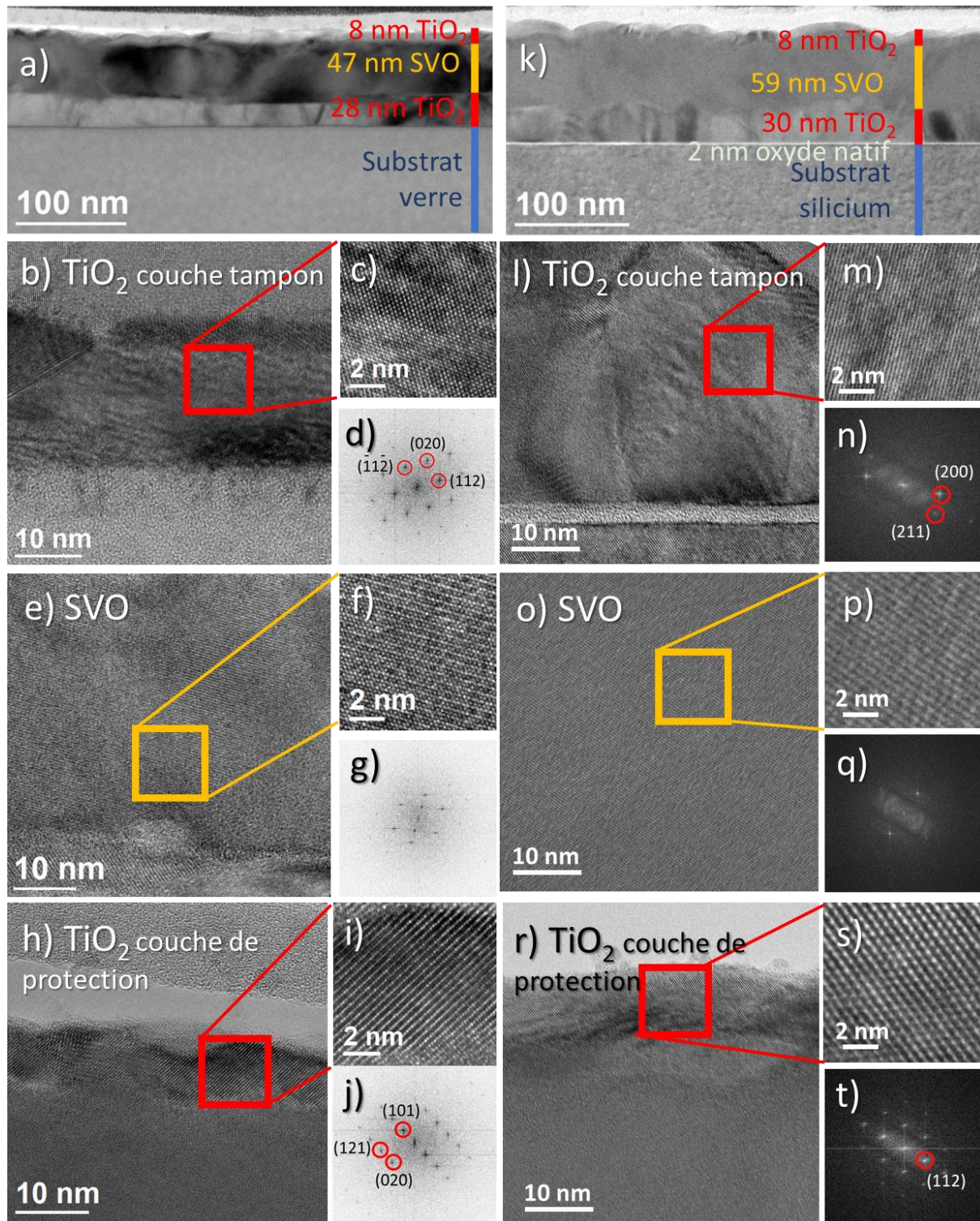


Figure 97 : Images MET d'un film de SVO déposé avec un R_{Sr} de 0,84 recuit à 500°C sous forming gas, avec couche tampon et couche de protection de TiO_2 sur verre (a) et sur silicium (k). Sur verre comme sur silicium, des zooms sur les différentes zones du dépôt ont été réalisés : la couche tampon de TiO_2 (b et l), le film de SVO (e et o), et la couche de protection de TiO_2 (h et r). Pour chaque zone, une image de haute résolution (c, f, i et m, p, s) et la FFT correspondante (d, g, j et n, q, t) sont également affichées.

iii. Effet du substrat sur les films après recuit

Un autre paramètre pouvant avoir un effet sur la structure du film de SVO est le substrat utilisé, même si la couche tampon de TiO₂ devrait a priori minimiser les différences liées au substrat. Le même échantillon déposé sur verre et recuit de la Figure 97 (a) à (j) a été déposé et recuit sur silicium avec les mêmes paramètres, et analysé par TEM de la même manière (ensemble du film (k), couche tampon de TiO₂ (l), couche de SVO (o), couche de protection de TiO₂ (r), agrandissement (m, p, s) et FFT correspondantes (n, q, t)). Les images ont été placées sur la même figure que les images de l'échantillon déposé sur verre pour faciliter la comparaison.

Les Figure 97 (a) et (k) présentent les images de ce film de SVO sur les deux substrats. La couche tampon de TiO₂, la couche de SVO et la couche supérieure de TiO₂ sont toutes les trois cristallisées en phase anatase sur les deux substrats, cependant la rugosité de surface est bien plus importante sur silicium que sur verre. Cette différence au niveau de la rugosité peut avoir plusieurs origines différentes. Une première hypothèse peut provenir de la présence de croissance granulaire du TiO₂ pendant le recuit [318,319]. En effet, la surface du TiO₂ déposé sur silicium paraît bien plus rugueuse que sur verre (Figure 97 (k) et (l) vs. (a) et (b)). Une deuxième hypothèse peut mettre en jeu les coefficients d'expansion thermique. Le Tableau 12 rassemble les coefficients des différents matériaux rencontrés : le silicium possède en moyenne le plus petit coefficient. Il y a donc une grande disparité entre les coefficients d'expansion thermique, ou de dilatation, entre le Si et les autres matériaux, pouvant mettre le film en compression, et amplifier la rugosité.

| Matériau | Substrat Si (100) | Verre Eagle XG | TiO ₂ | SrVO ₃ |
|----------------------------------------------------------|-------------------|----------------|--------------------|-----------------------|
| Coefficient d'expansion ($\cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$) | 2,3 à 4,7 | 3,5 à 7,5 | 4,5 à 12 [320,321] | 8,3 to 14,5 [322,323] |

Tableau 12 : Coefficient d'expansion thermique des différents matériaux.

La composition chimique des deux films avec un R_{Sr} de 0,84, déposés simultanément, observée par MET (Figure 97) a été investiguée par EDS et HAADF sur verre en Figure 98 (a) et sur silicium Figure 98 (b). Sur les deux substrats, les couches de TiO₂ et de SVO sont homogènes et bien séparées, et il n'y a pas d'observation de clusters avec des concentrations d'espèces dans la couche de SVO ou de migration d'espèces chimiques aux interfaces.

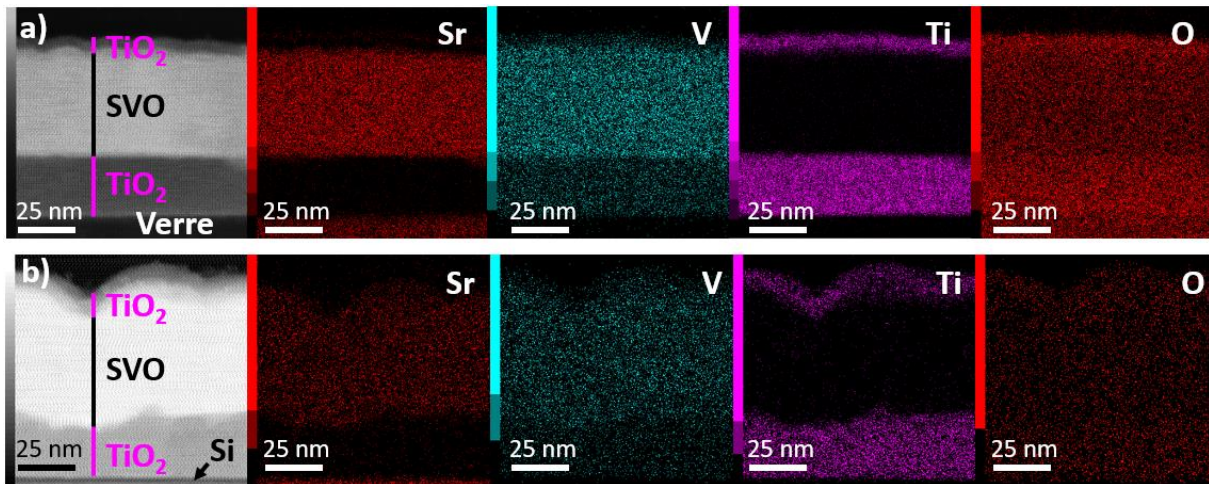


Figure 98 : Images STEM-EDS et STEM-HAADF de films de SVO déposés avec un R_{Sr} de 0,84, avec du TiO_2 en couche tampon et en couche de protection (a) sur verre et (b) sur silicium.

d. Conclusions sur les propriétés structurales

Ce paragraphe III nous aura donc permis d'identifier les effets des paramètres de dépôt et de recuit sur les films de SVO.

Tout d'abord, la composition chimique des films non recuits est fonction de R_{Sr} : les teneurs en oxygène et en vanadium décroissent avec le R_{Sr} (à teneur en strontium constante).

La couche tampon de TiO_2 ne semble pas avoir d'impact sur la cristallisation du SVO, cependant, elle semble permettre de prévenir la migration du silicium dans la couche de SVO.

Ensuite, un recuit à 500°C sous atmosphère réductrice est nécessaire pour cristalliser le SVO avec une stœchiométrie la plus proche possible de celle du $SrVO_3$. Néanmoins, les phases obtenues après recuit sont $Sr_3V_2O_8$ ou Sr_2VO_4 , selon le R_{Sr} choisi.

Enfin, les films présentent une rugosité plus importante lorsqu'ils cristallisent sur silicium que sur verre, cela dit, ils restent chimiquement homogènes dans les deux cas.

IV. Propriétés optiques

Après l'étude de la structure des films de vanadate de strontium déposés par ALD, nous nous intéressons maintenant aux propriétés optiques de ces films et de leurs relations avec leurs propriétés structurales.

a. Indice de réfraction et coefficient d'extinction

Les films de vanadate de strontium ont tout d'abord été analysés par ellipsométrie spectroscopique. Ils ont été déposés sur substrat Si sans couche tampon ni de protection de TiO₂, afin de faciliter la mesure et l'analyse. Les résultats de mesure ont été modélisés avec une formule de dispersion de type Tauc-Lorentz à deux oscillateurs. Cette modélisation a permis de tracer en Figure 99 l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k des films recuits et non-recuits, pour les différentes compositions.

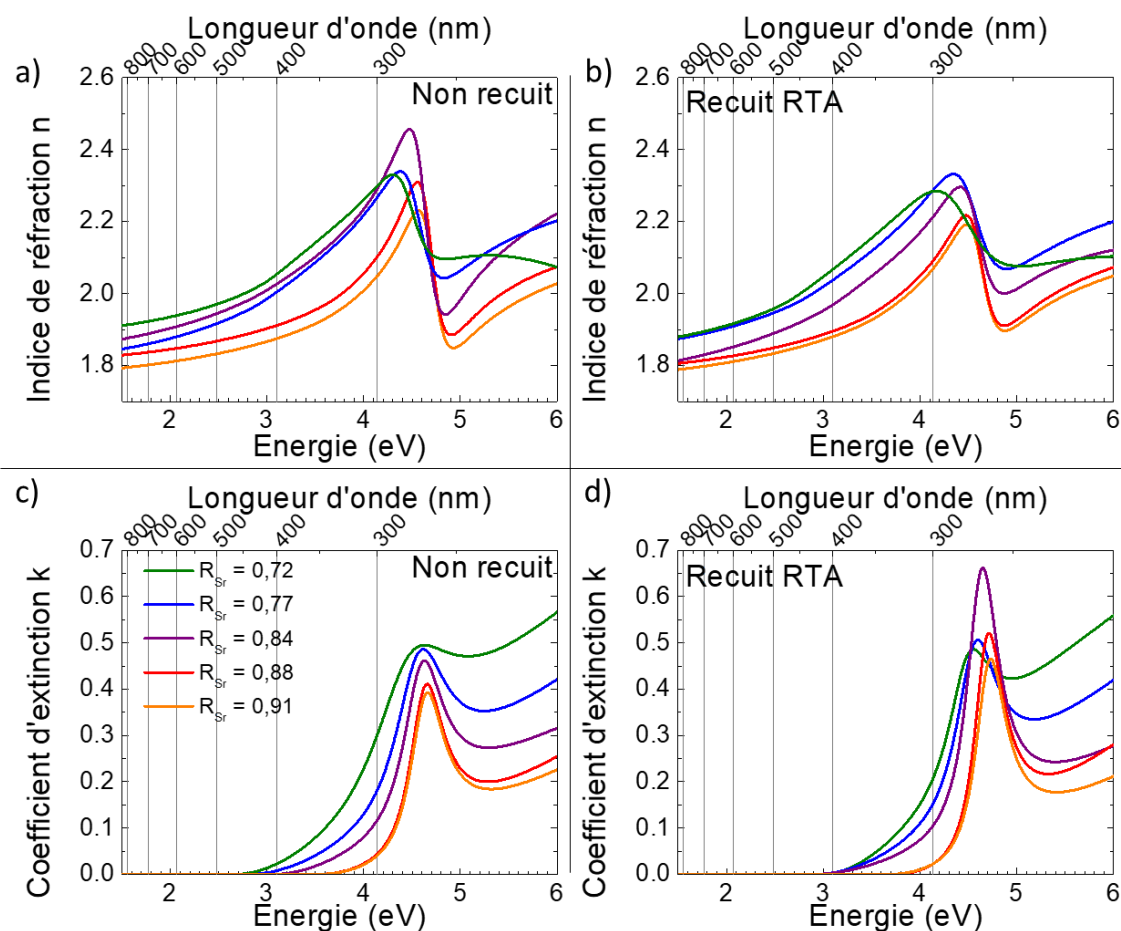


Figure 99 : Indice de réfraction n et coefficient d'extinction k des films déposés sur Si avec les différents R_{Sr} avant (a) et (b) et après recuit (c) et (d).

Que le film soit non recuit (Figure 99 (a)), ou recuit (Figure 99 (b)), l'allure de la courbe de l'indice de réfraction est similaire pour toutes les compositions, avec l'indice qui augmente de 1,8-1,9 @1,5 eV jusqu'à un pic 2,2-2,4 @4-4,5 eV, puis l'indice diminue brutalement avant d'augmenter à nouveau. La position du pic augmente avec R_{Sr} de 4,2 eV à 4,5 eV, et son amplitude augmente de R_{Sr} égal à 0,72 à R_{Sr} égal à 0,84 pour les films non recuits, et de 0,72 à 0,77 pour les films recuits, puis diminue.

Pour tous les films recuits (Figure 99 (d)), et non-recuits (Figure 99 (c)), le coefficient d'extinction suit la même tendance : une valeur nulle jusqu'à environ 3 eV, une augmentation jusqu'à un pic dont le maximum se situe entre 4,5 eV et 5 eV, puis une diminution et une augmentation. Les valeurs de k diminuent avec l'augmentation de R_{Sr} , sur tout le domaine d'énergie analysé pour les films non recuits, et à toutes les énergies sauf autour du pic du coefficient d'extinction pour les films recuits.

Les spectres de la Figure 99 présentent des courbes, dont les allures sont similaires à celles décrites par P. Yeh [324] en Figure 100. Les mesures d'ellipsométrie mettent donc en évidence une bande d'absorption localisée entre 4,5 eV et 5 eV. Les allures des courbes ne sont pas totalement identiques entre la Figure 99 et la Figure 100. En effet, la Figure 100 présente des courbes caractéristiques d'une unique bande d'absorption, alors que les films en ont vraisemblablement deux une entre 4,5 eV et 5 eV, l'autre à une énergie supérieure à 6 eV et hors gamme de mesure sur notre appareil d'ES. D'autre part, les données d'ellipsométrie ont été modélisée avec un modèle de Tauc-Lorentz à deux oscillateurs, ce qui soutient l'hypothèse des deux bandes d'absorption.

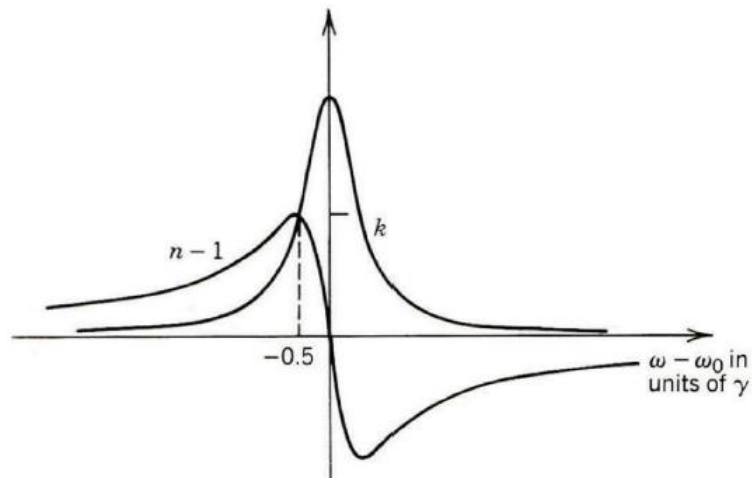


Figure 100 : Indice optique $n-1$ et coefficient d'extinction k caractéristiques d'une bande d'absorption pour des matériaux transparents [324].

b. Energie de bande interdite

Les valeurs de E_g pour les différentes phases des matériaux prises dans la littérature sont reportées dans le Tableau 4. Selon la littérature, le $Sr_3V_2O_8$ posséderait une énergie de bande interdite E_g , ou « band gap », largement supérieure à celle du Sr_2VO_4 de près de 1,0 eV.

| Matériau | Valeur du band gap : E_g | Nature du band gap | Méthode | Référence |
|-----------------------------------------------|----------------------------|--------------------|--------------|-----------|
| SrVO ₃ | 3,4 – 3,6 | indirect | Plot de Tauc | [296] |
| Sr ₂ VO ₄ | 2,75 | non indiqué | Plot de Tauc | [304] |
| Sr ₃ V ₂ O ₈ | 3,75 | direct | Plot de Tauc | [307] |
| Sr ₂ V ₂ O ₇ | 2,97 | indirect | Plot de Tauc | [311] |
| | 3,21 | indirect | - | [313] |

Tableau 13 : Valeurs d'énergies de bande interdite dans la littérature.

Nous allons maintenant essayer d'estimer l'énergie de bande interdite E_g de nos matériaux déposés recuits et non recuits suivant le paramètre R_{Sr} . Cette énergie de bande interdite E_g , des films analysés précédemment par ES a été déterminée par deux méthodes différentes :

1^{ère} méthode => "Modèle de Tauc-Lorentz": comme mentionné auparavant, le modèle utilisé pour simuler les mesures d'ellipsométrie est une fonction de dispersion de Tauc-Lorentz (Chapitre 2-V.a) à deux oscillateurs, qui comprend le paramètre du band gap E_g .

2^e méthode => « Plot de Tauc » : Cette méthode consiste à tracer le coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie (Équation 15), à identifier la zone linéaire, la modéliser et à lire son origine [325] (Annexe B). La formule variant selon la nature du band gap (direct ou indirect), les deux possibilités ont donc été calculées. Les valeurs de band gap E_g obtenues selon les différentes méthodes sont représentées Figure 101.

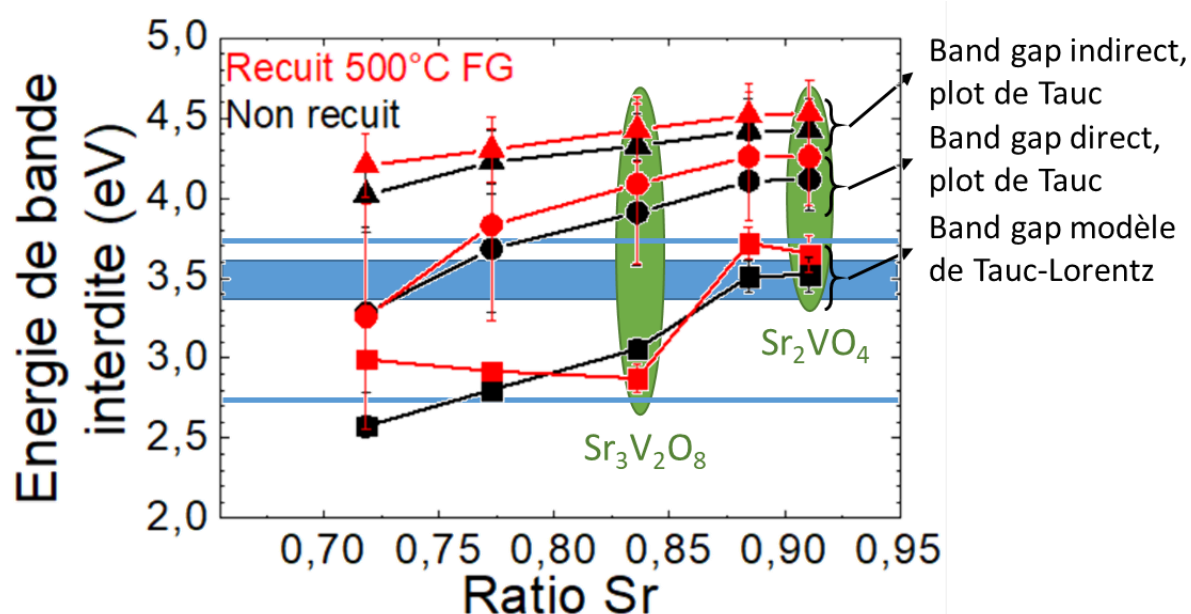


Figure 101 : Énergie de bande interdite, des films déposés et des films recuits, obtenue à partir de la modélisation des données de l'ellipsométrie avec une fonction de dispersion de Tauc-Lorentz, et avec un « plot Tauc ».

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^n$$

Équation 15 : Formule utilisée pour déterminer l'énergie de bande interdite E_g à partir du coefficient d'absorption α , avec h la constante de Planck et ν l'énergie en eV. La valeur de n dépend de la nature de la transition : $n=1/2$ pour un band gap direct et $n=2$ pour un band gap indirect [325].

À l'exception de la première partie de la courbe issue du modèle Tauc-Lorentz pour les films recuits, toutes les méthodes de calcul du band gap montrent que E_g est en moyenne croissant en fonction de R_{Sr} , pour les films non recuits et recuits. Si on se focalise maintenant sur une même méthode d'analyse, il faut noter que les E_g de nos échantillons varient en fonction des phases $Sr_3V_2O_8$ ($R_{Sr}=0,84$) et Sr_2VO_4 ($R_{Sr}=0,91$) respectivement de $\approx 3,0$ eV à $\approx 3,6$ eV ($\Delta E \approx 0,6$ eV) (Tauc-Lorentz) et de $\approx 4,0$ eV à $\approx 4,2$ eV ($\Delta E \approx 0,2$ eV) (plot de Tauc, direct) et de $\approx 4,3$ eV à $\approx 4,5$ eV ($\Delta E \approx 0,2$ eV) (plot de Tauc, indirect). Nous pouvons donc affirmer que, indépendamment du modèle, le gap augmente lors du changement de phase avec une tendance d'environ ($\Delta E \approx 0,2$ à $0,6$ eV).

Les valeurs de E_g pour les différents matériaux notées au Tableau 13, sont illustrées en violet sur la Figure 101. Celles-ci, établies par plot de Tauc, ne correspondent pas aux valeurs expérimentales de cette thèse (films recuits). Nos analyses révèlent que nous n'avons pas la différence de gap entre $Sr_3V_2O_8$ et Sr_2VO_4 de près de 1,0 eV, mais qu'en plus nous avons un E_g de Sr_2VO_4 strictement supérieur à $Sr_3V_2O_8$ et cela pour les deux méthodes d'investigation de l'ordre de $\Delta E \approx 0,2$ pour les méthodes de plot de Tauc.

La phase $Sr_2V_2O_7$, qui a été identifiée comme possible phase de cristallisation lors de l'analyse de DRX en Figure 96, possède un E_g indirect entre 2,97 eV et 3,21 eV d'après la littérature (ref). Cette phase pouvant être présente en même temps que la phase $Sr_3V_2O_8$ (qui elle a été non seulement identifiée par DRX, mais aussi par MET), il est possible d'avoir un mélange de phase entre le $Sr_2V_2O_7$ et le $Sr_3V_2O_8$. Cela donnerait un E_g intermédiaire entre 3 eV et 3,75 eV, qui correspondrait mieux aux valeurs de E_g trouvées en Figure 101.

Il faut pointer cependant la rareté des résultats de la littérature scientifique sur l'énergie de bande interdite de ces différentes phases, et la difficulté de comparer les valeurs pour tirer des conclusions lorsqu'il n'y a qu'une seule publication de référence. De plus, la méthode du « Plot de Tauc » (Annexe B) a l'inconvénient de reposer sur la modélisation de la zone linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ ou de $(\alpha h\nu)^{1/2}$, selon si la bande interdite est directe ou indirecte, or

l'identification de cette zone linéaire revient à l'expérimentateur, qui peut être sujet à des erreurs d'interprétation. La méthode de Tauc-Lorentz a l'avantage d'être beaucoup moins sujette à l'interprétation humaine dans l'analyse et donc serait plus fiable.

Enfin, il faut noter aussi que les E_g des films recuits sont supérieurs à ceux des films non recuits, à l'exception près de première partie de la courbe issue du modèle Tauc-Lorentz pour les films recuits. La transition de phase d'amorphe à cristallisé, et donc la réorganisation atomique, semble donc augmenter le gap d'environ 0,1 à 0,2 eV.

V. Conclusion du chapitre 5

De l'oxyde de strontium et de l'oxyde de vanadate de strontium ont été déposés avec succès par ALD. Si les dépôts de SrO n'ont que peu d'intérêt d'un point de vue des applications, cette étape était néanmoins nécessaire pour pouvoir optimiser les paramètres de dépôts du précurseur de strontium. Le précurseur de strontium choisi ici (Absolut-Sr) présente l'avantage d'avoir une large fenêtre de température de dépôt, puisque nous avons réussi à le déposer avec une vitesse de dépôt constante entre 180°C et 300°C. La stratégie employée pour déposer de l'oxyde ternaire vanadium strontium est celle des super-cycles, et les dépôts ont été réalisés avec différentes compositions plus ou moins riches en strontium ou en vanadium.

Différentes phases cristallines du système ternaire vanadium – strontium – oxygène ont été obtenues, après recuit sous atmosphère réductrice, selon le R_{Sr} fixé pour chaque dépôt (pour rappel : Sr₂VO₄, Sr₃V₂O₈ et peut-être Sr₂V₂O₇), mais pas encore la phase cible, à savoir SrVO₃. Il faut noter que, les phases obtenues présentent des propriétés d'émission de lumière dans le visible rapportées dans la littérature [311].

Une étude d'ellipsométrie spectroscopique approfondie a été menée sur les films déposés. Celle-ci a permis d'observer l'évolution de l'indice optique n et du coefficient d'extinction k des différents dépôts en fonction de la composition et du recuit des films. Il semble que n et k ont tendance à diminuer quand R_{Sr} augmente, en dehors des énergies situées autour du pic d'absorption. Enfin, cette analyse a aussi servi à déterminer l'énergie de bande interdite des mêmes dépôts par différentes techniques : la méthode classiquement utilisée, dite du « plot de Tauc », et celle basée sur le modèle de Tauc-Lorentz. Ces deux techniques,

même si les valeurs d' E_g obtenues restent distinctes, mettent en avant des tendances similaires, à savoir un E_g plus important pour les films recuits que pour les films non recuits, ainsi qu'une augmentation de l' E_g en fonction de R_{Sr} . Ce dernier point, est contradictoire avec la littérature car pour les films recuits, quand les phases ont été identifiées ($Sr_3V_2O_8$ pour $R_{Sr}=0,84$ et Sr_2VO_4 pour $R_{Sr}=0,91$) les E_g de celles-ci (dans le peu de publications où ils sont indiqués) suivent la tendance inverse.

Conclusion générale

Les études menées dans ce travail de thèse basées dans un premier temps sur un projet de prématuration du CNRS (CoCoT), portent sur la synthèse par ALD de films de TiO_2 , d'oxyde de vanadium et de vanadate de strontium, ainsi que leurs caractérisations structurales, optiques et électriques.

Les films de TiO_2 ont été déposés par ALD pour la première fois au CIMAP à partir du couple de précurseurs TTIP-eau et pour des températures de dépôt comprises entre 100°C et 300°C . De 100°C à 225°C , tous les films de TiO_2 sont amorphes, et ils cristallisent en phase anatase à partir de 250°C . Les différentes techniques de caractérisations structurales ont permis de confirmer le mécanisme de croissance et de cristallisation des films de TiO_2 : les films sont amorphes dans les premiers cycles de dépôt ; puis il y a apparition de nuclei cristallisés à la surface du film, ensuite ces nuclei croissent à la fois dans le film amorphe déjà déposé, ainsi que dans le matériau nouvellement déposé ; et ce jusqu'à la complète cristallisation du film. Ce mécanisme de croissance est favorisé par l'augmentation de la température du dépôt et de l'épaisseur et reste identique quel que soit le substrat (silicium ou verre), bien qu'un écart de 50°C en termes de température de dépôt ait été observé au passage du substrat silicium au substrat verre. Ce mécanisme permet d'expliquer aussi l'évolution observée de la densité et de la rugosité, augmentant toutes les deux avec la température de dépôt, expliquée par sa cristallisation initiée en surface. Les analyses optiques ont confirmé l'énergie de bande interdite de 3,2 eV du TiO_2 anatase, et la polarisabilité moléculaire optique des films, calculée à partir de leur indice optique n et de leur densité, ce qui a permis de confirmer et de compléter les quelques valeurs de la littérature. De plus, il a été mis en évidence que les films déposés à 300°C présentent la constante diélectrique la plus importante avec le moins de pertes diélectriques. Un article [82] a été publié à partir des résultats de ce chapitre, et les valeurs d'indice optique et de coefficient d'extinction du TiO_2 amorphe et anatase sont disponibles sur la base de données « refractiveindex.info » [182].

La fenêtre ALD du VTIP et de l'eau se situe entre 100°C et 200°C, et permet de synthétiser des films d'oxyde de vanadium amorphes. Une cristallisation en un mélange de la phase VO₂ et de la phase V₂O₅ et/ou V₆O₁₃ a été observée par un recuit au four RTA pendant une heure à 500°C sous atmosphère réductrice (forming gaz). Les recuits à plus basses températures n'ont pas permis la cristallisation de la phase VO₂. De même, le recuit à plus haute température à 550°C, qui de plus présente un démouillage du substrat par le film. Les recuits sous vide n'ont pas non plus permis d'obtenir la phase VO₂. L'intérêt principal de la phase VO₂ est sa transition isolant-métal (IMT) autour de 68°C pour des films de 100 nm d'épaisseur. Nous avons donc observé cette IMT par diverses analyses menées en température. Les changements des degrés d'oxydation du vanadium (observés en XPS) au-dessus et en dessous de la T_{IMT} s'expliquent par l'interprétation de la structure de bande du VO₂. La spectroscopie Raman a confirmé les phases VO₂ et V₆O₁₃, et mis en évidence des zones à la surface du film plus ou moins riches en celles-ci, mais contenant toutes du VO₂, car elles présentent toutes l'IMT caractéristique du VO₂. L'IMT a un fort effet sur le film étudié au niveau de la transmission dans l'IR avec une baisse importante de 63% au passage du VO₂ monoclinique isolant vers le VO₂ rutile métal. L'effet est bien moindre dans le visible avec une baisse de 4%. Au passage de l'IMT, la résistivité du film diminue aussi, passant de 1,2.10⁵ Ω.cm à 0,5.10⁵ Ω.cm. C'est une perte d'un seul ordre de grandeur, moins important que ceux de trois ou quatre ordres de grandeur reportés dans la littérature, mais cela s'explique par la composition de nos films qui ne sont pas du VO₂ pur mais du VO₂ et du V₂O₅ et/ou du V₆O₁₃. Enfin, le vieillissement des échantillons après huit mois de stockage sous air a été mis en évidence par une étude d'ellipsométrie spectroscopique et de DRX.

La fenêtre de dépôt du précurseur de strontium (Abs-Sr) et de l'eau a été trouvée entre 180°C et 300°C. L'oxyde de strontium SrO seul n'ayant que peu d'intérêt, il n'a pas été étudié. Les dépôts de Sr_xV_yO_z ont été réalisés à 200°C en appliquant la stratégie des supercycles pour déposer cet oxyde ternaire. Cette stratégie a été réalisée avec cinq compositions différentes à épaisseur constante pour pallier les variabilités expérimentales et en se basant sur les hypothèses réalisées pour établir le protocole de dépôt. Du Sr_xV_yO_z a été déposé avec et sans couche tampon de TiO₂, et une étude de microscopie électronique a montré que la couche tampon permet d'éviter la diffusion du silicium du substrat dans le film de Sr_xV_yO_z. Les films sont amorphes directement après dépôt et nécessitent de ce fait un recuit pour cristalliser. Le

recuit permettant de se rapprocher au maximum de la stœchiométrie du SrVO_3 est celui réalisé au four RTA à 500°C pendant une heure. Selon leur composition, les films ont cristallisé en phase $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ou en phase Sr_2VO_4 . Ces deux phases sont peu étudiées dans la littérature et ne sont pas des TCO, mais une étude de leurs propriétés optiques a tout de même été menée par ellipsométrie spectroscopique afin de déterminer leur énergie de bande interdite. Cette dernière a été déterminée par plusieurs méthodes (Tauc plot et méthode de Tauc-Lorentz), et si les valeurs obtenues sont différentes, les évolutions des énergies de bande interdites en fonction de la composition, et donc de la phase des films, restent similaires peu importe la méthode, mais divergent de la littérature qui est peu abondante sur le sujet.

Le principal objectif de cette thèse était de déposer du SrVO_3 par ALD. Les différents dépôts et recuits menés dans ce chapitre n'ayant pas permis d'aboutir à ce résultat, il convient en conséquence de continuer l'étude jusqu'à son obtention. Pour ce faire, différentes pistes nous semblent pertinentes à explorer.

En premier lieu, le précurseur VTIP de vanadium utilisé contient du vanadium oxydé +5, alors que dans le SrVO_3 et dans le VO_2 , ce même atome est oxydé +4 (+5 dans le $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$ et le $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$, et +4 dans le Sr_2VO_4). Il va sans dire qu'un précurseur ayant le même degré d'oxydation pour l'atome de vanadium que la phase recherchée, faciliterait la démarche. L'obtention de VO_2 au chapitre 4, et de Sr_2VO_4 au chapitre 5 (où le vanadium est oxydé +4) prouve qu'il est tout à fait possible de réduire ce degré d'oxydation, cependant le VO_2 n'est pas pur au chapitre 4 et la phase n'est pas la bonne au chapitre 5. Par conséquent, nous envisageons l'utilisation d'un précurseur où le vanadium est directement oxydé +4, comme le TDMAV ou le TEMAV bien qu'ils aient été écartés au chapitre 2 à cause de leur coût et de leur sensibilité à l'air.

Ensuite, nous avons réfléchi à la possibilité d'injecter du forming gaz (95% Ar, 5% H_2) pour réduire l'oxygène des films directement dans la chambre de dépôt, en introduisant un nouveau pulse (et une nouvelle purge) dans le super-cycle. Le logiciel permet cette étape supplémentaire, et nous sommes actuellement en train d'ajouter une nouvelle conduite de gaz sur le bâti de dépôt.

La dernière piste à étudier concerne le recuit réducteur, jusqu'à présent effectué dans un four RTA sous atmosphère statique de forming gaz. Nous prévoyons des essais dans un nouveau four conventionnel sous flux constant de forming gaz.

Une autre étude qui serait intéressante à poursuivre est l'effet de la couche tampon de TiO_2 sur la cristallisation : en effet, nous n'avons pas étudié la cristallisation des films de SVO déposés directement sur les substrats verre et silicium, de même d'autres couches tampon peuvent être envisagées, comme l'alumine Al_2O_3 par exemple, déjà déposée au CIMAP par ALD.

Le dépôt par ALD de TiO_2 se poursuit actuellement au laboratoire CIMAP avec une étude sur dopage du TiO_2 au niobium pour réaliser un TCO. Les résultats semblent prometteurs.

Production scientifique

I. Articles

A. Jolivet, C. Labbé, C. Frilay, O. Debieu, P. Marie, B. Horcholle, F. Lemarié, X. Portier, C. Grygiel, S. Duprey, W. Jadwisienczak, D.C. Ingram, M. Upadhyay, A. David, A. Fouchet, U. Lüders, J. Cardin, "*Structural, optical, and electrical properties of TiO₂ thin films deposited by ALD: Impact of the substrate, the deposited thickness and the deposition temperature*", **Applied Surface Science**, 608, 2023 (2022), pp. 155224. (<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155214>).

II. Conférences

a. Oraux

A. Jolivet, C. Labbé, C. Frilay, X. Portier, C. Grygiel, A. David, J. Cardin, "*Structural and optical characterizations of TiO₂ thin films deposited on different substrates by ALD technique*", Conference, **6e édition du Workshop du GDR RAFALD (Réseau des Acteurs Français de l'ALD)**, Virtuel,(2020) **(Oral)**.

L. Khomenkova, A. Jolivet, C. Labbé, X. Portier, J. Cardin, F. Gourbilleau, "*Rare Earth Doped Layers Fabricated By Atomic Layer Deposition*", Conference, **ECS Meeting Abstracts**, 2020/05/01,(2020) **(Oral)**.

G.D. Gessese, O. Debieu, A. Jolivet, C. Frilay, P. Marie, C. Labbé, M. El-Roz, J. Cardin, "*Atomic layer deposition of transparent conductive Nb-doped TiO₂ films: Nb content and annealing effects*", Conference, **7e édition du Workshop du GDR RAFALD (Réseau des Acteurs Français de l'ALD)**, Marseille, 3-5 Nov.,(2021) **(Oral)**.

A. Jolivet, J. Cardin, C. Frilay, O. Debieu, P. Marie, S. Duprey, F. Lemarié, X. Portier, C. Labbé, "*Observation of the insulator-to-metal transition (IMT) in VO₂ deposited by ALD*", Conference, **7e édition du Workshop du GDR RAFALD (Réseau des Acteurs Français de l'ALD)**, Marseille, France, 3-5 Nov.,(2021) **(Oral)**.

A. Jolivet, C. Labbé, C. Frilay, O. Debieu, P. Marie, B. Horcholles, F. Lemarié, X. Portier, C. Grygiel, W. Jadwisienczak, D.C. Ingram, M. Upadhyay, A. David, A. Fouchet, U. Lüders, J. Cardin, "*Growth mechanism effect of anatase TiO₂ deposited by ALD on different substrates on the structural, optical and electrical properties*", Conference, **E-MRS Fall Meeting, Symposium P (Wide band gap (WBG) materials: theory, growth, characterization, and applications)**, Virtual Conference, 20-23 Sept.,(2021) **(Oral)**.

A. Jolivet, C. Labbé, C. Frilay, O. Debieu, P. Marie, F. Lemarié, X. Portier, C. Grygiel, M. Upadhyay, A. David, A. Fouchet, U. Lüders, J. Cardin, "*Impact of the growth mechanisms on Si and glass substrates on the structural, optical and electrical properties of anatase TiO₂ thin films synthesized by ALD*"

technique", Conference, **239th ECS Meeting, symposium (H: Electronic and photonic devices and systems, H01: Wide Bandgap Semiconductor Materials and Devices)**, Digital Meeting, May 30-June 3, (2021) (Oral).

A. Jolivet, J. Cardin, C. Frilay, O. Debieu, P. Marie, S. Duprey, F. Lemarié, X. Portier, B. Horcholles, P. Bazin, J. More-Chevalier, W. Jadwisienczak, D.C. Ingram, C. Labbé, "Atomic Layer Deposition (ALD) of thermochromic VO₂ thin film", Conference, **E-MRS Spring Meeting, Symposium L (Functional material : Chromogenic materials and devices)**, Virtual Conference, 30 May-3 June, (2022) (Oral).

A. Jolivet, J. Cardin, C. Frilay, F. Lemarié, X. Portier, B. Horcholle, M. Wojciech, W. Jadwisienczak, D.C. Ingram, M. Mezhoud, A. Fouchet, U. Lüders, C. Labbé, "Structural and optical properties of strontium vanadate deposited by ALD Technique", Conference, **8e édition du Workshop du GDR RAFALD (Réseau des Acteurs Français de l'ALD)**, Caen, 16-18 Nov., (2022) (Oral).

b. Posters

A. Jolivet, J. Cardin, C. Frilay, O. Debieu, P. Marie, S. Duprey, F. Lemarié, X. Portier, B. Horcholles, P. Bazin, J. More-Chevalier, P. Fitl, S. Cichon, J. Lancok, W. Jadwisienczak, D.C. Ingram, C. Labbé, "Effect of Insulator-to-Metal Transition (IMT) in VO₂ deposited by ALD", Conference, **22nd International Conference on Atomic Layer Deposition: ALD Fundamentals Poster Session**, Ghent, Belgium, 26-29 June, (2022) (Poster).

G.D. Gessese, O. Debieu, A. Jolivet, C. Frilay, S. Duprey, X. Portier, C. Dufour, P. Marie, C. Labbé, M. El-Roz, J. Cardin, "Comprehensive investigation of Er₂O₃ thin films grown with different ALD approaches", Conference, **22nd International Conference on Atomic Layer Deposition: ALD Fundamentals Poster Session**, Ghent, Belgium, 26-29 June, (2022) (Poster).

G.D. Gesesse, O. Debieu, A. Jolivet, C. Frilay, P. Marie, C. Labbé, M. El-Roz, J. Cardin, "Synthesis of transparent conductive Nb doped TiO₂ films by ALD: Nb content, deposition temperature and annealing effects", Conference, **E-MRS Fall Meeting, Symposium P (Wide band gap (WBG) materials: theory, growth, characterization, and applications)**, Virtual Conference, (2021) (Poster).

Annexe A : Calcul de la masse volumique, de la stœchiométrie et de l'erreur en RBS

Les résultats, obtenus en RBS, sont pour chaque atome la concentration surfacique C_i en atomes/cm² de l'espèce i , à laquelle sont liées différentes incertitudes :

- L'erreur systématique, qui est de 2%,
- L'erreur aléatoire, de 3% pour l'oxygène et de 1% pour la plupart des espèces métalliques (avec $k=2$),
- L'erreur sur la sélection des données, de 7% pour l'oxygène et de 2% pour la plupart des espèces métalliques.

En considérant que les différentes sources d'incertitudes sont décorrélées (Équation 16) :

$$\frac{\Delta C_i}{C_i} = \left\{ \left(\frac{\Delta X_{Syst}}{X_{Syst}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta X_{Ran}}{X_{Ran}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta X_{Data}}{X_{Data}} \right)^2 \right\}^{1/2}$$

Équation 16

Pour les échantillons de TiO₂, les formules obtenues sont (Équation 17) :

$$\Delta C_{Ti} = C_{Ti} \cdot \{(0.02)^2 + (0.01)^2 + (0.02)^2\}^{1/2}$$

$$\Delta C_O = C_O \cdot \{(0.02)^2 + (0.03)^2 + (0.07)^2\}^{1/2}$$

Équation 17

Grâce à l'épaisseur des échantillons obtenue par ellipsométrie avec l'incertitude associée (e et Δe , en cm), il est possible de calculer la concentration volumique $C_{vol i}$ (en atomes/cm³) et à la concentration molaire $C_{mol i}$ (en moles/cm³) de l'espèce i , ainsi que leurs incertitudes (Équation 18) :

$$C_{vol i} = \frac{C_i}{e(cm)}$$

$$C_{moli} = \frac{C_i}{e(cm).N_A} = \frac{C_{voli}}{N_A}$$

$$\Delta C_{voli} = C_{voli} \times \sqrt{\left(\frac{\Delta C_i}{C_i}\right)^2 + \left(\frac{\Delta e}{e}\right)^2} = \frac{C_i}{e} \times \sqrt{\left(\frac{\Delta C_i}{C_i}\right)^2 + \left(\frac{\Delta e}{e}\right)^2}$$

$$\Delta C_{moli} = \frac{\Delta C_{voli}}{N_A} = \frac{C_i}{e.N_A} \times \sqrt{\left(\frac{\Delta C_i}{C_i}\right)^2 + \left(\frac{\Delta e}{e}\right)^2}$$

Équation 18

Le calcul de masse volumique donne avec M_i la masse molaire de l'espèce i (Équation 19) :

$$\rho = \sum (C_{moli} \cdot M_i) = \sum \left(\frac{C_i}{e(cm).N_A} \cdot M_i \right)$$

$$\Delta \rho = \sqrt{\sum (\Delta C_{moli} \cdot M_i)^2} = \sqrt{\sum \left(\frac{C_i}{e.N_A} \times \sqrt{\left(\frac{\Delta C_i}{C_i}\right)^2 + \left(\frac{\Delta e}{e}\right)^2} \cdot M_i \right)^2}$$

Équation 19

La stœchiométrie de l'espèce i et son erreur sont données par (Équation 20) :

$$x_i = \frac{C_{voli}}{\sum C_{voli}}$$

$$\Delta x_i = x_i \times \sqrt{\left(\frac{\Delta C_{voli}}{C_{voli}}\right)^2 + \left(\frac{\sum \Delta C_{voli}}{\sum C_{voli}}\right)^2}$$

$$= x_i \times \sqrt{\left(\frac{\frac{C_i}{e} \times \sqrt{\left(\frac{\Delta C_i}{C_i}\right)^2 + \left(\frac{\Delta e}{e}\right)^2}}{\frac{C_i}{e}}\right)^2 + \left(\frac{\sum \frac{C_i}{e} \times \sqrt{\left(\frac{\Delta C_i}{C_i}\right)^2 + \left(\frac{\Delta e}{e}\right)^2}}{\sum \frac{C_i}{e}}\right)^2}$$

$$\Delta x_i = x_i \times \sqrt{\left(\frac{\Delta C_i}{C_i}\right)^2 + \left(\frac{\Delta e}{e}\right)^2 + \left(\frac{\sum \frac{C_i}{e} \times \sqrt{\left(\frac{\Delta C_i}{C_i}\right)^2 + \left(\frac{\Delta e}{e}\right)^2}}{\sum \frac{C_i}{e}}\right)^2}$$

Équation 20

Les compositions des couches ont été déterminées par RBS utilisant un accélérateur tandem de 4,5 MV au Edwards Accelerator Laboratory de l'Université de l'Ohio (USA) et son département intitulé "School of Electrical Engineering and Computer Science" par W. Jadwisienczak et D. Ingram. Pour éviter la perturbation provoquée par le substrat, les échantillons ont été orientés à un angle de 7,5 ° par rapport au faisceau d'ions entrants et placés sur le porte-échantillon de sorte qu'aucun plan majeur ne soit à moins de 20 ° de la verticale ou de l'horizontale. Les échantillons ont été irradiés avec un faisceau d'ions 4He de 2,2 MeV. La résolution en énergie obtenue sur l'échantillon était de 20 à 30 keV, selon la profondeur à laquelle l'analyse a été effectuée. La concentration élémentaire a été obtenue en ajustant les données avec le logiciel de simulation RUMP.

Annexe B : Plot de Tauc

Les énergies de bande interdite (E_g) du chapitre 5 sont estimées avec la méthode du « plot de Tauc » pour une énergie de bande interdite directe et indirecte. La Figure 102 présente les courbes et les modélisations linéaires associées, et paramètres sont indiqués en Tableau 14, ainsi que les E_g estimés.

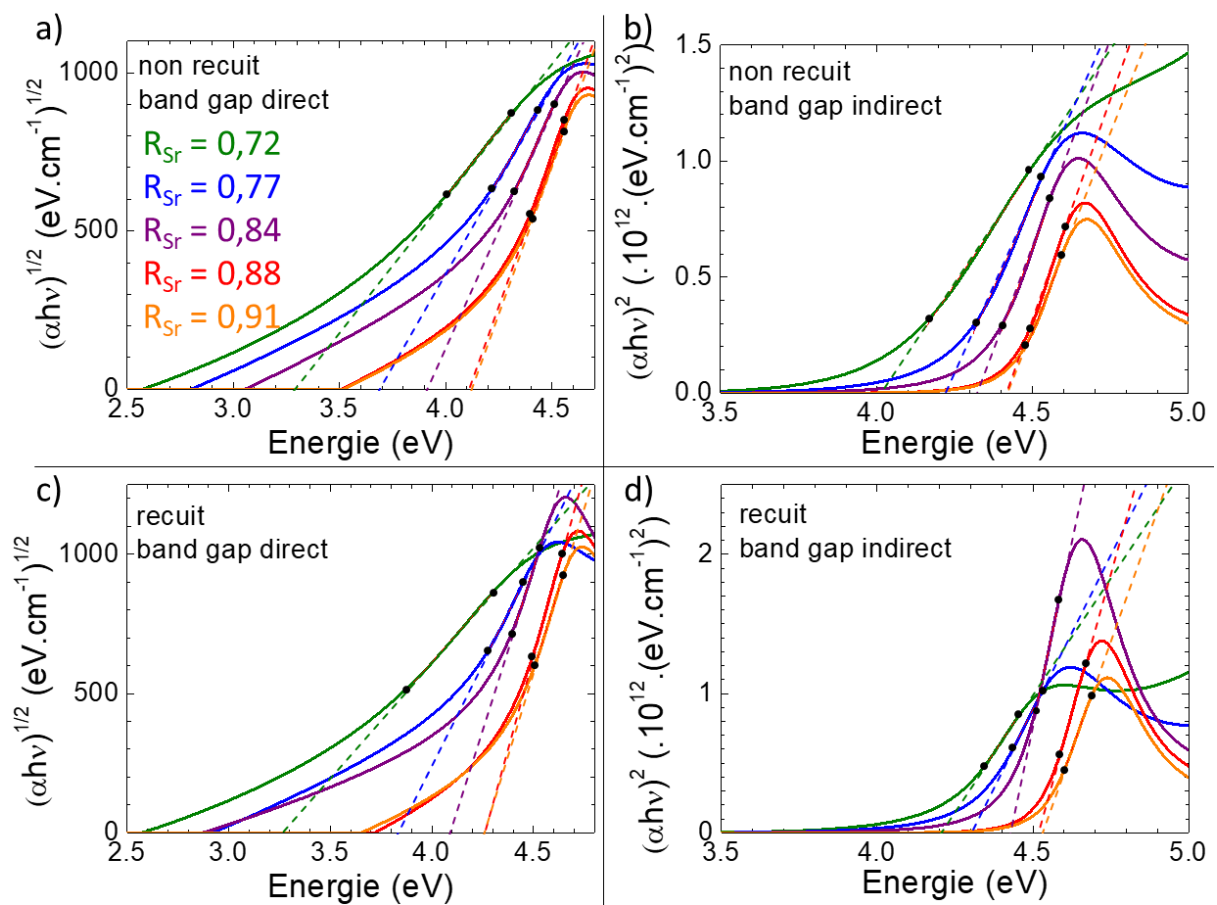


Figure 102 : Plot de Tauc, courbes en ligne continue et modélisation en pointillés entre les points noirs pour les différents R_{Sr} pour les films non recuits pour un E_g direct (a) et indirect (b), et pour les films recuits pour un E_g direct (c) et indirect (d).

| | | R_{Sr} | | | | |
|---------------------------------------------|---------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | | 0,72 | 0,77 | 0,84 | 0,88 | 0,91 |
| Non recuit band gap direct | pente | 850,14 | 1175,66 | 1495,86 | 1878,58 | 1865,06 |
| | Ordonnée à l'origine | -2791,54 | -4330,66 | -5845,69 | -7711,69 | -7677,77 |
| | Band gap (eV) | 3,28 | 3,68 | 3,91 | 4,11 | 4,12 |
| Non recuit band gap indirect | pente | 2,01E+12 | 3,00E+12 | 3,57E+12 | 3,80E+12 | 3,39E+12 |
| | Ordonnée à l'origine | -8,08E+12 | -1,27E+13 | -1,54E+13 | -1,68E+13 | -1,50E+13 |
| | Band gap (eV) | 4,02 | 4,22 | 4,33 | 4,42 | 4,42 |
| Recuit band gap direct | pente | 827,72 | 1451,69 | 2297,29 | 2628,74 | 2371,13 |
| | Ordonnée à l'origine | -2697,70 | -5561,26 | -9388,07 | -11192,40 | -10090,23 |
| | Band gap (eV) | 3,26 | 3,83 | 4,09 | 4,26 | 4,26 |
| Recuit band gap indirect | pente | 3,35E+12 | 4,45E+12 | 1,06E+13 | 7,99E+12 | 6,27E+12 |
| | Ordonnée à l'origine | -1,41E+13 | -1,92E+13 | -4,68E+13 | -3,61E+13 | -2,84E+13 |
| | Band gap (eV) | 4,20 | 4,30 | 4,43 | 4,52 | 4,53 |

Tableau 14 : Paramètres de modélisation et E_g .

Références

- [1] Indium Tin Oxide Market by Application, Technology, and Geography - Forecast and Analysis 2021-2025, Technavio. (n.d.). <https://www.technavio.com/report/indium-tin-oxide-market-industry-analysis> (accessed April 3, 2023).
- [2] L. Zhang, Y. Zhou, L. Guo, W. Zhao, A. Barnes, H.-T. Zhang, C. Eaton, Y. Zheng, M. Brahlek, H.F. Haneef, N.J. Podraza, M.H.W. Chan, V. Gopalan, K.M. Rabe, R. Engel-Herbert, Correlated metals as transparent conductors, *Nature Mater.* 15 (2016) 204–210. <https://doi.org/10.1038/nmat4493>.
- [3] W.M. Ph. D. Haynes, D.R. Ph. D. Lide, T.J. Ph. D. Bruno, CRC Handbook of Chemistry and Physics 2016-2017: A Ready-reference Book of Chemical and Physical Data, 97th edition, Productivity Press, 2016.
- [4] A. Boileau, C. Cibert, A. David, A. FOUCHET, F. Gourbilleau, C. Labbé, U. Lüders, G. Poullain, Couche tampon pour la croissance cristalline d'oxydes métalliques de type pérovskite notamment sur substrats amorphes, WO2022023651A1, 2022. <https://patents.google.com/patent/WO2022023651A1/fr> (accessed April 5, 2023).
- [5] K. Ellmer, Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes, *Nature Photon.* 6 (2012) 809–817. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.282>.
- [6] T. Karasawa, Y. Miyata, Electrical and optical properties of indium tin oxide thin films deposited on unheated substrates by d.c. reactive sputtering, *Thin Solid Films.* 223 (1993) 135–139. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(93\)90737-A](https://doi.org/10.1016/0040-6090(93)90737-A).
- [7] H. Kim, J.S. Horwitz, G.P. Kushto, Z.H. Kafafi, D.B. Chrisey, Indium tin oxide thin films grown on flexible plastic substrates by pulsed-laser deposition for organic light-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 284–286. <https://doi.org/10.1063/1.1383568>.
- [8] H. Kim, C.M. Gilmore, A. Piqué, J.S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z.H. Kafafi, D.B. Chrisey, Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices, *Journal of Applied Physics.* 86 (1999) 6451–6461. <https://doi.org/10.1063/1.371708>.
- [9] Z. Chen, W. Li, R. Li, Y. Zhang, G. Xu, H. Cheng, Fabrication of Highly Transparent and Conductive Indium–Tin Oxide Thin Films with a High Figure of Merit via Solution Processing, *Langmuir.* 29 (2013) 13836–13842. <https://doi.org/10.1021/la4033282>.
- [10] H. Hosono, H. Ohta, M. Orita, K. Ueda, M. Hirano, Frontier of transparent conductive oxide thin films, *Vacuum.* 66 (2002) 419–425. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(02\)00165-3](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(02)00165-3).
- [11] Accueil | MineralInfo, (n.d.). <https://mineralinfo.fr/fr> (accessed April 2, 2023).
- [12] A. Industries, ITO (Indium Tin Oxide) Coated PET Plastic - 100mm x 200mm, (n.d.). <https://www.adafruit.com/product/1309> (accessed April 2, 2023).
- [13] Mineral Commodity Summaries, 2021.
- [14] A.M. Alfantazi, R.R. Moskalyk, Processing of indium: a review, *Minerals Engineering.* 16 (2003) 687–694. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(03\)00168-7](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(03)00168-7).

- [15] Element Scarcity - EuChemS Periodic Table, EuChemS. (n.d.). <https://www.euchems.eu/euchems-periodic-table/> (accessed March 22, 2023).
- [16] C. Habis, J. Zaraket, M. Aillerie, Transparent Conductive Oxides. Part I. General Review of Structural, Electrical and Optical Properties of TCOs Related to the Growth Techniques, Materials and Dopants, Defect and Diffusion Forum. 417 (2022) 243–256. <https://doi.org/10.4028/p-97c472>.
- [17] A.J. Freeman, K.R. Poeppelmeier, T.O. Mason, R.P.H. Chang, T.J. Marks, Chemical and Thin-Film Strategies for New Transparent Conducting Oxides, MRS Bulletin. 25 (2000) 45–51. <https://doi.org/10.1557/mrs2000.150>.
- [18] A. Boileau, A. Cheikh, A. Fouchet, A. David, C. Labbé, P. Marie, F. Gourbilleau, U. Lüders, Tuning of the Optical Properties of the Transparent Conducting Oxide SrVO₃ by Electronic Correlations, Advanced Optical Materials. 7 (2019) 1801516. <https://doi.org/10.1002/adom.201801516>.
- [19] A. Boileau, A. Cheikh, A. Fouchet, A. David, R. Escobar-Galindo, C. Labbé, P. Marie, F. Gourbilleau, U. Lüders, Optical and electrical properties of the transparent conductor SrVO₃ without long-range crystalline order, Appl. Phys. Lett. 112 (2018) 021905. <https://doi.org/10.1063/1.5016245>.
- [20] B. Béřini, V. Demange, M. Bouttemy, E. Popova, N. Keller, Y. Dumont, A. Fouchet, Control of High Quality SrVO₃ Electrode in Oxidizing Atmosphere, Advanced Materials Interfaces. 3 (2016) 1600274. <https://doi.org/10.1002/admi.201600274>.
- [21] Y. Bourlier, M. Frégnaux, B. Béřini, A. Fouchet, Y. Dumont, D. Aureau, XPS monitoring of SrVO₃ thin films from demixing to air ageing: The asset of treatment in water, Applied Surface Science. 553 (2021) 149536. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149536>.
- [22] M. Mirjolet, F. Sánchez, J. Fontcuberta, High Carrier Mobility, Electrical Conductivity, and Optical Transmittance in Epitaxial SrVO₃ Thin Films, Advanced Functional Materials. 29 (2019) 1808432. <https://doi.org/10.1002/adfm.201808432>.
- [23] M. Mirjolet, M. Kataja, T.K. Hakala, P. Komissinskiy, L. Alff, G. Herranz, J. Fontcuberta, Optical Plasmon Excitation in Transparent Conducting SrNbO₃ and SrVO₃ Thin Films, Advanced Optical Materials. 9 (2021) 2100520. <https://doi.org/10.1002/adom.202100520>.
- [24] M. Brahlek, A.S. Gupta, J. Lapano, J. Roth, H.-T. Zhang, L. Zhang, R. Haislmaier, R. Engel-Herbert, Frontiers in the Growth of Complex Oxide Thin Films: Past, Present, and Future of Hybrid MBE, Advanced Functional Materials. 28 (2018) 1702772. <https://doi.org/10.1002/adfm.201702772>.
- [25] A. Cheikh, Etudes des hétérostructures à bases d'oxydes complexes pour de potentielles utilisations en cellules solaires, phdthesis, Normandie Université, 2020. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03018736> (accessed September 5, 2022).
- [26] Mineral Commodity Summaries 2023, (2023).
- [27] Mineral Commodity Summaries 2019, (n.d.). <https://doi.org/10.3133/70202434>.
- [28] A. Boileau, S. Hurand, F. Baudouin, U. Lüders, M. Dallochio, B. Béřini, A. Cheikh, A. David, F. Paumier, T. Girardeau, P. Marie, C. Labbé, J. Cardin, D. Aureau, M. Frégnaux, M. Guilloux-Viry, W. Prellier, Y. Dumont, V. Demange, A. Fouchet, Highly Transparent and Conductive Indium-Free Vanadates Crystallized at Reduced Temperature on Glass Using a 2D Transparent Nanosheet Seed Layer, Advanced Functional Materials. 32 (2022) 2108047. <https://doi.org/10.1002/adfm.202108047>.

- [29] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 1 (2000) 1–21. [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(00\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2).
- [30] M.A. Henderson, A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis, *Surface Science Reports*. 66 (2011) 185–297. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2011.01.001>.
- [31] M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, K. Sumathy, A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 11 (2007) 401–425. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2005.01.009>.
- [32] Md.K. Nazeeruddin, E. Baranoff, M. Grätzel, Dye-sensitized solar cells: A brief overview, *Solar Energy*. 85 (2011) 1172–1178. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2011.01.018>.
- [33] M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, K. Sumathy, Theoretical modeling of TiO₂/TCO interfacial effect on dye-sensitized solar cell performance, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 90 (2006) 2000–2009. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.02.005>.
- [34] S. Lee, J.H. Noh, H.S. Han, D.K. Yim, D.H. Kim, J.-K. Lee, J.Y. Kim, H.S. Jung, K.S. Hong, Nb-Doped TiO₂: A New Compact Layer Material for TiO₂ Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. C*. 113 (2009) 6878–6882. <https://doi.org/10.1021/jp9002017>.
- [35] H.A. Wriedt, The O-V (Oxygen-Vanadium) system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 10 (1989) 271–277. <https://doi.org/10.1007/BF02877512>.
- [36] O. Monfort, P. Petrisková, Binary and Ternary Vanadium Oxides: General Overview, Physical Properties, and Photochemical Processes for Environmental Applications, *Processes*. 9 (2021) 214. <https://doi.org/10.3390/pr9020214>.
- [37] P. Hu, P. Hu, T.D. Vu, M. Li, S. Wang, Y. Ke, X. Zeng, L. Mai, Y. Long, Vanadium Oxide: Phase Diagrams, Structures, Synthesis, and Applications, *Chem. Rev.* (2023) [acs.chemrev.2c00546](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00546). <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00546>.
- [38] J.-P. Pouget, Basic aspects of the metal–insulator transition in vanadium dioxide VO₂: a critical review, *Comptes Rendus. Physique*. 22 (2021) 37–87. <https://doi.org/10.5802/crphys.74>.
- [39] N. Schneider, M. Bechelany, M. Bedjaoui, D. Blanc-Pélissier, E. Blanquet, *Livre blanc : Principes et applications de la technique ALD (Atomic Layer Deposition)*, *Techniques de l'ingénieur*, n.d. <https://www.leslivresblancs.fr/livre/filieres-specialisees/chimie/principes-et-applications-de-la-technique-ald-atomic-layer> (accessed November 15, 2019).
- [40] S.M. George, Atomic Layer Deposition: An Overview, *Chem. Rev.* 110 (2010) 111–131. <https://doi.org/10.1021/cr900056b>.
- [41] R.L. Puurunen, Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process, *Journal of Applied Physics*. 97 (2005) 121301. <https://doi.org/10.1063/1.1940727>.
- [42] V. Miikkulainen, M. Leskelä, M. Ritala, R.L. Puurunen, Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition: Overview and general trends, *Journal of Applied Physics*. 113 (2013) 021301. <https://doi.org/10.1063/1.4757907>.
- [43] T. Suntola, J. Antson, Method for producing compound thin films, US4058430A, 1977. <https://patents.google.com/patent/US4058430A/en> (accessed August 11, 2022).
- [44] E. Ahvenniemi, A.R. Akbashev, S. Ali, M. Bechelany, M. Berdova, S. Boyadjiev, D.C. Cameron, R. Chen, M. Chubarov, V. Cremers, A. Devi, V. Drozd, L. Elnikova, G. Gottardi, K. Grigoros, D.M. Hausmann, C.S. Hwang, S.-H. Jen, T. Kallio, J. Kanervo, I. Khmel'nitskiy, D.H. Kim, L. Klibanov, Y. Koshtyal, A.O.I. Krause, J. Kuhs, I. Kärkkänen, M.-L. Kääriäinen,

- T. Kääriäinen, L. Lamagna, A.A. Łapicki, M. Leskelä, H. Lipsanen, J. Lyytinen, A. Malkov, A. Malygin, A. Mennad, C. Militzer, J. Molarius, M. Norek, Ç. Özgit-Akgün, M. Panov, H. Pedersen, F. Piallat, G. Popov, R.L. Puurunen, G. Rampelberg, R.H.A. Ras, E. Rauwel, F. Roozeboom, T. Sajavaara, H. Salami, H. Savin, N. Schneider, T.E. Seidel, J. Sundqvist, D.B. Suyatin, T. Törndahl, J.R. van Ommen, C. Wiemer, O.M.E. Ylivaara, O. Yurkevich, Review Article: Recommended reading list of early publications on atomic layer deposition— Outcome of the “Virtual Project on the History of ALD,” *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 35 (2017) 010801. <https://doi.org/10.1116/1.4971389>.
- [45] Database of ALD processes, (n.d.). <https://doi.org/10.6100/ALDDATABASE>.
- [46] M. Knez, K. Nielsch, L. Niinistö, Synthesis and Surface Engineering of Complex Nanostructures by Atomic Layer Deposition, *Advanced Materials*. 19 (2007) 3425–3438. <https://doi.org/10.1002/adma.200700079>.
- [47] A.C. Jones, H.C. Aspinall, P.R. Chalker, R.J. Potter, T.D. Manning, Y.F. Loo, R. O’Kane, J.M. Gaskell, L.M. Smith, MOCVD and ALD of High-k Dielectric Oxides Using Alkoxide Precursors, *Chemical Vapor Deposition*. 12 (2006) 83–98. <https://doi.org/10.1002/cvde.200500023>.
- [48] Atomic layer deposition turns 45! – The history of ALD in a timeline and an animated version of the ALD periodic table – Atomic Limits, (2019). <https://www.atomiclimits.com/2019/11/28/atomic-layer-deposition-turns-45-the-history-of-ald-in-a-timeline-and-an-animated-version-of-the-ald-periodic-table/> (accessed March 30, 2023).
- [49] K. Arts, H. Thepass, M.A. Verheijen, R.L. Puurunen, W.M.M. Kessels, H.C.M. Knoop, Impact of Ions on Film Conformality and Crystallinity during Plasma-Assisted Atomic Layer Deposition of TiO₂, *Chem. Mater.* 33 (2021) 5002–5009. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c00781>.
- [50] V. Cremers, R.L. Puurunen, J. Dendooven, Conformality in atomic layer deposition: Current status overview of analysis and modelling, *Applied Physics Reviews*. 6 (2019) 021302. <https://doi.org/10.1063/1.5060967>.
- [51] M. Leskelä, M. Ritala, Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin film structures, *Thin Solid Films*. 409 (2002) 138–146. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00117-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00117-7).
- [52] P. Mandracci, *Chemical Vapor Deposition for Nanotechnology*, BoD – Books on Demand, 2019.
- [53] P. Poodt, D.C. Cameron, E. Dickey, S.M. George, V. Kuznetsov, G.N. Parsons, F. Roozeboom, G. Sundaram, A. Vermeer, Spatial atomic layer deposition: A route towards further industrialization of atomic layer deposition, *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 30 (2012) 010802. <https://doi.org/10.1116/1.3670745>.
- [54] A.J.M. Mackus, M.J.M. Merckx, W.M.M. Kessels, From the Bottom-Up: Toward Area-Selective Atomic Layer Deposition with High Selectivity, *Chem. Mater.* 31 (2019) 2–12. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03454>.
- [55] X. Jiang, S.F. Bent, Area-Selective ALD with Soft Lithographic Methods: Using Self-Assembled Monolayers to Direct Film Deposition, *J. Phys. Chem. C*. 113 (2009) 17613–17625. <https://doi.org/10.1021/jp905317n>.
- [56] T. Faraz, F. Roozeboom, H.C.M. Knoop, W.M.M. Kessels, Atomic Layer Etching: What Can We Learn from Atomic Layer Deposition?, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 4 (2015) N5023. <https://doi.org/10.1149/2.0051506jss>.

- [57] K.J. Kanarik, T. Lill, E.A. Hudson, S. Sriraman, S. Tan, J. Marks, V. Vahedi, R.A. Gottscho, Overview of atomic layer etching in the semiconductor industry, *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 33 (2015) 020802. <https://doi.org/10.1116/1.4913379>.
- [58] U. Digitale, La Loi de Moore est morte, vive More than Moore!, (2016). <https://www.usine-digitale.fr/article/la-loi-de-moore-est-morte-vive-more-than-moore.N379334> (accessed March 30, 2023).
- [59] J. Shalf, The future of computing beyond Moore's Law, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 378 (2020) 20190061. <https://doi.org/10.1098/rsta.2019.0061>.
- [60] Yole Group - Follow the latest trend news in the Semiconductor Industry, Yole Group. (2021). <https://yolegroup.com/articles/> (accessed March 30, 2023).
- [61] J.-P. Niemelä, G. Marin, M. Karppinen, Titanium dioxide thin films by atomic layer deposition: a review, *Semicond. Sci. Technol.* 32 (2017) 093005. <https://doi.org/10.1088/1361-6641/aa78ce>.
- [62] CVD & ALD Precursors, (n.d.). <https://www.strem.com/catalog/family/CVD+%26+ALD+Precursors/> (accessed April 14, 2023).
- [63] V.P. Prasad, N. Bahlawane, F. Mattelaer, G. Rampelberg, C. Detavernier, L. Fang, Y. Jiang, K. Martens, I.P. Parkin, I. Papakonstantinou, Atomic layer deposition of vanadium oxides: process and application review, *Materials Today Chemistry*. 12 (2019) 396–423. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.03.004>.
- [64] O.S. Kwon, S.K. Kim, M. Cho, C.S. Hwang, J. Jeong, Chemically Conformal ALD of SrTiO₃ Thin Films Using Conventional Metallorganic Precursors, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) C229–C236. <https://doi.org/10.1149/1.1869292>.
- [65] A. Kosola, M. Putkonen, L.-S. Johansson, L. Niinistö, Effect of annealing in processing of strontium titanate thin films by ALD, *Applied Surface Science*. 211 (2003) 102–112. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00175-2](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00175-2).
- [66] J.H. Han, W. Lee, W. Jeon, S.W. Lee, C.S. Hwang, C. Ko, J. Gatineau, Growth of Conductive SrRuO₃ Films by Combining Atomic Layer Deposited SrO and Chemical Vapor Deposited RuO₂ Layers, *Chem. Mater.* 24 (2012) 4686–4692. <https://doi.org/10.1021/cm302470k>.
- [67] T.P. Holme, F.B. Prinz, Atomic Layer Deposition and Chemical Vapor Deposition Precursor Selection Method Application to Strontium and Barium Precursors, *J. Phys. Chem. A*. 111 (2007) 8147–8151. <https://doi.org/10.1021/jp062568l>.
- [68] S.W. Lee, J.H. Han, S. Han, W. Lee, J.H. Jang, M. Seo, S.K. Kim, C. Dussarrat, J. Gatineau, Y.-S. Min, C.S. Hwang, Atomic Layer Deposition of SrTiO₃ Thin Films with Highly Enhanced Growth Rate for Ultrahigh Density Capacitors, *Chem. Mater.* 23 (2011) 2227–2236. <https://doi.org/10.1021/cm2002572>.
- [69] M. Vehkamäki, T. Hänninen, M. Ritala, M. Leskelä, T. Sajavaara, E. Rauhala, J. Keinonen, Atomic Layer Deposition of SrTiO₃ Thin Films from a Novel Strontium Precursor–Strontium-bis(tri-isopropyl cyclopentadienyl), *Chemical Vapor Deposition*. 7 (2001) 75–80. [https://doi.org/10.1002/1521-3862\(200103\)7:2<75::AID-CVDE75>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/1521-3862(200103)7:2<75::AID-CVDE75>3.0.CO;2-B).
- [70] J. Ihanus, T. Hänninen, T. Hatanpää, T. Aaltonen, I. Mutikainen, T. Sajavaara, J. Keinonen, M. Ritala, M. Leskelä, Atomic Layer Deposition of SrS and BaS Thin Films Using Cyclopentadienyl Precursors, *Chem. Mater.* 14 (2002) 1937–1944. <https://doi.org/10.1021/cm0111130>.

- [71] B.G. Willis, Real-time spectroscopic ellipsometric investigation of adsorption and desorption in atomic layer deposition: A case study for the strontium bis(triisopropylcyclopentadienyl)/water process, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 30 (2012) 01A133. <https://doi.org/10.1116/1.3664757>.
- [72] R. Guinebrière, *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins: Instrumentation et étude de la microstructure*, Hermes Science Publications, 2006.
- [73] Home | ICSD, (n.d.). <https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/>.
- [74] N. Broll, *Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X*, Techniques d'analyse. (1996). <https://doi.org/10.51257/a-v2-p1080>.
- [75] G. Hollinger, *Spectroscopies de photoélectrons: XPS ou ESCA et UPS*, Techniques d'analyse. (1986). <https://doi.org/10.51257/a-v1-p2625>.
- [76] J.-C. Rivoal, C. Frétiigny, *Microscopie à force atomique (AFM), Frottement, usure et lubrification*. (2005). <https://doi.org/10.51257/a-v1-r1394>.
- [77] F. Bernoux, J.-P. Piel, B. Castellon, C. Defranoux, J.-H. Lecat, P. Boher, J.-L. Stehlé, *Ellipsométrie - Théorie, Mesures mécaniques et dimensionnelles*. (2003). <https://doi.org/10.51257/a-v1-r6490>.
- [78] J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhaye, P. Dhamelinourt, F. Fillaux, *Spectrométrie Raman*, (1999).
- [79] H. Laville, *Caractéristiques générales des condensateurs – Condensateurs céramiques, Électronique*. (2018). <https://doi.org/10.51257/a-v2-e1925>.
- [80] C. Menguy, *Mesure des caractéristiques des matériaux isolants solides, Conversion de l'énergie électrique*. (1997). <https://doi.org/10.51257/a-v1-d2310>.
- [81] E. Karmazsin, *Thermoconductimétrie du solide*, (2001).
- [82] A. Jolivet, C. Labbé, C. Frilay, O. Debieu, P. Marie, B. Horcholle, F. Lemarié, X. Portier, C. Grygiel, S. Duprey, W. Jadwisienczak, D. Ingram, M. Upadhyay, A. David, A. Fouchet, U. Lüders, J. Cardin, *Structural, optical, and electrical properties of TiO₂ thin films deposited by ALD: Impact of the substrate, the deposited thickness and the deposition temperature*, *Applied Surface Science*. 608 (2023) 155214. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155214>.
- [83] Anatase, Wikipédia. (2022). https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Anatase&oldid=190616016#cite_note-3 (accessed September 16, 2022).
- [84] Rutile, Wikipédia. (2022). <https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Rutile&oldid=195348035> (accessed September 16, 2022).
- [85] Brookite, Wikipédia. (2022). https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Brookite&oldid=190546595#cite_note-4 (accessed September 16, 2022).
- [86] J.H. Braun, A. Baidins, R.E. Marganski, *TiO₂ pigment technology: a review*, *Progress in Organic Coatings*. 20 (1992) 105–138. [https://doi.org/10.1016/0033-0655\(92\)80001-D](https://doi.org/10.1016/0033-0655(92)80001-D).
- [87] B.S. Hopkins, *The Expanding Horizon of Inorganic Chemistry*, *Science*. 93 (1941) 553–557. <https://doi.org/10.1126/science.93.2424.553>.
- [88] X. Chen, S.S. Mao, *Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications*, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2891–2959. <https://doi.org/10.1021/cr0500535>.
- [89] F. Grande, P. Tucci, *Titanium Dioxide Nanoparticles: a Risk for Human Health?*, *Mini Reviews in Medicinal Chemistry*. 16 (2016) 762–769.

- [90] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*. 238 (1972) 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>.
- [91] P.D. Rakowska, M. Tiddia, N. Faruqui, C. Bankier, Y. Pei, A.J. Pollard, J. Zhang, I.S. Gilmore, Antiviral surfaces and coatings and their mechanisms of action, *Commun Mater*. 2 (2021) 1–19. <https://doi.org/10.1038/s43246-021-00153-y>.
- [92] H.M. Yadav, J.-S. Kim, S.H. Pawar, Developments in photocatalytic antibacterial activity of nano TiO₂: A review, *Korean J. Chem. Eng.* 33 (2016) 1989–1998. <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0118-2>.
- [93] M. Grätzel, Dye-sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 4 (2003) 145–153. [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(03\)00026-1](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(03)00026-1).
- [94] N. Inoue, H. Yuasa, M. Okoshi, TiO₂ thin films prepared by PLD for photocatalytic applications, *Applied Surface Science*. 197–198 (2002) 393–397. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00347-1](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00347-1).
- [95] Y. Suda, H. Kawasaki, T. Ueda, T. Ohshima, Preparation of high quality nitrogen doped TiO₂ thin film as a photocatalyst using a pulsed laser deposition method, *Thin Solid Films*. 453–454 (2004) 162–166. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.11.185>.
- [96] A. Zaleska, Doped-TiO₂: A Review, *Recent Patents on Engineering*. (2008) 157–164.
- [97] S. Tanemura, L. Miao, W. Wunderlich, M. Tanemura, Y. Mori, S. Toh, K. Kaneko, Fabrication and characterization of anatase/rutile–TiO₂ thin films by magnetron sputtering: a review, *Science and Technology of Advanced Materials*. 6 (2005) 11–17. <https://doi.org/10.1016/j.stam.2004.06.003>.
- [98] Y. Masuda, Y. Jinbo, K. Koumoto, Room Temperature CVD of TiO₂ Thin Films and Their Electronic Properties, *Sci Adv Mat*. 1 (2009) 138–143. <https://doi.org/10.1166/sam.2009.1036>.
- [99] W.G. Lee, S.I. Woo, J.C. Kim, S.H. Choi, K.H. Oh, Preparation and properties of amorphous TiO₂ thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition, *Thin Solid Films*. 237 (1994) 105–111. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(94\)90245-3](https://doi.org/10.1016/0040-6090(94)90245-3).
- [100] B.-C. Kang, S.-B. Lee, J.-H. Boo, Growth of TiO₂ thin films on Si(100) substrates using single molecular precursors by metal organic chemical vapor deposition, *Surface and Coatings Technology*. 131 (2000) 88–92. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00765-9](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00765-9).
- [101] S.I. Koltsov, Preparation and investigation of the products of interaction between titanium tetrachloride and silica gel, *J. Appl. Chem. USSR*. 42 (1969) 975.
- [102] S.M. Gupta, M. Tripathi, A review of TiO₂ nanoparticles, *Chin. Sci. Bull.* 56 (2011) 1639–1657. <https://doi.org/10.1007/s11434-011-4476-1>.
- [103] Materials Project - Materials Explorer, Materials Project. (n.d.). [https://materialsproject.org/materials?_skip=30&_sort_fields=-symmetry.symbol&formula=TiO₂](https://materialsproject.org/materials?_skip=30&_sort_fields=-symmetry.symbol&formula=TiO2) (accessed September 19, 2022).
- [104] S.-D. Mo, W.Y. Ching, Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite, *Phys. Rev. B*. 51 (1995) 13023–13032. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.13023>.
- [105] mp-390: TiO₂ (Tetragonal, I4₁/amd, 141), Materials Project. (n.d.). https://materialsproject.org/materials/mp-390?_skip=90&_sort_fields=formula_pretty&chemsys=Ti-O (accessed March 13, 2023).
- [106] mp-1840: TiO₂ (Orthorhombic, Pbcn, 61), Materials Project. (n.d.). <https://materialsproject.org/materials/mp-1840>

- 1840?_skip=90&_sort_fields=formula_pretty&chemsys=Ti-O (accessed March 13, 2023).
- [107] mp-2657: TiO₂ (Tetragonal, P4₂/mm, 136), Materials Project. (n.d.). https://materialsproject.org/materials/mp-2657?_skip=90&_sort_fields=formula_pretty&chemsys=Ti-O (accessed March 13, 2023).
- [108] D. Hanaor, C.C. Sorrell, Review of the anatase to rutile phase transformation, *Journal of Materials Science*. 46 (2011) 855–874. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>.
- [109] T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter, M. Batzill, Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films, *Sci Rep*. 4 (2014) 4043. <https://doi.org/10.1038/srep04043>.
- [110] A.A. Gribb, J.F. Banfield, Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂, *American Mineralogist*. 82 (1997) 717–728. <https://doi.org/10.2138/am-1997-7-809>.
- [111] M. Ritala, M. Leskela, L. Niinisto, P. Haussalo, Titanium isopropoxide as a precursor in atomic layer epitaxy of titanium dioxide thin films, *Chemistry of Materials*. 5 (1993) 1174–1181. <https://doi.org/10.1021/cm00032a023>.
- [112] A. Di Paola, M. Bellardita, L. Palmisano, Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst, *Catalysts*. 3 (2013) 36–73. <https://doi.org/10.3390/catal3010036>.
- [113] U. Diebold, The surface science of titanium dioxide, *Surface Science Reports*. 48 (2003) 53–229. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(02\)00100-0](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00100-0).
- [114] J. Saari, H. Ali-Löytty, K. Lahtonen, M. Hannula, L. Palmolahti, A. Tukiainen, M. Valden, Low-Temperature Route to Direct Amorphous to Rutile Crystallization of TiO₂ Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition, *J. Phys. Chem. C*. 126 (2022) 15357–15366. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c04905>.
- [115] R. Mechiakh, F. Meriche, R. Kremer, R. Bensaha, B. Boudine, A. Boudrioua, TiO₂ thin films prepared by sol–gel method for waveguiding applications: Correlation between the structural and optical properties, *Optical Materials*. 30 (2007) 645–651. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2007.02.047>.
- [116] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P.E. Schmid, F. Lévy, Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films, *Journal of Applied Physics*. 75 (1994) 2042–2047. <https://doi.org/10.1063/1.356306>.
- [117] A. Di Paola, G. Cufalo, M. Addamo, M. Bellardita, R. Campostrini, M. Ischia, R. Ceccato, L. Palmisano, Photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ (brookite, rutile and brookite-based) powders prepared by thermohydrolysis of TiCl₄ in aqueous chloride solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 317 (2008) 366–376. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.11.005>.
- [118] R. López, R. Gómez, Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and commercial TiO₂: a comparative study, *J Sol-Gel Sci Technol*. 61 (2012) 1–7. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2582-9>.
- [119] M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O’Shea, M.H. Entezari, D.D. Dionysiou, A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Applied Catalysis B: Environmental*. 125 (2012) 331–349. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>.
- [120] T. Siefke, S. Kroker, K. Pfeiffer, O. Puffky, K. Dietrich, D. Franta, I. Ohlídal, A. Szeghalmi, E.-B. Kley, A. Tünnermann, Materials Pushing the Application Limits of Wire Grid

- Polarizers further into the Deep Ultraviolet Spectral Range, *Advanced Optical Materials*. 4 (2016) 1780–1786. <https://doi.org/10.1002/adom.201600250>.
- [121] S.C. Pillai, P. Periyat, R. George, D.E. McCormack, M.K. Seery, H. Hayden, J. Colreavy, D. Corr, S.J. Hinder, Synthesis of High-Temperature Stable Anatase TiO₂ Photocatalyst, *J. Phys. Chem. C*. 111 (2007) 1605–1611. <https://doi.org/10.1021/jp065933h>.
- [122] S. Ratzsch, E.-B. Kley, A. Tünnermann, A. Szeghalmi, Influence of the oxygen plasma parameters on the atomic layer deposition of titanium dioxide, *Nanotechnology*. 26 (2015) 024003. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/2/024003>.
- [123] K. Eufinger, D. Poelman, H. Poelman, R. De Gryse, G.B. Marin, Photocatalytic activity of dc magnetron sputter deposited amorphous TiO₂ thin films, *Applied Surface Science*. 254 (2007) 148–152. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.07.009>.
- [124] S.-J. Park, J.-P. Lee, J.S. Jang, H. Rhu, H. Yu, B.Y. You, C.S. Kim, K.J. Kim, Y.J. Cho, S. Baik, W. Lee, In situ control of oxygen vacancies in TiO₂ by atomic layer deposition for resistive switching devices, *Nanotechnology*. 24 (2013) 295202. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/29/295202>.
- [125] J.D.B. Bradley, C.C. Evans, J.T. Choy, O. Reshef, P.B. Deotare, F. Parsy, K.C. Phillips, M. Lončar, E. Mazur, Submicrometer-wide amorphous and polycrystalline anatase TiO₂ waveguides for microphotonic devices, *Opt. Express*. 20 (2012) 23821. <https://doi.org/10.1364/OE.20.023821>.
- [126] J.R. DeVore, Refractive Indices of Rutile and Sphalerite, *J. Opt. Soc. Am., JOSA*. 41 (1951) 416–419. <https://doi.org/10.1364/JOSA.41.000416>.
- [127] B. Agnarsson, F. Magnus, T.K. Tryggvason, A.S. Ingason, K. Leosson, S. Olafsson, J.T. Gudmundsson, Rutile TiO₂ thin films grown by reactive high power impulse magnetron sputtering, *Thin Solid Films*. 545 (2013) 445–450. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.07.058>.
- [128] S.M.H. Qaid, M. Hussain, M. Hezam, M.A.M. Khan, H. Albrithen, H.M. Ghaithan, A.S. Aldwayyan, Structural and optical investigation of brookite TiO₂ thin films grown by atomic layer deposition on Si (111) substrates, *Materials Chemistry and Physics*. 225 (2019) 55–59. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.12.067>.
- [129] M.K. Nowotny, T. Bak, J. Nowotny, Electrical Properties and Defect Chemistry of TiO₂ Single Crystal. I. Electrical Conductivity, *J. Phys. Chem. B*. 110 (2006) 16270–16282. <https://doi.org/10.1021/jp0606210>.
- [130] J.-F. Marucco, J. Gautron, P. Lemasson, Thermogravimetric and electrical study of non-stoichiometric titanium dioxide TiO_{2-x}, between 800 and 1100°C, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 42 (1981) 363–367. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(81\)90043-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(81)90043-3).
- [131] J. Robertson, High dielectric constant oxides, *The European Physical Journal - Applied Physics*. 28 (2004) 265–291. <https://doi.org/10.1051/epjap:2004206>.
- [132] A. Kahouli, M.B. Elbahri, O. Lebedev, U. Lüders, Capacitance–voltage characteristics of sub-nanometric Al₂O₃ / TiO₂ laminates: dielectric and interface charge densities, *J. Phys.: Condens. Matter*. 29 (2017) 275301. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa7237>.
- [133] G.D. Wilk, R.M. Wallace, J.M. Anthony, High-κ gate dielectrics: Current status and materials properties considerations, *Journal of Applied Physics*. 89 (2001) 5243–5275. <https://doi.org/10.1063/1.1361065>.

- [134] S.K. Kim, W.-D. Kim, K.-M. Kim, C.S. Hwang, J. Jeong, High dielectric constant TiO₂ thin films on a Ru electrode grown at 250 °C by atomic-layer deposition, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 4112–4114. <https://doi.org/10.1063/1.1812832>.
- [135] H. Wong, H. Iwai, On the scaling issues and high-κ replacement of ultrathin gate dielectrics for nanoscale MOS transistors, *Microelectronic Engineering*. 83 (2006) 1867–1904. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2006.01.271>.
- [136] K. Yim, Y. Yong, J. Lee, K. Lee, H.-H. Nahm, J. Yoo, C. Lee, C. Seong Hwang, S. Han, Novel high-κ dielectrics for next-generation electronic devices screened by automated ab initio calculations, *NPG Asia Mater.* 7 (2015) e190–e190. <https://doi.org/10.1038/am.2015.57>.
- [137] B.-S. Jeong, D.P. Norton, J.D. Budai, Conductivity in transparent anatase TiO₂ films epitaxially grown by reactive sputtering deposition, *Solid-State Electronics*. 47 (2003) 2275–2278. [https://doi.org/10.1016/S0038-1101\(03\)00210-7](https://doi.org/10.1016/S0038-1101(03)00210-7).
- [138] S. Wang, L. Pan, J.-J. Song, W. Mi, J.-J. Zou, L. Wang, X. Zhang, Titanium-Defected Undoped Anatase TiO₂ with p-Type Conductivity, Room-Temperature Ferromagnetism, and Remarkable Photocatalytic Performance, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 2975–2983. <https://doi.org/10.1021/ja512047k>.
- [139] H.-T. Kim, B.-G. Chae, D.-H. Youn, G. Kim, K.-Y. Kang, S.-J. Lee, K. Kim, Y.-S. Lim, Raman study of electric-field-induced first-order metal-insulator transition in VO₂-based devices, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 242101. <https://doi.org/10.1063/1.1941478>.
- [140] R. van de Krol, A. Goossens, J. Schoonman, Mott-Schottky Analysis of Nanometer-Scale Thin-Film Anatase TiO₂, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1723–1727. <https://doi.org/10.1149/1.1837668>.
- [141] V.R. Rai, S. Agarwal, Surface Reaction Mechanisms during Ozone-Based Atomic Layer Deposition of Titanium Dioxide, *J. Phys. Chem. C*. 112 (2008) 9552–9554. <https://doi.org/10.1021/jp8028616>.
- [142] R. Hussin, K.L. Choy, X.H. Hou, Growth of TiO₂ Thin Films by Atomic Layer Deposition (ALD), *Advanced Materials Research*. 1133 (2016) 352–356. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1133.352>.
- [143] M. Aghaee, P.S. Maydannik, P. Johansson, J. Kuusipalo, M. Creatore, T. Homola, D.C. Cameron, Low temperature temporal and spatial atomic layer deposition of TiO₂ films, *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 33 (2015) 041512. <https://doi.org/10.1116/1.4922588>.
- [144] S. Wang, S. Yu, M. Lu, M. Liu, L. Zuo, Atomic Layer-Deposited Titanium-Doped Vanadium Oxide Thin Films and Their Thermistor Applications, *Journal of Elec Materi.* 46 (2017) 2153–2157. <https://doi.org/10.1007/s11664-016-5150-9>.
- [145] R.L. Puurunen, W. Vandervorst, Island growth as a growth mode in atomic layer deposition: A phenomenological model, *Journal of Applied Physics*. 96 (2004) 7686–7695. <https://doi.org/10.1063/1.1810193>.
- [146] M.-H. Jang, Y. Lei, Ultrasonic atomization of titanium isopropoxide at room temperature for TiO₂ atomic layer deposition, *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 38 (2020) 062405. <https://doi.org/10.1116/6.0000464>.
- [147] W. Chiappim, M.A. Fraga, H.S. Maciel, R.S. Pessoa, An Experimental and Theoretical Study of the Impact of the Precursor Pulse Time on the Growth Per Cycle and Crystallinity Quality of TiO₂ Thin Films Grown by ALD and PEALD Technique, *Front. Mech. Eng.* 6 (2020) 551085. <https://doi.org/10.3389/fmech.2020.551085>.

- [148] Q. Xie, J. Musschoot, D. Deduytsche, R.L.V. Meirhaeghe, C. Detavernier, S.V. den Berghe, Y.-L. Jiang, G.-P. Ru, B.-Z. Li, X.-P. Qu, Growth Kinetics and Crystallization Behavior of TiO₂ Films Prepared by Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) H688–H692. <https://doi.org/10.1149/1.2955724>.
- [149] W. Chiappim, G.E. Testoni, R.S. Moraes, R.S. Pessoa, J.C. Sagás, F.D. Origo, L. Vieira, H.S. Maciel, Structural, morphological, and optical properties of TiO₂ thin films grown by atomic layer deposition on fluorine doped tin oxide conductive glass, *Vacuum*. 123 (2016) 91–102. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2015.10.019>.
- [150] R.S. Pessoa, F.P. Pereira, G.E. Testoni, W. Chiappim, H.S. Maciel, L.V. Santos, Effect of substrate type on structure of TiO₂ thin film deposited by atomic layer deposition technique, *Journal of Integrated Circuits and Systems*. 10 (2015) 38–42. <https://doi.org/10.29292/jics.v10i1.403>.
- [151] R.J. Gonzalez, R. Zallen, H. Berger, Infrared reflectivity and lattice fundamentals in anatase TiO_2 , *Phys. Rev. B*. 55 (1997) 7014–7017. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.7014>.
- [152] A. Miquelot, O. Debieu, V. Rouessac, C. Villeneuve, N. Prud'homme, J. Cure, V. Constantoudis, G. Papavieros, S. Roualdes, C. Vahlas, TiO₂ nanotree films for the production of green H₂ by solar water splitting: From microstructural and optical characteristics to the photocatalytic properties, *Applied Surface Science*. 494 (2019) 1127–1137. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.07.191>.
- [153] N. Primeau, C. Vautey, M. Langlet, The effect of thermal annealing on aerosol-gel deposited SiO₂ films: a FTIR deconvolution study, *Thin Solid Films*. 310 (1997) 47–56. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00340-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00340-4).
- [154] A.J. Henegar, T. Gougousiz, P298 ECS Journal of Solid State Science and Technology, 4 (8) P298-P304 (2015) Stability and Surface Reactivity of Anatase TiO₂ Films, (2015).
- [155] L. Ferretto, A. Glisenti, Surface Acidity and Basicity of a Rutile Powder, *Chem. Mater.* 15 (2003) 1181–1188. <https://doi.org/10.1021/cm021269f>.
- [156] C. Morterra, An infrared spectroscopic study of anatase properties. Part 6.—Surface hydration and strong Lewis acidity of pure and sulphate-doped preparations, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*. 84 (1988) 1617. <https://doi.org/10.1039/f19888401617>.
- [157] J. Aarik, A. Aidla, T. Uustare, M. Ritala, M. Leskelä, Titanium isopropoxide as a precursor for atomic layer deposition: characterization of titanium dioxide growth process, *Applied Surface Science*. 161 (2000) 385–395. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(00\)00274-9](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00274-9).
- [158] M.E. Dufond, M.W. Diouf, C. Badie, C. Laffon, P. Parent, D. Ferry, D. Grosso, J.C.S. Kools, S.D. Elliott, L. Santinacci, Quantifying the Extent of Ligand Incorporation and the Effect on Properties of TiO₂ Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition Using an Alkoxide or an Alkylamide, *Chem. Mater.* (2020) 15.
- [159] R.L. Puurunen, T. Sajavaara, E. Santala, V. Miikkulainen, T. Saukkonen, M. Laitinen, M. Leskelä, Controlling the Crystallinity and Roughness of Atomic Layer Deposited Titanium Dioxide Films, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 11 (2011) 8101–8107. <https://doi.org/10.1166/jnn.2011.5060>.
- [160] D. Saha, R.S. Ajimsha, K. Rajiv, C. Mukherjee, M. Gupta, P. Misra, L.M. Kukreja, Spectroscopic ellipsometry characterization of amorphous and crystalline TiO₂ thin films grown by atomic layer deposition at different temperatures, *Applied Surface Science*. 315 (2014) 116–123. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.098>.

- [161] D.R.G. Mitchell, G. Triani, D.J. Attard, K.S. Finnie, P.J. Evans, C.J. Barbé, J.R. Bartlett, Atomic layer deposition of TiO₂ and Al₂O₃ thin films and nanolaminates, *Smart Mater. Struct.* 15 (2006) S57–S64. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/15/1/010>.
- [162] Y.-J. Shi, R.-J. Zhang, H. Zheng, D.-H. Li, W. Wei, X. Chen, Y. Sun, Y.-F. Wei, H.-L. Lu, N. Dai, L.-Y. Chen, Optical Constants and Band Gap Evolution with Phase Transition in Sub-20-nm-Thick TiO₂ Films Prepared by ALD, *Nanoscale Res Lett.* 12 (2017) 243. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2011-2>.
- [163] J. Lee, S.J. Lee, W.B. Han, H. Jeon, J. Park, W. Jang, C.S. Yoon, H. Jeon, Deposition temperature dependence of titanium oxide thin films grown by remote-plasma atomic layer deposition, *Phys. Status Solidi A.* 210 (2013) 276–284. <https://doi.org/10.1002/pssa.201228671>.
- [164] J. Aarik, A. Aidla, T. Uustare, V. Sammelselg, Morphology and structure of TiO₂ thin films grown by atomic layer deposition, *Journal of Crystal Growth.* 148 (1995) 268–275. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(94\)00874-4](https://doi.org/10.1016/0022-0248(94)00874-4).
- [165] D.R.G. Mitchell, D.J. Attard, G. Triani, Transmission electron microscopy studies of atomic layer deposition TiO₂ films grown on silicon, *Thin Solid Films.* 441 (2003) 85–95. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00877-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00877-0).
- [166] T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki, Raman spectrum of anatase, TiO₂, *Journal of Raman Spectroscopy.* 7 (1978) 321–324. <https://doi.org/10.1002/jrs.1250070606>.
- [167] D. Tuschel, *The Correlation Method for the Determination of Spectroscopically Active Vibrational Modes in Crystals*, (n.d.).
- [168] W.-J. Lee, M.-H. Hon, Space-Limited Crystal Growth Mechanism of TiO₂ Films by Atomic Layer Deposition, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 6917–6921. <https://doi.org/10.1021/jp911210q>.
- [169] X. Nie, F. Ma, D. Ma, K. Xu, Thermodynamics and kinetic behaviors of thickness-dependent crystallization in high-k thin films deposited by atomic layer deposition, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films.* 33 (2015) 01A140. <https://doi.org/10.1116/1.4903946>.
- [170] M. Zacharias, P. Streitenberger, Crystallization of amorphous superlattices in the limit of ultrathin films with oxide interfaces, *Phys. Rev. B.* 62 (2000) 8391–8396. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.8391>.
- [171] J. Aarik, A. Aidla, A.-A. Kiisler, T. Uustare, V. Sammelselg, Effect of crystal structure on optical properties of TiO₂ films grown by atomic layer deposition, *Thin Solid Films.* 305 (1997) 270–273. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00135-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00135-1).
- [172] L. Aarik, T. Arroval, R. Rammula, H. Mändar, V. Sammelselg, J. Aarik, Atomic layer deposition of TiO₂ from TiCl₄ and O₃, *Thin Solid Films.* 542 (2013) 100–107. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.06.074>.
- [173] M.H. Suhail, G.M. Rao, S. Mohan, dc reactive magnetron sputtering of titanium-structural and optical characterization of TiO₂ films, *Journal of Applied Physics.* 71 (1992) 1421–1427. <https://doi.org/10.1063/1.351264>.
- [174] M. Horprathum, P. Eiamchai, P. Limnonthakul, N. Nuntawong, P. Chindaudom, A. Pokaipisit, P. Limsuwan, Structural, optical and hydrophilic properties of nanocrystalline TiO₂ ultra-thin films prepared by pulsed dc reactive magnetron sputtering, *Journal of Alloys and Compounds.* 509 (2011) 4520–4524. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.01.038>.
- [175] B.D. Piercy, C.Z. Leng, M.D. Losego, Variation in the density, optical polarizabilities, and crystallinity of TiO₂ thin films deposited via atomic layer deposition from 38 to 150 °C

- using the titanium tetrachloride-water reaction, *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 35 (2017) 03E107. <https://doi.org/10.1116/1.4979047>.
- [176] T. Busani, R.A.B. Devine, Dielectric and infrared properties of TiO₂ films containing anatase and rutile, *Semicond. Sci. Technol.* 20 (2005) 870–875. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/20/8/043>.
- [177] V.-S. Dang, H. Parala, J.H. Kim, K. Xu, N.B. Srinivasan, E. Edengeiser, M. Havenith, A.D. Wieck, T. de los Arcos, R.A. Fischer, A. Devi, Electrical and optical properties of TiO₂ thin films prepared by plasma-enhanced atomic layer deposition, *Physica Status Solidi (a)*. 211 (2014) 416–424. <https://doi.org/10.1002/pssa.201330115>.
- [178] M.B. Elbahri, A. Kahouli, B. Mercey, W. Prellier, U. Lüders, Effects of oxygen pressure during deposition on the dielectric properties of amorphous titanium dioxide thin films, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 52 (2019) 175308. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab06a1>.
- [179] W. Chen, W. Ren, Y. Zhang, M. Liu, Z.-G. Ye, Preparation and properties of ZrO₂ and TiO₂ films and their nanolaminates by atomic layer deposition, *Ceramics International*. 41 (2015) S278–S282. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.257>.
- [180] D. Mardare, G.I. Rusu, Comparison of the dielectric properties for doped and undoped TiO₂ thin films, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 6 (2003) 333–336.
- [181] M.D. Stamate, On the dielectric properties of dc magnetron TiO₂ thin films, *Applied Surface Science*. 218 (2003) 318–323. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00624-X](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00624-X).
- [182] Refractiveindex.Info. (n.d.). <https://refractiveindex.info/>.
- [183] N. Bahlawane, D. Lenoble, Vanadium Oxide Compounds: Structure, Properties, and Growth from the Gas Phase, *Chemical Vapor Deposition*. 20 (2014) 299–311. <https://doi.org/10.1002/cvde.201400057>.
- [184] Y.-B. Kang, Critical evaluation and thermodynamic optimization of the VO–VO_{2.5} system, *Journal of the European Ceramic Society*. 32 (2012) 3187–3198. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.045>.
- [185] T. Singh, S. Wang, N. Aslam, H. Zhang, S. Hoffmann-Eifert, S. Mathur, Atomic Layer Deposition of Transparent VO_x Thin Films for Resistive Switching Applications, *Chemical Vapor Deposition*. 20 (2014) 291–297. <https://doi.org/10.1002/cvde.201407122>.
- [186] B.V. Hakala, D.K. Manousou, K. Glazyrin, W.A. Crichton, K. Friese, A. Grzechnik, Stability of Wadsley-type vanadium oxides V₂O₅ and V₆O₁₃ at high pressures, *Journal of Alloys and Compounds*. 911 (2022) 164966. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164966>.
- [187] U. Schwingenschloegl, V. Eyert, The vanadium Magneli phases V_nO(2n-1), *Annalen Der Physik*. 516 (2004) 532–553. <https://doi.org/10.1002/andp.200410099>.
- [188] mp-25279: V₂O₅ (Orthorhombic, Pmmn, 59), Materials Project. (n.d.). https://materialsproject.org/materials/mp-25279?_limit=75&_sort_fields=formula_pretty&chemsys=V-O (accessed February 2, 2023).
- [189] C.A. Carrero, R. Schloegl, I.E. Wachs, R. Schomaecker, Critical Literature Review of the Kinetics for the Oxidative Dehydrogenation of Propane over Well-Defined Supported Vanadium Oxide Catalysts, *ACS Catal.* 4 (2014) 3357–3380. <https://doi.org/10.1021/cs5003417>.
- [190] I.E. Wachs, Catalysis science of supported vanadium oxide catalysts, *Dalton Trans.* 42 (2013) 11762. <https://doi.org/10.1039/c3dt50692d>.
- [191] T.K. Le, P.V. Pham, C.-L. Dong, N. Bahlawane, D. Vernardou, I. Mjejri, A. Rougier, S.W. Kim, Recent advances in vanadium pentoxide (V₂O₅) towards related applications in

- chromogenics and beyond: fundamentals, progress, and perspectives, *J. Mater. Chem. C.* 10 (2022) 4019–4071. <https://doi.org/10.1039/D1TC04872D>.
- [192] D. Majumdar, M. Mandal, S.K. Bhattacharya, V₂O₅ and its Carbon-Based Nanocomposites for Supercapacitor Applications, *ChemElectroChem.* 6 (2019) 1623–1648. <https://doi.org/10.1002/celec.201801761>.
- [193] K. Schneider, M. Lubecka, A. Czapla, V₂O₅ thin films for gas sensor applications, *Sensors and Actuators B: Chemical.* 236 (2016) 970–977. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.04.059>.
- [194] M. Benmouss, A. Outzourhit, R. Jourdani, A. Bennouna, E.L. Ameziane, Structural, Optical and Electrochromic Properties of Sol–Gel V₂O₅ Thin Films, *Active and Passive Electronic Components.* 26 (2003) 245–256. <https://doi.org/10.1080/0882751031000116223>.
- [195] S. Beke, A review of the growth of V₂O₅ films from 1885 to 2010, *Thin Solid Films.* 519 (2011) 1761–1771. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.11.001>.
- [196] M. Benmoussa, A. Outzourhit, A. Bennouna, E.L. Ameziane, Electrochromism in sputtered V₂O₅ thin films: structural and optical studies, *Thin Solid Films.* 405 (2002) 11–16. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01734-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01734-5).
- [197] C.V. Ramana, R.J. Smith, O.M. Hussain, C.C. Chusuei, C.M. Julien, Correlation between Growth Conditions, Microstructure, and Optical Properties in Pulsed-Laser-Deposited V₂O₅ Thin Films, *Chem. Mater.* 17 (2005) 1213–1219. <https://doi.org/10.1021/cm048507m>.
- [198] C. Piccirillo, R. Binions, I.P. Parkin, Synthesis and Functional Properties of Vanadium Oxides: V₂O₃, VO₂, and V₂O₅ Deposited on Glass by Aerosol-Assisted CVD, *Chemical Vapor Deposition.* 13 (2007) 145–151. <https://doi.org/10.1002/cvde.200606540>.
- [199] J.S. Daubert, N.P. Lewis, H.N. Gotsch, J.Z. Mundy, D.N. Monroe, E.C. Dickey, M.D. Losego, G.N. Parsons, Effect of Meso- and Micro-Porosity in Carbon Electrodes on Atomic Layer Deposition of Pseudocapacitive V₂O₅ for High Performance Supercapacitors, *Chem. Mater.* 27 (2015) 6524–6534. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01602>.
- [200] mp-18896: V₆O₁₃ (Monoclinic, C₂/m, 12), Materials Project. (n.d.). https://materialsproject.org/materials/mp-18896?_limit=75&_skip=75&_sort_fields=formula_pretty&chemsys=V-O (accessed February 28, 2023).
- [201] P.D. Dernier, B. Laboratories, M. Hill, STRUCTURAL INVESTIGATION OF THE METAL-INSULATOR TRANSITION IN V₆O₁₃, 9 (n.d.).
- [202] L. Shan, J. Zhou, W. Zhang, C. Xia, S. Guo, X. Ma, G. Fang, X. Wu, S. Liang, Highly Reversible Phase Transition Endows V₆O₁₃ with Enhanced Performance as Aqueous Zinc-Ion Battery Cathode, *Energy Technology.* 7 (2019) 1900022. <https://doi.org/10.1002/ente.201900022>.
- [203] Ö. Bergström, H. Björk, T. Gustafsson, J.O. Thomas, Direct XRD observation of oxidation-state changes on Li-ion insertion into transition-metal oxide hosts, *Journal of Power Sources.* 81–82 (1999) 685–689. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(98\)00231-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00231-6).
- [204] D.W. Murphy, P.A. Christian, F.J. DiSalvo, J.N. Carides, Vanadium Oxide Cathode Materials for Secondary Lithium Cells, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 497. <https://doi.org/10.1149/1.2129070>.

- [205] N.A. Chernova, M. Roppolo, A.C. Dillon, M.S. Whittingham, Layered vanadium and molybdenum oxides: batteries and electrochromics, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 2526. <https://doi.org/10.1039/b819629j>.
- [206] X. Tian, X. Xu, L. He, Q. Wei, M. Yan, L. Xu, Y. Zhao, C. Yang, L. Mai, Ultrathin pre-lithiated V6O13 nanosheet cathodes with enhanced electrical transport and cyclability, *Journal of Power Sources.* 255 (2014) 235–241. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.017>.
- [207] F.J. Morin, Oxides Which Show a Metal-to-Insulator Transition at the Neel Temperature, *Phys. Rev. Lett.* 3 (1959) 34–36. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.3.34>.
- [208] G. Rampelberg, D. Deduytsche, B. De Schutter, P.A. Premkumar, M. Toeller, M. Schaekers, K. Martens, I. Radu, C. Detavernier, Crystallization and semiconductor-metal switching behavior of thin VO₂ layers grown by atomic layer deposition, *Thin Solid Films.* 550 (2014) 59–64. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.10.039>.
- [209] Y. Gao, H. Luo, Z. Zhang, L. Kang, Z. Chen, J. Du, M. Kanehira, C. Cao, Nanoceramic VO₂ thermochromic smart glass: A review on progress in solution processing, *Nano Energy.* 1 (2012) 221–246. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2011.12.002>.
- [210] D. Vernardou, M.E. Pemble, D.W. Sheel, The Growth of Thermochromic VO₂ Films on Glass by Atmospheric-Pressure CVD: A Comparative Study of Precursors, CVD Methodology, and Substrates, *Chemical Vapor Deposition.* 12 (2006) 263–274. <https://doi.org/10.1002/cvde.200506419>.
- [211] T.-C. Chang, X. Cao, S.-H. Bao, S.-D. Ji, H.-J. Luo, P. Jin, Review on thermochromic vanadium dioxide based smart coatings: from lab to commercial application, *Adv. Manuf.* 6 (2018) 1–19. <https://doi.org/10.1007/s40436-017-0209-2>.
- [212] H. Zhang, J.-S. Cherng, Q. Chen, Recent progress on high power impulse magnetron sputtering (HiPIMS): The challenges and applications in fabricating VO₂ thin film, *AIP Advances.* 9 (2019) 035242. <https://doi.org/10.1063/1.5084031>.
- [213] S.A. Bukhari, S. Kumar, P. Kumar, S.P. Gumfekar, H.-J. Chung, T. Thundat, A. Goswami, The effect of oxygen flow rate on metal–insulator transition (MIT) characteristics of vanadium dioxide (VO₂) thin films by pulsed laser deposition (PLD), *Applied Surface Science.* 529 (2020) 146995. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146995>.
- [214] D.H. Kim, H.S. Kwok, Pulsed laser deposition of VO₂ thin films, *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 3188–3190. <https://doi.org/10.1063/1.112476>.
- [215] D. Wegkamp, J. Stähler, Ultrafast dynamics during the photoinduced phase transition in VO₂, *Progress in Surface Science.* 90 (2015) 464–502. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2015.10.001>.
- [216] mp-1102963: VO₂ (Monoclinic, P2₁/c, 14), Materials Project. (n.d.). https://materialsproject.org/materials/mp-1102963?_skip=135&_sort_fields=formula_pretty&chemsys=V-O (accessed March 14, 2023).
- [217] mp-19094: VO₂ (Tetragonal, P4₂/mnm, 136), Materials Project. (n.d.). https://materialsproject.org/materials/mp-19094?_skip=165&_sort_fields=formula_pretty&chemsys=V-O (accessed March 14, 2023).
- [218] J.-S. Im, G. Anoop, M.K. Sohn, D.J. Kang, S.Y. Jeong, S. Lee, J.Y. Jo, Oxygen stoichiometry controlled sharp insulator-metal transition in highly oriented VO₂/TiO₂ thin films, *Current Applied Physics.* 18 (2018) 652–657. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2018.03.022>.

- [219] D. Lee, B. Chung, Y. Shi, G.-Y. Kim, N. Campbell, F. Xue, K. Song, S.-Y. Choi, J.P. Podkaminer, T.H. Kim, P.J. Ryan, J.-W. Kim, T.R. Paudel, J.-H. Kang, J.W. Spinuzzi, D.A. Tenne, E.Y. Tsymbal, M.S. Rzchowski, L.Q. Chen, J. Lee, C.B. Eom, Isostructural metal-insulator transition in VO₂, *Science*. 362 (2018) 1037–1040. <https://doi.org/10.1126/science.aam9189>.
- [220] A.P. Peter, K. Martens, G. Rampelberg, M. Toeller, J.M. Ablett, J. Meersschaut, D. Cuypers, A. Franquet, C. Detavernier, J.-P. Rueff, M. Schaeckers, S.V. Elshocht, M. Jurczak, C. Adelman, I.P. Radu, Metal-Insulator Transition in ALD VO₂ Ultrathin Films and Nanoparticles: Morphological Control, *Advanced Functional Materials*. 25 (2015) 679–686. <https://doi.org/10.1002/adfm.201402687>.
- [221] M. Taha, S. Walia, T. Ahmed, D. Headland, W. Withayachumnankul, S. Sriram, M. Bhaskaran, Insulator–metal transition in substrate-independent VO₂ thin film for phase-change devices, *Sci Rep*. 7 (2017) 17899. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-17937-3>.
- [222] B. Zhi, G. Gao, X. Tan, P. Chen, L. Wang, S. Jin, W. Wu, Thickness-dependent metal-to-insulator transition in epitaxial VO₂ films, *Mater. Res. Express*. 1 (2014) 046402. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/1/4/046402>.
- [223] Y. Cui, Y. Ke, C. Liu, Z. Chen, N. Wang, L. Zhang, Y. Zhou, S. Wang, Y. Gao, Y. Long, Thermochromic VO₂ for Energy-Efficient Smart Windows, *Joule*. 2 (2018) 1707–1746. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.06.018>.
- [224] C.M. Lampert, Chromogenic smart materials, *Materials Today*. 7 (2004) 28–35. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(04\)00123-3](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00123-3).
- [225] A.L. Pergament, G.B. Stefanovich, N.A. Kuldin, A.A. Velichko, On the Problem of Metal-Insulator Transitions in Vanadium Oxides, *ISRN Condensed Matter Physics*. 2013 (2013) 1–6. <https://doi.org/10.1155/2013/960627>.
- [226] S.S. Majid, D.K. Shukla, F. Rahman, S. Khan, K. Gautam, A. Ahad, S. Francoual, R.J. Choudhary, V.G. Sathe, J. Stremper, Insulator-metal transitions in the T phase Cr-doped and M 1 phase undoped VO₂ thin films, *Phys. Rev. B*. 98 (2018) 075152. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.075152>.
- [227] 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, *Opt. Mater. Express*, OME. 6 (2016) 3500–3506. <https://doi.org/10.1364/OME.6.003500>.
- [228] Y. Zhang, X. Zhang, Y. Huang, C. Huang, F. Niu, C. Meng, X. Tan, One-step hydrothermal conversion of VO₂(B) into W-doped VO₂(M) and its phase transition and optical switching properties, *Solid State Communications*. 180 (2014) 24–27. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2013.10.028>.
- [229] J.B. Goodenough, The two components of the crystallographic transition in VO₂, *Journal of Solid State Chemistry*. 3 (1971) 490–500. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(71\)90091-0](https://doi.org/10.1016/0022-4596(71)90091-0).
- [230] A. Zylbersztein, N.F. Mott, Metal-insulator transition in vanadium dioxide, *Phys. Rev. B*. 11 (1975) 4383–4395. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.11.4383>.
- [231] T.L. Cocker, L.V. Titova, S. Fourmaux, G. Holloway, H.-C. Bandulet, D. Brassard, J.-C. Kieffer, M.A. El Khakani, F.A. Hegmann, Phase diagram of the ultrafast photoinduced insulator-metal transition in vanadium dioxide, *Phys. Rev. B*. 85 (2012) 155120. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.155120>.

- [232] T. Yao, X. Zhang, Z. Sun, S. Liu, Y. Huang, Y. Xie, C. Wu, X. Yuan, W. Zhang, Z. Wu, G. Pan, F. Hu, L. Wu, Q. Liu, S. Wei, Understanding the Nature of the Kinetic Process in a $\{\mathrm{VO}\}_2$ Metal-Insulator Transition, *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010) 226405. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.226405>.
- [233] 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.* 108 (2012) 256402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.256402>.
- [234] T.C. Koethe, Z. Hu, M.W. Haverkort, C. Schüßler-Langeheine, F. Venturini, N.B. Brookes, O. Tjernberg, W. Reichelt, H.H. Hsieh, H.-J. Lin, C.T. Chen, L.H. Tjeng, Transfer of Spectral Weight and Symmetry across the Metal-Insulator Transition in $\{\mathrm{VO}\}_2$, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 116402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.116402>.
- [235] D. Lee, D. Yang, H. Kim, J. Kim, S. Song, K.S. Choi, J.-S. Bae, J. Lee, J. Lee, Y. Lee, J. Yan, J. Kim, S. Park, Deposition-Temperature-Mediated Selective Phase Transition Mechanism of VO_2 Films, *J. Phys. Chem. C.* 124 (2020) 17282–17289. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c03038>.
- [236] T. Blanquart, J. Niinistö, M. Gavagnin, V. Longo, M. Heikkilä, E. Puukilainen, V.R. Pallem, C. Dussarrat, M. Ritala, M. Leskelä, Atomic layer deposition and characterization of vanadium oxide thin films, *RSC Adv.* 3 (2013) 1179–1185. <https://doi.org/10.1039/C2RA22820C>.
- [237] X. Lv, Y. Cao, L. Yan, Y. Li, L. Song, Atomic layer deposition of VO_2 films with Tetrakis-dimethyl-amino vanadium (IV) as vanadium precursor, *Applied Surface Science.* 396 (2017) 214–220. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.10.044>.
- [238] G.Y. Song, C. Oh, S. Sinha, J. Son, J. Heo, Facile Phase Control of Multivalent Vanadium Oxide Thin Films ($\mathrm{V}_2\mathrm{O}_5$ and VO_2) by Atomic Layer Deposition and Postdeposition Annealing, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 23909–23917. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b03398>.
- [239] S. Boukhalfa, K. Evanoff, G. Yushin, Atomic layer deposition of vanadium oxide on carbon nanotubes for high-power supercapacitor electrodes, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 6872. <https://doi.org/10.1039/c2ee21110f>.
- [240] X. Chen, E. Pomerantseva, P. Banerjee, K. Gregorczyk, R. Ghodssi, G. Rubloff, Ozone-Based Atomic Layer Deposition of Crystalline $\mathrm{V}_2\mathrm{O}_5$ Films for High Performance Electrochemical Energy Storage, *Chem. Mater.* 24 (2012) 1255–1261. <https://doi.org/10.1021/cm202901z>.
- [241] J. Musschoot, D. Deduytsche, H. Poelman, J. Haemers, R.L. Van Meirhaeghe, S. Van den Berghe, C. Detavernier, Comparison of Thermal and Plasma-Enhanced ALD/CVD of Vanadium Pentoxide, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) P122. <https://doi.org/10.1149/1.3133169>.
- [242] J.C. Badot, Atomic Layer Epitaxy of Vanadium Oxide Thin Films and Electrochemical Behavior in Presence of Lithium Ions, *Electrochem. Solid-State Lett.* 3 (1999) 485. <https://doi.org/10.1149/1.1391187>.
- [243] Z. Khan, P. Singh, S.A. Ansari, S.R. Manippady, A. Jaiswal, M. Saxena, VO_2 Nanostructures for Batteries and Supercapacitors: A Review, *Small.* 17 (2021) 2006651. <https://doi.org/10.1002/sml.202006651>.
- [244] V.P. Prasad, B. Dey, S. Bulou, T. Schenk, N. Bahlawane, Study of VO_2 thin film synthesis by atomic layer deposition, *Materials Today Chemistry.* 12 (2019) 332–342. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.03.005>.

- [245] M.S.B. de Castro, C.L. Ferreira, R.R. de Avillez, Vanadium oxide thin films produced by magnetron sputtering from a V₂O₅ target at room temperature, *Infrared Physics & Technology*. 60 (2013) 103–107. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2013.03.001>.
- [246] J. Li, G. Vizkelethy, P. Revesz, Oxidation and reduction of copper oxide thin films, (n.d.).
- [247] S.K. Dutta, D.R. Lodhari, Vanadium, in: *Extraction of Nuclear and Non-Ferrous Metals*, Springer Singapore, Singapore, 2018: pp. 211–218. https://doi.org/10.1007/978-981-10-5172-2_19.
- [248] R. Lopez, L.A. Boatner, T.E. Haynes, L.C. Feldman, R.F. Haglund, Synthesis and characterization of size-controlled vanadium dioxide nanocrystals in a fused silica matrix, *Journal of Applied Physics*. 92 (2002) 4031–4036. <https://doi.org/10.1063/1.1503391>.
- [249] G. Rampelberg, B. De Schutter, W. Devulder, K. Martens, I. Radu, C. Detavernier, In situ X-ray diffraction study of the controlled oxidation and reduction in the V–O system for the synthesis of VO₂ and V₂O₃ thin films, *J. Mater. Chem. C*. 3 (2015) 11357–11365. <https://doi.org/10.1039/C5TC02553B>.
- [250] D. Kim, A.L. Giermann, C.V. Thompson, Solid-state dewetting of patterned thin films, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 251903. <https://doi.org/10.1063/1.3268477>.
- [251] G. Silversmit, D. Depla, H. Poelman, G.B. Marin, R. De Gryse, Determination of the V2p XPS binding energies for different vanadium oxidation states (V⁵⁺ to V⁰⁺), *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 135 (2004) 167–175. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2004.03.004>.
- [252] E. Hryha, E. Rutqvist, L. Nyborg, Stoichiometric vanadium oxides studied by XPS, *Surface and Interface Analysis*. 44 (2012) 1022–1025. <https://doi.org/10.1002/sia.3844>.
- [253] C. Blaauw, F. Leenhouts, F. van der Woude, G.A. Sawatzky, The metal-non-metal transition in VO₂: X-ray photoemission and resistivity measurements, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 8 (1975) 459–468. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/8/4/014>.
- [254] J. Mendialdua, R. Casanova, Y. Barbaux, XPS studies of V₂O₅, V₆O₁₃, VO₂ and V₂O₃, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 71 (1995) 249–261. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(94\)02291-7](https://doi.org/10.1016/0368-2048(94)02291-7).
- [255] T. Christmann, B. Felde, W. Niessner, D. Schalch, A. Scharmann, Thermo-chromic VO₂ thin films studied by photoelectron spectroscopy, *Thin Solid Films*. 287 (1996) 134–138. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)08770-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)08770-6).
- [256] X. Hou, S. Jiang, X. Wang, X. Xu, Anti-biofouling photothermal film for solar steam generation based on oxygen defects rich and haloperoxidase mimic active V₆O₁₃, *Journal of Solid State Chemistry*. 315 (2022) 123443. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123443>.
- [257] A.O. Suleiman, S. Mansouri, J. Margot, M. Chaker, Tuning VO₂ phase stability by a combined effect of Cr doping and oxygen pressure, *Applied Surface Science*. 571 (2022) 151267. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151267>.
- [258] L. Kang, L. Xie, Z. Chen, Y. Gao, X. Liu, Y. Yang, W. Liang, Asymmetrically modulating the insulator–metal transition of thermo-chromic VO₂ films upon heating and cooling by mild surface-etching, *Applied Surface Science*. 311 (2014) 676–683. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.135>.
- [259] S. Joshi, N. Smieszek, V. Chakrapani, Effects of charge fluctuation and charge regulation on the phase transitions in stoichiometric VO₂, *Sci Rep.* 10 (2020) 17121. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-73447-9>.

- [260] X.J. Wang, H.D. Li, Y.J. Fei, X. Wang, Y.Y. Xiong, Y.X. Nie, K.A. Feng, XRD and Raman study of vanadium oxide thin films deposited on fused silica substrates by RF magnetron sputtering, *Applied Surface Science*. (2001).
- [261] Y. Ji, Y. Zhang, M. Gao, Z. Yuan, Y. Xia, C. Jin, B. Tao, C. Chen, Q. Jia, Y. Lin, Role of microstructures on the M1-M2 phase transition in epitaxial VO₂ thin films, *Sci Rep*. 4 (2015) 4854. <https://doi.org/10.1038/srep04854>.
- [262] M. Ertas Uslu, R.A. Yalcin, I.B. Misirlioglu, K. Sendur, Morphology induced spectral reflectance lineshapes in VO₂ thin films, *Journal of Applied Physics*. 125 (2019) 223103. <https://doi.org/10.1063/1.5086272>.
- [263] T.J. Huffman, P. Xu, M.M. Qazilbash, E.J. Walter, H. Krakauer, J. Wei, D.H. Cobden, H.A. Bechtel, M.C. Martin, G.L. Carr, D.N. Basov, Anisotropic infrared response of vanadium dioxide microcrystals, *Phys. Rev. B*. 87 (2013) 115121. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.115121>.
- [264] P. Schilbe, Raman scattering in VO₂, *Physica B: Condensed Matter*. 316–317 (2002) 600–602. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(02\)00584-7](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(02)00584-7).
- [265] P. Shvets, O. Dikaya, K. Maksimova, A. Goikhman, A review of Raman spectroscopy of vanadium oxides, *Journal of Raman Spectroscopy*. 50 (2019) 1226–1244. <https://doi.org/10.1002/jrs.5616>.
- [266] M.S. Weimer, I.S. Kim, P. Guo, R.D. Schaller, A.B.F. Martinson, A.S. Hock, Oxidation State Discrimination in the Atomic Layer Deposition of Vanadium Oxides, *Chem. Mater*. 29 (2017) 6238–6244. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b01130>.
- [267] X. Zhou, L. Zhao, W. Zhen, Y. Lin, C. Wang, T. Pan, L. Li, G. Du, L. Lu, X. Cao, D. Li, Phase-Transition-Induced VO₂ Thin Film IR Photodetector and Threshold Switching Selector for Optical Neural Network Applications, *Advanced Electronic Materials*. 7 (2021) 2001254. <https://doi.org/10.1002/aelm.202001254>.
- [268] C. Julien, G.A. Nazri, O. Bergström, Raman Scattering Studies of Microcrystalline V₆O₁₃, *Physica Status Solidi B Basic Research*. 201 (1997) 319–326. [https://doi.org/10.1002/1521-3951\(199705\)201:1<319::AID-PSSB319>3.3.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/1521-3951(199705)201:1<319::AID-PSSB319>3.3.CO;2-K).
- [269] J.-C. Valmalette, J.-R. Gavarri, High efficiency thermochromic VO₂(R) resulting from the irreversible transformation of VO₂(B), *Materials Science and Engineering: B*. 54 (1998) 168–173. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(98\)00148-2](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(98)00148-2).
- [270] R.S. Ingole, B.J. Lokhande, Nanoporous vanadium oxide network prepared by spray pyrolysis, *Materials Letters*. 168 (2016) 95–98. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.01.040>.
- [271] I.L. Botto, M.B. Vassallo, E.J. Baran, G. Minelli, IR spectra of VO₂ and V₂O₃, *Materials Chemistry and Physics*. 50 (1997) 267–270. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(97\)01940-8](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(97)01940-8).
- [272] T.A. Hewston, M.P. Nadler, Variable-temperature infrared spectra of VO₂, *Journal of Solid State Chemistry*. 71 (1987) 278–281. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(87\)90168-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(87)90168-X).
- [273] F. Guinneton, L. Sauques, J.C. Valmalette, F. Cros, J.R. Gavarri, Comparative study between nanocrystalline powder and thin film of vanadium dioxide VO₂: electrical and infrared properties, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 62 (2001) 1229–1238. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(01\)00013-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(01)00013-0).
- [274] H. Ji, D. Liu, H. Cheng, C. Zhang, L. Yang, D. Ren, Infrared thermochromic properties of monoclinic VO₂ nanopowders using a malic acid-assisted hydrothermal method for

- adaptive camouflage, RSC Advances. 7 (2017) 5189–5194. <https://doi.org/10.1039/C6RA26731A>.
- [275] H. Kocer, S. Butun, E. Palacios, Z. Liu, S. Tongay, D. Fu, K. Wang, J. Wu, K. Aydin, Intensity tunable infrared broadband absorbers based on VO₂ phase transition using planar layered thin films, *Sci Rep.* 5 (2015) 13384. <https://doi.org/10.1038/srep13384>.
- [276] C. Zhang, C. Koughia, Y. Li, X. Cui, F. Ye, S. Shiri, M. Sanayei, S.-J. Wen, Q. Yang, S. Kasap, Near-zero IR transmission of VO₂ thin films deposited on Si substrate, *Applied Surface Science.* 440 (2018) 415–420. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.176>.
- [277] R. Zhang, Q.S. Fu, C.Y. Yin, C.L. Li, X.H. Chen, G.Y. Qian, C.L. Lu, S.L. Yuan, X.J. Zhao, H.Z. Tao, Understanding of metal-insulator transition in VO₂ based on experimental and theoretical investigations of magnetic features, *Sci Rep.* 8 (2018) 17093. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-35490-5>.
- [278] Tauc-Lorentz Dispersion Formula - HORIBA / tauc-lorentz-dispersion-formula-horiba.pdf / PDF4PRO, PDF4PRO. (2018). <https://pdf4pro.com/view/tauc-lorentz-dispersion-formula-horiba-320cf7.html> (accessed April 8, 2023).
- [279] M.I. Kang, I.K. Kim, E.J. Oh, S.W. Kim, J.W. Ryu, H.Y. Park, Dependence of optical properties of vanadium oxide films on crystallization and temperature, *Thin Solid Films.* 520 (2012) 2368–2371. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.11.028>.
- [280] J. Houska, D. Kolenaty, J. Rezek, J. Vlcek, Characterization of thermochromic VO₂ (prepared at 250°C) in a wide temperature range by spectroscopic ellipsometry, *Applied Surface Science.* 421 (2017) 529–534. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.10.084>.
- [281] S. Choi, J. Son, J. Oh, J.-H. Lee, J.H. Jang, S. Lee, Sharp contrast in the electrical and optical properties of vanadium Wadsley ($V_m O_{2m+1}$, $m > 1$) epitaxial films selectively stabilized on (111)-oriented Y-stabilized Zr O₂, *Phys. Rev. Materials.* 3 (2019) 063401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.063401>.
- [282] R.K. Jain, A. Khanna, Structural, optical and electrical properties of crystalline V₂O₅ films deposited by thermal evaporation and effects of temperature on UV–vis and Raman spectra, *Optik.* 144 (2017) 271–280. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.06.104>.
- [283] G. Rampelberg, M. Schaeckers, K. Martens, Q. Xie, D. Deduytsche, B. De Schutter, N. Blasco, J. Kittl, C. Detavernier, Semiconductor-metal transition in thin VO₂ films grown by ozone based atomic layer deposition, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 162902. <https://doi.org/10.1063/1.3579195>.
- [284] B. Chae, D.-H. Youn, H.-T. Kim, M. Sunglyul, K. Kang, Fabrication and Electrical Properties of Pure VO₂ Phase Films, *Journal of the Korean Physical Society.* 44 (2003).
- [285] S. Long, H. Zhou, S. Bao, Y. Xin, X. Cao, P. Jin, Thermochromic multilayer films of WO₃/VO₂/WO₃ sandwich structure with enhanced luminous transmittance and durability, *RSC Adv.* 6 (2016) 106435–106442. <https://doi.org/10.1039/C6RA23504B>.
- [286] Y.-X. Ji, S.-Y. Li, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, Durability of thermochromic VO₂ thin films under heating and humidity: Effect of Al oxide top coatings, *Thin Solid Films.* 562 (2014) 568–573. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.03.043>.
- [287] Y. Chen, X. Zeng, J. Zhu, R. Li, H. Yao, X. Cao, S. Ji, P. Jin, High Performance and Enhanced Durability of Thermochromic Films Using VO₂@ZnO Core–Shell Nanoparticles, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 27784–27791. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b08889>.
- [288] Z. Zhang, Y. Gao, L. Kang, J. Du, H. Luo, Effects of a TiO₂ Buffer Layer on Solution-Deposited VO₂ Films: Enhanced Oxidation Durability, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 22214–22220. <https://doi.org/10.1021/jp108449m>.

- [289] S. Long, X. Cao, G. Sun, N. Li, T. Chang, Z. Shao, P. Jin, Effects of V₂O₃ buffer layers on sputtered VO₂ smart windows: Improved thermo-chromic properties, tunable width of hysteresis loops and enhanced durability, *Applied Surface Science*. 441 (2018) 764–772. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.083>.
- [290] T. Chang, X. Cao, N. Li, S. Long, Y. Zhu, J. Huang, H. Luo, P. Jin, Mitigating Deterioration of Vanadium Dioxide Thermo-chromic Films by Interfacial Encapsulation, *Matter*. 1 (2019) 734–744. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.04.004>.
- [291] K.H. Rieder, R. Migoni, B. Renker, Lattice dynamics of strontium oxide, *Phys. Rev. B*. 12 (1975) 3374–3379. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.12.3374>.
- [292] mp-2472: SrO (Cubic, Fm-3m, 225), Materials Project. (n.d.). <https://materialsproject.org/materials/mp-2472?chemsys=Sr-O> (accessed December 20, 2022).
- [293] S. Deb, J.W. Nicholson, The effect of strontium oxide in glass-ionomer cements, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 10 (1999) 471–474. <https://doi.org/10.1023/A:1008944924726>.
- [294] D. Bellucci, A. Sola, R. Salvatori, A. Anesi, L. Chiarini, V. Cannillo, Role of magnesium oxide and strontium oxide as modifiers in silicate-based bioactive glasses: Effects on thermal behaviour, mechanical properties and in-vitro bioactivity, *Materials Science and Engineering: C*. 72 (2017) 566–575. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.11.110>.
- [295] mp-phase-diagram-Sr-V-O, Materials Project. (n.d.). <https://materialsproject.org/phasediagram> (accessed December 21, 2022).
- [296] A.K. Sharma, W.-S. Huang, S. Pandey, H.-F. Wu, NaOH induced oxygen deficiency for fluorescent SrVO_{3-x} perovskite and its application in glucose detection, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 362 (2022) 131685.
- [297] J. Macías, A. A. Yaremchenko, J. R. Frade, Enhanced stability of perovskite-like SrVO₃-based anode materials by donor-type substitutions, *Journal of Materials Chemistry A*. 4 (2016) 10186–10194. <https://doi.org/10.1039/C6TA02672A>.
- [298] M. Brahlek, L. Zhang, C. Eaton, H.-T. Zhang, R. Engel-Herbert, Accessing a growth window for SrVO₃ thin films, *Appl. Phys. Lett.* 107 (2015) 143108. <https://doi.org/10.1063/1.4932198>.
- [299] H. Koinuma, M. Yoshimoto, H. Nagata, T. Tsukahara, FABRICATION AND ANOMALOUS CONDUCTING BEHAVIOR OF ATOMICALLY REGULATED, (n.d.).
- [300] H. Okuma, Y. Katayama, K. Otomo, K. Ueno, Transport properties around the metal-insulator transition for SrVO₃ ultrathin films fabricated by electrochemical etching, *Phys. Rev. B*. 105 (2022) 045138. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.045138>.
- [301] mp-18717: SrVO₃ (Cubic, Pm-3m, 221), Materials Project. (n.d.). https://materialsproject.org/materials/mp-18717?_skip=30&_sort_fields=formula_pretty&chemsys=Sr-V-O (accessed December 9, 2022).
- [302] W. Gong, J.E. Greedan, G. Liu, M. Bjorgvinsson, Crystal structure and magnetic properties of orthorhombic Sr₂VO₄ with tetrahedral vanadium(IV), *Journal of Solid State Chemistry*. 95 (1991) 213–219. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(91\)90391-T](https://doi.org/10.1016/0022-4596(91)90391-T).
- [303] M.J. Rey, Ph. Dehaut, J.C. Joubert, B. Lambert-Andron, M. Cyrot, F. Cyrot-Lackmann, Preparation and structure of the compounds SrVO₃ and Sr₂VO₄, *Journal of Solid State Chemistry*. 86 (1990) 101–108. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(90\)90119-I](https://doi.org/10.1016/0022-4596(90)90119-I).

- [304] J. Matsuno, Y. Okimoto, M. Kawasaki, Y. Tokura, Variation of the Electronic Structure in Systematically Synthesized Sr_2MO_4 ($M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{and Co}$), *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005) 176404. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.176404>.
- [305] mp-541507: Sr_2VO_4 (Orthorhombic, $Pna2_1$, 33), Materials Project. (n.d.). https://materialsproject.org/materials/mp-541507?_sort_fields=formula_pretty&chemsys=Sr-V-O#electronic_Structure (accessed December 9, 2022).
- [306] mp-18972: Sr_2VO_4 (Tetragonal, $I4/mmm$, 139), Materials Project. (n.d.). https://materialsproject.org/materials/mp-18972?_sort_fields=formula_pretty&chemsys=Sr-O-V (accessed December 20, 2022).
- [307] P. Parhi, V. Manivannan, S. Kohli, P. Mccurdy, Synthesis and characterization of $\text{M}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$ and Ba) by a solid-state metathesis approach, *Bull. Mat. Sci.* 31 (2008) 885–890. <https://doi.org/10.1007/s12034-008-0141-y>.
- [308] L.D. Merkle, A. Pinto, H.R. Verdún, B. McIntosh, Laser action from Mn^{5+} in $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$, *Appl. Phys. Lett.* 61 (1992) 2386–2388. <https://doi.org/10.1063/1.108172>.
- [309] mp-19386: $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (Trigonal, $R-3m$, 166), Materials Project. (n.d.). https://materialsproject.org/materials/mp-19386?_sort_fields=formula_pretty&chemsys=Sr-V-O (accessed December 9, 2022).
- [310] P. Khatri, B. Behera, R.N.P. Choudhary, Structural and electrical properties of $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ceramics, *Physica Status Solidi (b)*. 246 (2009) 1118–1123. <https://doi.org/10.1002/pssb.200844325>.
- [311] A. Sharma, M. Varshney, K.-H. Chae, S.O. Won, Electronic structure and luminescence assets in white-light emitting $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ and $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ pyro-vanadates: X-ray absorption spectroscopy investigations, *RSC Adv.* 8 (2018) 26423–26431. <https://doi.org/10.1039/C8RA03347A>.
- [312] S. Fukuda, D. Oka, T. Fukumura, Growth and Magnetic Properties of Ruddlesden-Popper Series $\text{Sr}_{n+1}\text{V}_n\text{O}_{3n+1}$ Epitaxial Thin Films, in: Extended Abstracts of the 2017 International Conference on Solid State Devices and Materials, The Japan Society of Applied Physics, Sendai International Center, Sendai Japan, 2017. <https://doi.org/10.7567/SSDM.2017.J-1-02>.
- [313] mp-19368: $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (Triclinic, $P-1$, 2), Materials Project. (n.d.). https://materialsproject.org/materials/mp-19368?_sort_fields=formula_pretty&chemsys=Sr-V-O (accessed December 9, 2022).
- [314] S. Rentrop, T. Moebus, B. Abendroth, R. Strohmeyer, A. Schmid, T. Weling, J. Hanzig, F. Hanzig, H. Stöcker, D.C. Meyer, Atomic layer deposition of strontium titanate films from $\text{Sr}(\text{iPr}_3\text{Cp})_2$, $\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ and H_2O , *Thin Solid Films*. 550 (2014) 53–58. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.10.043>.
- [315] A.J.M. Mackus, J.R. Schneider, C. Maclsaac, J.G. Baker, S.F. Bent, Synthesis of Doped, Ternary, and Quaternary Materials by Atomic Layer Deposition: A Review, *Chem. Mater.* 31 (2019) 1142–1183. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b02878>.
- [316] C. Eaton, J.A. Moyer, H.M. Alipour, E.D. Grimley, M. Brahlek, J.M. LeBeau, R. Engel-Herbert, Growth of SrVO_3 thin films by hybrid molecular beam epitaxy, *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 33 (2015) 061504. <https://doi.org/10.1116/1.4927439>.
- [317] J. Macías, A.A. Yaremchenko, J.R. Frade, Redox transitions in strontium vanadates: Electrical conductivity and dimensional changes, *Journal of Alloys and Compounds*. 601 (2014) 186–194. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.02.148>.

- [318] A.S. Bakri, M.Z. Sahdan, F. Adriyanto, N.A. Raship, N.D.M. Said, S.A. Abdullah, M.S. Rahim, Effect of annealing temperature of titanium dioxide thin films on structural and electrical properties, in: Solo, Indonesia, 2017: p. 030030. <https://doi.org/10.1063/1.4968283>.
- [319] N.M. Said, M.Z. Sahdan, I. Senain, A.S. Bakri, S.A. Abdullah, F. Mokhter, A. Ahmad, H. Saim, EFFECTS OF ANNEALING TEMPERATURE ON STRUCTURAL, MORPHOLOGY AND OPTICAL PROPERTIES OF TiO₂ THIN FILM, (2006).
- [320] D.R. Hummer, P.J. Heaney, J.E. Post, Thermal expansion of anatase and rutile between 300 and 575 K using synchrotron powder X-ray diffraction, *Powder Diffr.* 22 (2007) 352–357. <https://doi.org/10.1154/1.2790965>.
- [321] R.K. Kirby, Thermal expansion of rutile from 100 to 700 K, *J. RES. NATL. BUR. STAN. SECT. A.* 71A (1967) 363. <https://doi.org/10.6028/jres.071A.041>.
- [322] T. Maekawa, K. Kurosaki, S. Yamanaka, Physical properties of polycrystalline SrVO₃- δ , *Journal of Alloys and Compounds.* 426 (2006) 46–50. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.02.026>.
- [323] A.A. Yaremchenko, B. Brinkmann, R. Janssen, J.R. Frade, Electrical conductivity, thermal expansion and stability of Y- and Al-substituted SrVO₃ as prospective SOFC anode material, *Solid State Ionics.* 247–248 (2013) 86–93. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.06.002>.
- [324] A.P. Yeh, *Optical waves in layered media*, J. Wiley and sons, New York Chichester Brisbane, 1988.
- [325] P. Makuła, M. Pacia, W. Macyk, How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra, *J. Phys. Chem. Lett.* 9 (2018) 6814–6817. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b02892>.

Développement d'oxydes transparents conducteurs de nouvelle génération par ALD

Résumé

Cette étude porte sur le dépôt par ALD du nouvel oxyde transparent conducteur SrVO_3 (SVO) sur substrats en silicium ou en verre avec ou sans couche tampon de TiO_2 . Tout d'abord, le dépôt par ALD de la couche tampon de TiO_2 a été étudié. Ce dernier est déposé sous forme d'anatase à partir de 250°C et présente un mécanisme de croissance spécifique, et des propriétés optiques et électriques caractéristiques de ce matériau. Dans un second temps, de l'oxyde de vanadium a été déposé, comme étape préliminaire à l'obtention du SVO. Après recuit à 500°C sous atmosphère réductrice, les films d'oxyde de vanadium sont cristallisés en un mélange de phases VO_2 et V_2O_5 et/ou V_6O_{13} . Ce mélange présente la transition métal isolant (IMT) du VO_2 autour de 68°C , qui est étudiée en température par diverses analyses structurales (XPS, Raman), électriques (résistivité) et optiques (FTIR, ellipsométrie), révélant une très forte diminution de la transmission dans l'infrarouge (63%) à cette IMT. Enfin, après élaboration d'un protocole pour déposer par ALD l'oxyde ternaire SVO, le système strontium-vanadium-oxygène a été investigué selon les paramètres de dépôts. Les phases $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$ et Sr_2VO_4 ont été finalement obtenues après recuit à 500°C sous atmosphère réductrice, leurs caractéristiques optiques ont été mesurées par ellipsométrie, ainsi que leur énergie de bande interdite.

Mots clés : ALD, couches minces, oxyde transparent conducteur

Abstract

This study focuses on the atomic layer deposition (ALD) of the novel transparent conductive oxide SrVO_3 (SVO) onto silicon and glass substrates with or without a TiO_2 buffer layer. First, the deposition by ALD of the TiO_2 buffer layer was investigated. The latter is deposited in anatase phase from 250°C and has a specific growth mechanism as well as optical and electrical properties characteristic of this material. Next, vanadium oxide was deposited as a preliminary step to obtain SVO. After annealing at 500°C under reducing atmosphere, the vanadium oxide films were crystallized into a mixture of VO_2 and V_2O_5 and/or V_6O_{13} phases. This mixture shows the insulating metal transition (IMT) of VO_2 around 68°C , which is studied in temperature by various structural (XPS, Raman), electrical (resistivity) and optical (FTIR, ellipsometry) analyses, revealing a very strong decrease of the transmission in the infrared (63%) at this IMT. Finally, after the elaboration of a protocol to deposit by ALD the ternary oxide SVO, the strontium-vanadium-oxygen system was investigated according to the deposition parameters. The $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$ and Sr_2VO_4 phases were obtained after annealing at 500°C under reducing atmosphere, and their optical properties were measured by ellipsometry, as well as their band gap.

Keywords : atomic layer deposition (ALD), thin films, transparent conductive oxide