

Université de Montréal

Étude du dopage de couches minces de VO₂ déposées par ablation laser par des éléments légers (B et C)

par Christian Quirouette

Département de physique
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté
en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)
en Physique

Évalué par
Ahmad Hamdan, président-rapporteur
Fiorenzo Vetrone, membre du jury
Joëlle Margot, directrice de recherche
Mohamed Chaker, co-directeur de recherche

19 Juillet 2018

© Christian Quirouette, 2018

Résumé

Parmi tous les matériaux qui possèdent une transition de phase d'isolant à métal, le dioxyde de vanadium (VO_2) a la température de transition ($T_{\text{IMT}} \approx 68^\circ\text{C}$) la plus proche de la température ambiante. Sa transition de phase est accompagnée par une variation de résistivité électrique ($\Delta\rho$) et de transmission infrarouge (ΔA) importante. Les couches minces de VO_2 sont promises à de nombreuses applications dans des dispositifs électroniques et optiques. Cependant, l'utilité de ce matériau pour ces technologies serait plus importante si la T_{IMT} était voisine de la température ambiante. Via le dopage, T_{IMT} peut être réduite et le meilleur dopant parmi ceux étudiés jusqu'à présent est le W, mais il se traduit par une réduction de $\Delta\rho$. La recherche d'un meilleur dopant qui permettrait de diminuer T_{IMT} tout en minimisant la dégradation des propriétés électriques est donc un sujet de grande importance. Le bore et le carbone sont deux éléments qui ont été prédits par des calculs de *Density Functional Theory* (DFT) être d'excellents dopants pour réduire la température de transition du VO_2 . Par ailleurs, une technique de synthèse qui permet une haute qualité de dépôt est l'ablation laser pulsée. Le but de ce mémoire est de développer des procédés pour fabriquer par ablation laser pulsée des couches minces de VO_2 dopées au bore et au carbone et d'étudier l'effet de l'incorporation de ces dopants sur les propriétés de la transition de phase des couches minces.

Mots-clés : VO_2 , transition de phase, ablation laser pulsée, couche mince, dopage, B, C.

Abstract

Of all the materials that possess a metal to insulator transition, vanadium dioxide (VO_2) has the transition temperature ($T_{\text{MIT}} \approx 68^\circ\text{C}$) closest to room temperature. This phase transition is accompanied by an important variation in electrical resistivity ($\Delta\rho$) and infrared transmission (ΔA). Thin films of VO_2 have the potential to be used for a wide range of applications within electronic and optical devices. However, the usefulness of this material for these technologies would be greater if T_{MIT} was closer to room temperature. Via doping, T_{MIT} can be reduced and the most effective dopant amongst those that have been studied is W but this type of doping causes a reduction in $\Delta\rho$. The search for a better dopant that could reduce T_{MIT} while minimizing the degradation of the electrical properties is therefore of great importance. Boron and carbon are two elements that have been predicted by Density Functional Theory (DFT) to be excellent dopants to reduce the transition temperature of VO_2 . On another note, one synthesis technique that results in high quality of deposition is pulsed laser deposition. The goal of this master's thesis has been to develop methods to deposit thin films of VO_2 by pulsed laser deposition doped with certain elements, namely boron and carbon, and study the effect of their incorporation on the properties of the phase transition of these thin films.

Keywords: VO_2 , phase transition, pulsed laser deposition, thin films, doping, B, C.

Table des matières

Résumé.....	ii
Abstract.....	iii
Table des matières.....	iv
Liste des tableaux.....	vii
Liste des figures.....	ix
Liste des sigles	xiii
Remerciements	xiv
Chapitre 1 Introduction.....	1
1.1 Transition de phase d'isolant à métal	1
1.2 Transition de phase du dioxyde de vanadium.....	4
1.2.1 Structures de la phase métallique et isolante du VO ₂	5
1.2.2 Orbitales moléculaires du VO ₂	6
1.2.3 Structure de bande du VO ₂	8
1.2.4 Nature de l'IMT du VO ₂ , Mott-Hubbard ou Peierls	9
1.3 Modification des propriétés de la transition de phase du VO₂.....	11
1.3.1 Qualité cristalline des couches minces de VO ₂	12
1.3.2 Modèle de la transition de phase et effet de la qualité cristalline sur l'IMT du VO ₂ ..	14
1.3.3 Effet du dopage sur l'IMT du VO ₂	16
1.4 Objectifs spécifiques, méthodologie et plan de mémoire.....	21
Chapitre 2 Techniques de synthèse et de caractérisation	23
2.1 Ablation laser pulsée.....	23
2.1.1 Historique.....	23
2.1.2 Principes d'opération	23
2.1.3 Mode de croissance.....	26

2.2 Techniques de caractérisation	29
2.2.1 Diffraction et réflectivité des rayons X.....	29
2.2.2 Microscope électronique à balayage.....	32
2.2.3 Spectroscopie de photoélectrons X.....	32
2.2.4 Mesure quatre points.....	33
2.3 Choix et propriétés des substrats utilisés.....	35
2.3.1 Silicium (Si).....	35
2.3.2 Dioxyde de silicium (SiO ₂).....	36
2.3.3 Préparation des substrats.....	36
Chapitre 3 Effet du recuit sur des couches minces de VO_x déposées à température ambiante	37
3.1 Historique	37
3.2 Optimisation des conditions de synthèse de la procédure de dépôt à température ambiante et de recuit subséquent	39
3.2.1 Effet de la pression d'oxygène lors du dépôt	39
3.2.2 Effet de la température de substrat lors du recuit	44
3.2.3 Effet de la pression d'oxygène lors du recuit.....	49
3.2.4 Effet de la durée du recuit.....	54
Chapitre 4 Dopage au C de films minces de VO₂.....	60
4.1 Dépôts avec une cible graphite.....	60
4.2 Dépôts avec une cible mosaïque.....	63
4.3 Dépôts de couches minces de VO₂ dopées au carbone.....	66
Chapitre 5 Dopage au B de films minces de VO₂	74
5.1 Dépôts avec une cible de bore	74
5.2 Dépôts de couches minces de VO₂ dopées au bore.....	76
Chapitre 6 Conclusion générale et perspectives	82

Références	84
Annexe I	94
Annexe II	94

Liste des tableaux

Chapitre 3 :

Tableau 3.1 : Propriétés de la transition de phase des échantillons recuits à différentes pression d'oxygène telles que déterminées à partir des mesures de résistivité.	53
Tableau 3.2 Propriétés de la transition de phase des échantillons recuits pour différents temps de recuit déterminées à partir des mesures de résistivité.	58

Chapitre 4 :

Tableau 4.1 : L'épaisseur t , la densité ρ et la masse m des dépôts effectués avec une cible graphite avec différentes valeurs de pression d'oxygène ($P(O_2) \approx 5 \cdot 10^{-5}$ Torr et $P(O_2) = 5$ mTorr) et de température de substrat ($T_s = 25$ °C et $T_s = 500$ °C).	62
Tableau 4.2 : Composition chimique (O, V, C) mesurée par XPS des dépôts effectués avec la cible mosaïque (parcours du laser sur la cible $C \approx 50$ %) avec différentes valeurs de pression d'oxygène ($P(O_2) \approx 5 \cdot 10^{-5}$ Torr et $P(O_2) = 5$ mTorr) et de température de substrat ($T_s = 25$ °C et $T_s = 500$ °C).	64
Tableau 4.3 : L'épaisseur t , la densité ρ , la masse molaire M et le nombre N d'atomes ou de molécules des dépôts effectués avec une cible C ou bien V à $P(O_2) = 5$ mTorr et $T_s = 25$ °C pour une durée de 1 h.	65
Tableau 4.4 : Composition chimique (O, V, C) mesurées par XPS des dépôts effectués avec la cible mosaïque (parcours du laser sur la cible $C \approx 50$ %) avant et après le recuit et du dépôt effectué avec la cible V après le recuit.	67
Tableau 4.5 : Propriétés de la transition de phase des échantillons recuits avec la cible V (0,7 % C) et avec la cible mosaïque (3,1 % C) déterminées à partir des mesures de résistivité.	71

Chapitre 5 :

Tableau 5.1 : Composition chimique (O, V, B) mesurées par XPS des dépôts effectués avec la technique double faisceau avec une cible V et une cible B avec différentes valeurs de fluence sur la cible B ($F = 0$, et 4 J/cm^2). 77

Tableau 5.2 : Propriétés de la transition de phase des échantillons qui contiennent différentes quantités de bore déterminées à partir des mesures de résistivité. 80

Liste des figures

Chapitre 1 :

Figure 1.1 : Structure des bandes d'énergie : (a) d'un isolant de Mott-Hubbard ; (b) d'un isolant à transfert de charge, les diagrammes de gauche décrivent les phases métalliques et ceux de droites les phases isolantes.	3
Figure 1.2 : Température de transition de phase d'isolant à métal (T_{IMT} ou bien T_{MIT} pour <i>metal to insulator transition</i>) de différents oxydes.	4
Figure 1.3 : Représentation de la structure tétragonale (R). Les sphères rouges et bleues sont les atomes de vanadium et d'oxygène respectivement.	5
Figure 1.4 : Représentation de la structure monoclinique (M).	6
Figure 1.5 : Représentation des orbitales des différents niveaux de la bande 3d du VO ₂ (R) : (a) 3d _{z²-r²} ; (b) 3d _{xy} ; (c) 3d _{x²-y²} ; (d) 3d _{xz} ; (e) 3d _{yz}	8
Figure 1.6 : Diagramme de bandes illustrant la structure électronique de la phase : (a) métallique ; (b) isolante du VO ₂	9
Figure 1.7 : Représentation de la structure monoclinique (M2).	10
Figure 1.8 : Représentation de la relaxation de la maille d'un film contraint.	13
Figure 1.9 : Résistivité en fonction de la température d'une couche (a) épitaxiée ; (b) texturée ; (c) polycristalline ; (d) amorphe.	16
Figure 1.10 : Distance entre les dimères de V en fonction de la concentration de dopants utilisée pour le calcul par cellule, soit de trous ou d'électrons.	18
Figure 1.11 : Sites interstitiels B1, B2 et B3 dans la structure cristalline du VO ₂ . V, O et B sont indiqués par les sphères vertes, rouges et bleues respectivement.	20

Chapitre 2 :

Figure 2.1 : Schéma du système d'ablation laser pulsée IPEX.....	26
Figure 2.2: Modes de croissance – couche par couche (a) Frank-Van der Merwe (b) Volmer-Weber (c) Stranski-Krastanov (d) Step flow.	28
Figure 2.3 : Réflexion d'une onde incidente sur les plans de diffractions lorsque la différence de chemin optique est un multiple de la longueur d'onde.	30
Figure 2.4 : Schéma représentant le principe de fonctionnement d'une sonde quatre pointes.	34
Figure 2.5 : Structure cristallographique du Si.	35

Chapitre 3 :

Figure 3.1 : Diffractogrammes GIXRD des couches minces déposées à différentes pressions d'oxygène.	40
Figure 3.2 : (a) Déconvolution du pic du niveau d'énergie $V2p_{3/2}$ de la couche mince recuite déposée sous 5mTorr de pression d'oxygène ; (b) Contenu de l'état de valence V^{5+} des couches minces recuites en fonction de $P(O_2)$; (c) Contenu de l'état de valence V^{4+} des couches minces recuites en fonction de $P(O_2)$; (d) Contenu de l'état de valence V^{3+} des couches minces recuites en fonction de $P(O_2)$	42
Figure 3.3 : Images MEB de la morphologie de surface des couches minces déposées à : (a) $P(O_2) = 5$ mTorr ; (b) $P(O_2) = 10$ mTorr ; (c) $P(O_2) = 15$ mTorr ; (d) $P(O_2) = 20$ mTorr.	43
Figure 3.4 : Résistivité en fonction de la température de la couche mince déposée à des pressions d'oxygène de (a) 5 mTorr ; (b) 10 mTorr ; (c) 15 mTorr.	44
Figure 3.5 : (a) Diffractogrammes GIXRD des couches minces de l'étude de la température du substrat pendant le recuit ; (b) évolution de la taille des cristallites, évaluée par la formule de Scherrer, et de la distance d entre les plans de diffraction (011) en fonction de la température du substrat pendant le recuit. Les barres d'erreur sont calculées selon les formules décrites à la Section 2.3.1.....	46
Figure 3.6 : Contenu des états de valence des couches minces en fonction de de la température du substrat pendant le recuit mesuré par XPS.	47
Figure 3.7 : Images MEB de la morphologie de surface des couches minces recuites à : (a) $T_s = 375$ °C ; (b) $T_s = 400$ °C ; (c) $T_s = 450$ °C ; (d) $T_s = 500$ °C.	48
Figure 3.8 : Résistivité en fonction de la température de la couche mince recuite à : (a) $T_s = 375$ °C ; (b) $T_s = 400$ °C ; (c) $T_s = 450$ °C ; (d) $T_s = 500$ °C.	49
Figure 3.9 : (a) Diffractogrammes GIXRD des couches minces de l'étude de la pression d'oxygène pendant le recuit ; (b) Évolution de la taille des cristallites et distance d entre les plans de diffraction (011) en fonction de la pression d'oxygène pendant le recuit.	50
Figure 3.10 : Contenu des états de valence des couches minces en fonction de de la pression d'oxygène pendant le recuit mesurés par XPS.	51

Figure 3.11 : Images MEB de la morphologie de surface des couches minces recuites à : (a) $P(O_2) = 100$ mTorr ; (b) $P(O_2) = 200$ mTorr ; (c) $P(O_2) = 300$ mTorr ; (d) $P(O_2) = 400$ mTorr.	52
Figure 3.12 : Résistivité en fonction de la température de la couche mince recuite à (a) 100 mTorr ; (b) 200 mTorr ; (c) 300 mTorr ; (d) 400 mTorr de pression d'oxygène.	53
Figure 3.13 : (a) Diffractogrammes GIXRD des couches minces de l'étude du temps de recuit ; (b) taille des cristallites et distance d entre les plans de diffraction (011) en fonction du temps de recuit.	55
Figure 3.14 : Contenu des états de valence des couches minces en fonction du temps de recuit mesurés par XPS.	55
Figure 3.15 : Images MEB de la morphologie de surface des couches minces recuites à : (a) $t = 5$ min ; (b) $t = 10$ min ; (c) $t = 20$ min ; (d) $t = 30$ min.	56
Figure 3.16 : Résistivité en fonction de la température de la couche mince recuite pour une durée de temps : (a) 5 min ; (b) 10 min ; (c) 20 min ; (d) 30 min.	58

Chapitre 4 :

Figure 4.1 : Pic correspondant au niveau d'énergie C 1s mesuré par XPS sur le dépôt effectué avec la cible graphite (C) à $P(O_2) = 5$ mTorr et à $T_s = 25$ °C..	61
Figure 4.2 : Déconvolution du pic du niveau d'énergie C1s du dépôt effectué avec la cible mosaïque (parcours du laser sur la cible C ≈ 50 %) à $P(O_2) = 5$ mTorr et à $T_s = 25$ °C.	66
Figure 4.3 : Diffractogrammes GIXRD des couches minces recuites de VO_2 (0,7 % C) déposé avec la cible V et de VO_2 (3,1 % C) déposé avec la cible mosaïque.	68
Figure 4.4 : Images MEB de la morphologie de surface des couches minces recuites de (a) VO_2 (0,7 % C) déposé avec la cible V ; (b) VO_2 (3,1 % C) déposé avec la cible mosaïque.	69
Figure 4.5 : Résistivité en fonction de la température de la couche mince recuite de : (a) VO_2 (0,7 % C) déposé avec la cible V ; (b) VO_2 (3,1 % C) déposé avec la cible mosaïque.	70

Chapitre 5 :

Figure 5.1 : Schéma du système d'ablation laser pulsée IPEX dans la configuration double faisceau.

..... 75

Figure 5.2 : Pic mesurés par XPS correspondant au niveau d'énergie B 1s du dépôt effectué à une fluence $F = 7 \text{ J/cm}^2$.

..... 76

Figure 5.3 : Diffractogrammes GIXRD des couches minces qui contiennent différentes quantités de bore.

..... 78

Figure 5.4 : Résistance en fonction de la température de la couche mince qui contient (a) 0,0 % B et (b) 0,6 % B.

..... 79

Liste des sigles

ALD : *Atomic Layer Deposition*

DRX : Diffraction des rayons X

DSC : *Differential Scanning Calorimetry*

GIXRD : *Grazing Incidence X-Ray Diffraction*

INRS : Institut national de la recherche scientifique

MEB : Microscope électronique à balayage

PLD : *Pulsed Laser Deposition*

UV : Ultraviolet

XPS : *X-Ray Photoemission Spectroscopy*

XRD : *X-Ray Diffraction*

XRR : *X-Ray Reflectivity*

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier la professeure Joëlle Margot et le professeur Mohamed Chaker qui m'ont donné la chance de réaliser ce projet. Je tiens aussi à remercier les membres du groupe de recherche du Prof. Chaker, les techniciens, les associés de recherche et les employés des laboratoires de l'INRS qui m'ont aidé et qui ont contribué à mon travail. Je pense notamment à : Lucile Pentecoste, Jérémie Chaillou, Nicolas Émond, Thameur Haljaoui, Amine Zitouni, Étienne Charrette, Boris Le Drogoff et Christophe Chabanier. Sur une note plus personnelle, je veux remercier tous mes amis proche et ma famille.

Chapitre 1 Introduction

1.1 Transition de phase d'isolant à métal

La transition de phase d'isolant à métal a été grandement étudiée et fait appel à plusieurs notions de différentes branches de la physique. De plus, ce phénomène a été exploité pour de nombreuses applications. La distinction entre isolant, conducteur et semiconducteur est décrite par le remplissage des bandes d'énergie d'un matériau [1, 2]. Le niveau de Fermi est défini comme étant la plus haute énergie accessible par les électrons à $T = 0$ K (où T est la température). Considérons le cas où le niveau de Fermi se situe dans une bande d'énergie interdite (*bandgap*) qui sépare la bande de valence et la bande de conduction. Si la bande de conduction est vide et la bande de valence remplie, le matériau est un isolant. Si la bande d'énergie interdite est faible, alors le matériau est un semiconducteur. Finalement, si la bande de conduction est partiellement remplie le matériau est un conducteur.

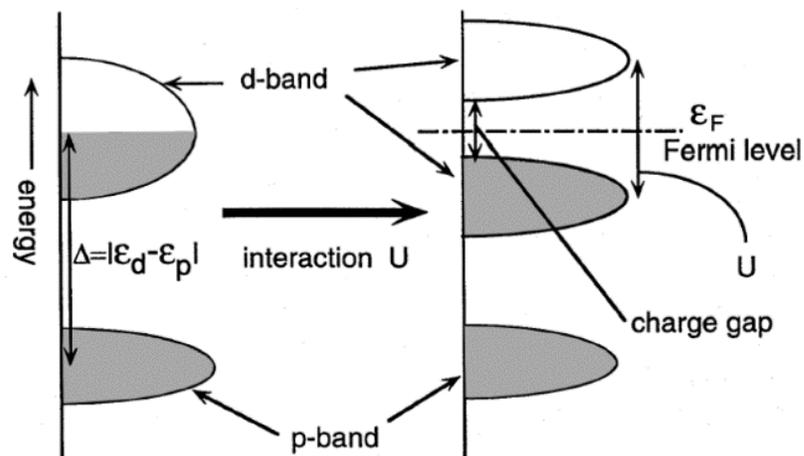
Cette classification fonctionne pour de nombreux matériaux, mais pas pour tous. Selon la littérature, le premier matériau reporté non conforme est l'oxyde de nickel (NiO) [3]. Ce matériau a des bandes partiellement remplies et il devrait donc avoir un comportement métallique, mais il est cependant isolant. À la suite de cette découverte, il a été montré que plusieurs autres matériaux possèdent cette même propriété et ils ont été classés sous le nom d'isolants de Mott. Mott est le principal physicien ayant développé un modèle théorique pour expliquer ce phénomène. En fait, il a attribué ceci aux interactions « électron-électron » qui sont importantes dans ces matériaux et qui sont ignorées dans la théorie simplifiée des bandes [4]. À la suite de ces découvertes, l'étude de ces matériaux, est devenue une branche de la physique en elle-même, appelée la physique des systèmes fortement corrélés.

Les isolants de Mott sont pour la plupart des composés de métaux de transition ou bien de terre rare. Ils ont des orbitales d ou f qui sont contractées dans l'espace comparativement aux orbitales s et p . Selon le modèle de Mott, ces matériaux sont caractérisés par la grande distance entre leurs atomes. Il y a ainsi un faible recouvrement des orbitales et un faible terme de saut t (*hopping* ou *transfer integral*) ce qui fait en sorte que les électrons sont très localisés [5-7]. Pour se déplacer, un électron doit donc aller sur un autre site déjà occupé et doit payer un coût

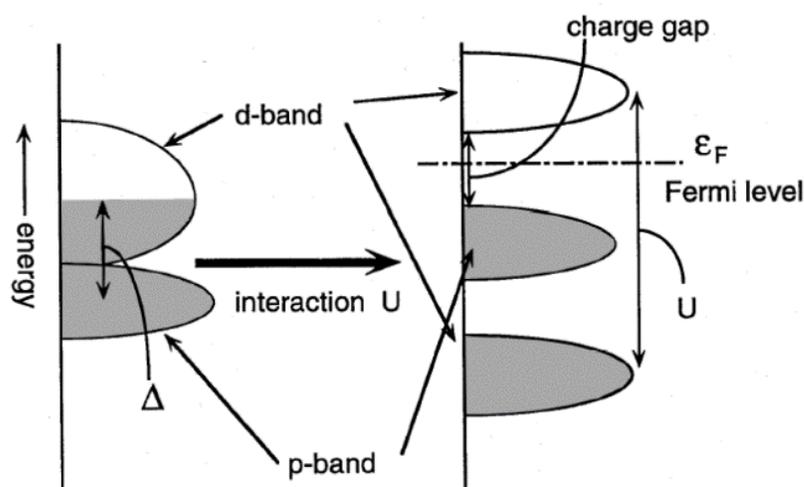
énergétique supplémentaire U lié à la force électrostatique. Ce coût est important, car l'autre électron présent est très localisé ce qui réduit la conductivité dans ces matériaux. Dans ce cas, on est dans le régime où la force de corrélation (U/t) est grande. À l'opposé, lorsque la distance entre les atomes est plus petite et que les orbitales ont plus de chevauchement, les électrons ne sont pas aussi localisés et n'ont pas à payer ce même coût énergétique U ; donc la conductivité est plus importante. Conséquemment, le modèle simplifié ne tenant pas compte des interactions électron-électron peut être utilisé.

À la suite du développement du modèle de Mott, le modèle de Mott-Hubbard a été élaboré pour expliquer la transition de phase isolante à métallique dans certains matériaux [8-10]. Considérons un matériau constitué d'un métal de transition et d'un ligand où la force de corrélation est importante. Ce modèle suppose que la bande d partiellement remplie du métal de transition se divise en deux, une bande inférieure et supérieure de Hubbard séparé par un écart d'énergie, dû à la corrélation électronique discutée auparavant. Dans ce cas-ci, il y a donc une bande remplie et une bande totalement vide, car il y a un maximum d'un électron par site. Considérons la situation où la différence qui sépare la bande d du métal de transition et la bande p du ligand ($\Delta=|E_d-E_p|$) est telle que la bande p se retrouve au-dessous de la bande inférieure de Hubbard et le niveau de Fermi se situent entre les deux bandes de Hubbard (voir Figure 1.1.a). Alors puisque les bandes sont remplies ou vides, ce matériau est un isolant nommé isolant de Mott-Hubbard. Le transfert d'électrons se fait dans ce cas-ci entre les bandes d des atomes du métal de transition voisins. S'il est possible d'augmenter le terme de saut t et d'alors réduire la force de corrélation, par exemple, en diminuant la distance entre les atomes en appliquant une pression, alors les bandes de Hubbard se chevauchent pour n'en former qu'une seule. La bande d est partiellement remplie et le matériau subit donc une transition vers une phase métallique. Dans la situation opposée, la différence d'énergie Δ est telle que la bande p se retrouve entre les bandes de Hubbard et le niveau de Fermi se situe entre la bande p et la bande supérieure de Hubbard (voir Figure 1.1.b). Ainsi, il y a un transfert de charge entre la bande p du ligand et la bande inférieure de Hubbard. Le comportement électronique est alors dominé par ce transfert de charge et ce matériau est considéré comme un isolant à transfert de charge. De nouveau, si la force de corrélation est réduite, il peut y avoir une seule bande d partiellement remplie et donc le matériau subit de même une transition vers une phase métallique. La différence d'énergie Δ

diminue par rapport aux bandes de Hubbard lorsque le numéro atomique du métal de transition augmente.



(a) Mott-Hubbard Insulator



(b) Charge Transfer Insulator

Figure 1.1 : Structure des bandes d'énergie : (a) d'un isolant de Mott-Hubbard ; (b) d'un isolant à transfert de charge, les diagrammes de gauche décrivent les phases métalliques et ceux de droites les phases isolantes [11].

Cependant, la transition de phase isolante à métal n'est pas exclusive aux systèmes fortement corrélés. L'interaction « électron-réseau » (transition Peierls) [12] et la présence de

défauts dans la structure (transition d'Anderson) [13] peuvent également causer ce phénomène. La transition peut être déclenchée par des phénomènes externes, comme une pression ou bien un changement de température, et aussi par des phénomènes internes, comme l'application de contraintes ou bien le dopage.

1.2 Transition de phase du dioxyde de vanadium

La transition de phase d'isolant à métal a été étudiée à la suite de l'observation du changement abrupte de résistivité ($\Delta\rho$) en fonction de la température dans plusieurs oxydes de métaux de transition. Ceux-ci incluent le sesquioxyde de titane (Ti_2O_3) et plusieurs oxydes de vanadium (VO , V_2O_3 et VO_2) [14]. En particulier, parmi tous ces composés, le dioxyde de vanadium (VO_2) a la température de transition de phase d'isolant à métal ($T_{\text{MIT}} \approx 68^\circ\text{C}$) la plus proche de la température ambiante (voir Figure 1.2).

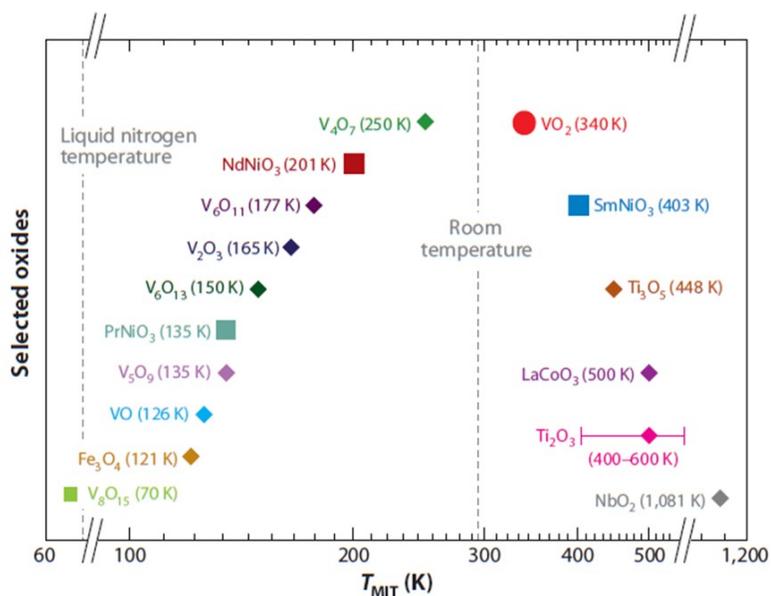


Figure 1.2 : Température de transition de phase d'isolant à métal (T_{MIT} ou bien T_{MIT} pour *metal to insulator transition*) de différents oxydes [15].

Cette transition de phase est accompagnée par un changement de $\Delta\rho$ par 5 ordres de grandeur ainsi que par une variation importante de la transmission infrarouge (ΔA). C'est une transition de premier ordre, contrairement à une transition continue, car ces changements ont lieu de manière abrupte. La transition peut être induite non seulement thermiquement, mais aussi

électriquement [16, 17], optiquement [18, 19] et par l'application de contraintes mécaniques [20]. Le VO₂ est donc un matériau parfait pour étudier la transition de phase d'isolant à métal ainsi que pour de nombreuses applications. Notamment, il est utilisé pour la fabrication de fenêtres intelligentes [21], de radiateurs intelligents [22], de détecteurs thermiques [23] et chimiques [24], de métamatériaux [25], de microbolomètres [26] et de dispositifs électroniques [27, 28] et optiques [15, 29-31].

1.2.1 Structures de la phase métallique et isolante du VO₂

La phase métallique du VO₂ présente à haute température, a une structure tétragonale (R pour rutile, voir Figure 1.3). Elle appartient au groupe d'espace P4₂/mnm et a les paramètres de maille suivants : $a_R = b_R = 4,55 \text{ \AA}$ et $c_R = 2,85 \text{ \AA}$ [32].

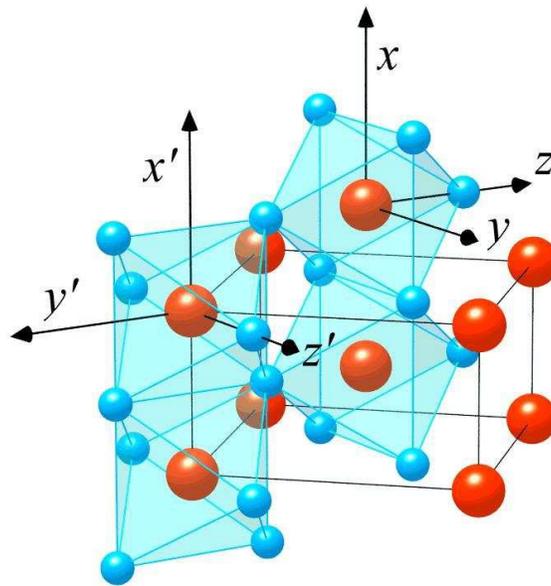


Figure 1.3 : Représentation de la structure tétragonale (R). Les sphères rouges et bleues sont les atomes de vanadium et d'oxygène respectivement [32].

Les atomes de V forment une structure tétragonale centrée avec chaque atome de V entouré d'un octaèdre d'O. Les octaèdres des coins ont une rotation de 90° par rapport à l'octaèdre du centre. Les octaèdres des coins sont alors joints par un côté en commun et l'octaèdre du centre est relié par un coin.

La phase isolante du VO₂ présente à basse température, a une structure monoclinique (M, Figure 1.4). Elle appartient au groupe d'espace P2₁/c et a les paramètres de maille suivants : $a_M = 5,75 \text{ \AA}$, $b_M = 4,54 \text{ \AA}$, $c_M = 5,38 \text{ \AA}$ et $\beta = 122,6^\circ$.

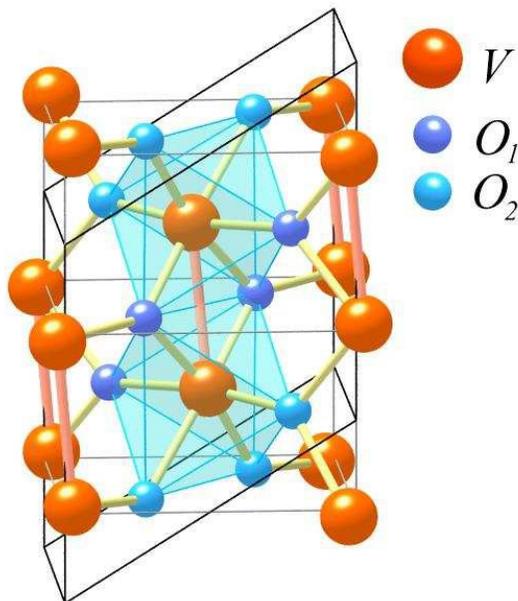


Figure 1.4 : Représentation de la structure monoclinique (M) [32].

Durant la transition de phase, le matériau passe de la structure tétragonale à monoclinique. Durant ce processus, il se produit une dimérisation des atomes de V et un patron de zigzag des atomes de V dans le plan parallèle à l'axe z émerge. Il y a donc alors deux distances alternantes V-V, soit 2,62 Å entre les dimères et 3,16 Å entre les autres paires d'atomes V contrairement à la structure tétragonale qui a une seule distance de 2,85 Å. Les octaèdres sont un peu modifiés par le déplacement des atomes de V et alors il y a de différentes distances V-O comparativement à la structure tétragonale qui a une seule distance de 1,95 Å. Les distances apicales sont 1,77 Å et 2,01 Å et les distances équatoriales sont 1,86 Å, 1,89 Å, 2,01 Å et 2,06 Å. Finalement, les relations entre les paramètres de maille des deux structures sont les suivantes $a_M = 2c_R$, $b_M = a_R$ et $c_M = a_R - c_R$ [32].

1.2.2 Orbitales moléculaires du VO₂

La bande 3d des atomes de V dans la structure du VO₂ (R) est dégénérée cinq fois [32]. Le déplacement de l'ion de vanadium dans l'octaèdre d'oxygène entraîne cependant une levée

de cette dégénérescence et la création de deux sous-niveaux, soit le niveau de basse énergie t_{2g} et le niveau de haute énergie e_g . D'une part, le sous-niveau t_{2g} est compris des niveaux $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{xz}$ et $3d_{yz}$. Les orbitales du niveau $3d_{x^2-y^2}$ pointent vers l'axe c rutile et l'axe local y , c'est-à-dire, vers les segments du plan de base de l'octaèdre (voir Figure 1.5.c) tandis que les orbitales des niveaux $3d_{xz}$ et $3d_{yz}$ sont orientées vers les faces de l'octaèdre (voir Figure 1.5.d et Figure 1.5.e respectivement). D'autre part, le sous-niveau e_g est compris des niveaux $3d_{z^2-r^2}$ et $3d_{xy}$. Les orbitales du niveau $3d_{z^2-r^2}$ pointent vers les sommets de l'octaèdre au lieu des orbitales du niveau $3d_{xy}$ pointent vers les coins du plan de base de l'octaèdre (voir Figure 1.5.a et Figure 1.5.b respectivement).

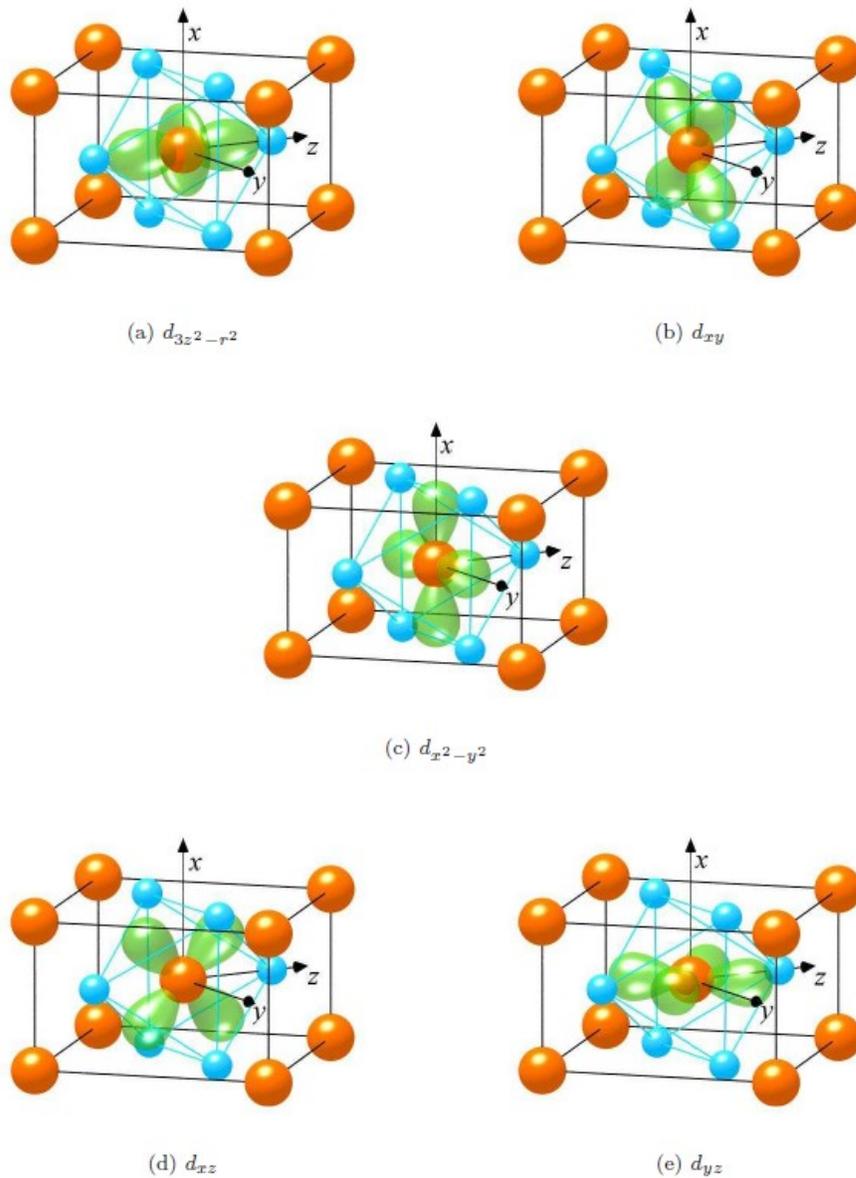


Figure 1.5 : Représentation des orbitales des différents niveaux de la bande 3d du VO_2 (R) : (a) $3d_{z^2-r^2}$; (b) $3d_{xy}$; (c) $3d_{x^2-y^2}$; (d) $3d_{xz}$; (e) $3d_{yz}$ [32].

1.2.3 Structure de bande du VO_2

Les niveaux d'énergie O2p sont situés en dessous des niveaux d'énergie 3d du vanadium [32]. D'une part, le niveau d'énergie $3d_{x^2-y^2}$ se mélange aux orbitales O2p pour former la bande d_{\parallel} . D'autre part, les niveaux d'énergie $3d_{xz}$ et $3d_{yz}$ forment les bandes π et π^* tandis que les niveaux d'énergie $3d_{z^2-r^2}$ et $3d_{xy}$ forment les bandes σ et σ^* .

Dans la phase métallique du VO_2 , le niveau de Fermi est recouvert par les bandes π^* et d_{\parallel} (voir Figure 1.6.a). Lorsque le matériau passe à la phase isolante, il y a séparation de la bande d_{\parallel} en bande supérieure d_{\parallel}^* et inférieure d_{\parallel} et un élargissement de la bande π^* (voir Figure 1.6.b). Ceci provoque l'apparition d'une bande d'énergie interdite $E_g \approx 0,6 \text{ eV}$. Dans les deux structures, les bandes π et σ se situent bien au-dessous du niveau de Fermi et la bande σ^* bien au-dessus.

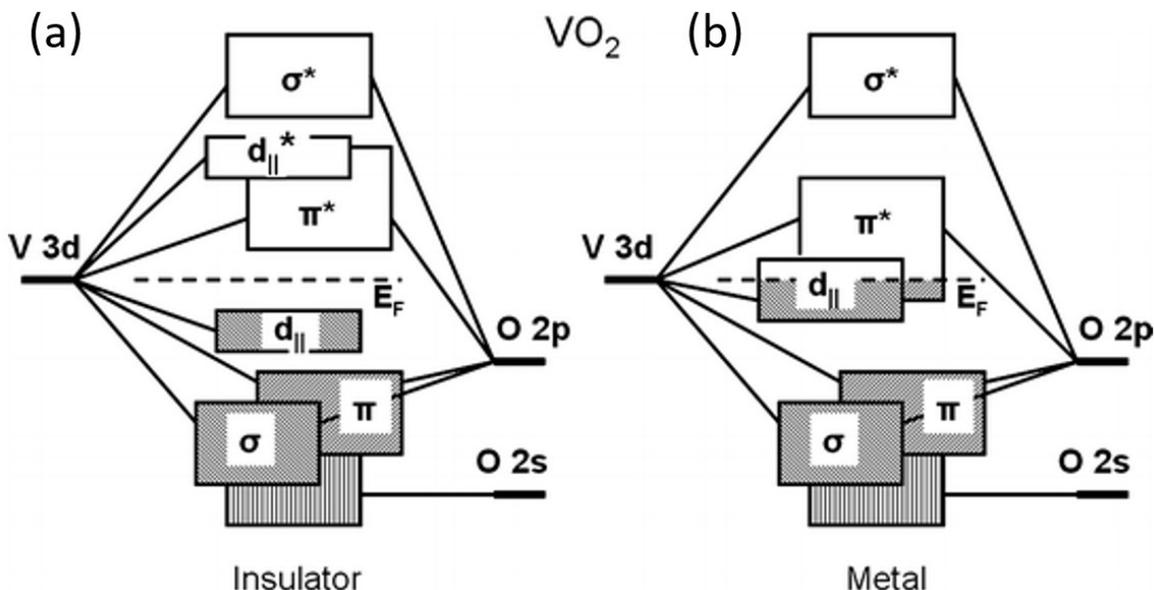


Figure 1.6 : Diagramme de bandes illustrant la structure électronique de la phase : (a) métallique ; (b) isolante du VO_2 [33].

1.2.4 Nature de l'IMT du VO_2 , Mott-Hubbard ou Peierls

Le premier modèle théorique de la transition de phase d'isolant à métal du VO_2 attribuait uniquement au changement structural la cause de la transition qui était donc de type Peierls [34]. Selon ce modèle, lorsque le matériau passe de la structure rutile à monoclinique, certaines des distances V-O deviennent plus courtes, ce qui fait en sorte qu'il y a plus de recouvrement des orbitales. Ceci mène la bande d'énergie π^* à s'élever au-dessus du niveau de Fermi. La formation de liaisons V-V quant à elle entraîne la division de la bande d_{\parallel} en orbitales antiliante d_{\parallel}^* et liante d_{\parallel} . Dans une orbitale liante, les électrons vont demeurer le plus souvent entre les noyaux des atomes de la liaison tandis que les électrons d'une orbitale antiliante sont délocalisés.

Ceci fait donc apparaître une bande d'énergie interdite qui sépare la bande inférieure de la bande d_{\parallel} et la bande π^* , d'où un comportement isolant.

Toutefois, la découverte de la présence d'une autre phase monoclinique (M2) dans certains échantillons de $V_{1-x}Cr_xO_2$ est venue contredire ce modèle [35]. Cette structure appartient au groupe d'espace $C2/m$ et a les paramètres de maille suivants : $a_{M2} = 9,07 \text{ \AA}$, $b_{M2} = 5,80 \text{ \AA}$, $c_{M2} = 4,53 \text{ \AA}$ et $\beta = 91,88^\circ$ [32]. Contrairement à la phase M1 (M), la moitié des atomes de V, soit ceux dans les coins et identifiés comme V_1 , forment des dimères et ont deux différentes distances V-V tandis que l'autre moitié des atomes de V, soit ceux dans les centres et identifiés comme V_2 , forment un patron en zigzag et sont équidistants. Cependant, ils ne forment pas de liaisons (voir figure 1.7). Selon le modèle, cette phase devrait être métallique en raison de l'absence de liaisons pour la moitié des atomes de V, cependant, elle est en fait isolante.

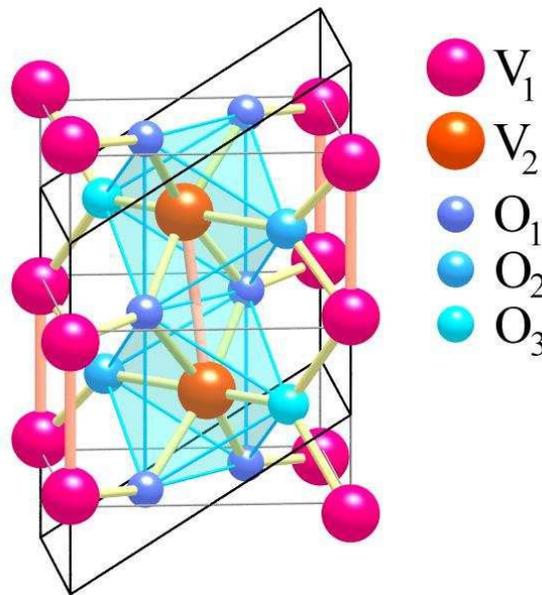


Figure 1.7 : Représentation de la structure monoclinique (M2) [32].

À la suite de cette observation, un nouveau modèle a été élaboré où l'interaction électron-électron est responsable de la transition de phase de sorte que la transition est de nature Mott-Hubbard [36]. Selon ce modèle, les électrons non corrélés de la bande π^* de la structure rutile écrantent les électrons de la bande d_{\parallel} , ce qui réduit le potentiel associé à la localisation de ces électrons. Dans ce cas, le niveau de Fermi est recouvert par les bandes π^* et d_{\parallel} et le matériau

possède donc une phase métallique. Lorsque le matériau passe à la structure monoclinique, la bande π^* s'élève au-dessus du niveau de Fermi par le même principe que dans le modèle précédent. Cependant, cette fois-ci, on considère que l'élévation de cette bande vient supprimer l'effet d'écrantage et il y a alors une augmentation du potentiel et la séparation de $d_{||}$ en bandes de Hubbard supérieure et inférieure. Il y a alors apparition d'une bande d'énergie interdite et le matériau possède une phase isolante.

Des calculs numériques ont cependant démontré que l'interaction électron-électron ne pouvait pas seule expliquer la bande d'énergie interdite présente dans la structure monoclinique [37-39]. On croit donc que la transition de phase est le résultat des deux types d'interactions, électron-électron et électron-réseau, et le débat actuel sur la transition de phase se concentre principalement sur la contribution relative des types d'interaction.

1.3 Modification des propriétés de la transition de phase du VO₂

Dans le but de déposer du VO₂, ayant d'excellentes propriétés électriques et optiques, il faut s'assurer d'avoir un excellent contrôle sur la stœchiométrie, d'obtenir une bonne qualité cristalline et ainsi garantir que le procédé de synthèse soit parfaitement reproductible. Le dioxyde de vanadium a été déposé sous plusieurs formes, notamment, cristal massif [40], couches minces [41, 42], nanoparticules [43], nanofils [44, 45] et nanocristaux [46]. Parmi celles-ci, les couches minces sont très intéressantes pour de nombreuses applications, car elles sont facilement intégrables dans des dispositifs électroniques et optiques. Des couches minces de VO₂ ont été synthétisées par plusieurs méthodes, soit l'ablation laser pulsée (PLD pour *Pulsed Laser Deposition*) [42, 47], la pulvérisation [41, 48], le dépôt chimique en phase vapeur [49, 50], les procédés sol-gel [51], l'évaporation à faisceau d'électrons [52], le dépôt par faisceau d'ions [53] et le dépôt de couches atomiques (ALD pour *Atomic Layer Deposition*) [54].

La plus grande difficulté lors de la synthèse du VO₂ est d'obtenir la bonne stœchiométrie, car les phases d'oxydes de vanadium stables sont nombreuses [55]. En fait, il y a les phases de Magnéli (V_nO_{2-n}) où l'état d'oxydation de V varie de +III à +IV et qui sont sous-oxygénées par rapport au VO₂ [56] et les phases de Wadsley ($V_{2n}O_{5n-2}$) où l'état d'oxydation de V varie de +IV à +V et qui sont sur-oxygénées par rapport au VO₂ [57]. La PLD est une technique adéquate pour le dépôt de ce matériau, car elle apporte un bon transfert de la stœchiométrie de la cible

vers le substrat. De plus, la possibilité de chauffer le substrat lors du dépôt permet d'assurer une bonne qualité cristalline et donc d'excellentes propriétés électriques et optiques.

Nos premiers dépôts de dioxyde de vanadium par ablation laser ont été effectués avec une cible de V et un substrat de Al_2O_3 ($1\bar{1}02$) dans un mélange de gaz (Ar 90 % / O_2 10 %) à une pression comprise entre 100 et 200 mTorr et une température de substrat entre 500 et 525 °C [42]. Par la suite, les films ont été recuits pendant 1 h dans les mêmes conditions. Des dépôts de VO_2 qui ne nécessitaient pas de recuit ont été effectués avec une cible de V_2O_3 sur des substrats de Al_2O_3 ($10\bar{1}0$) et Al_2O_3 (0001) en présence d'oxygène uniquement à une pression entre 20 et 30 mTorr et une température de substrat de 630 °C. Dans ce cas, il y avait une certaine flexibilité sur les conditions de dépôt [47]. En fin de compte, le dioxyde de vanadium a été fabriqué par cette technique de dépôt en utilisant plusieurs différentes cibles (V, V_2O_3 , VO_2 [57] et V_2O_5) dans une plage restreinte de valeurs de température de substrat ($500\text{ °C} \leq T_s \leq 630\text{ °C}$) et de pression d'oxygène ($5\text{ mTorr} \leq P(\text{O}_2) \leq 30\text{ mTorr}$).

1.3.1 Qualité cristalline des couches minces de VO_2

Lorsque des couches minces de VO_2 sont déposées avec une bonne qualité cristalline, il est possible d'obtenir des films qui possèdent d'excellentes propriétés se rapprochent des propriétés du cristal massif, c'est-à-dire, présentant une grande variation de la résistivité et de la transmission infrarouge de part et d'autre de la transition de phase qui se passe sur une plage de température (*sharpness*, ΔT) limitée et accompagnée d'une faible hystérésis (ΔH) [46]. La qualité cristalline dépend de l'application de contraintes par le substrat, de la densité de défauts et de joints de grains ainsi que la taille des grains [58-60]. Il est important de noter que généralement une modification du contraste de résistivité entraîne aussi en une modification semblable de la transmission infrarouge. De même, la réflectivité dans le domaine infrarouge est utilisée pour étudier la transition optique.

Le type de film qui a la pire qualité cristalline est décrite comme étant amorphe. Ce type de film a une distribution des atomes qui est aléatoire et qui n'a pas d'arrangement cristallin. Un film polycristallin a une qualité cristalline supérieure et est composé de cristallites de taille nanométrique sans orientation préférentielle. Alors qu'un film polycristallin texturé est un film polycristallin avec au moins une orientation préférentielle et possède une qualité cristalline

encore plus importante. Un film épitaxié est un film composé d'un monocristal en accord avec le paramètre de maille du substrat et qui a une faible densité de défauts. Les films de ce type ont les meilleures qualités cristallines. Il y a deux types de croissance épitaxiée, soit la croissance homoépitaxiée qui a lieu sur un substrat de même nature et la croissance hétéroépitaxiée qui implique un substrat de nature différente. La croissance hétéroépitaxiée dépend des propriétés cristallographiques du substrat et du film déposé ainsi que du coefficient d'expansion thermique et de la chimie à l'interface.

En particulier, la contrainte qui influence le plus le type de croissance obtenue est la différence de paramètre de maille $f = (a_f - a_s)/a_s$ où a_f est le paramètre de maille du film et a_s celui du substrat [61]. La croissance épitaxiée conventionnelle se fait lorsqu'il y a un rapport un pour un entre les paramètres de maille du substrat et du film. Cependant, il est possible quand même d'avoir un film épitaxié lorsque f est faible [62]. Dans ce cas, le film croît de façon cohérente jusqu'à une épaisseur critique t_c , pour laquelle il devient énergiquement favorable d'introduire des dislocations et des défauts dans la structure afin de relaxer la maille vers les paramètres de maille voisins des valeurs du cristal massif (voir Figure 1.8) [63-65]. Lorsque f est trop élevé, la croissance épitaxiée est impossible et elle est généralement texturée ou bien polycristalline.

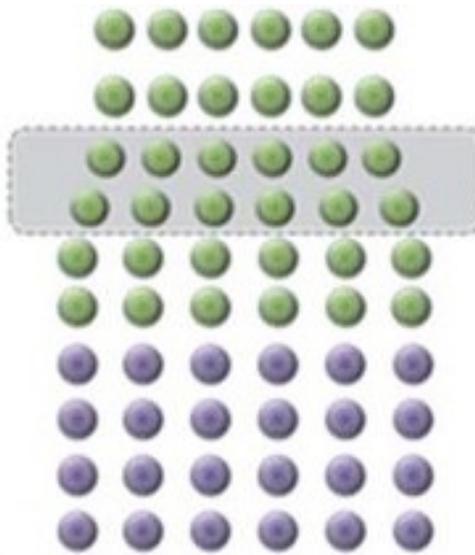


Figure 1.8 : Représentation de la relaxation de la maille d'un film contraint [66].

1.3.2 Modèle de la transition de phase et effet de la qualité cristalline sur l'IMT du VO₂

Les types d'interactions qui peuvent être responsables de la transition de phase ont été expliqués de façon générale dans la section 1.2.4. En revanche, le processus de nucléation, lorsque le matériau passe d'une phase à l'autre par modification de la température n'a pas été discutée. Selon la théorie de nucléation classique, il y a deux types de nucléation, à savoir nucléation hétérogène et homogène [67]. La nucléation hétérogène se fait par la formation à la surface de nucléus à partir de défauts dans la structure. En ce qui concerne la nucléation homogène, le nucléus n'a pas forcément lieu à la surface et il n'y a pas de besoins de défaut comme point de départ de la nucléation. D'abord, considérons la nucléation homogène pour le VO₂. Il est possible de démontrer que l'énergie thermique des atomes à la température de transition est insuffisante pour franchir la barrière énergétique permettant ce type de nucléation [43]. Celle-ci doit donc être hétérogène pour ce matériau, étant donné que la barrière énergétique est moindre dans ce dernier cas. De plus, la transition de phase est ultrarapide (< 500 fs) ce qui s'explique mieux par un processus de nucléation hétérogène car c'est un mécanisme plus rapide.

Un modèle a été développé afin de décrire le processus de nucléation et de prédire le rôle de la microstructure et notamment des défauts sur les propriétés de l'IMT du VO₂ [68]. D'abord, la transition de phase est associée à un changement de l'énergie libre de Gibbs $\Delta G_T = \Delta T_T \Delta S_0$ où ΔT_T est la déviation de la température par rapport à la température de transition à l'équilibre et ΔS_0 est la variation d'entropie entre les deux phases. Selon ce modèle, la taille critique d'un nucléus stable est $r_c = 2\gamma/(\Delta T_T \Delta S_0)$ où γ est l'énergie interfaciale. Étant donné qu'il y a un changement ΔG_T non nul lié à la transition de phase, il va de soi que ΔT_T est aussi non nulle et donc qu'il y a une hystérésis.

La plage de température où la transition se produit est donnée par $\Delta T = C_t \rho_d$ où C_t est une constante et ρ_d est la densité de défauts. Ces derniers peuvent inclure les défauts ponctuels, les agglomérats, les impuretés, les dislocations et les joints de grains. Les défauts ponctuels et les agglomérats, dominant dans le cristal massif, tandis que dans un film de taille nanométrique, les joints de grains sont les défauts les plus importants. L'amplitude de la transition, définie entre autres, par le changement de résistivité est inversement proportionnelle au nombre de

défauts. Autrement dit, une augmentation de la qualité cristalline et une réduction de la quantité de défauts entraînent une hausse de $\Delta\rho$.

L'hystérésis est directement liée à $\Delta T_r = 2\gamma/(r_c \Delta S_0)$ et il augmente donc lorsque r_c décroît et que γ croît. En fait, la relation entre la taille des grains et l'hystérésis a été vérifiée [43]. Quant à l'énergie interfaciale, son rôle est déterminé par l'orientation et la nature des joints de grains. Effectivement, une couche où les grains sont orientés aléatoirement avec de grands angles aux joints, comme c'est le cas pour une couche polycristalline, a alors une hystérésis importante. En revanche, si l'orientation des grains est telle que les angles aux joints de grains diffèrent moins, comme c'est le cas d'une couche épitaxiée, l'hystérésis sera moins importante.

En somme, une couche épitaxiée devrait avoir une grande variation de résistivité de part et d'autre de la transition sur une plage restreinte de température et une faible hystérésis (voir Figure 1.9.a). Une couche texturée devrait être caractérisée par un changement semblable de résistivité mais la plage de température sur laquelle la transition se produit devrait être plus large et l'hystérésis plus grande (voir Figure 1.9.b). Une couche polycristalline devrait quant à elle présenter une plus faible variation de résistivité sur une plus large plage de température et une plus grande hystérésis (voir Figure 1.9.c). Finalement, une couche amorphe devrait montrer une plus faible variation de résistivité, une augmentation importante de la plage de température et une valeur minimale de l'hystérésis, car il n'y a pas de présence de joints de grains (voir Figure 1.9.d).

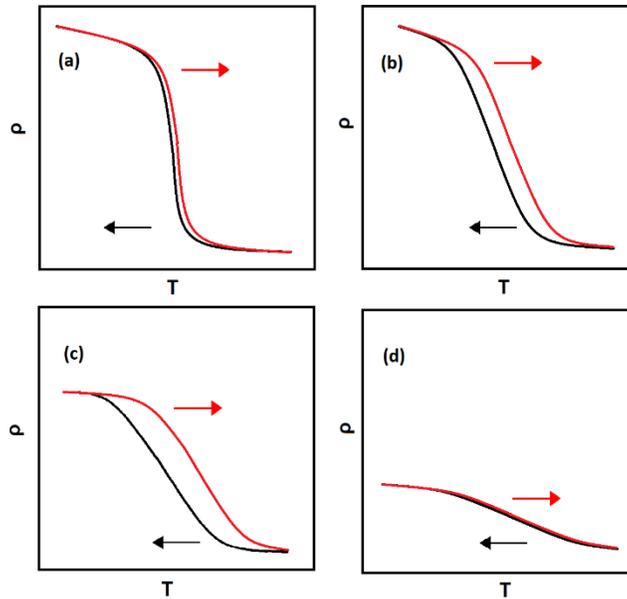


Figure 1.9 : Résistivité en fonction de la température d'une couche (a) épitaxiée ; (b) texturée ; (c) polycristalline ; (d) amorphe.

1.3.3 Effet du dopage sur l'IMT du VO₂

L'intégration du VO₂ dans plusieurs technologies, par exemple, des fenêtres intelligentes ou bien des radiateurs intelligents, est encore limitée par la température de transition qui est supérieure à la température ambiante où l'utilité de ce matériau serait plus importante. Une des méthodes envisagées pour réduire T_{IMT} du VO₂ consiste à modifier les propriétés de la transition en dopant le matériel avec des atomes de type donneurs et/ou accepteurs.

Tout d'abord, le dopage d'éléments métalliques placés en substitution des atomes de V a été largement étudié. Dans ce cas-ci, la variation ΔT_{IMT} observée lorsque de tels dopants sont incorporés dans la structure cristalline du VO₂ est proportionnelle à la différence de valence entre le dopant et l'ion V⁴⁺ et cette différence va entraîner un changement de la densité de porteur de charge [69-71]. Le dopage peut aussi provoquer une modification de la structure locale qui peut affecter la configuration des bandes ainsi que la bande d'énergie interdite qui sépare les bandes π^* et $d_{||}$ de la phase isolante.

Le dopage par des éléments possédant un numéro atomique élevé et une valence supérieure à quatre (W⁶⁺, Nb⁵⁺, Mo⁵⁺) est un dopage type donneur qui génère une baisse de la

température de transition et de la largeur de l'hystérésis [21, 72-75]. Le meilleur dopant parmi cette liste est le W qui peut réduire T_{IMT} de 24 °C/at. %. Cependant, dans tous les cas, le dopage entraîne aussi une augmentation de la plage de température où la transition se produit et une réduction du contraste de résistivité. On cherche donc toujours à trouver un dopant qui permettrait de diminuer T_{IMT} en minimisant les effets néfastes sur $\Delta\rho$.

Par ailleurs, des expériences sur le dopage de type accepteur par des éléments possédant un numéro atomique faible et une valence inférieure à quatre (Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+}) ont été effectuées [35, 69, 76, 77]. Ce type de dopage provoque une hausse de la température de transition. La cause de ce résultat est complexe, car l'incorporation de ces dopants fait aussi apparaître d'autres phases, telles que M2 et M3 et que la phase trigonale T.

Le dopage par des éléments non métalliques placés en substitution des atomes d'O où la différence de valence entre le dopant et l'ion O^{2-} est importante a été envisagé. D'abord, l'incorporation de fluor (F^-), un dopant de type donneur, a été étudiée et il a été montré qu'un film contenant 1,2 % at. possède une T_{IMT} proche de la température ambiante ainsi qu'une faible hystérésis [78]. Néanmoins, ceci s'accompagne d'une énorme réduction de ΔA ce qui est probablement le cas aussi pour l'amplitude $\Delta\rho$ de la transition électrique. Les auteurs ont attribué cette observation à la détérioration probable de la structure due à la différence de rayon atomique entre l'O et le F.

Le dopage par des éléments non métalliques de type accepteur placés en substitution des atomes d'O a aussi été considéré. En fait, des calculs numériques ont démontré que contrairement au dopage par des électrons, le dopage par des trous provoquerait l'élongation des dimères de V [79]. Ceci se produit jusqu'à la séparation des dimères de V lorsque la concentration de dopage atteint une valeur critique de 0.15 trou par cellule utilisé pour le calcul (voir Figure 1.10). La rupture des dimères de V entraîne la phase métallique et le dopage par trous est par conséquent prédit être meilleur que le dopage par électrons afin de réguler T_{IMT} .

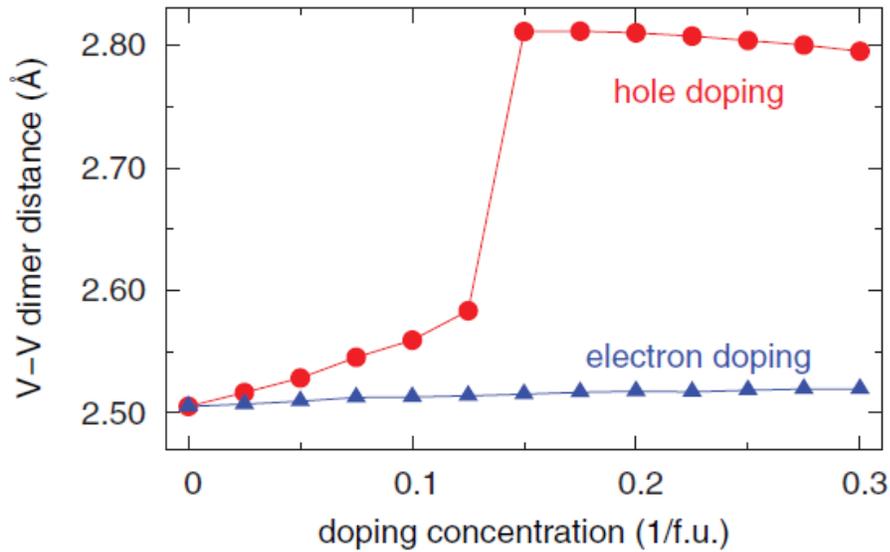


Figure 1.10 : Distance entre les dimères de V en fonction de la concentration de dopants utilisée pour le calcul par cellule, soit de trous soit d'électrons [79].

Ce type de dopage a été étudié dans le cas de l'azote (N^{3-}). Des films contenant 5 % et 6,7 % présentent respectivement une baisse de T_{IMT} de 63,5 à 50 °C et 48,5 °C [80]. Cette diminution a été attribuée à l'injection des trous dans la bande $d_{||}$, ce qui cause l'atténuation de l'interaction entre les dimères de V. Il en résulte alors une réduction de la bande d'énergie interdite de la phase isolante. Par ailleurs, on suppose que N a un effet minimal sur la structure cristalline, étant donné que N et O ont des rayons atomiques voisins. Malgré tout, le contraste de résistance (ΔR) diminue de deux ordres de grandeur, car il y a une baisse significative de la résistance dans l'état isolant liée à l'augmentation du nombre de porteurs de charge.

Ceci dit, des calculs ont été effectués afin de déterminer l'effet de l'incorporation de plusieurs dopants (B, C, N, Mg, Al) sur les propriétés structurales et électriques du VO_2 incluant certains de type accepteur placés en substitution d'O [81]. Parmi tous les cas de figure étudiés, il est prédit que le carbone (C^{4+}) est celui pouvant réduire le plus la bande d'énergie interdite, de 0,780 à 0,434 eV, comparativement à 0,600 eV pour N. C'est donc le meilleur candidat afin de baisser T_{IMT} . De plus, l'introduction de C entraîne des modifications locales de la structure qui causent l'augmentation du volume de la maille de 140,4 à 142,9 Å³ et la diminution de l'angle β de 122,6 à 121,7°. Lors du changement de la phase monoclinique à rutile, il est possible

d'observer les mêmes changements structuraux, c'est-à-dire une expansion du volume et une réduction de l'angle β . L'effet structural de C favorise donc davantage la baisse de T_{IMT} [82]. Aucun résultat expérimental sur l'effet du dopage du C n'a été rapporté dans la littérature. Ce type de dopage doit donc impérativement être étudié et c'est ce qui a été fait dans le cadre de ce mémoire.

Finalement, le dopage par des éléments de rayon atomique suffisamment petit pour être placé en interstitiel et où le nombre d'électrons de valence est important a été étudié. D'abord, il a été démontré qu'un faible contenu d'hydrogène ($H = 1 e^-$ de valence) placé en interstitiel dans des monocristaux de VO_2 a un effet négligeable sur la température de transition [83]. En augmentant le contenu d'hydrogène, les monocristaux ne montrent plus de transition de phase d'isolant à métal et présentent un comportement métallique à température ambiante. De plus, l'hydrogène peut facilement s'échapper à haute température, ce qui implique que ce type de dopage n'est pas approprié pour des applications.

Par ailleurs, des calculs ont été effectués pour déterminer l'effet du dopage du VO_2 sur la température de transition en utilisant des atomes de béryllium ($\text{Be} = 2 e^-$ de valence), placés en interstitiel [84]. Trois sites interstitiels différents ont été considérés et chacun s'est avéré énergétiquement stable. Une réduction importante de la température de transition de 52-58 °C/at. a été calculée. En revanche, d'autres calculs ont démontré que l'utilisation du bore ($\text{B} = 3 e^-$ de valence) comme dopant, placé en interstitiel, pouvait réduire la température de transition du VO_2 davantage (79-83 °C/at. %) [85]. De manière semblable, trois différents sites interstitiels ont été envisagés (voir Figure 1.11) et s'est avéré énergétiquement stable. Les barrières énergétiques calculées à température ambiante pour qu'un atome de bore à un site se déplace vers un autre site sont faibles et on croit donc que le bore diffuse à température ambiante.

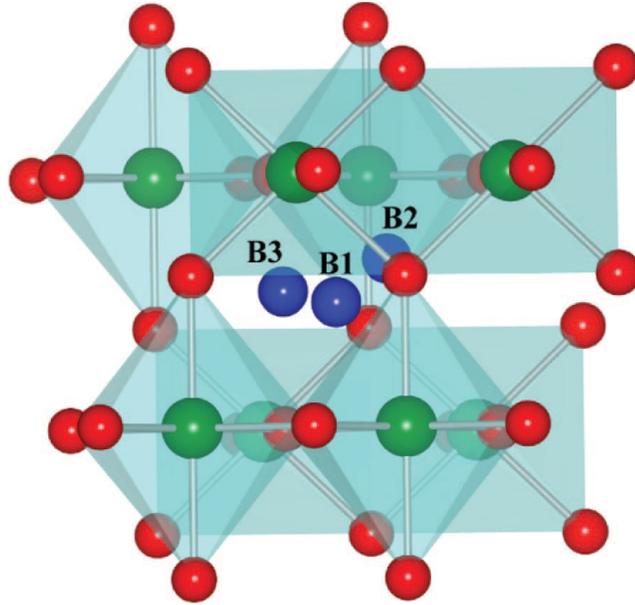


Figure 1.11 : Sites interstitiels B1, B2 et B3 dans la structure cristalline du VO₂. V, O et B sont indiqués par les sphères vertes, rouges et bleues respectivement [85].

Les calculs qui ont été réalisés pour déterminer l'effet de l'incorporation de plusieurs dopants (B, C, N, Mg, Al) sur les propriétés structurales et électriques du VO₂, incluent aussi l'effet de l'incorporation du bore (B³⁺) placé en substitution [81]. Lorsqu'il est placé à la place de l'oxygène et du vanadium, le bore se montre capable respectivement de réduire la bande d'énergie interdite de 0,780 à 0,522 eV et 0,448 eV, d'augmenter le volume de la maille de 140,4 à 142,7 Å³ et 142,3 Å³ et de diminuer l'angle β de 122,6 à 121,5° et 121,6°. Toutes ces prédictions indiquent que le bore incorporé dans la structure cristalline du VO₂ en substitution pourrait aussi réduire la température de transition.

Dans d'autres travaux, du B a été incorporé dans des *nanobeams* de VO₂ avec différentes concentrations, confirmées par XPS (*X-Ray photoemission spectroscopy*) et s'étalant de 1.9 % à 3.8 % par une méthode de recuit diffusif [86]. La position interstitielle du B a été confirmée. La température de transition mesurée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC pour *Differential Scanning Calorimetry*) a diminué de 10 °C/at. %. Les propriétés électriques n'ont toutefois pas été étudiées.

Le dopage au B est donc très intéressant, car ce dopant pourrait être incorporé en le positionnant de plusieurs manières, soit en interstitiel ou en substitution, et résulter en une baisse

de T_{IMT} . En particulier, ceci a été vérifié pour des *nanobeams* où une certaine quantité de bore est placée en interstitiel. Ce type de dopage a aussi été étudié par un étudiant postdoctoral au sein du groupe de recherche du Prof. Chaker à l'Institut National de la Recherche Scientifique (INRS), Thameur Haljaoui, et les résultats sont discutés dans le cadre du présent mémoire.

1.4 Objectifs spécifiques, méthodologie et plan de mémoire

Le but principal de ce mémoire est de développer des méthodes pour doper des couches minces de dioxyde de vanadium déposées par ablation laser avec du carbone et du bore et étudier l'effet de ce dopage sur la transition de phase de ces couches minces.

Au chapitre 2, les techniques de synthèse et de caractérisation sont présentées. L'historique ainsi que les principes d'opération, incluant les modes de croissance des couches minces déposés, sont décrits pour la technique de synthèse d'ablation laser pulsée. Ensuite, les techniques de caractérisation des propriétés structurales (DRX pour diffraction des rayons X et XRR pour *X-Ray reflectivity*), des propriétés morphologiques (MEB pour microscope électronique à balayage), chimiques (XPS pour *X-Ray photoemission spectroscopy*) et électriques (mesure 4-pointes) sont discutées en détail. Finalement, le choix et les propriétés des substrats utilisés ainsi que la procédure de préparation sont présentés.

Le chapitre 3 présente l'historique des recuits des couches minces de VO_x déposées à température ambiante. Le reste du chapitre est alors consacré à l'optimisation d'une procédure de recuit pour de tels dépôts en fonction de plusieurs paramètres (pression d'oxygène lors du dépôt, la température de substrat lors du recuit, la pression d'oxygène lors du recuit et le temps de recuit). L'objectif est de développer une procédure qui pourrait aussi être appliquée à des couches minces de $\text{VO}_x\text{:C}$ déposées à température ambiante pour fabriquer des couches minces cristallines de $\text{VO}_2\text{:C}$. En fait, comme cela sera discuté dans le chapitre suivant, cette technique est considérée, car l'incorporation du carbone est plus facile à température ambiante qu'à haute température.

Le chapitre 4 est dédié à l'étude de l'effet du dopage au C des couches minces de VO_2 . Il commence par les résultats des dépôts faits uniquement avec une cible de graphite dans différentes conditions de pression d'oxygène et de température de substrat afin de comprendre

l'effet de ces paramètres sur le montant de carbone déposé. Ensuite, une cible mosaïque composée de morceaux d'une cible de C et d'une cible de V est considérée. Les dépôts faits avec cette cible mosaïque dans les mêmes conditions que celles étudiés pour les dépôts réalisés à partir d'une cible de graphite sont comparés. Finalement, du VO₂:C a été synthétisé à l'aide de la procédure de recuit optimisé dans le chapitre 3. Ses propriétés sont comparées à un échantillon de VO₂ synthétisé à l'aide de la même procédure en utilisant uniquement une cible de V.

Le chapitre 5 est consacré à l'étude de l'effet du dopage au B des couches minces de VO₂. D'abord, les résultats des dépôts avec une cible de B dans différentes conditions (fluence, pression d'oxygène et température de substrat) sont discutés. La technique de double faisceau qui a été considérée pour ce type de dopage est détaillée. Pour terminer, les résultats des dépôts de VO₂:B synthétisés avec cette technique sont discutés.

Le chapitre 6 conclut ce mémoire. Il résume les résultats et présente certaines perspectives sur l'avenir du projet de recherche.

Chapitre 2 Techniques de synthèse et de caractérisation

2.1 Ablation laser pulsée

2.1.1 Historique

Les premières expériences de dépôt par ablation laser ont débuté en 1965 par Smith et Turner avec un laser à rubis [87]. Au début, le développement de cette technique de dépôt a été lent car les limitations des lasers en matière de longueur d'ondes et de densité de puissance restreignaient les matériaux possibles à ablater. C'est vraiment avec la mise au point des lasers excimères possédant des impulsions courtes dans l'ultraviolet (UV) et des densités de puissance élevées que la gamme des matériaux déposés par cette méthode s'est élargie [88, 89]. Au cours des années 80, avec ce type de laser, le dépôt par ablation laser de films supraconducteurs à haute température ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) a pu distinguer cette technique de dépôt des autres, car les films obtenus étaient de meilleure qualité [90]. Par la suite, l'ablation laser a été utilisée pour de nombreux matériaux incluant des oxydes complexes, des matériaux ferroélectriques [91] ainsi que des matériaux multiferroïques [92].

2.1.2 Principes d'opération

L'ablation laser est une technique de synthèse des matériaux. Le dépôt par ablation laser se fait dans une chambre à vide. Le pompage se fait typiquement à l'aide d'une pompe mécanique et une pompe turbomoléculaire. À l'intérieur de la chambre, une cible est placée à une certaine distance du substrat sur lequel on désire déposer le matériel. Un laser situé à l'extérieur de la chambre envoie des impulsions vers la cible ce qui entraîne une excitation électronique de sa surface. Ceci se traduit par une vibration du réseau qui permet au matériau de la cible de former une couche superficielle atteignant une haute température, que l'on appelle couche de Knudsen. L'énergie de l'impulsion laser continue d'être absorbée ce qui permet la vaporisation et l'ionisation de la couche de Knudsen. Un plasma d'ablation est alors formé à la surface. Ce plasma forme ensuite une plume perpendiculairement à la cible laquelle prend alors de l'expansion. Les espèces du plasma qui rencontrent le substrat peuvent ainsi se déposer sur sa surface de façon à créer un film mince du matériel de la cible [93, 94].

Un choix approprié du laser est nécessaire selon la cible. Typiquement, le laser employé est un laser ultraviolet avec une durée d'impulsion de l'ordre de dizaines de nanosecondes. Afin d'obtenir une forte absorption et ensuite l'ablation d'un petit volume de matériau de la cible, il est essentiel d'avoir une grande fluence (F), c'est-à-dire une grande quantité d'énergie par unité de surface, au-delà du seuil d'ablation qui est typiquement de l'ordre de 1 J/cm^2 pour ce type de laser [95]. Une lentille est souvent utilisée pour focaliser le laser sur la cible. Étant donné que sa position est ajustable il est possible de régler la taille de la tache focale et donc la surface ablatée. De même, l'énergie du laser peut généralement être modifiée à l'aide d'atténuateurs placés entre le laser et la lentille. Ainsi la fluence peut être contrôlée soit en modifiant la surface ablatée soit l'énergie du laser.

Lors du dépôt, le substrat est normalement chauffé afin de promouvoir une bonne qualité cristalline du film déposé [96]. Le substrat et la cible sont en rotation et parfois, on dispose d'un système de balayage de la cible ou du laser sur la cible. La plume de plasma n'est pas distribuée de manière homogène. En effet, son comportement angulaire ressemble à une fonction $\cos(\theta)$ où θ est l'angle d'éjection de la matière par rapport à la normale de la cible [97]. Il y a donc une baisse de l'énergie des espèces de la plume lorsqu'on se déplace du centre de la plume vers les bords et les techniques de rotation ou de translation de la cible peuvent aider à atténuer cet effet sur le dépôt résultant. Lors du dépôt, un gaz est aussi souvent introduit dans la chambre et son flux contrôlé à l'aide d'un débitmètre. Ce gaz peut d'une part, réagir avec les espèces du plasma pour ainsi déposer certains composés chimiques, par exemple, l'oxygène pour le dépôt d'oxydes. On parle alors d'ablation laser réactive. D'autre part, le gaz peut aider à réduire l'énergie cinétique des espèces du plasma [98]. En effet, l'énergie des espèces varie de quelques eV à quelques centaines d'eV et les espèces les plus énergétiques peuvent nuire à la croissance du film mince sur le substrat ; donc le gaz d'arrière-plan peut être très utile [99]. On peut également concevoir que la distance cible-substrat peut aussi influencer le taux de dépôt et l'énergie des particules à la surface [100].

Un des avantages principaux de la technique d'ablation laser est qu'il est possible de transférer du matériau de la cible vers un substrat en conservant la stœchiométrie de la cible. Un autre bénéfice est que la source d'énergie, le laser, est placée à l'extérieur de la chambre ce qui rend la technique flexible. Les conditions de dépôt dans la chambre sont mieux maîtrisées

puisque l'on peut travailler dans une grande gamme de pressions et de température et que ces conditions peuvent être modifiées aisément et précisément de manière indépendante de la source. Ces avantages font de l'ablation laser une méthode populaire pour synthétiser du VO₂ [58]. Celui-ci peut s'avérer difficile à déposer, car un excellent contrôle des conditions de dépôt est nécessaire afin d'obtenir la bonne stœchiométrie du VO₂ parmi tous états stables de l'oxyde de vanadium. À noter que cette technique n'est pas sans désavantages. D'une part, le taux de dépôt est faible pour une grande surface, puisque la plume de plasma est étroite. Cette technique peut donc être problématique pour l'industrialisation. De plus, dans certaines conditions, il peut y avoir éjection de grosses gouttelettes de matériau provenant de la cible [101]. Celles-ci peuvent alors se déposer sur le substrat, ce qui peut être inacceptable pour certaines applications. En revanche, dans le cadre du travail de ce mémoire, ces désavantages ne sont pas si importants, car d'une part, les gouttelettes sont négligeables dans notre cas et d'autre part, on ne travaille pas sur de grandes surfaces (substrats ayant une surface de 1 cm x 1 cm).

Le système de dépôt par ablation laser utilisé est un système nommé IPEX qui a été fabriqué à l'INRS (voir Figure 2.1). Il est constitué principalement d'une chambre à vide où la pression peut varier entre 10⁻⁵ Torr et 100 Torr. De plus, un système de distribution est installé pour travailler en présence d'un gaz, dans notre cas, de l'oxygène. Le porte-substrat est situé à une distance ajustable entre 4 et 8 cm et peut tourner afin de déposer la matière ablatée de manière plus homogène. Dans le même but d'homogénéité, le porte-cible est équipé d'un système de rotation et de translation de part et d'autre de la position fixe du laser dans la chambre. Le chauffage du porte-substrat est quant à lui résistif et s'effectue en dessous du porte-substrat. Il peut aller jusqu'à 850 °C.

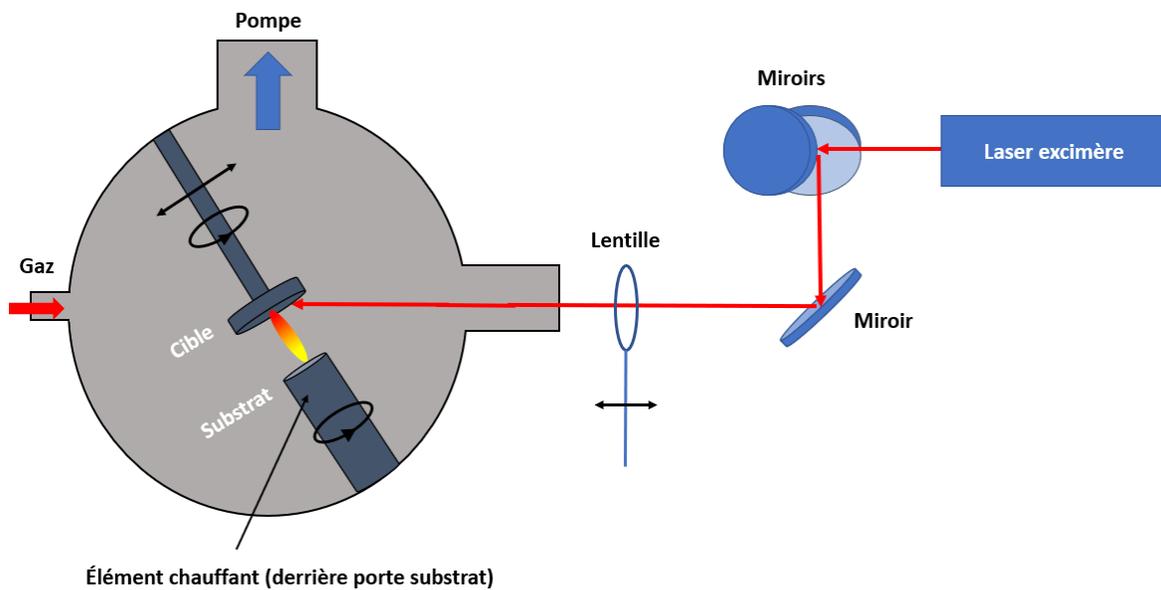


Figure 2.1 : Schéma du système d'ablation laser pulsée IPEX.

Le laser employé est le PulseMaster 866 de Light Machinery avec une longueur d'onde de 248 nm (laser KrF) et un temps d'impulsion de 12 à 20 ns. Il est utilisé à une fréquence de 10 Hz. La tache focale est mesurée dans le but de régler l'énergie du laser de façon à ce que la fluence sur la cible soit de 2 J/cm^2 .

2.1.3 Mode de croissance

Tout d'abord, l'adsorption des atomes déposés sur la surface peut se faire par deux processus, à savoir la physisorption ou la chimisorption [102]. La physisorption consiste en l'adsorption par des forces faibles de Van der Waals entre les adatoms, c'est-à-dire les atomes de surface, et le substrat. Dans ce cas, il n'y a pas de transfert électronique. La chimisorption est quant à elle due à l'adsorption par des liaisons chimiques et il y a donc un transfert d'électrons et une meilleure adhérence du film avec le substrat.

L'adsorption des atomes est non seulement reliée à la nature des types de liaisons avec le substrat, mais aussi avec l'énergie thermique des atomes. Si l'énergie thermique est supérieure à l'énergie d'adsorption, alors les atomes peuvent se déplacer sur la surface et interagir entre eux pour éventuellement former un film. En revanche, si l'énergie thermique est inférieure à l'énergie d'adsorption, les atomes retournent ainsi en phase vapeur par désorption.

Une fois que l'adsorption des atomes sur la surface débute, le film peut croître et les différents modes de croissance vont dépendre de la diffusion surfacique des atomes (D_S) et du temps moyen de résidence d'un adatome (τ). Ces paramètres peuvent être exprimés par les équations suivantes :

$$D_S = D_0 e^{-E_D/k_B T} \quad (2.1)$$

$$\tau = \frac{1}{\nu_0} e^{E_a/k_B T} \quad (2.2)$$

où D_0 est la fréquence de vibration du réseau, E_D la barrière d'énergie de diffusion entre chaque site, E_a l'énergie d'adsorption et T la température du substrat. Alors, l'énergie thermique des atomes sur la surface influence non seulement l'adsorption des atomes, mais aussi l'arrangement de ceux-ci sur la surface du substrat.

En fait, il est possible de classifier la croissance du film en deux types. Il y a une croissance homoépitaxiale lorsque le matériau déposé est identique au matériau du substrat et a la même structure cristalline et une croissance hétéroépitaxiale lorsque les matériaux sont différents de l'un de l'autre. Il existe trois modes de croissance hétéroépitaxiale qui s'expliquent en fonction de l'énergie surfacique du film (γ_F), du substrat (γ_S) et de l'interface entre le film et le substrat (γ_I). L'énergie surfacique est définie comme le travail nécessaire pour augmenter la taille de la surface en question.

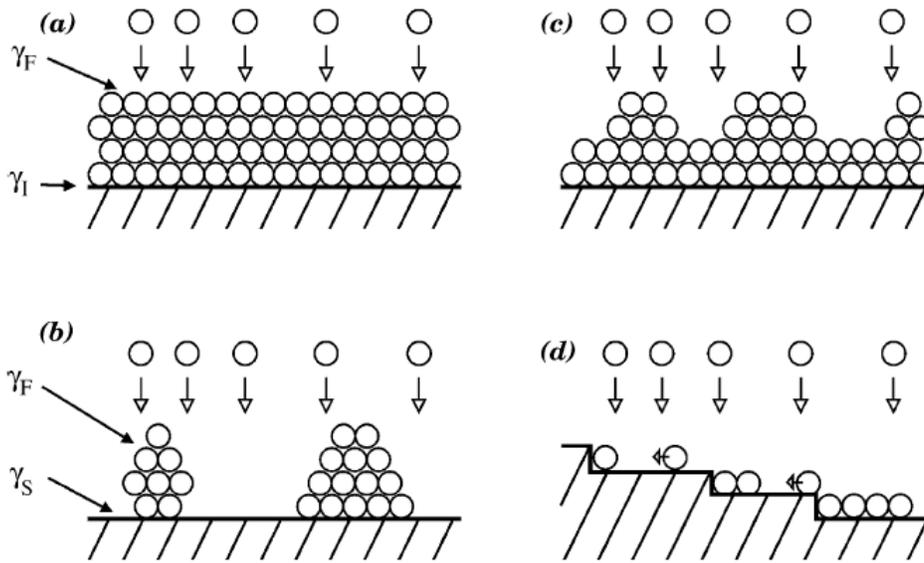


Figure 2.2 : Modes de croissance – couche par couche (a) Frank-Van der Merwe (b) Volmer-Weber (c) Stranski-Krastanov (d) Step flow [93].

D'une part, lorsque l'énergie surfacique totale $\gamma_F + \gamma_I$ est inférieure à γ_S , il y a une baisse de l'énergie surfacique lorsque le film et le substrat nu sont comparés, la liaison est énergiquement favorable et les adatoms vont se former sur le substrat. Ce mode de croissance est appelé mode de croissance couche en couche dit Frank-Van der Merwe (voir Figure 2.2.a) [103]. D'autre part, lorsque l'énergie surfacique totale $\gamma_F + \gamma_I$ est supérieure à γ_S , il y a une augmentation de l'énergie surfacique de la liaison entre le film et le substrat, la liaison va être minimisée puisqu'elle est énergiquement défavorable. Des îlots vont alors se former afin de minimiser l'interface entre le substrat et le film. Ce mode de croissance est appelé Volmer-Weber (voir Figure 2.2.b) [104]. Finalement, on trouve aussi le mode de croissance Stranski-Krastanov (voir Figure 2.2.c) [105] pour lequel la croissance couche en couche finit par former des îlots. La différence de paramètre de maille entre le substrat et le film génère une contrainte biaxiale qui augmente avec l'épaisseur du film. À partir d'une certaine épaisseur, il est alors favorable d'introduire des dislocations pour relaxer cette contrainte ce qui entraîne par la suite la formation d'îlots.

Le matériau déposé avec le type de croissance homoépitaxiale s'étend simplement dans le film en croissance. Conséquemment, il y a seulement des modes de croissance

bidimensionnels (2D). Lorsque la diffusion d'atomes sur la surface s'arrête, le processus de nucléation va alors se dérouler. La nucléation signifie que les particules s'arrangent elles-mêmes de manière à former ce qui est appelé un nucléus. À un certain point de saturation, il est plus probable que les particules s'attachent elles-mêmes à un nucléus existant au lieu d'en former un nouveau. Les nucléus peuvent alors prendre de l'expansion jusqu'à former des îlots. Si la diffusion des atomes sur un îlot en croissance les amène au bord de l'îlot pour rejoindre une couche inférieure alors il y aura croissance couche en couche. Dans ce cas, la nucléation commence après la fin de la formation d'une couche. S'il n'y a pas de diffusion sur les îlots en croissance, la nucléation débute sur le dessus des îlots avant que le tout se coalesce ensemble. C'est ce qu'on appelle nucléation de deuxième couche. Le mode de croissance habituel se situe entre ces deux cas extrêmes de diffusion d'atomes sur les îlots en croissance idéale ou d'absence de diffusion d'atomes sur les îlots en croissance. Par ailleurs, la surface des substrats n'est pas parfaitement lisse et donc il peut y avoir des sortes de marches atomiques (voir Figure 2.2.d) qui sont associées à la structure cristalline. Il y a donc aussi un troisième mode de croissance lorsque la diffusion d'atomes sur une telle marche est assez rapide pour atteindre le bord. Dans ce cas-là, les atomes diffusent vers des marches inférieures avant que le processus de nucléation débute (voir Figure 2.2.d) [106].

2.2 Techniques de caractérisation

2.2.1 Diffraction et réflectivité des rayons X

Lorsque des rayons X sont envoyés sur un cristal, où il y a un arrangement périodique des atomes, de l'interférence constructive a lieu pour certaines valeurs de l'angle d'incidence θ donné par la loi de Bragg. Celle-ci est satisfaite lorsque $2d\sin(\theta) = n\lambda$ où d est la distance entre les plans formés par cet arrangement périodique, n est un entier et λ est la longueur d'onde des rayons incidents (voir Figure 2.3) [1, 107].

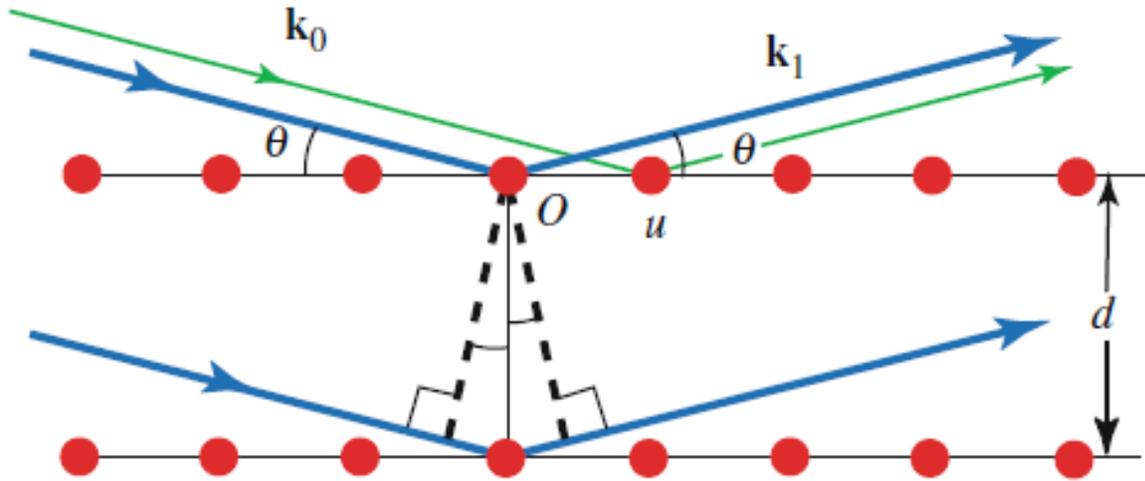


Figure 2.3 : Réflexion d'une onde incidente sur les plans de diffractions lorsque la différence de chemin optique est un multiple de la longueur d'onde [1].

Le calcul d'incertitude pour la distance d est donné par l'équation suivante :

$$\Delta d = \left| \frac{dd}{d\theta} \Delta\theta \right| = \left| \frac{-\lambda}{2\sin\theta \tan\theta} \right| \Delta\theta = \frac{d\Delta\theta}{\tan\theta} \quad (2.3)$$

Les plans de diffractions étant propres à la structure cristalline des cristaux, la diffraction des rayons X permet alors d'identifier la phase cristalline d'un échantillon en comparant la position des pics expérimentaux à la position de pics de phases tabulées. Il est important de noter que les rayons X sont utilisés, en raison de leur longueur d'onde de l'ordre de la distance entre les atomes d'un cristal et donc l'effet d'interférence devient assez significatif.

Le DRX employé est le Panalytical X-Pert PRO MRD. Dans nos mesures, les rayons X de la radiation du Cu K- α de longueur d'onde $\lambda = 1\,542 \text{ \AA}$ sont envoyés à un angle d'incidence (Grazing Incidence X-Ray Diffraction ou GIXRD) nommé $\Omega = 0,5^\circ$. Un angle d'incidence dit rasant est utilisé pour que les rayons X ne diffusent qu'en surface et que la contribution du substrat soit minimisée, car nos films sont minces. Le diffractogramme d'intensité des rayons X diffractés en fonction de l'angle azimut 2θ qui varie de 10° à 90° est alors pris avec un temps d'acquisition de 1 s et un pas de $0,03^\circ$. Une fois le diffractogramme pris, les pics de diffraction de Bragg peuvent être identifiés. Une fois ceci terminé, les pics peuvent être associés aux pics

des phases d'oxydes de vanadium qui sont retrouvés dans les fiches BbD JCPDS. Si l'intensité relative est plus grande qu'un autre échantillon, les films sont dits plus cristallins, car il y a plus d'interférence constructive provenant de l'interaction des rayons X avec des plans du réseau. Il y a donc un meilleur arrangement des atomes selon ces plans. Aussi, avec la largeur à mi-hauteur d'un pic β_{obs} il est possible de calculer la taille moyenne des cristallites L en se servant de la loi de Scherrer :

$$L = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos 2\theta/2} \quad (2.4)$$

$$\beta = \sqrt{\beta_{obs}^2 - \beta_{ins}^2} \quad (2.5)$$

où λ est la longueur d'onde des rayons X incidents, 2θ l'angle azimut de ces rayons et β_{ins} est un facteur de correction associé à l'instrument optique. Ces mesures servent pour comparer la cristallinité de nos échantillons. Le calcul d'erreur pour la taille moyenne des cristallites L se retrouve en Annexe I.

Avec cet instrument, la technique de réflectivité des rayons X peut être aussi utilisée afin de calculer la densité des couches minces. Comme son nom l'indique, cette méthode consiste à mesurer les rayons réfléchis par la surface de notre matériau déposé, avec le même angle d'incidence. Par ailleurs, l'indice de réfraction pour les rayons X dans un solide est donné par $n = 1 - \delta + i\beta$ où δ est un terme qui est lié à la dispersion et β à l'absorption. Étant donné que l'indice de réfraction est plus petit dans le solide étudié, tous les rayons sont réfléchis lorsque l'angle d'incidence est inférieur à un angle critique θ_c . Le terme de dispersion étant proportionnel à la densité ρ du matériel, il est donc possible de calculer ρ en mesurant θ_c à l'aide de la formule suivante :

$$\rho = \frac{\pi}{r_0} \left(\frac{\theta_c}{\lambda} \right)^2 \frac{AN_A}{Z + f'} \quad (2.6)$$

Où r_0 est le rayon de Bohr, λ est la longueur d'onde des rayons X incidents, A est la masse atomique, N_A le nombre d'Avogadro, Z le nombre d'électrons et f' un facteur de forme propre à l'atome. Le facteur de forme est obtenu de la base de données du laboratoire national de Berkeley au site internet : http://henke.lbl.gov/optical_constants/asf.html. Le spectre

d'intensité des rayons X réfléchis en fonction de l'angle $\theta/2\theta$ qui varie de $0,1^\circ$ à 4° est alors capturé avec un temps d'acquisition de 1 s et un pas de $0,005^\circ$. Nous nous servons de la fente de divergence de $1/32^\circ$ et la fente de collimateur de $0,18^\circ$.

2.2.2 Microscopie électronique à balayage

Un microscope électronique à balayage sert à prendre des images d'échantillons de taille nanométrique [108]. Dans le cadre de ce mémoire, un JEOL JSM7401F a été employé. À l'aide de cet instrument, la morphologie des échantillons en surface peut être étudiée, et une fois nos échantillons clivés il est possible d'observer la tranche du dépôt pour mesurer son épaisseur. Le MEB est constitué d'abord d'un canon à électrons qui produit un faisceau d'électrons qui est accéléré. Le faisceau passe ensuite par une série de lentilles électromagnétique servant à contrôler le flux d'électrons et à focaliser le faisceau. Les électrons peuvent alors interagir avec la matière de l'échantillon et l'ioniser pour créer des électrons secondaires. Ceux-ci sont de faible énergie et donc sont produits en surface, la quantité émise dépendant du relief de l'échantillon. Un détecteur sert alors à recueillir une fraction de ces électrons pour former une image.

Il peut aussi y avoir des collisions quasi élastiques entre des électrons du faisceau et des noyaux des atomes de l'échantillon. Ces électrons sont alors dits rétrodiffusés. Ils perdent beaucoup moins d'énergie que les électrons primaires qui produisent des électrons secondaires et donc ont une plus grande énergie. Ils peuvent alors être émis à une profondeur plus élevée. De plus, le nombre d'électrons rétrodiffusés dépend du numéro atomique des atomes de l'échantillon et donc il est possible de se servir de la détection de ces électrons pour identifier des changements de composition chimique.

2.2.3 Spectroscopie de photoélectrons X

La spectroscopie de photoélectrons X est une technique d'analyse d'échantillons qui permet de quantifier la composition chimique ainsi qu'étudier la nature de liaisons chimiques de nos films [109]. Cette technique est basée sur l'effet photoélectrique. Des rayons X sont envoyés vers la surface d'un échantillon avec une énergie suffisante pour arracher des électrons des atomes de la surface. L'énergie cinétique de chacun des électrons expulsés est égale à la

différence entre l'énergie du photon incident et l'énergie de liaison de l'électron. L'énergie cinétique des électrons émis est mesurée, ce qui permet d'obtenir un spectre d'intensité de l'énergie de liaison des électrons sachant que l'énergie des rayons X incidents est d'une valeur fixe. Cette valeur est de 1486,6 eV pour la source polychromatique d'aluminium de notre appareil, le VG 220I – XL d'Escalab. La position des pics du spectre d'intensité permet d'identifier les éléments présents dans notre échantillon. Tandis que l'aire des pics divisée par un *relative sensitivity factor* permet de déterminer la quantité relative de ces éléments. De plus, il est possible d'étudier la nature des liaisons chimiques en modélisant les pics. Il est important de noter cependant que cette technique examine la surface de l'échantillon à une profondeur inférieure à 10 nm et elle est donc très sensible à la contamination de surface par CO, CO₂, N₂ et O₂. Il est possible toutefois de décapager la surface à l'aide d'un faisceau d'ions d'argon. Il est possible alors d'ajuster le temps de décapage en suivant la décroissance des pics associés aux contaminants jusqu'à leur disparition.

2.2.4 Mesure à quatre points

Une sonde à quatre pointes standard est utilisée pour mesurer la résistivité des films en fonction de la température afin d'étudier leur comportement électrique. Lorsque les quatre pointes de la sonde sont déposées sur un échantillon, un courant passe entre les pointes extérieures et les pointes intérieures mesurent la différence de potentiel entre deux points du film (voir Figure 2.4).

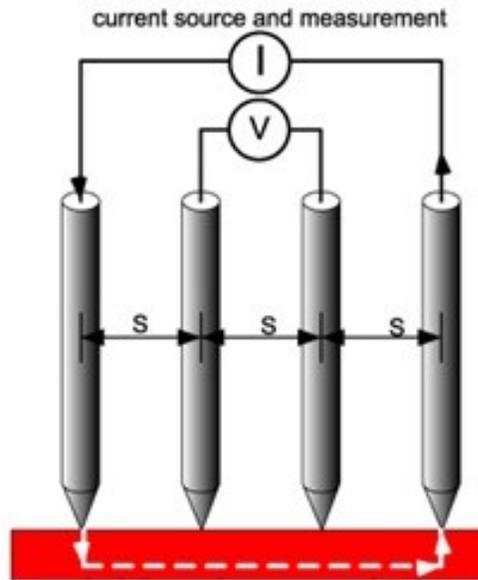


Figure 2.4 : Schéma représentant le principe de fonctionnement d'une sonde quatre pointes [110].

Il est possible alors d'évaluer la résistance. En particulier, pour le cas d'une couche infinie, la résistance est donnée par l'expression suivante dérivée par Smiths [111] :

$$\rho_s = F \frac{V}{I} \frac{\pi}{\ln 2} \quad (2.7)$$

où ρ_s est la résistance de couche, F un facteur de correction géométrique, V le potentiel mesuré et I le courant appliqué. Un échantillon de 1 cm x 1 cm possède un facteur $F = 0,93$. Il est donc possible de se servir de cette formule comme approximation de la résistivité des films :

$$\rho = 0,93R \frac{\pi}{\ln 2} t \approx 0,93 \times 4.53Rt \quad (2.8)$$

où R est la résistance mesurée, ρ la résistivité et t l'épaisseur de la couche mesurée à l'aide du MEB. Le changement de résistivité est alors exprimé comme la différence du logarithme de la résistivité à 100 °C et à 20 °C. Le résultat est donné en ODG.

Les mesures de résistance sont effectuées durant les phases de chauffage et en refroidissement, car la transition a une hystérésis. Une fois les mesures terminées, la fonction logarithme est appliquée aux données et on trace leur dérivée sous forme de deux fonctions

distinctes. Un modèle gaussien est alors utilisé pour chaque fonction. La température de transition est calculée comme étant la moyenne de l'espérance mathématique des deux modèles gaussiens et l'hystérésis comme étant la différence de ces valeurs. De plus, les plages de température sur lesquelles la transition a lieu sont les largeurs à mi-hauteur de chacune de ces fonctions gaussiennes. Dans le cadre de ce mémoire, la source 2400 de Keithley a été utilisée ainsi que la station de test sous microsondes Summit 12 000 de Cascades.

2.3 Choix et propriétés des substrats utilisés

2.3.1 Silicium (Si)

Le silicium (Si) est l'élément de numéro atomique 14. Il appartient au groupe des cristallogènes qui forment une colonne dans le tableau périodique. La dénomination de ce groupe est liée au fait que tous les éléments de la colonne peuvent tous être retrouvés sous forme cristalline. La structure du Si est cubique à face centrée (voir Figure 2.5) et possède un paramètre de maille de 357,1 pm. Le Si a une température de fusion élevée ($\sim 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$) et un coefficient d'expansion thermique relativement petit de $2,6 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$. De plus, il est semiconducteur avec une bande d'énergie interdite de 1,1 eV. Ce substrat est utilisé pour son faible coût, mais aussi parce qu'il peut facilement être clivé pour prendre des images MEB en tranche.

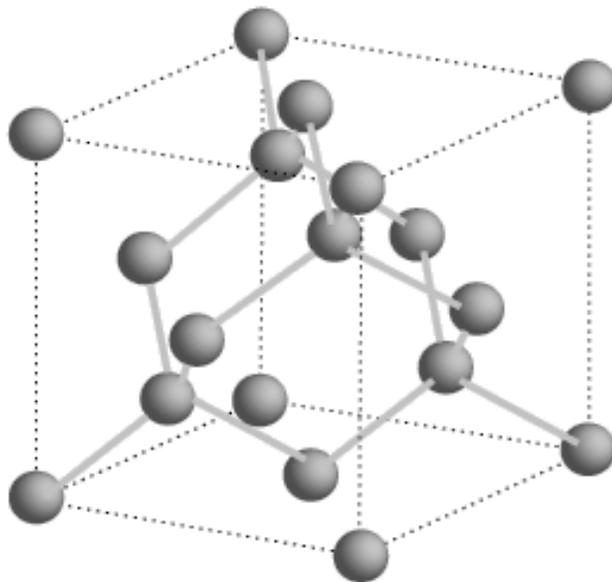


Figure 2.5 : Structure cristallographique du Si [107].

2.3.2 Dioxyde de silicium (SiO₂)

Le dioxyde de silicium (SiO₂) ou silice fondue est un solide amorphe. Il possède lui aussi une température de fusion élevée (~ 1700 °C) et un petit coefficient d'expansion thermique de $5,5 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Il est isolant et a une bande d'énergie interdite de 9,1 eV. Ce substrat est utilisé car il est excellent pour déposer du VO₂ polycristallin pour toutes autres caractérisations que pour prendre des images MEB et il possède aussi un faible coût.

2.3.3 Préparation des substrats

Les échantillons de quartz et de silicium sont nettoyés sur un banc humide en salle blanche, pour éviter les poussières. D'abord, ils sont placés dans un bécher d'acétone et soumis à des ultrasons dans un des bains du banc humide pour une durée de 5 min afin d'enlever la matière organique à la surface des échantillons. Cette étape est répétée en plaçant cette fois les échantillons dans un bécher d'isopropanol pour enlever toute trace d'acétone. Ensuite, ils sont séchés à l'aide d'un pistolet à azote avant d'être mis dans un contenant.

Chapitre 3 Effet du recuit sur des couches minces de VO_x déposées à température ambiante

3.1 Historique

Nous avons développé une procédure de dépôt à température ambiante pour incorporer le carbone comme dopant dans les couches d'oxyde de vanadium. Le dépôt à température ambiante est suivi d'un recuit visant à cristalliser la couche, initialement amorphe. Tout d'abord, nous avons mis au point cette procédure afin de transformer des couches de VO_x non dopées en VO₂ (M).

La procédure de recuit a été adaptée des travaux précédents sur ce sujet [112, 113]. Dans le premier travail utilisant ce type de technique de synthèse [112], les dépôts ont été effectués sur des substrats de Si avec un laser KrF à une longueur d'onde $\lambda = 248$ nm, une fréquence de 25 Hz et une fluence de 4 J/cm² dans une chambre sous 5 mTorr de pression d'oxygène, la cible et le substrat étant séparés de 7 cm. Le nombre d'impulsions laser a été modifié dans le but d'obtenir des épaisseurs variées. La stœchiométrie V:O mesurée sur le film d'oxyde de vanadium déposé est de 1 : 1,7. Les plages de pression et de température de recuit étudiées sont respectivement de 10 mTorr à 250 mTorr et de 400 °C à 550 °C. Les films recuits à pression d'oxygène inférieure à 100 mTorr sont déficients en O, tandis que les films recuits à 550 °C sont formés d'un mélange des phases VO₂ et V₂O₅. Les films recuits à 450 °C et 250 mTorr de pression d'oxygène qui mesurent plus de 8 nm ont montré la bonne stœchiométrie VO₂.

Dans le cas où l'épaisseur est supérieure à 100 nm et pour un temps de recuit inférieur à 20 min, le film demeure amorphe et continu. L'hystérésis est moins large ($\Delta H = 3$ °C), car il n'y a pas de joints de grains. De plus, la température de transition ($T_{\text{IMT}} = 55$ °C) est faible ce qui est attribué à la présence de lacunes d'oxygène [34, 114] et de contraintes dans les films continus [115-117]. Lorsque le temps de recuit est supérieur à 20 min, le film se cristallise et, à partir des résultats de diffraction de rayons X, il est possible d'identifier la phase VO₂ (M) avec une orientation préférentielle selon le plan (011). Une morphologie granulaire apparaît aussi. Une courbe d'hystérésis de réflectance est alors bien définie avec un contraste d'amplitude de

réflectance important et une température de transition ($T_{\text{IMT}} = 66 \text{ }^\circ\text{C}$) proche de la valeur intrinsèque du VO_2 massif. Si le temps de recuit dépasse 40 min, une meilleure cristallinité est observée de même qu'une plus grande taille de grains ce qui fait en sorte que l'hystérésis s'élargit.

Dans le cas où l'épaisseur mesure moins de 100 nm, le recuit transforme le film amorphe en grands îlots de VO_2 (M). On observe les mêmes tendances que pour les films de plus de 100 nm. Cependant, la taille des grains n'influence pas l'hystérésis, car il n'y a pas de joints de grains.

Ensuite, l'influence du substrat sur les couches recuites a été explorée et l'effet du temps de recuit approfondi [113]. Les paramètres de laser sont les mêmes que ceux mentionnés auparavant, mais la pression d'oxygène lors du dépôt est 11 mTorr et la distance entre la cible et le substrat est 8 cm. Les dépôts ont été effectués sur des substrats de silicium et de verre et mesuraient 90 nm avant le recuit. La température et la pression de recuit sont les mêmes que précédemment, mais les valeurs de temps de recuits varient entre 2 min et 90 min.

Lorsque le temps de recuit est inférieur à 30 min, le contraste d'amplitude de la transmission optique augmente lorsque commence la cristallisation et la formation d'une morphologie granulaire est observée comme auparavant. De plus, une augmentation de la température de transition vers la valeur attendue du VO_2 massif est confirmée. Cependant, en augmentant davantage le temps de recuit, le contraste de l'amplitude de la transmission optique diminue. En ce qui a trait à l'hystérésis, il n'y a pas de corrélation évidente avec le temps de recuit.

L'énergie surfacique d'un film de VO_2 et de l'interface entre le film et le substrat n'est pas connue, mais l'énergie surfacique du substrat l'est. Elle est de $260 \times 10^{-7} \text{ J/cm}^2$ pour le verre [118] ce qui est très différent de l'énergie surfacique du saphir qui vaut $890 \times 10^{-7} \text{ J/cm}^2$ [119] et sur lequel s'effectue la croissance épitaxiale du VO_2 . Par ailleurs, l'énergie surfacique des substrats de silicium doit être la même que celle pour du verre car la surface est oxydée. Des contraintes mécaniques sont donc présentes dans les films de VO_2 déposés sur Si et sur SiO_2 en raison de la différence entre γ_{S} et $\gamma_{\text{I}} + \gamma_{\text{F}}$. Avec un temps de recuit supplémentaire, les dislocations introduites afin de relaxer le film continu deviennent plus prononcées. Elles

entraînent éventuellement la séparation de grains et la formation de défauts additionnels. Ce changement morphologique est décrit comme étant le démouillage du film [120]. Il provoque la diminution du contraste de l'amplitude de la transmission optique.

L'influence de la pression de dépôt ainsi que la température et la pression de recuit n'a pas été explorée. L'optimisation de ces paramètres est cependant utile pour approfondir les connaissances. De plus, bien que l'influence du temps de recuit ait déjà été étudiée de manière partielle, comprendre l'effet de ce paramètre sur les propriétés des films peut bénéficier des diverses techniques de caractérisation dont nous disposons. Par ailleurs, l'optimisation de ces paramètres est intéressante pour étudier les dépôts dopés au C.

3.2 Optimisation des conditions de synthèse de la procédure de dépôt à température ambiante et de recuit subséquent

3.2.1 Effet de la pression d'oxygène lors du dépôt

L'effet de la pression d'oxygène ($5 \text{ mTorr} \leq P(\text{O}_2) \leq 20 \text{ mTorr}$) utilisée lors du dépôt a d'abord été étudié. Les couches minces ont été synthétisées sur des substrats de Si et de SiO_2 . Le dépôt a été effectué à température ambiante à partir d'une cible de V ablatée à une fluence de 2 J/cm^2 avec un taux de répétition du laser de 10 Hz pour une durée de 2 h. La distance entre la cible et le substrat est de 6,5 cm. À la suite des dépôts, les couches minces sont recuites à $500 \text{ }^\circ\text{C}$ sous 200 mTorr de pression d'oxygène pour 30 min.

Le diffractogramme de la couche mince déposée à une pression d'oxygène de 5 mTorr montre la présence exclusive de pics associés au VO_2 (M) (voir Figure 3.1). Le diffractogramme du dépôt effectué à une pression d'oxygène de 10 mTorr montre qu'un seul pic de diffraction à $20,35^\circ$ ce qui n'est pas assez pour l'associer à une phase d'oxyde de vanadium et la couche est donc considérée comme amorphe. La couche mince déposée à une pression d'oxygène de 15 mTorr est polycristalline et est constituée d'un mélange de VO_2 et de phases de Wadsley, V_4O_9 et V_6O_{13} , en accord avec les pics de diffractions identifiés. Le dépôt réalisé à 20 mTorr est aussi polycristallin et la phase suroxydée V_3O_7 est la seule cristallisée. De plus, le V_3O_7 contient plus d'oxygène que les phases identifiées dans la couche mince déposée à une pression d'oxygène de 15 mTorr. On observe alors l'apparition de phases plus oxydées en augmentant $P(\text{O}_2)$ lors du

dépôt. On peut aussi conclure que le recuit dans ces conditions permet la cristallisation, car les couches minces déposées à température ambiante sont amorphes et les couches minces recuites sont polycristallines. Noter que le pic très large à $2\theta \approx 20^\circ$ présent dans tous les diffractogrammes correspond à la contribution du substrat de SiO_2 .

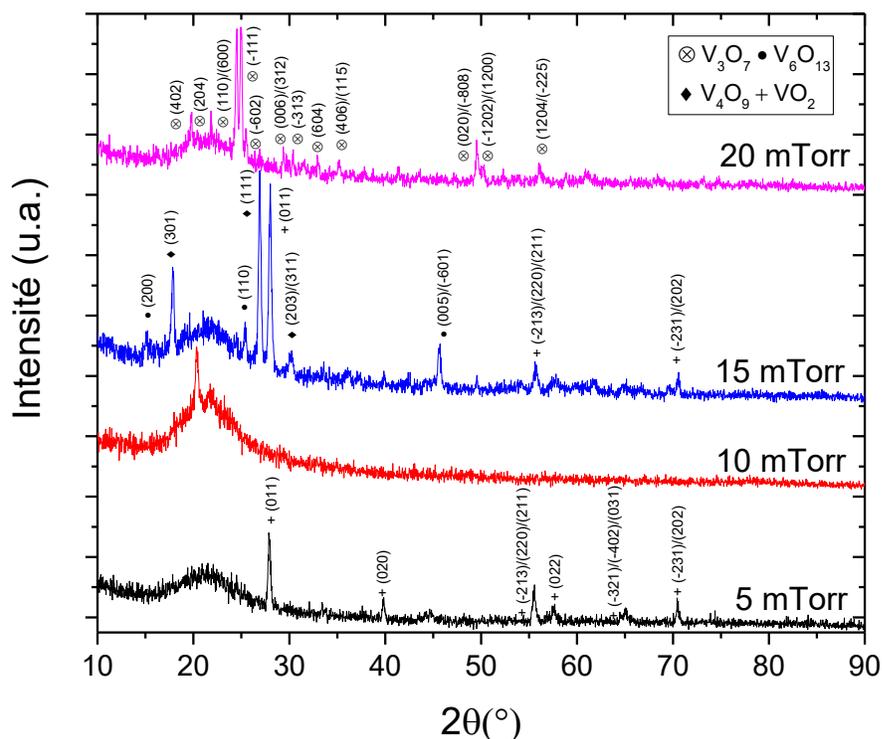


Figure 3.1 : Diffractogrammes GIXRD des couches minces déposées à différentes pressions d'oxygène.

Des mesures XPS ont été entreprises sur des couches minces avant et après recuit afin d'étudier le contenu des états de valence du vanadium des couches minces à différentes valeurs de pression d'oxygène lors du dépôt. Le pic situé entre 511 eV et 520 eV correspond au niveau d'énergie $V2p_{3/2}$. Sa position dépend de l'état d'oxydation du cation de V et donc il est possible de déconvoluer ce pic en une combinaison de pics gaussiens attribués aux différents états de valence du V (voir Figure 3.2.a). Ceci se fait en fixant une contrainte sur la position des pics pour qu'ils se soient centrés dans un intervalle de 1 eV autour de 517,20 eV, 515,50 eV et 515,95 eV pour les états V^{5+} , V^{4+} et V^{3+} respectivement. Les positions des pics sont les mêmes que celles proposées dans [121]. On peut donc calculer la proportion de chaque état en mesurant

l'aire sous chaque pic. Le logiciel CasaXPS est utilisé pour cette analyse et la ligne de base est modélisée par une fonction de Shirley.

Premièrement, en ce qui a trait aux échantillons non recuits, en comparant l'échantillon déposé sous 10 mTorr de pression d'oxygène à celui déposé sous 5 mTorr de pression d'oxygène, on observe que seul le contenu de V^{4+} augmente, ce qui correspond à l'état caractéristique du VO_2 (voir Figure 3.2.b, c et d). La comparaison des couches minces déposées à 10 mTorr et 20 mTorr montre une augmentation du contenu en V^{5+} , correspondant à l'état caractéristique de la phase suroxydée V_2O_5 . On peut donc conclure que plus $P(O_2)$ est élevée, plus l'état de valence du V augmente. Deuxièmement, pour chaque pression de dépôt étudiée, le recuit conduit à la diminution de V^{5+} et à l'augmentation de V^{4+} ce qui se traduit en une baisse des lacunes de vanadium. De plus, le contenu de V^{3+} , l'état caractéristique de la phase sous-oxydée V_2O_3 , demeure faible après le recuit (voir Figure 3.2.d). En somme, on peut affirmer que le recuit permet de retrouver une composition chimique qui se rapproche de celle du VO_2 massif.

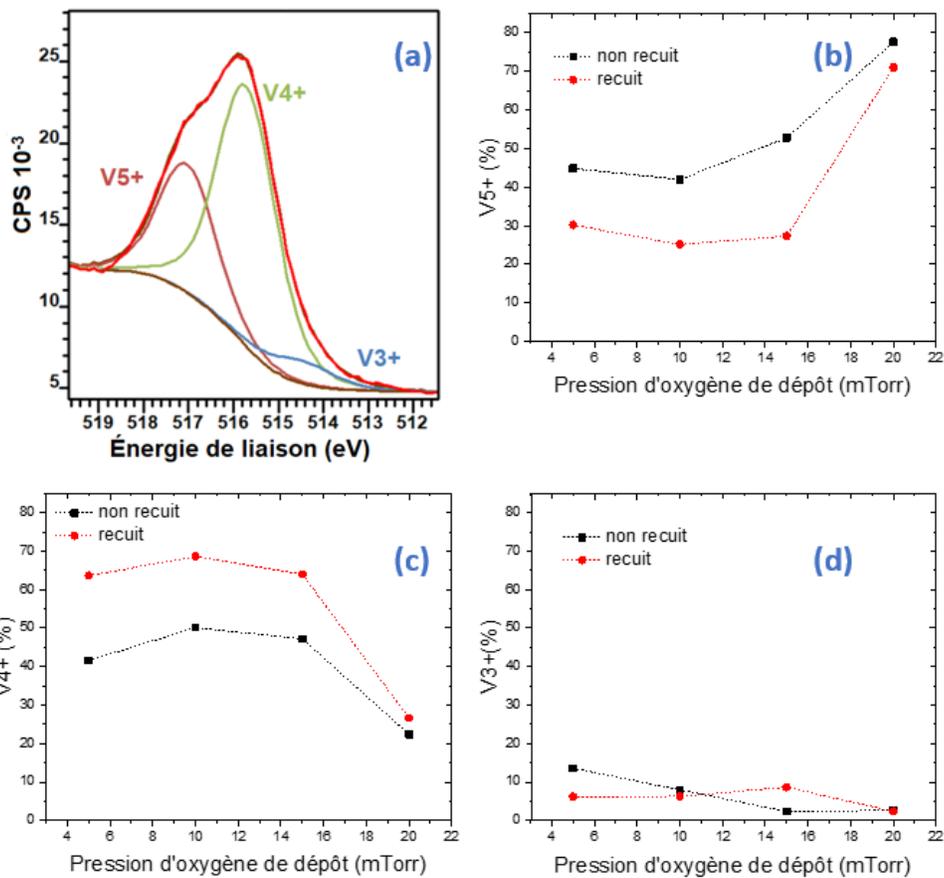


Figure 3.2 : (a) Déconvolution du pic du niveau d'énergie $V2p_{3/2}$ de la couche mince recuite déposée sous 5mTorr de pression d'oxygène ; (b) Contenu de l'état de valence V^{5+} des couches minces recuites en fonction de $P(O_2)$; (c) Contenu de l'état de valence V^{4+} des couches minces recuites en fonction de $P(O_2)$; (d) contenu de l'état de valence V^{3+} des couches minces recuites en fonction de $P(O_2)$.

La morphologie de surface, telle qu'imaginée par MEB, de l'échantillon recuit déposé à 5 mTorr de pression d'oxygène est caractérisée par des grains espacés (voir Figure 3.3.a). Le dépôt recuit réalisé à 10 mTorr de pression d'oxygène possède une morphologie granulaire semblable, mais la séparation des grains est moins grande (voir Figure 3.3.b). Quant à la couche mince recuite déposée à 15 mTorr de pression d'oxygène, ses grains sont coalescés et le film continu présente plusieurs morphologies (voir Figure 3.3.c). Ceci pourrait s'expliquer par la présence de plusieurs phases telles qu'identifiées à partir des résultats de DRX et qui peuvent correspondre à différentes propriétés mécaniques et thermodynamiques entraînant la formation

de différentes morphologies. Le dépôt effectué à 20 mTorr de pression d'oxygène est lui aussi continu, mais montre une morphologie plus homogène. Ceci pourrait être en raison du fait qu'il n'y a qu'une seule phase cristallisée présente (voir Figure 3.3.d). Par ailleurs, selon les images MEB en tranche, l'épaisseur des films est de 286 nm, 263 nm, 234 nm et 265 nm par ordre croissant de pression d'oxygène. Il n'y a alors pas de corrélation évidente entre la pression de dépôt et l'épaisseur du film une fois recuit.

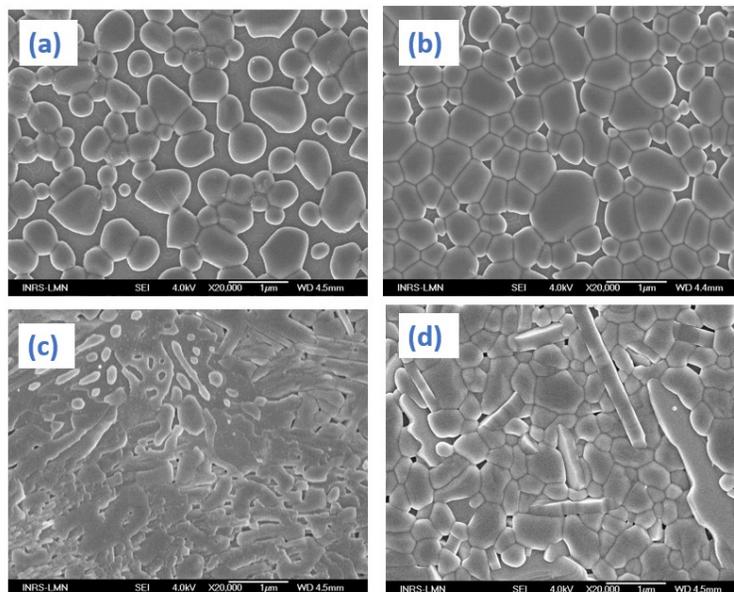


Figure 3.3 : Images MEB de la morphologie de surface des couches minces déposées à : (a) $P(O_2) = 5$ mTorr ; (b) $P(O_2) = 10$ mTorr ; (c) $P(O_2) = 15$ mTorr ; (d) $P(O_2) = 20$ mTorr.

La couche mince déposée à 5 mTorr de pression d'oxygène est très résistive. Cependant, la mesure de résistance n'a pu être effectuée qu'à partir de 30 °C, car en dessous de cette valeur la résistance de l'échantillon dépassait la limite supérieure de détection du Keithley 2600, soit 200 M Ω (voir Figure 3.4.a). Ceci peut être expliqué par la séparation des grains qui peut empêcher la formation d'un bon chemin de conduction entre les pointes utilisées pour la mesure. De même, le contraste de résistivité ($\Delta\rho = 1,23$ ODG entre 30 °C et 100 °C) est faible ce qui peut s'expliquer par la faible cristallinité de l'échantillon. Le dépôt effectué à 10 mTorr de pression d'oxygène possède pareillement une faible variation de résistivité ($\Delta\rho = 1,35$ ODG entre 40 °C et 100 °C) et demeure très résistif (voir Figure 3.4.b). En fait, sa résistance n'a pu être mesurée qu'à partir de 40 °C, ce qui est dû à la faible cristallinité. Dans le cas de la couche

mince déposée à 15 mTorr de pression d'oxygène, il y a l'émergence d'une courbe d'hystérésis bien définie et d'un contraste de résistivité ($\Delta\rho = 1,73$ ODG entre 20 °C et 100 °C) supérieur à ceux observés sur les dépôts effectués à plus basse pression d'oxygène (voir Figure 3.4.c). Malgré la présence de phases parasites suroxydées sur l'échantillon déposé à 15 mTorr, ces changements s'expliquent par l'amélioration de la cristallinité. En ce qui concerne l'échantillon déposé à 20 mTorr de pression d'oxygène, il était trop résistif sur toute la gamme de température étudiée. Ceci peut s'expliquer par la résistivité plus élevée de la phase V_3O_7 identifiée par DRX [122]. En conclusion, par la suite, nous avons choisi de déposer à 5 mTorr de pression d'oxygène, car le dépôt effectué à cette valeur consistait uniquement de VO_2 .

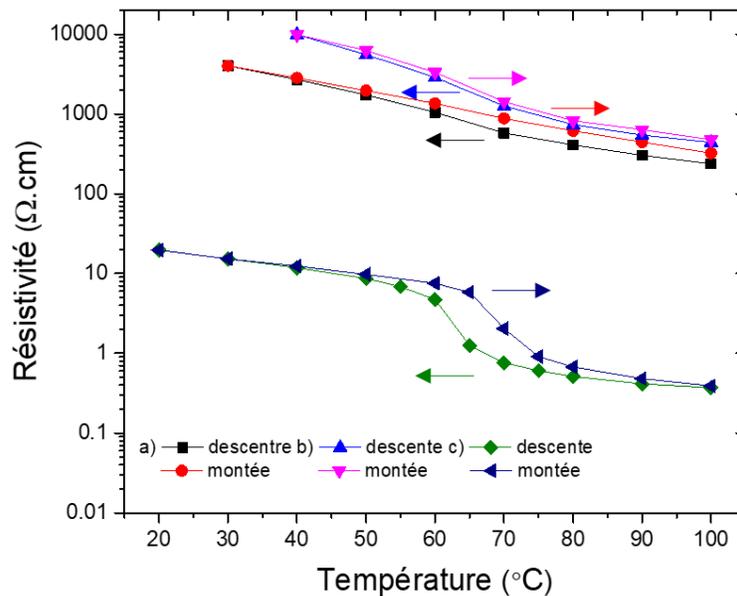


Figure 3.4 : Résistivité en fonction de la température de la couche mince déposée à des pressions d'oxygène de (a) 5 mTorr ; (b) 10 mTorr ; (c) 15 mTorr.

3.2.2 Effet de la température du substrat lors du recuit

L'effet de la température du substrat ($375\text{ °C} \leq T_s \leq 500\text{ °C}$) lors du recuit a par la suite été étudié. Le diffractogramme de chaque échantillon montre la présence exclusive de pics associés à la phase VO_2 (M) et ils ont tous en commun les pics à $2\theta = 27,80^\circ, 39,72^\circ, 55,55^\circ, 57,43^\circ$ et $70,26^\circ$ qui correspondent respectivement aux orientations (011), (020), (-213)/(220)/(211), (022) et (-231)/(202) (voir Figure 3.5.a). À l'exception du diffractogramme de l'échantillon recuit à 375 °C , ils montrent tous aussi la présence des pics additionnels à $2\theta =$

44,65°, 64,97° correspondant respectivement aux orientations (-321)/(-402)/(031) et (021). Par ailleurs, le diffractogramme de l'échantillon recuit à 375 °C possède un pic supplémentaire à $2\theta = 36,98^\circ$ correspondant à l'orientation (-211) et celui de l'échantillon recuit à 450 °C un pic additionnel à $2\theta = 33,39^\circ$ correspondant à l'orientation (-102). Toutes les couches minces sont polycristallines et possèdent une orientation préférentielle selon le plan (011). Une augmentation de l'intensité relative du pic (011) indique une amélioration de la croissance préférentielle selon le plan (011) et donc de la qualité cristalline. De manière semblable, la position de ce pic et sa largeur à mi-hauteur, permettent de déterminer la taille des cristallites, c'est-à-dire la taille moyenne des domaines qui ont la même structure que le cristal massif. Une hausse de cette valeur indique une amélioration de l'arrangement cristallin. Finalement, à l'aide de ces mêmes caractéristiques, on peut déterminer la distance entre les plans de diffractions (011) (d_{011}) et un rapprochement de cette valeur vers la valeur du cristal massif (3,2 Å) indiquant qu'il existe une relaxation des contraintes mécaniques présentes qui déforment la structure. L'intensité relative du pic (011) ainsi que la taille des cristallites augmentent rapidement avec la température de substrat entre 375 °C et 400 °C et plus lentement de 400 °C à 500 °C (voir Figure 3.5.a et b). La distance d_{011} varie vers la valeur du cristal massif avec la température de substrat (voir Figure 3.5.b). On obtient donc une amélioration rapide de la qualité cristalline suivie d'une variation plus lente selon ce paramètre.

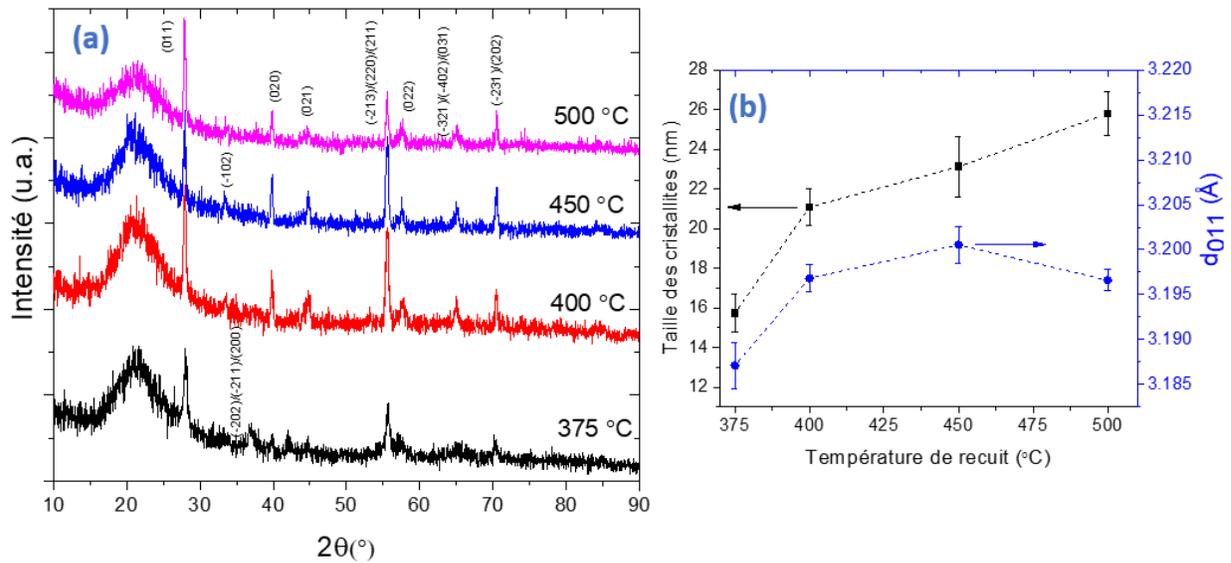


Figure 3.5 : (a) Diffractogrammes GIXRD des couches minces de l'étude de la température du substrat pendant le recuit ; (b) évolution de la taille des cristallites, évaluée par la formule de Scherrer, et de la distance d entre les plans de diffraction (011) en fonction de la température du substrat pendant le recuit. Les barres d'erreur sont calculées selon les formules décrites à la Section 2.3.1.

Quant à l'analyse XPS des échantillons, le contenu en V^{4+} est maximal et celui en V^{5+} et V^{3+} minimal pour un recuit à 400 °C (voir Figure 3.6). La composition chimique de l'échantillon recuit étant alors la plus proche du VO_2 stœchiométrique, ayant une faible présence de lacunes d'oxygène ainsi que de lacunes de vanadium.

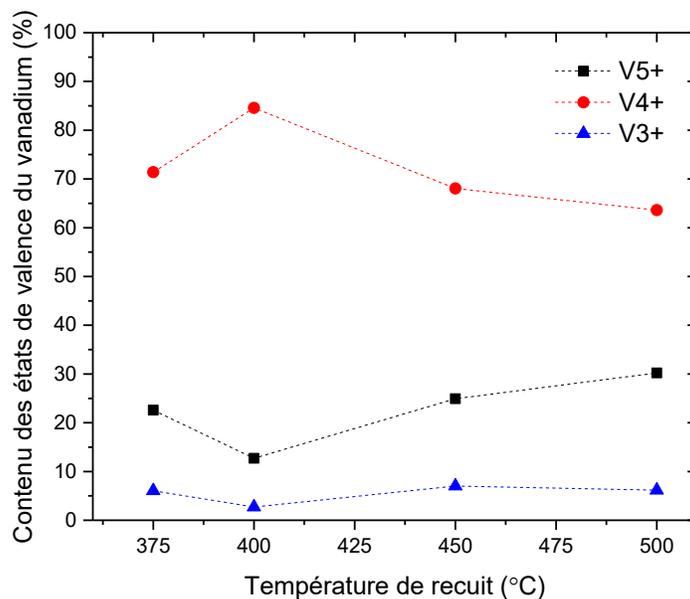


Figure 3.6 : Contenu des états de valence des couches minces en fonction de de la température du substrat pendant le recuit mesuré par XPS.

À l'aide des images MEB de la surface, la morphologie des échantillons a pu être étudiée. Le recuit effectué à une température de substrat de 375 °C conduit à une morphologie continue du film (voir Figure 3.7.a) tandis que celui à 400 °C correspond à une morphologie granulaire (voir Figure 3.7.b). La couche mince recuite à 450 °C possède aussi une morphologie granulaire mais ces grains sont de plus grandes tailles et la distribution des tailles des grains est plus large (voir Figure 3.7.c). Finalement, la surface de la couche mince recuite à 500 °C possède seulement des grains de grandes tailles espacés (voir Figure 3.7.d). L'épaisseur des films, telle que calculée à partir des images MEB en tranche est respectivement de 196 nm, 227 nm, 287 nm et 286 nm pour des températures de substrat de 375 °C, 400 °C, 450 °C et 500 °C. Elle augmente donc lorsque la température du substrat augmente lors du recuit.

En accroissant la température de substrat, il y a donc d'abord une évolution d'un film continu vers un film granulaire, indicatif du processus de nucléation et puis de cristallisation. Ensuite, la séparation des grains devient plus prononcée. Lorsque la température est plus élevée, les particules qui interagissent à la surface ont plus d'énergie. Les dislocations qui apparaissent alors pour relaxer les contraintes macroscopiques présentes en raison de la nature du substrat, deviennent plus prononcées. Cela entraîne éventuellement le démouillage du film, l'énergie

d'interface entre le film et le substrat étant minimisée et les grains restructurés en hauteur avec plus d'espace entre eux.

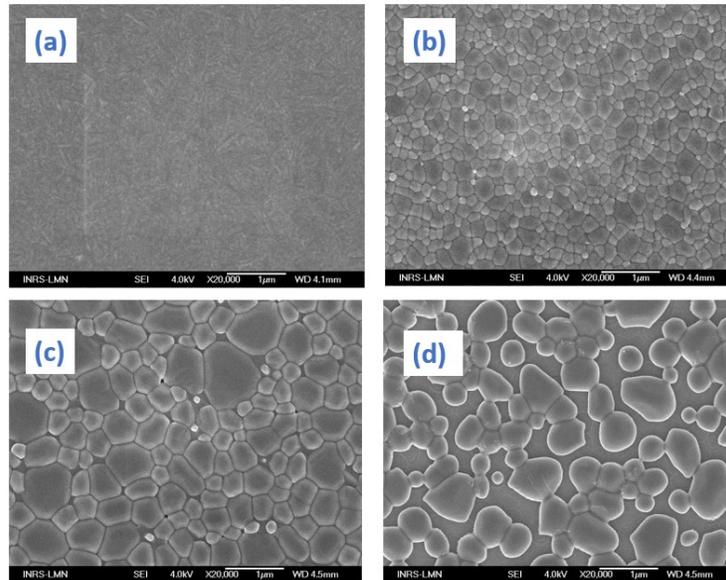


Figure 3.7 : Images MEB de la morphologie de surface des couches minces recuites à : (a) $T_s = 375\text{ °C}$; (b) $T_s = 400\text{ °C}$; (c) $T_s = 450\text{ °C}$; (d) $T_s = 500\text{ °C}$.

À partir des mesures de résistivité, on observe l'émergence d'une hystérésis et une augmentation du contraste de résistivité lorsque la température de substrat croît de 375 °C ($\Delta\rho = 0,51\text{ ODG}$) à 400 °C ($\Delta\rho = 3,20\text{ ODG}$) (voir Figure 3.8.a et b). Lorsque la température de substrat augmente jusqu'à 500 °C , le contraste de résistivité diminue et le film devient plus résistif ($\Delta\rho = 1,67\text{ ODG}$ à $T_s = 450\text{ °C}$ et $\Delta\rho = 1,23\text{ ODG}$ entre 30 °C et 100 °C à $T_s = 500\text{ °C}$) (voir Figure 3.8.c et d). L'augmentation du contraste de résistivité observé lorsque la température de substrat varie jusqu'à 400 °C s'explique par l'amélioration de la qualité cristalline et de la composition chimique. En revanche, la diminution du contraste de résistivité au-delà de 500 °C peuvent être attribués à la quantité plus importante de lacunes de vanadium. On peut donc conclure que la valeur optimale de température de substrat pendant le recuit est de 400 °C ce qui permet de former une couche de VO_2 possédant de bonnes propriétés électriques. Il faut noter que cette valeur est de 100 °C inférieure à la température optimale de dépôt standard, soit 500 °C . Bien que la différence ne soit pas majeure, elle est tout de même significative car plusieurs substrats ne peuvent soutenir des températures très élevées et tout

procédé permettant de réduire la température d’opération peut s’avérer utile. Notamment, le Kapton est un matériel qui est utilisé dans l’industrie aérospatiale, car il demeure stable sur une grande plage de température (-269 °C à 400 °C). Le dépôt de VO₂ sur ce matériau à 400 °C pourrait ainsi être intéressant, par exemple, comme partie intégrante d’un pare soleil de satellite [123]. Par ailleurs, des structures or sur silicium (Au/Si) sont utilisés dans les systèmes microélectroniques. L’alliage eutectique or – silicium, utilisé pour souder des wafers, se forme à une température supérieure à 363 °C [124] et représente une nuisance pour la fabrication de multicouches Si/Au/VO₂. Les structures Au/Si d’un système microélectronique ne peuvent donc pas être chauffées au-delà de 363 °C afin d’éviter la formation de l’eutectique. Le dépôt de VO₂ à une température inférieure sur une telle structure serait intéressant, car il pourrait être utilisé comme partie intégrante d’un système microélectronique.

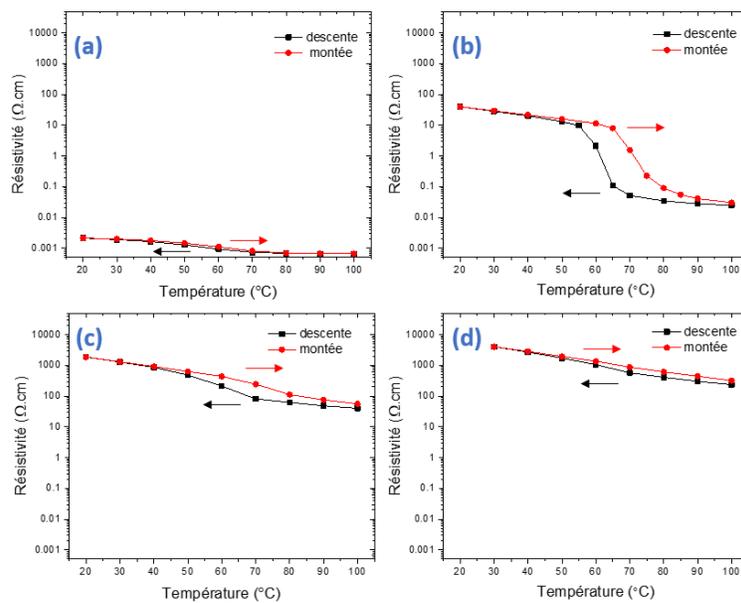


Figure 3.8 : Résistivité en fonction de la température de la couche mince recuite à : (a) T_S = 375 °C ; (b) T_S = 400 °C ; (c) T_S = 450 °C ; (d) T_S = 500 °C.

3.2.3 Effet de la pression d’oxygène lors du recuit

Nous avons également étudié l’effet de la pression d’oxygène ($100 \text{ mTorr} \leq P(\text{O}_2) \leq 400 \text{ mTorr}$) lors du recuit. Afin de maximiser le nombre de dépôts durant une séance, la durée de dépôt a été réduite à 1 h. L’épaisseur du dépôt avant le recuit est ainsi de 80 nm. Le diffractogramme de chaque dépôt montre la présence exclusive de pics associés à la phase VO₂

(M) et ils ont tous en commun les pics à $2\theta = 27,80^\circ$, $39,72^\circ$, $55,55^\circ$, $57,43^\circ$ et $70,26^\circ$ correspondant respectivement aux orientations (011), (020), (-213)/(220)/(211), (022) et (-231) (voir Figure 3.9.a). Le pic de l'orientation préférentielle (011) des couches minces ainsi que la taille des cristallites augmentent avec la pression d'oxygène pendant le recuit (voir Figure 3.9.b) et la distance d entre les plans de diffraction (011) croît également pour se rapprocher de la valeur du cristal massif ($3,2 \text{ \AA}$), ce qui indique une relaxation des contraintes mécaniques. Par conséquent, une pression d'oxygène plus élevée lors du recuit s'accompagne d'une meilleure qualité cristalline. Pour ce qui a trait à l'analyse XPS des dépôts, il y a une très faible variation du contenu des états de valence du vanadium en fonction de la pression d'oxygène pendant le recuit (voir Figure 3.10).

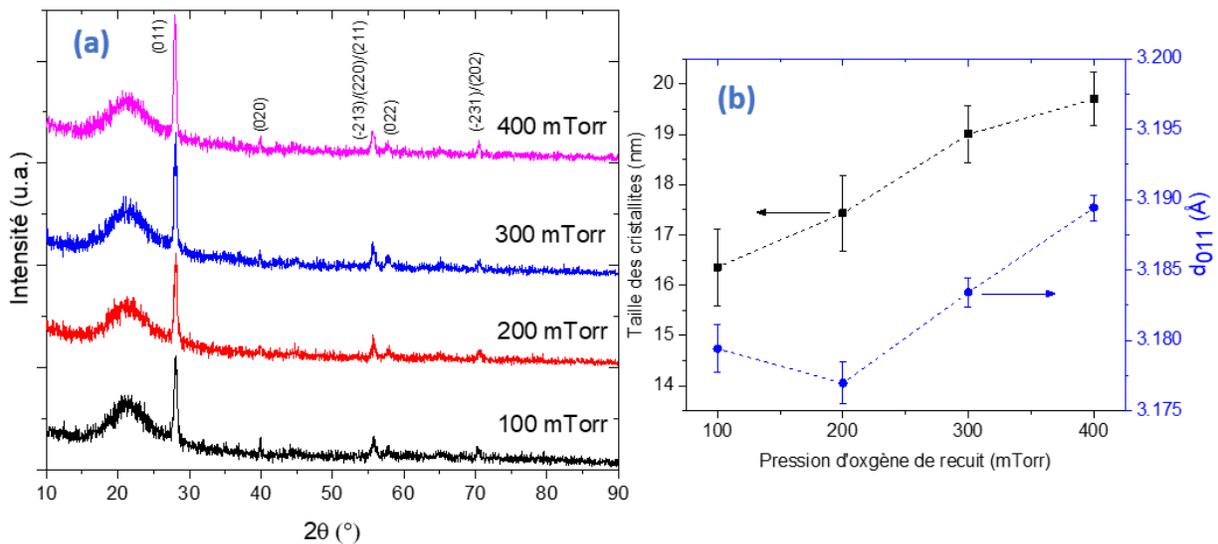


Figure 3.9 : (a) Diffractogrammes GIXRD des couches minces de l'étude de la pression d'oxygène pendant le recuit ; (b) Évolution de la taille des cristallites et distance d entre les plans de diffraction (011) en fonction de la pression d'oxygène pendant le recuit.

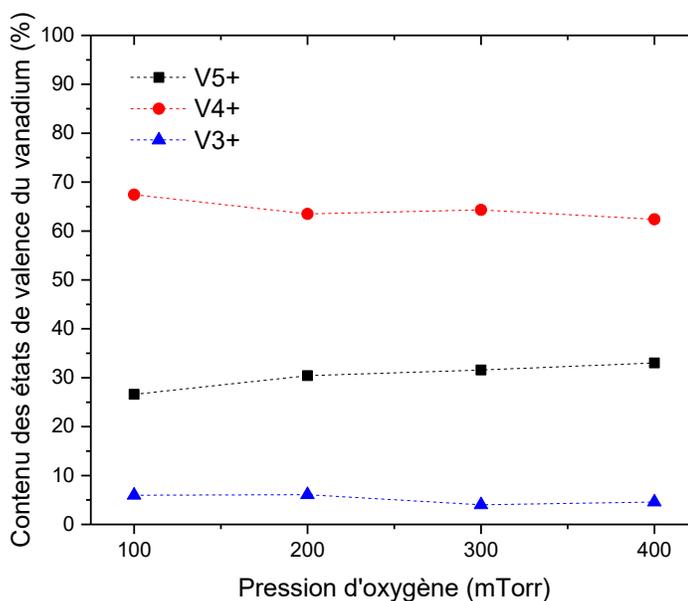


Figure 3.10 : Contenu des états de valence des couches minces en fonction de la pression d'oxygène pendant le recuit mesuré par XPS.

Selon les images MEB de la surface, la couche mince recuite à une pression d'oxygène de 100 mTorr possède une morphologie continue (voir Figure 3.11.a) alors qu'à 200 mTorr elle est granulaire (voir Figure 3.11.b). À une pression de 300 mTorr, il y a l'apparition de nouvelles morphologies (voir Figure 3.11.c), c'est-à-dire présence d'une région où se trouvent des grains rapprochés de petite taille et une autre avec des grains dispersés de grande taille. Enfin, à une pression d'oxygène de 400 mTorr, on observe une augmentation de la surface recouverte des grains dispersés de grandes tailles (voir Figure 3.11.d).

Selon les images MEB en tranche, l'épaisseur mesurée après recuit est respectivement de 82 nm, 114 nm et 151 nm pour les recuits effectués à une valeur de 100 mTorr, 200 mTorr et 300 mTorr. Elle augmente donc avec la pression d'oxygène lors du recuit. L'épaisseur de la couche mince recuite à 400 mTorr est de 148 nm pour la région où les grains sont de petites tailles et de 292 nm pour la région où les grains sont de grandes tailles.

Plus la pression d'oxygène pendant le recuit est élevée, plus la quantité d'oxygène qui peut réagir avec le film est importante. Le film peut donc plus facilement se restructurer et on observe donc les mêmes tendances qu'en accroissant la température, c'est-à-dire une séparation des grains et une augmentation de l'épaisseur provoquée par le démouillage du film.

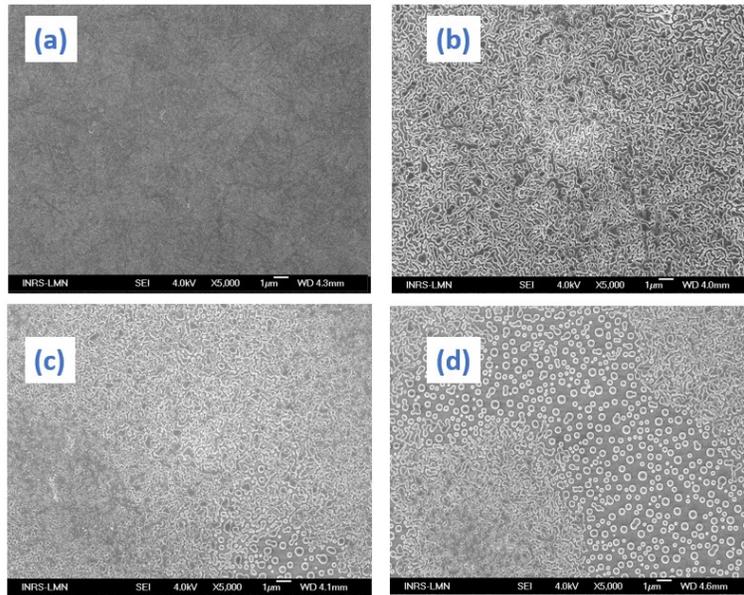


Figure 3.11 : Images MEB de la morphologie de surface des couches minces recuites à : (a) $P(O_2) = 100$ mTorr ; (b) $P(O_2) = 200$ mTorr ; (c) $P(O_2) = 300$ mTorr ; (d) $P(O_2) = 400$ mTorr.

Lorsque la pression d'oxygène utilisée lors du recuit est basse (100 et 200 mTorr), la température de transition est plus basse que la valeur intrinsèque pour le VO_2 (68 °C), et elle se rapproche progressivement de cette valeur en augmentant la pression (300 et 400mTorr) pour finalement l'atteindre (voir Tableau 3.1 et Figure 3.12). Ceci pourrait s'expliquer par la relaxation des contraintes indiquée par le changement de distance d_{011} lorsque $P(O_2)$ est plus élevée. Quant à l'hystérésis, elle augmente avec la pression d'oxygène ce qui pourrait être lié à une meilleure qualité cristalline et à une augmentation de la taille des grains, donc une réduction des joints de grains. Il y aurait alors moins de sites pour la nucléation de la transition de phase d'isolant à métal. De plus, lorsqu'on augmente la pression d'oxygène jusqu'à 300 mTorr, la plage de température sur laquelle la transition de phase se produit, diminue aussi bien en montée qu'en descente, indiquant une transition plus abrupte, alors que le contraste de résistivité augmente. Ces changements dans les propriétés de la transition de phase peuvent être causés par l'amélioration de la qualité cristalline. Lorsque la pression d'oxygène croît de 300 mTorr à 400 mTorr, le contraste de résistivité diminue et le film devient plus résistif ce qui pourrait être dû à la séparation importante des grains. En conclusion, la pression d'oxygène lors du recuit affecte moins les propriétés des films que la température du substrat utilisée lors du recuit. Son effet est

toutefois non négligeable, en particulier au niveau de la morphologie des couches. Les propriétés électriques sont optimales pour une valeur de 300 mTorr de pression d'oxygène de recuit. C'est cette valeur qui sera donc utilisée par la suite.

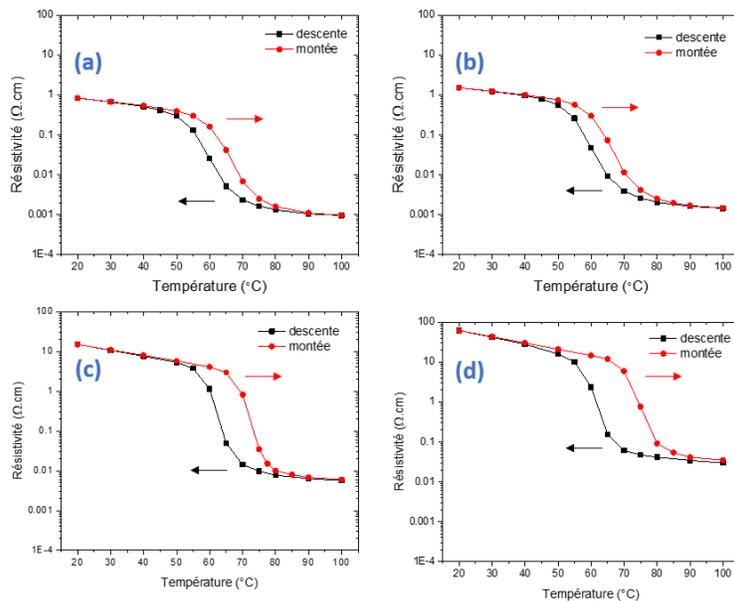


Figure 3.12 : Résistivité en fonction de la température de la couche mince recuite à (a) 100 mTorr ; (b) 200 mTorr ; (c) 300 mTorr ; (d) 400 mTorr de pression d'oxygène.

Échantillon	T_{IMT} (°C)	ΔH (°C)	ΔT descente (°C)	ΔT montée (°C)	$\Delta\rho$ (ODG)
100 mTorr	63	6	21	22	2,94
200 mTorr	63	6	22	22	3,02
300 mTorr	68	8	16	14	3,42
400 mTorr	68	13	15	17	3,32

Tableau 3.1 : Propriétés de la transition de phase des échantillons recuits à différentes pression d'oxygène telles que déterminées à partir des mesures de résistivité.

3.2.4 Effet de la durée du recuit

Nous avons également étudié l'effet du temps de recuit ($5 \text{ min} \leq t \leq 30 \text{ min}$). Le diffractogramme obtenu pour chaque dépôt montre la présence exclusive de pics associés à la phase VO₂ (M) et ils ont tous en commun les pics à $2\theta = 27,80^\circ, 39,72^\circ, 55,55^\circ, 57,43^\circ$ et $70,26^\circ$ correspondant respectivement aux orientations (011), (020), (-213)/(220)/(211), (022) et (-231)/(202) (voir Figure 3.13.a). Lorsqu'on compare les échantillons recuits pendant 5 min et 10 min, on ne voit aucun changement des propriétés cristallines. Cependant, lorsque le temps de recuit se situe entre 10 min et 30 min, on voit une augmentation de l'intensité relative du pic d'orientation préférentielle (011) et de la taille des cristallites (voir Figure 3.13.b), ce qui traduit une amélioration de la qualité cristalline. La distance d entre les plans de diffraction (011) ne varie pas énormément en fonction du temps de recuit, mais demeure toutefois toujours inférieure à la valeur dans le cristal massif ($3,2 \text{ \AA}$), ce qui indique la présence de contraintes mécaniques. Quant à l'analyse XPS des couches minces, lorsque le temps de recuit se situe entre 5 min et 20 min, on voit une très faible variation du contenu des états de valence du vanadium (voir Figure 3.14). Cependant, lorsque le temps de recuit est entre 20 min et 30 min, le contenu en V⁴⁺ diminue et le contenu en V⁵⁺ augmente. Ceci indique qu'il y a une augmentation des lacunes de vanadium due à une suroxydation.

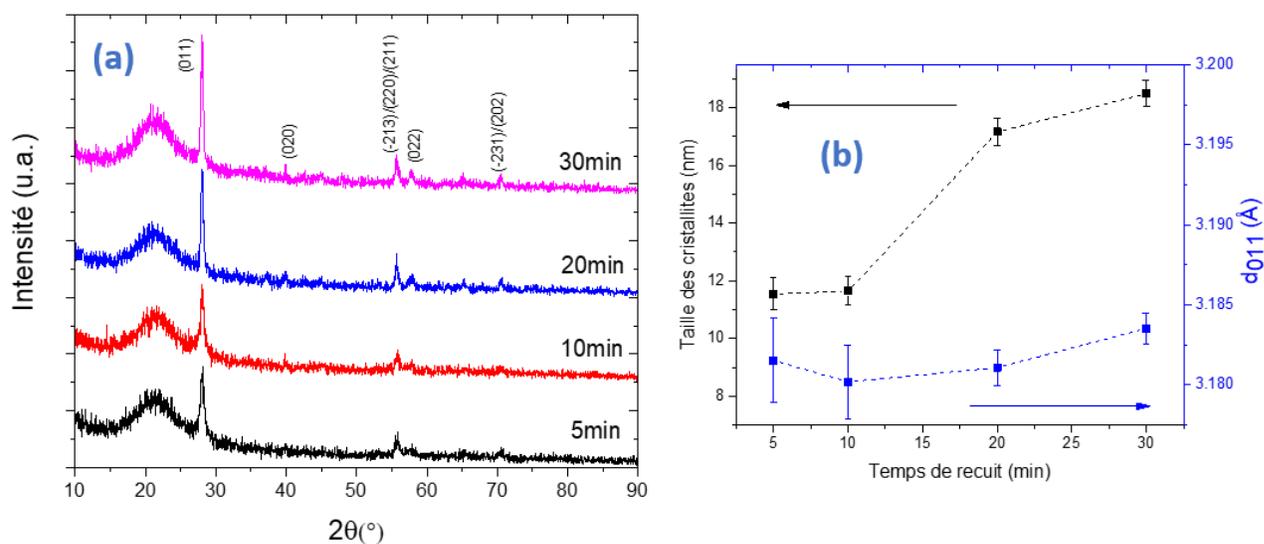


Figure 3.13 : (a) Diffractogrammes GIXRD des couches minces de l'étude du temps de recuit ; (b) Taille des cristallites et distance d entre les plans de diffraction (011) en fonction du temps de recuit.

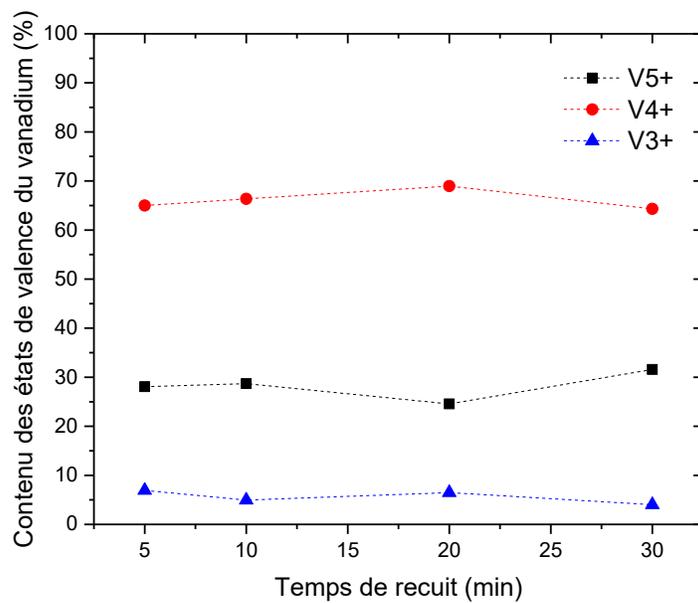


Figure 3.14 : Contenu des états de valence des couches minces en fonction du temps de recuit mesurés par XPS.

Lorsque la durée de recuit est inférieure ou égale à 10 min, il n'y a pas de changement notable au niveau de la morphologie de surface, telle qu'imaginée par MEB (voir Figure 3.15.a et b). De même, l'épaisseur (78 nm pour 5 min et 76 nm pour 10 min) dépend faiblement du temps de recuit. Par contre, entre 10 min et 30 min (voir Figure 3.15.c et d), on observe une augmentation de la grosseur des grains, de la distribution en taille des grains et de l'espacement entre les grains. Notons que l'échantillon recuit pendant 20 min est homogène et ne présente pas, contrairement à la couche mince recuite pendant 30 min, de région avec des grains dispersés de grandes tailles. Par ailleurs, l'épaisseur augmente de 88 nm pour une durée de 20 min et 151 nm pour 30 min.

Un temps de recuit plus élevé fait que la couche de surface dispose de plus de temps pour se modifier. Le film peut donc se restructurer plus longuement et on obtient les mêmes évolutions qu'en variant la pression et la température de recuit. Ainsi, utiliser une haute pression d'oxygène, une température de substrat élevée ou un long temps de recuit conduisent au même phénomène de démouillage qui provoque éventuellement la séparation des grains.

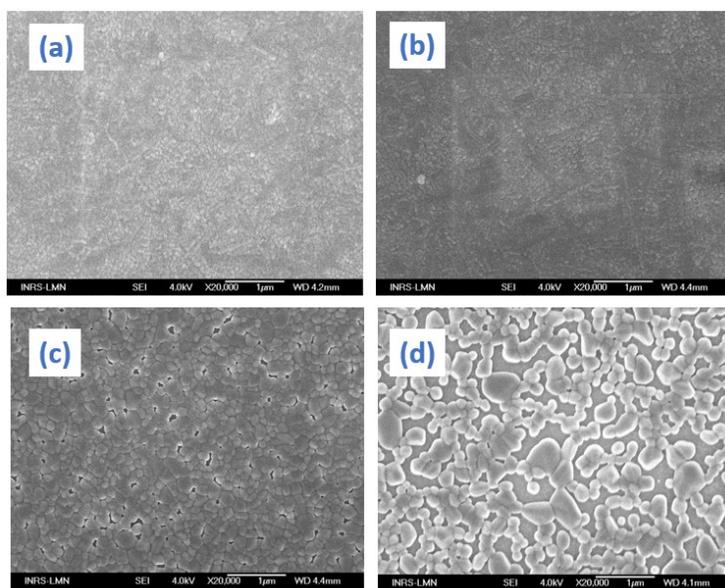


Figure 3.15 : Images MEB de la morphologie de surface des couches minces recuites à : (a) $t = 5$ min ; (b) $t = 10$ min ; (c) $t = 20$ min ; (d) $t = 30$ min.

À partir des mesures de résistivité, on observe que la température de transition est plus petite que la valeur intrinsèque pour le VO_2 (68°C) lorsque le temps de recuit est court (5 min

et 10 min), et s'en rapproche pour finalement l'atteindre en augmentant le temps de recuit (20 min et 30 min) (voir Tableau 3.2 et Figure 3.16). L'amélioration de la qualité cristalline est associée à une réduction de défauts pouvant servir à la nucléation, ce qui peut expliquer le rapprochement de T_{IMT} vers la valeur intrinsèque du VO_2 (68 °C). Quant à l'hystérésis, elle croît avec le temps de recuit, ce qui pourrait être dû à une meilleure qualité cristalline et à une augmentation de la taille des grains et donc à une réduction des joints de grains et à moins de défauts. De plus, la plage de température sur laquelle a lieu la transition de phase aussi bien en montée qu'en descente diminue, ce qui indique une transition plus abrupte, tandis que le contraste de résistivité augmente. Ces changements peuvent s'expliquer par l'amélioration de la qualité cristalline. Notons que pour un temps de recuit plus long que 20 min, il y a séparation des grains, ce qui porte à croire qu'au-delà de 30 min il pourrait y avoir une dégradation des propriétés électriques, car si les grains sont trop espacés, un bon chemin de conduction ne peut pas se former. De plus, dans ces conditions, la suroxydation pourrait mener à une détérioration des propriétés électriques.

Le temps de recuit optimal est donc de 20 min, car il conduit à une courbe d'hystérésis bien définie avec un important changement de la résistivité ($\Delta\rho = 3,39$ ODG) de part et d'autre de la transition de phase, mais est néanmoins caractérisé par une morphologie homogène sans espacement prononcé des grains.

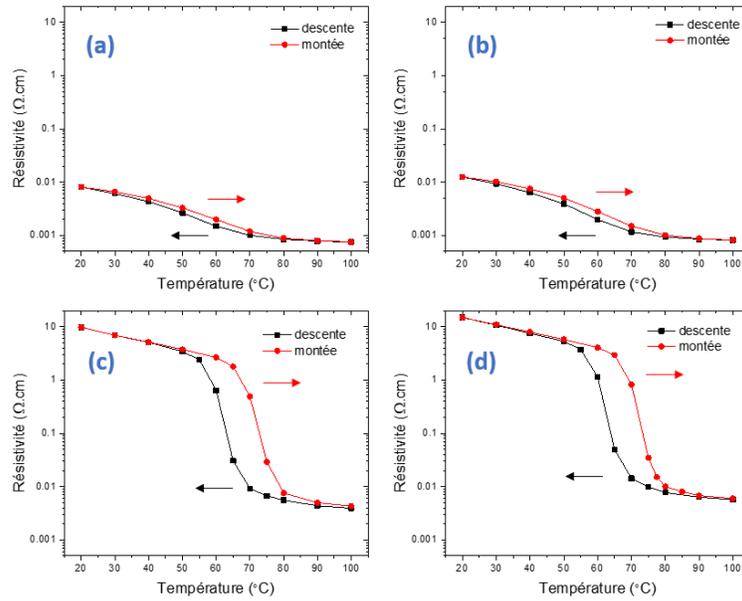


Figure 3.16 : Résistivité en fonction de la température de la couche mince recuite pour une durée de temps : (a) 5 min ; (b) 10 min ; (c) 20 min ; (d) 30 min.

Échantillon	T_{IMT} (°C)	ΔH (°C)	ΔT descente (°C)	ΔT montée (°C)	$\Delta\rho$ (ODG)
5 min	51	6	70	67	1,03
10 min	54	7	68	55	1,19
20 min	67	10	16	16	3,39
30 min	68	10	16	14	3,42

Tableau 3.2 : Propriétés de la transition de phase des échantillons recuits pour différents temps de recuit déterminées à partir des mesures de résistivité.

Pour récapituler, les couches minces ont été synthétisées sur des substrats de silicium et de dioxyde de silicium. Le dépôt a été effectué à température ambiante à partir d'une cible de vanadium métallique ablatée à une fluence $F = 2 \text{ J/cm}^2$ avec un taux de répétition du laser de 10 Hz et une distance entre la cible et le substrat de 6,5 cm. Initialement, la durée de dépôt était de 2 h. À la suite des dépôts, les couches minces ont été recuites. Nous avons effectué une

optimisation de la pression d'oxygène lors du dépôt, de la température du substrat lors du recuit et de la pression d'oxygène lors du recuit et de la durée de recuit.

Le recuit transforme les films amorphes déposés en films cristallins dont la composition chimique se rapproche de celle du VO₂. La pression d'oxygène optimale pour le dépôt est de **5 mTorr**, car elle est la seule à conduire à une phase unique, à savoir VO₂ (M). En ce qui concerne la température de substrat ($375\text{ °C} \leq T_s \leq 500\text{ °C}$) lors du recuit, nous avons observé qu'une augmentation de T_s induit une amélioration de la qualité cristalline et une relaxation de contraintes mécaniques. La composition chimique la plus proche de celle du VO₂ est obtenue pour une température de recuit est **400 °C**. Le contraste de résistivité ($\Delta\rho = 3,20$ ODG) est alors maximal. La pression optimale d'oxygène durant le recuit est de **300 mTorr**, puisqu'à cette valeur le contraste de résistivité ($\Delta\rho = 3,42$ ODG) est maximal. Finalement, le temps de recuit optimal est **20 min**, car il conduit à un contraste de résistivité élevé ($\Delta\rho = 3,39$ ODG) avec un film homogène exempt de régions avec des îlots.

Chapitre 4 Dopage au C de films minces de VO₂

4.1 Dépôts avec une cible graphite

Il serait très avantageux de baisser la température de transition du VO₂ pour approcher la température ambiante pour son intégration dans de nombreuses technologies. Comme nous l'avons déjà mentionné, une des méthodes pour atteindre ce but est de doper le matériau. Des calculs théoriques ont prédit que le dopage substitutionnel au C à la place de l'O serait le meilleur candidat parmi plusieurs dopants étudiés (B, C, N, Mg, Al) [81]. De plus, aucun résultat expérimental n'a été reporté à ce sujet. Dans le cadre du travail de ce mémoire, c'est ce type de dopage que nous avons étudié.

Tout d'abord, un dépôt a été effectué à température ambiante ($T_s = 25\text{ °C}$) et sous une pression d'oxygène de 15 mTorr avec uniquement une cible de graphite (C). Le dépôt a été effectué sur un substrat de Si. La fluence du laser sur la cible est de 2 J/cm^2 avec un taux de répétition de 10 Hz pour une durée de 1 h. La distance entre la cible et le substrat est de 6,5 cm. L'analyse de la composition chimique de la couche mince déposée a été étudiée par spectroscopie de photoélectrons X. Les quantités de carbone et d'oxygène relatives ont été calculées en déterminant l'aire sous la courbe des pics correspondant respectivement aux niveaux d'énergie C 1s (voir Figure 4.1) et O 1s. Ces valeurs sont alors divisées par un *relative sensitivity factor* (RSF = 1,00 pour C et RSF = 2,93 pour O). La proportion de C est de 92,7 % et la proportion d'O de 7,3 %. Ceci veut dire que le dépôt réalisé avec une cible de graphite en présence d'oxygène à température ambiante est tout de même constitué principalement de carbone.

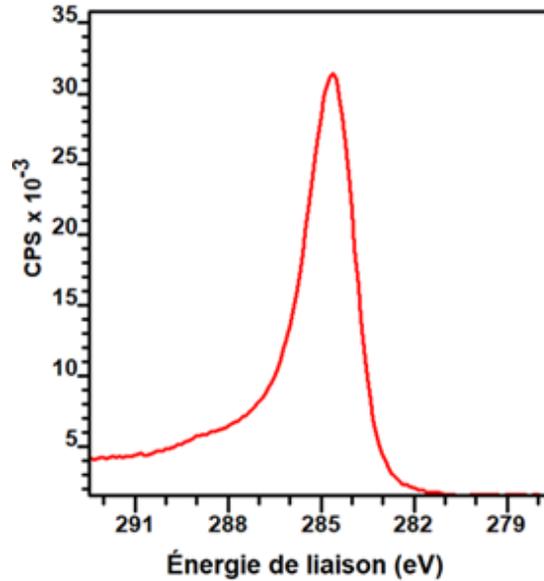


Figure 4.1 : Pic correspondant au niveau d'énergie C 1s mesuré par XPS sur le dépôt effectué avec la cible graphite (C) à $P(O_2) = 5$ mTorr et à $T_s = 25$ °C.

Ensuite, d'autres conditions de dépôts ont également été explorées à des fins de comparaison, notamment, sous vide et à haute température de substrat. Le temps de dépôt a été de 2 h afin de faciliter la détection d'une couche mince déposée au cas où le taux de dépôt dans certaines conditions est faible. À l'aide des images MEB en tranche, l'épaisseur t pour 1 h de dépôt a été mesurée (voir Tableau 4.1). La densité a aussi été approximée à partir des mesures de réflectivité des rayons X en faisant l'approximation que la couche mince est constituée seulement de C (ceci est une approximation raisonnable compte tenu de l'analyse XPS discutée précédemment). La masse m pour 1 h de dépôt peut donc être approximée à l'aide de ces deux quantités par la relation $m \approx \rho \times t \times 1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ où t est exprimée en cm. À noter, la technique de XRR n'a pas fonctionné sur l'échantillon déposé à $T_s = 500$ °C et $P(O_2) = 5$ mTorr, car, contrairement aux autres dépôts, la surface était trop rugueuse et la couche trop mince, ce qui a empêché d'obtenir une bonne réflexion des rayons X incidents nécessaire pour la mesure.

	$T_s = 25\text{ °C}$	$T_s = 500\text{ °C}$
$P(O_2) \approx 5 \cdot 10^{-5}\text{ Torr}$	$t = 292\text{ nm}$ $\rho = 2,10\text{ g/cm}^3$ $m \approx 61\text{ }\mu\text{g}$	$t = 386\text{ nm}$ $\rho = 1,19\text{ g/cm}^3$ $m \approx 46\mu\text{g}$
$P(O_2) = 5\text{ mTorr}$	$t = 180\text{ nm}$ $\rho = 1,87\text{ g/cm}^3$ $m \approx 34\text{ }\mu\text{g}$	$t = 12\text{ nm}$ ρ (trop rugueux et mince pour mesurée)

Tableau 4.1 : L'épaisseur t , la densité ρ et la masse m des dépôts effectués avec une cible graphite avec différentes valeurs de pression d'oxygène ($P(O_2) \approx 5 \cdot 10^{-5}\text{ Torr}$ et $P(O_2) = 5\text{ mTorr}$) et de température de substrat ($T_s = 25\text{ °C}$ et $T_s = 500\text{ °C}$).

Il est évident que la combinaison de la présence d'oxygène et d'une température de substrat élevée diminue énormément la quantité de C déposée comme le montre l'échantillon déposé à $P(O_2) = 5\text{ mTorr}$ et $T_s = 25\text{ °C}$ dont l'épaisseur $t = 12\text{ nm}$ est nettement inférieure aux autres échantillons. En fait, dans les travaux de Yoshitake *et al.* [125], des couches minces de carbone ont été déposées par PLD à une température de substrat de 20 °C avec une pression d'oxygène variant entre 10^{-6} Torr et 1 Torr . À une pression supérieure à 10 mTorr , aucun dépôt n'a été observé. Le résultat a été attribué à l'attaque de la surface du dépôt de carbone par l'oxygène, en particulier, à l'attaque des orbitales hybrides sp^2 qui forment les liaisons C-C. Le taux de réaction de molécules d'oxygène avec des atomes de carbone ($3 \times 10^{-11}\text{ cm}^3\text{ molécule}^{-1}\text{ s}^{-1}$) est élevé, par exemple, comparativement au taux de réaction de molécules d'hydrogène avec des atomes de carbone ($7 \times 10^{-32}\text{ cm}^3\text{ molécule}^{-1}\text{ s}^{-1}$). À pression d'oxygène élevée, l'oxygène peut donc facilement réagir avec le carbone à la surface et il peut former avec celui-ci des espèces sous formes gazeuses qui peuvent s'échapper. À noter, il se peut aussi que l'oxygène puissent réagir avec le carbone en vol vers le substrat et disparaître de cette manière. Le résultat

est que le taux de dépôt est très faible. De plus, si dans ces conditions, la température de substrat augmente, les espèces à la surface ont plus d'énergie et peuvent donc plus facilement réagir et s'échapper sous formes de composés oxygénés gazeux. Le taux de déposition doit donc être faible comme il a été observé.

4.2 Dépôts avec une cible mosaïque

Une cible mosaïque a été fabriquée. Elle est composée de morceaux d'une cible de graphite découpés selon un patron (voir Annexe II) et qui est superposée à une cible de vanadium. Selon l'impact des impulsions laser sur la cible, le matériau ablaté alterne entre le C et le V. La cible mosaïque est recouverte de 50 % de la cible C. Une approximation de la proportion du parcours des impulsions laser sur la cible C, retrouvée en Annexe II, montre que cette proportion est pareille à la proportion surfacique de la cible C sur la cible mosaïque (50%).

Des dépôts ont été effectués avec la cible mosaïque (impact du laser sur la cible C \approx 50 %) dans certaines conditions de pression d'oxygène ($P(O_2) \approx 5 \cdot 10^{-5}$ Torr et $P(O_2) = 5$ mTorr) et de température de substrat ($T_S = 25$ °C et $T_S = 500$ °C). Le temps de dépôt est de 1 h et les autres paramètres sont les mêmes que pour les dépôts précédents. À l'aide de l'analyse XPS des couches minces déposées, la composition chimique (O, V, C) a pu être déterminée (voir Tableau 4.2). Ces résultats permettent de comprendre l'effet de la pression d'oxygène et de la température de substrat sur les dépôts effectués avec une cible mosaïque constituée de C et de V. On peut aussi comparer les résultats à ceux obtenus seulement avec une cible de C.

	$T_S = 25\text{ °C}$	$T_S = 500\text{ °C}$
$P(O_2) \approx 5 \cdot 10^{-5}\text{ Torr}$	V = 8,6 % O = 8,1 % C = 83,3 %	V = 8,6 % O = 5,4 % C = 86,0 %
$P(O_2) = 5\text{ mTorr}$	V = 30,3 % O = 55,7 % C = 14,1 %	V = 67,6 % O = 31,2 % C = 1,2 %

Tableau 4.2 : Composition chimique (O, V, C) mesurée par XPS des dépôts effectués avec la cible mosaïque (parcours du laser sur la cible C $\approx 50\%$) avec différentes valeurs de pression d'oxygène ($P(O_2) \approx 5 \cdot 10^{-5}\text{ Torr}$ et $P(O_2) = 5\text{ mTorr}$) et de température de substrat ($T_S = 25\text{ °C}$ et $T_S = 500\text{ °C}$).

La combinaison de la présence d'oxygène et d'une haute température de substrat diminue grandement la quantité de carbone dans les films, comme pour les dépôts effectués avec la cible de graphite seulement. Il semble encore une fois que l'oxygène peut facilement réagir avec le carbone et s'échapper sous forme de composés oxygénés gazeux soit en vol soit à la surface lorsque les orbitales hybrides sp^2 des liaisons C-C sont attaquées comme démontré par les travaux de Yoshitake *et al.* [125]. Une température de substrat élevée fait que les particules à la surface ont plus d'énergie et peuvent réagir encore plus facilement ce qui diminue le montant de carbone retrouvé.

Ensuite, le nombre d'atomes ou de molécules présentes dans les échantillons déposés, avec la cible de C uniquement ou avec la cible de V uniquement ($P(O_2) = 5\text{ mTorr}$ et $T_S = 25\text{ °C}$), peut être approximé à l'aide de t mesurée à l'aide des images MEB, de ρ mesurée à l'aide des mesures XRR et de la masse molaire M (il est possible d'approximer cette valeur comme étant la masse molaire du C pour le dépôt effectué avec uniquement la cible C et la

masse molaire du VO₂ pour le dépôt effectué avec la cible V : $M [\text{VO}_2] = M [\text{V}] + 2M [\text{O}]$) (voir Tableau 4.3).

Cible C	Cible V
$t = 180 \text{ nm}$	$t = 78 \text{ nm}$
$\rho = 1,87 \text{ g/cm}^3$	$\rho = 3,97 \text{ g/cm}^3$
$M=12,0 \text{ g/mol}$	$M=82,9 \text{ g/mol}$
$N \approx 3 \times 10^{-6} \text{ mol}$	$N \approx 4 \times 10^{-7} \text{ mol}$

Tableau 4.3 : L'épaisseur t , la densité ρ , la masse molaire M et le nombre N d'atomes ou de molécules des dépôts effectués avec une cible C ou bien V à $P(\text{O}_2) = 5 \text{ mTorr}$ et $T_s = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ pour une durée de 1 h.

À première vue, étant donné qu'il y a une différence d'un ordre de grandeur entre le nombre approximé d'atomes de carbone et de molécules de dioxyde de vanadium, on devrait tout de même retrouver plus de carbone que ce qui a été observé pour le dépôt effectué avec la cible mosaïque dans les mêmes conditions (voir Tableau 4.2). Il doit donc y avoir un phénomène qui explique la perte additionnelle de carbone.

Lors de l'analyse XPS du dépôt effectué avec la cible mosaïque à $P(\text{O}_2) = 5 \text{ mTorr}$ et à $T_s = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, la déconvolution du pic C 1s en trois pics a pu être attribuée à trois types de liaisons tel que discuté dans les travaux de la référence [126] (voir Figure 4.2). Le pic situé à l'énergie de liaison 282,4 eV est associé à la liaison V-C, le pic situé à l'énergie de liaison 284,3 eV à la liaison C-C et le pic situé à l'énergie de liaison 285,6 eV aux adsorbants de surface comme CO, CO₂ et d'autres hydrocarbures. Le type de liaison avec la plus grande proportion est C-C (64,8 %) suivi de V-C (29,1 %) comparativement aux liaisons associées aux adsorbants (6,1 %). Un atome de carbone qui se rend à la surface de la couche mince en croissance a donc plus de probabilité de se lier à un autre atome de carbone qu'à un atome de vanadium. Étant donné qu'il y a une très petite contribution des liaisons du carbone avec l'oxygène (adsorbats = 6,1%), la

plupart des liaisons de l'oxygène dans la couche mince doivent se faire avec un autre atome de vanadium. Alors, puisqu'il y a une très grande quantité d'O dans la couche mince (55,7 % d'O comparativement à 14,1 % de C), il est possible d'expliquer le fait qu'il y ait peu de liaisons V-C par une préférence probable du V à se lier à l'O que le C.

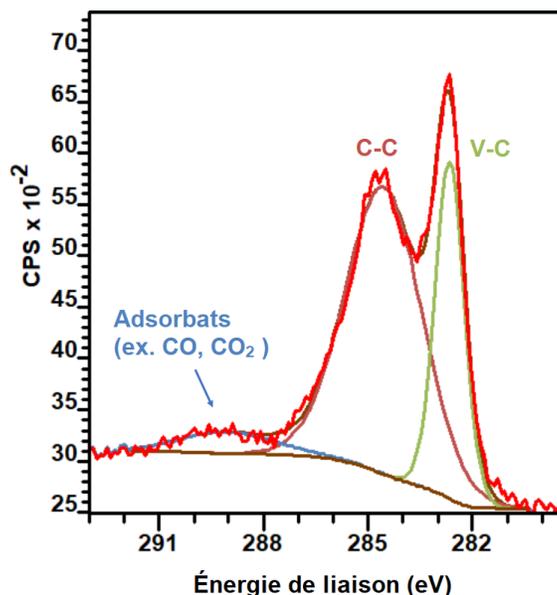


Figure 4.2 : Déconvolution du pic du niveau d'énergie C1s du dépôt effectué avec la cible mosaïque (parcours du laser sur la cible C \approx 50 %) à $P(O_2) = 5$ mTorr et à $T_S = 25$ °C.

Il y a moins d'atomes de carbone à la surface de la couche mince en croissance déposée avec la cible mosaïque qu'avec uniquement la cible de graphite. Un atome de C à la surface a donc moins de probabilité de former une liaison C-C dans ce cas-là. De plus, il est fort probable que V préfère se lier à O qu'à C, ce qui entraîne qu'il y a peu de liaisons V-C. Étant donné que C forme peu de liaisons avec d'autre C et avec V, il peut réagir plus facilement avec O et s'échapper sous forme de composés oxygénés gazeux.

4.3 Dépôts de couches minces de VO₂ dopées au carbone

Des dépôts ont été effectués sur deux substrats de silicium et un substrat de quartz avec la cible mosaïque (impact du laser sur la cible C \approx 50 %) à température ambiante ($T_S = 25$ °C) sous une pression d'oxygène de 5 mTorr. La fluence du laser sur les cibles est de 2 J/cm² avec un taux de répétition de 10 Hz et la distance entre la cible et le substrat est de 6,5 cm. Le temps

de dépôt a été ajusté afin que les couches minces aient une épaisseur finale de 80 nm. Ensuite, un échantillon déposé sur silicium et un autre sur quartz réalisés avec la cible mosaïque ont été recuits à une température du substrat de 400 °C sous pression d'oxygène de 300 mTorr pour une durée de 20 min. Un échantillon non recuit déposé sur silicium avec la cible mosaïque a été gardé afin d'étudier le changement de la composition chimique (O, V, C) avec le recuit (voir Tableau 4.4).

	Non-Recuits	Recuits
Cible V		V = 32,0 % O = 67,4 % C = 0,7 %
Cible mosaïque	V = 30,3 % O = 55,7 % C = 14,1 %	V = 31,5 % O = 65,4 % C = 3,1 %

Tableau 4.4 : Composition chimique (O, V, C) mesurées par XPS des dépôts effectués avec la cible mosaïque (parcours du laser sur la cible C \approx 50 %) avant et après le recuit et du dépôt effectué avec la cible V après le recuit.

À l'aide de l'analyse XPS, il est possible de constater que l'échantillon non-recuit déposé avec la cible mosaïque contient une quantité supérieure de carbone que l'échantillon recuit déposé avec la même cible. Il y a donc moins de carbone à la suite du recuit. Cela peut être attribué à la présence d'une pression d'oxygène et d'une température de substrat élevée, lors du recuit, qui diminue le montant de carbone retrouvée dans la couche mince par le raisonnement utilisée pour les résultats précédents. Ceci dit, la couche mince recuite déposée avec la cible mosaïque a tout de même une quantité supérieure de carbone (3,1 %) que la couche mince recuite déposée avec uniquement la cible de vanadium (0,7 %). Le pic associé au niveau d'énergie C 1s du dépôt recuit effectué avec la cible mosaïque a un seul type de liaisons, des

liaisons C-C, et n'a pas de contribution de type de liaison V-C ou de liaisons associées aux adsorbants de surface. Le carbone est donc probablement présent sous formes d'agglomérats et non pas placé en substitution de l'oxygène comme c'était le cas étudié pour les calculs théoriques des travaux de [81].

Le diffractogramme des dépôts recuits montre la présence exclusive de pics associés à la phase VO₂ (M) et ils ont tous en commun les pics à $2\theta = 27,80^\circ$, $55,55^\circ$ et $64,97^\circ$ correspondant respectivement aux orientations (011), (-213)/(220)/(211) et (-321)/(-402)/(031) (voir Figure 4.3). Le diffractogramme de la couche mince déposée avec la cible de vanadium possède deux pics additionnels à $2\theta = 57,43^\circ$ et $70,26^\circ$ correspondant aux orientations (022) et (-231)/(202). Le diffractogramme de la couche mince déposée avec la cible mosaïque possède deux pics additionnels à $2\theta = 36,98^\circ$ et $42,08^\circ$ correspondant aux orientations (-202)/(-212)/(200) et (-212)/(210). L'intensité du pic de l'orientation préférentielle (011) de la couche mince recuite déposée avec la cible mosaïque est plus faible que celle de la couche mince recuite déposée avec la cible de vanadium, indiquant une moindre qualité cristalline.

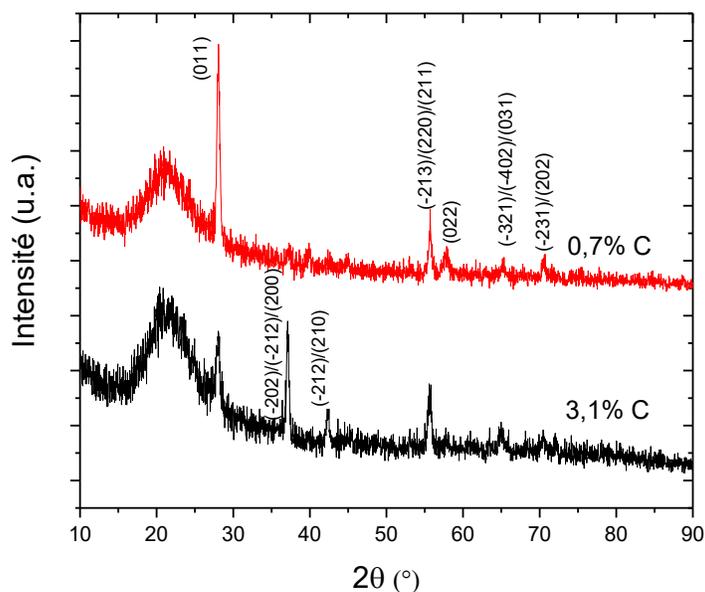


Figure 4.3 : Diffractogrammes GIXRD des couches minces recuites de VO₂ (0,7 % C) déposé avec la cible V et de VO₂ (3,1 % C) déposé avec la cible mosaïque.

La surface des couches minces recuites, observée par MEB, est caractérisée par une morphologie granulaire (voir Figure 4.4). L'épaisseur mesurée 88 nm pour la couche mince

déposée avec la cible de vanadium et 94 nm pour la couche mince déposée avec la cible mosaïque.

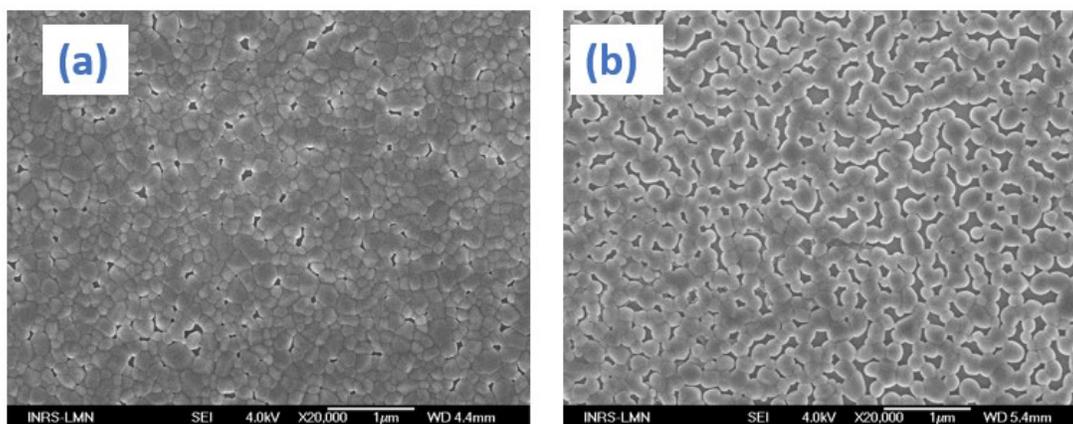


Figure 4.4 : Images MEB de la morphologie de surface des couches minces recuites de (a) VO_2 (0,7 % C) déposé avec la cible V ; (b) VO_2 (3,1 % C) déposé avec la cible mosaïque.

La température de transition ($T_{\text{IMT}} = 60\text{ }^\circ\text{C}$) du dépôt effectué avec la cible mosaïque (3,1 % C) est plus basse que la température de transition ($T_{\text{IMT}} = 67\text{ }^\circ\text{C}$) du dépôt effectué avec seulement la cible de vanadium (0,7 % C) (voir Tableau 4.5 et Figure 4.5). Si cette baisse de T_{IMT} ($7\text{ }^\circ\text{C}$) est attribuée à l'incorporation du C, cela ne constitue pas une réduction importante ($\approx 2\text{ }^\circ\text{C/at.}\%$) comparativement au dopage avec W qui occasionne une baisse de T_{IMT} de $24\text{ }^\circ\text{C/at.}\%$. [72]. Il semblerait que le carbone sous forme d'agglomérats n'ait pas un effet si prometteur pour réduire T_{IMT} comparativement au carbone placé en substitution de l'oxygène [81]. L'effet de ce type de dopage n'a jamais été étudié. Ceci dit, la réduction de la température de transition peut être aussi expliquée par la mauvaise cristallinité de la couche mince qui occasionne une plus grande quantité de défauts servant pour la nucléation de part et d'autre de la transition de phase. De plus, il est possible qu'il y ait plus de lacunes d'oxygène dans cette couche mince. Celles-ci peuvent aussi agir comme défauts pour la nucléation et ainsi baisser la température de transition [127]. Malheureusement, les mesures XPS ne sont pas assez précises pour mesurer les variations de concentration afin de la vérifier. La contribution respective sur la température de transition de l'effet d'incorporation du carbone sous forme d'agglomérats par rapport à l'effet de la cristallinité et de la composition chimique est difficile

à déterminer. Toutefois, il est clair que l'effet n'est pas significatif comparativement à l'effet de l'incorporation d'autres dopants comme le tungstène.

Par ailleurs, le contraste de résistivité (2,70 ODG) du dépôt recuit effectué avec la cible mosaïque (3,3 % C) est plus faible que celui obtenu (3,33 ODG) du dépôt recuit effectué avec seulement la cible de vanadium (0,7 % C). Ceci peut aussi s'expliquer par la qualité cristalline appauvrie de l'échantillon et possiblement par une mauvaise composition chimique. Quant à l'hystérésis et à la plage de température sur laquelle la transition se déroule en montée et en descente, elles ne montrent de modifications marquantes.

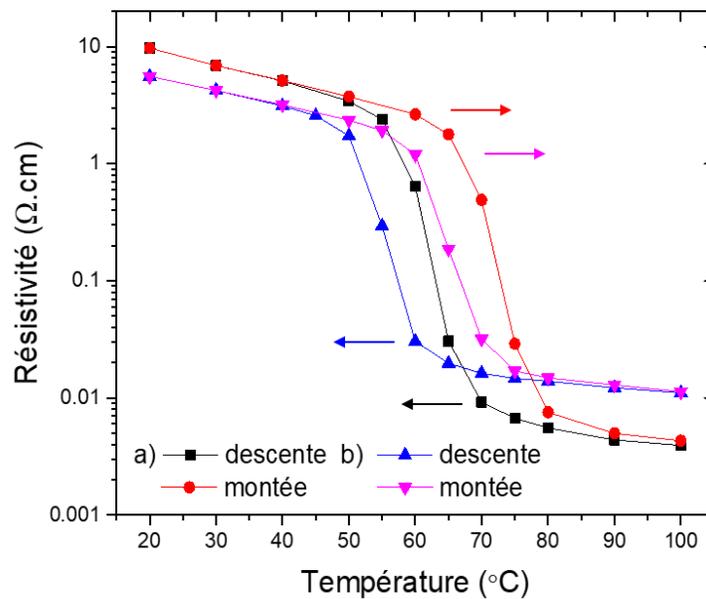


Figure 4.5 : Résistivité en fonction de la température de la couche mince recuite de : (a) VO₂ (0,7 % C) déposé avec la cible V; (b) VO₂ (3,1 % C) déposé avec la cible mosaïque.

Échantillon	T _{IMT} (°C)	ΔH (°C)	ΔT descente (°C)	ΔT montée (°C)	Δρ (ODG)
0,7 % C	67	10	16	16	3,39
3.1 % C	60	10	16	17	2,70

Tableau 4.5 : Propriétés de la transition de phase des échantillons recuits avec la cible V (0,7 % C) et avec la cible mosaïque (3,1 % C) déterminées à partir des mesures de résistivité.

En résumé, des dépôts avec la cible C uniquement ont été réalisés dans différentes conditions de pression d'oxygène ($P(O_2) \approx 5 \cdot 10^{-5}$ Torr et $P(O_2) = 5$ mTorr) et de température de substrat ($T_S = 25$ °C et $T_S = 500$ °C). Le dépôt effectué à une pression d'oxygène de 5 mTorr et à une température de substrat de 500 °C était très mince et montrait une faible quantité de carbone. La raison en est que le carbone, en présence d'oxygène, peut s'échapper en formant des composés gazeux avec l'oxygène, soit en vol soit à la surface sous l'effet de l'attaque par l'oxygène des orbitales hybrides sp^2 des liaisons C-C. De plus, à haute température les particules à la surface ont plus d'énergie ce qui augmente la probabilité d'une réaction chimique avec l'oxygène.

Afin de faciliter l'incorporation du C, une cible mosaïque recouverte de 50 % de C et 50 % de V a été fabriquée. Un modèle simple du parcours du laser sur la cible a permis de déterminer que la proportion de l'impact du laser sur chaque matériau est voisine du rapport des surfaces de chaque matériau. Une procédure de dépôt avec cette cible a alors été établie à température ambiante avec 5 mTorr de pression d'oxygène, suivie d'une procédure de recuit à 400 °C avec 300 mTorr de pression d'oxygène pour une durée de 20 min afin d'assurer la cristallisation.

Des dépôts avec la cible mosaïque ont été réalisés dans les mêmes conditions de pression d'oxygène et de température de substrat que ceux avec uniquement la cible de graphite. Une diminution du contenu en carbone a été trouvée comme avec la cible de graphite. Cependant, lorsque les dépôts effectués avec uniquement une cible de chaque matériau sont comparés à celui effectué avec une cible mosaïque dans les mêmes conditions ($T_S = 25$ °C et $P(O_2) = 5$ mTorr), on constate une perte de carbone dans ce dernier cas. Une explication possible est que

lorsqu'un atome de C se retrouve à la surface de la couche mince en croissance, il rencontre moins d'atomes de C qu'un dépôt fait uniquement avec une cible de graphite et forme donc moins de liaisons C-C. De plus, il est fort probable que V préfère se lier à O plutôt qu'à C, ce qui entraîne qu'il y a peu de liaisons V-C. Puisque C fait peu de liaisons avec d'autre C et avec V, il peut réagir plus facilement avec O et s'échapper sous forme de composés oxygénés gazeux.

Après le recuit de l'échantillon déposé avec la cible mosaïque dans les conditions décrites précédemment, on retrouve une quantité inférieure de carbone dans la couche mince, ce qui s'explique encore en raison des réactions entre le carbone et l'oxygène à haute température. On retrouve le carbone sous formes d'agglomérats et non pas en substitution de l'oxygène.

Une baisse de 7 °C de la température de transition de la couche recuite déposée avec la cible mosaïque comparativement à la température de transition de la couche recuite déposée avec la cible de vanadium, pourrait être attribué à l'incorporation de 3,1 % de C, ce qui n'est pas une réduction importante. Ainsi, le dopage au carbone sous formes d'agglomérats ne semble pas aussi prometteur pour la réduction de T_{MT} que le dopage substitutionnel au carbone à la place de l'oxygène. La faible baisse de la température de transition pourrait aussi être attribuée à la faible cristallinité du dépôt qui contient plus de défauts pouvant servir pour la nucléation lors de la transition de phase. Il se peut aussi qu'il y a une grande quantité de lacunes d'oxygènes dans la couche mince qui peuvent aussi servir de défauts pour la nucléation. Le contraste de résistivité de l'échantillon (2,70 ODG) est plus faible que celui déposé avec uniquement la cible de vanadium (3,30 ODG) ce qui peut aussi s'expliquer par la mauvaise qualité cristalline du dépôt et possiblement par une mauvaise composition chimique.

En fin de compte, les pistes explorées avec la cible mosaïque n'ont pas fonctionnées mais si on considère que les calculs théoriques de [81] demeurent valables, le dopage substitutionnel au carbone à la place de l'oxygène est encore prometteur pour la réduction de T_{MT} . Ceci dit, il serait intéressant de considérer la technique de PLD à double faisceau pour le dopage au C de couches minces de VO_2 . Cette technique expliquée en plus de détails au Chapitre 5 utilise deux cibles ablatées pour lesquelles les plumes d'ablation résultantes sont dirigées simultanément vers un substrat. Le film produit consiste en un mélange des deux matériaux ablatés et dépend alors des valeurs de fluence sur chaque cible qui peut être différente.

Cette technique pourrait être intéressante pour l'incorporation du C, car il se peut qu'en modifiant la fluence sur la cible C et l'énergie des particules de C qui arrivent à la surface de la couche mince en croissance, le carbone ait plus de facilité à s'incorporer en présence d'oxygène et à haute température et pourra peut-être se placer en substitution de O.

Chapitre 5 Dopage au B de films minces de VO₂

5.1 Dépôts avec une cible de bore

Des calculs théoriques ont prédit que le dopage interstitiel au bore pouvait réduire la T_{IMT} du VO₂ de 79-83 °C/at.% [85]. De plus, les calculs théoriques qui ont prédit que le dopage substitutionnel du C à la place de l'O serait le meilleur candidat parmi plusieurs dopants étudiés (B, C, N, Mg, Al), ont placés le B en substitution de V et en substitution de O au deuxième et troisième rang respectivement [81]. Finalement, des travaux ont été réalisés où du B a été incorporé dans des *nanobeams* de VO₂ et il a été observé que T_{IMT} diminue par 10 °C/at.%. [86]. Ce type de dopage est donc intéressant car le dopant pourrait être placé de plusieurs manières, soit en interstitiel ou en substitution, et résulter en une baisse de T_{IMT} tel que partiellement vérifié pour des *nanobeams* où une certaine quantité de bore était placée en interstitiel. Dans ce mémoire, nous nous sommes intéressés au dopage au B.

Une couche mince de bore déposée par ablation laser pulsée à une fluence de 6 J/cm² avec un laser possédant une durée d'impulsion dans le régime des nanosecondes (20 ns) a révélé que le taux de dépôt est de 15 nm/h [128]. Cette fluence est nettement supérieure à 2 J/cm², soit celle nécessaire pour déposer le VO₂ dans les conditions optimales. Le dépôt de bore semble donc être réalisable à une valeur de fluence élevée ce qui doit être dû au fait que le bore est un élément léger (ayant un numéro atomique égale à 5). Ainsi, la plume d'ablation du B est divergente, car la vitesse des espèces dans la plume est plus grande, et donc la fraction de la plume qui va rencontrer le substrat est petite. De plus, la cible de bore est poreuse ($\approx 50\%$ densité caractéristique du matériau selon le manufacturier Kurt J. Lesker).

La technique à double faisceau consiste à utiliser deux cibles qui sont ablatées simultanément et à faire interagir les plumes de plasmas vers un substrat. Ce film consiste d'un mélange des deux matériaux ablatés (voir Figure 5.1). En modifiant les positions des lentilles qui servent à focaliser le laser sur chaque cible et/ou des atténuateurs qui peuvent être placés entre le laser et les lentilles, il est possible de régler la valeur de fluence différemment sur chaque cible. Cette technique de dépôt a été considérée pour fabriquer des couches minces de VO₂ dopés au B. Les conditions optimales de 2 J/cm² pour synthétiser du dioxyde de vanadium

pourraient être utilisées simultanément avec une fluence supérieure ou égale à 2 J/cm^2 sur une cible de bore afin d'ablater efficacement le bore.

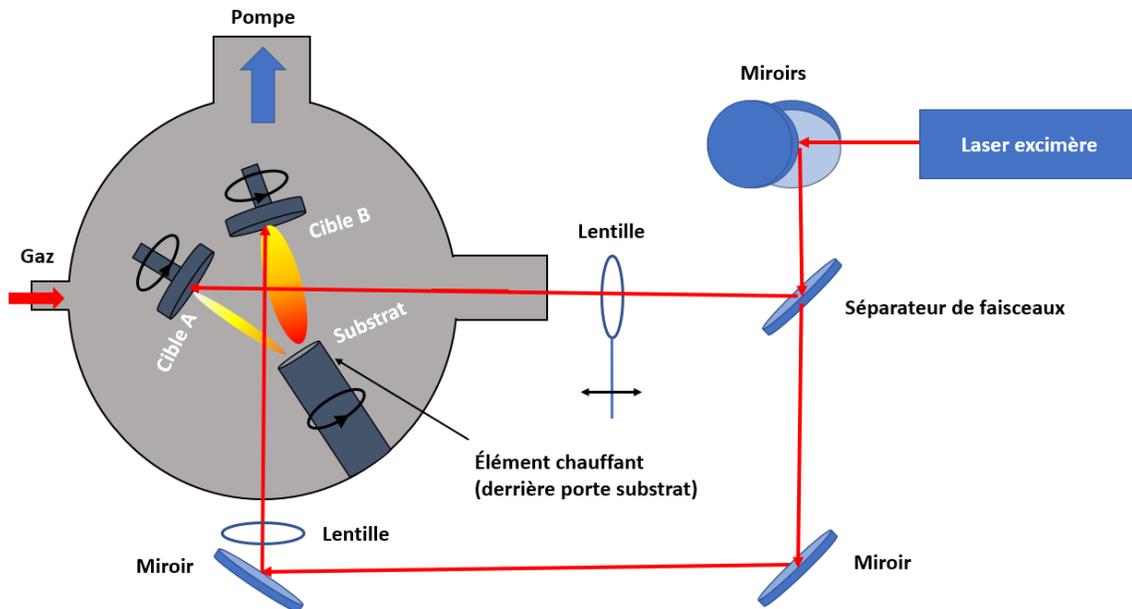


Figure 5.1 : Schéma du système d'ablation laser pulsée IPEX dans la configuration double faisceau.

Tout d'abord, il faut vérifier s'il est possible de déposer un film de bore avec une seule cible de bore et un seul faisceau selon la configuration présentée à la Figure 5.1. Un premier dépôt a été effectué à une fluence de 4 J/cm^2 et un deuxième à une fluence de 7 J/cm^2 . Ces deux dépôts ont été effectués avec un taux de répétition de 10 Hz à température ambiante ($T_s = 25 \text{ }^\circ\text{C}$), sous vide ($P(\text{O}_2) \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$) sur un substrat de silicium pour une durée de 50 min . La distance entre la cible et le substrat est de $5,5 \text{ cm}$. Finalement, un troisième dépôt a été effectué à une fluence de 4 J/cm^2 à une température de substrat de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ et une pression d'oxygène de 15 mTorr , toutes les autres conditions demeurant les mêmes.

Une image MEB en tranche du dépôt effectué à une fluence de 7 J/cm^2 montre qu'il y a bel et bien une couche mince déposée (29 nm/h). De plus, l'analyse de la composition chimique par XPS confirme que cette couche mince est constituée de bore (voir Figure 5.2). Les épaisseurs des autres dépôts effectués à une fluence de 4 J/cm^2 sont trop faibles pour être détectées en microscopie électronique à balayage. Néanmoins, l'analyse XPS confirme aussi la présence du bore dans ces autres dépôts. On s'attend bien sûr à ce qu'une quantité supérieure de

bore soit déposée à une fluence plus élevée que 7 J/cm^2 dans les mêmes conditions de dépôt ($T_s = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ et $P(\text{O}_2) \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$). Par ailleurs, il est important de noter qu'il est possible de déposer une certaine quantité de B dans les conditions optimales de température et de pression d'oxygène permettant de synthétiser du VO_2 ($T_s = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ et $P(\text{O}_2) = 15 \text{ mTorr}$) à $F = 4 \text{ J/cm}^2$.

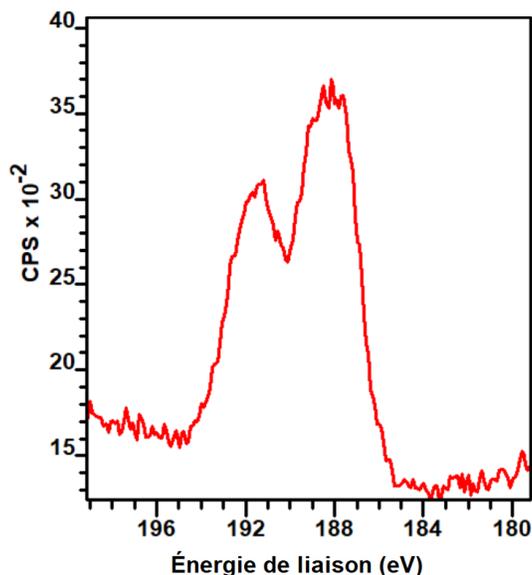


Figure 5.2 : Pic mesurés par XPS correspondant au niveau d'énergie B 1s du dépôt effectué à une fluence $F = 7 \text{ J/cm}^2$.

5.2 Dépôts de couches minces de VO_2 dopées au bore

Des dépôts ont été effectués avec la configuration double faisceau, présentée dans la Section 5.1. La fluence sur la cible de V demeure 2 J/cm^2 tandis qu'on varie la fluence sur la cible de B ($F = 0, 2$ et 4 J/cm^2). Ces dépôts ont été effectués à température de substrat de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ et une pression d'oxygène de 15 mTorr . Les autres paramètres de dépôt sont gardés fixes. En principe, on devrait retrouver une plus grande quantité de bore incorporée dans les couches minces lorsque la fluence sur la cible de bore est plus élevée. La valeur maximale de la fluence étudiée ($F = 4 \text{ J/cm}^2$) a été considérée comme suffisante, car le dopage consiste en une incorporation d'une faible quantité de dopants.

La composition chimique des couches minces a été analysée par XPS (voir Tableau 5.1). Tel qu'attendu, aucune quantité de bore n'a été détectée dans le dépôt effectué avec seulement

la cible de vanadium. À une fluence de 2 J/cm^2 sur la cible de bore, on retrouve 0,6 % de bore et à 4 J/cm^2 , 10,0 %. Une quantité supérieure de bore a été détectée dans les dépôts effectués à des fluences plus élevées. Les positions du pic B 1s se trouvent entre 191 et 192 eV. Dans la référence [86], où une certaine quantité de B a été incorporée dans des *nanobeams* de VO_2 , la bande d'énergie entre 191 et 192 eV a été attribuée au B interstitiel comme dans le cas du TiO_2 dopé [129].

	0 J/cm^2	2 J/cm^2	4 J/cm^2
O	68,7 %	68,2 %	63,1 %
V	31,3 %	31,2 %	26,9 %
B	0,0 %	0,6 %	10,0 %

Tableau 5.1 : Composition chimique (O, V, B) mesurées par XPS des dépôts effectués avec la technique double faisceau avec une cible V et une cible B avec différentes valeurs de fluence sur la cible B ($F = 0, 2$ et 4 J/cm^2).

Le diffractogramme du dépôt effectué seulement avec la cible de vanadium montre la présence exclusive de pics associés à la phase VO_2 (M) aux positions $2\theta = 27,80^\circ, 55,55^\circ, 57,43^\circ$ et $70,26^\circ$ correspondant respectivement aux orientations (011), (-213)/(220)/(211), (022) et (-231)/(202) (voir Figure 5.3). Le diffractogramme du dépôt effectué en configuration à double faisceau avec une fluence de 2 J/cm^2 sur la cible de bore montre la présence de pics associés à la phase VO_2 (M) aux positions suivantes $2\theta = 27,80^\circ$ et $55,55^\circ$ correspondant respectivement aux orientations (011) et (-213)/(220)/(211). Il montre aussi un pic qui pourrait être associé à l'orientation (001) de la phase VO_2 (B) à la position $2\theta = 14,56^\circ$.

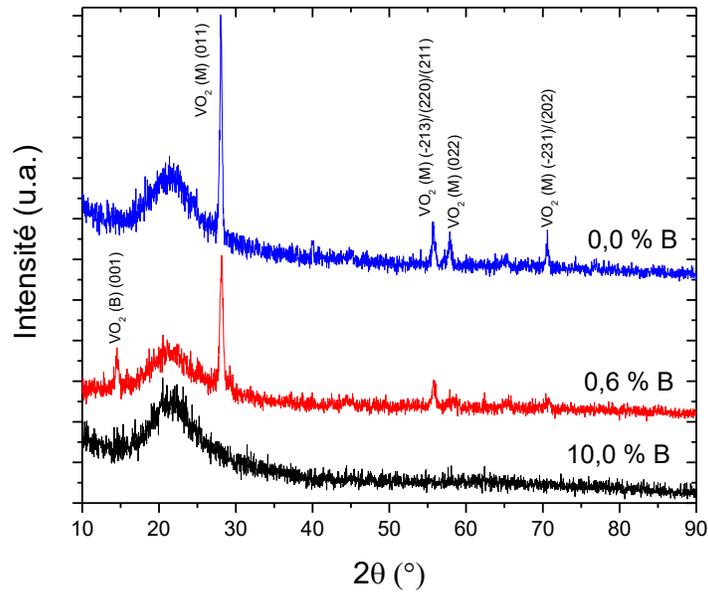


Figure 5.3 : Diffractogrammes GIXRD des couches minces qui contiennent différentes quantités de bore.

La phase VO_2 (B) est métastable et possède une structure monoclinique sous forme de feuillets qui ressemblent au V_6O_{13} [130]. Contrairement à la phase VO_2 (M), lorsque ce matériau est chauffé de $-123\text{ }^\circ\text{C}$ à $127\text{ }^\circ\text{C}$ sa résistivité décroît de manière graduelle avec un changement d'environ 4 ordres de grandeur [131]. Ceci dit, il est difficile d'affirmer que cette phase est bel et bien présente et résulte de l'incorporation du bore avec la présence d'un seul pic. Il faudrait vérifier si pour des couches minces contenant des quantités de bore supérieure à 0,6 %, mais qui demeurent toutefois cristallisés, s'il y a l'apparition de plus qu'un seul pic associé à cette phase.

Finalement, le diffractogramme du dépôt VO_2 effectué avec une fluence de 4 J/cm^2 sur la cible de bore ne montre aucun pic de diffraction et il est donc amorphe. L'augmentation de la quantité de bore incorporée dans le VO_2 entraîne une diminution de l'intensité relative du pic d'orientation préférentielle (011) jusqu'à ce que celui-ci disparaisse indiquant une détérioration de la qualité cristalline jusqu'à l'amorphisation complète.

La température de transition diminue légèrement pour l'échantillon qui contient 0,6 % de B ($T_{\text{IMT}} = 64\text{ }^\circ\text{C}$) comparé à l'échantillon qui n'en contient pas ($T_{\text{IMT}} = 69\text{ }^\circ\text{C}$) (voir Figure 5.4 et Tableau 5.2). La réduction de la température de transition par le dopage ($8\text{ }^\circ\text{C/at. \%}$) est beaucoup moins importante que celle prévue par les calculs théoriques qui estiment la

diminution à 79-83 °C/at.% pour le bore placé en interstitiel [85], mais elle est assez proche de la valeur rapportée pour les *nanobeams* dopés au bore (10 °C/at.%) [86]. Toutefois, il est clair que le bore n'a pas un effet aussi important comme le tungstène (24 °C/at.%) [72]. Ceci dit, la réduction de la température de transition pourrait aussi s'expliquer par la mauvaise cristallinité de la couche mince qui entraîne une quantité supérieure de défauts pouvant servir pour la nucléation de part et d'autre de la transition de phase. Cependant, les contributions respectives de l'incorporation du bore et de la cristallinité sur la température de transition est difficile à déterminer.

La plage de température où la transition de phase se déroule, en montée et en descente, est plus grande pour le dépôt qui contient 0,6 % B comparé au dépôt qui ne contient aucun B indiquant une transition moins abrupte. De plus, le contraste de résistance diminue. Ces résultats s'expliquent par la détérioration de la qualité cristalline. Quant à l'hystérésis, il n'y a pas de changement significatif lorsqu'on compare ces deux échantillons.

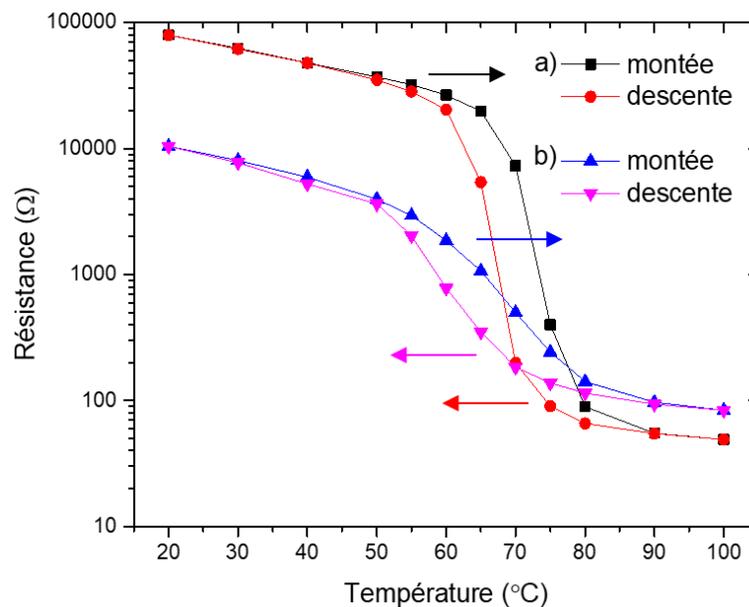


Figure 5.4 : Résistance en fonction de la température de la couche mince qui contient (a) 0,0 % B et (b) 0,6 % B.

	T _{IMT} (°C)	ΔH (°C)	ΔT descente (°C)	ΔT montée (°C)	ΔR (ODG)
0,0 % B	69	6	15	16	3,21
0,6 % B	64	8	25	32	2,10

Tableau 5.2 : Propriétés de la transition de phase des échantillons qui contiennent différentes quantités de bore déterminées à partir des mesures de résistance.

Pour récapituler, nous avons utilisé une configuration en double faisceau afin de déposer des films de VO₂ dopés au bore. Du bore a pu être détecté par XPS dans toutes les couches minces étudiées. En tenant compte de ses résultats, des dépôts de VO₂ dopés au bore ont ensuite été effectués sur du quartz dans la configuration double faisceau avec les conditions optimales de croissance du VO₂ en termes de température (T_S = 500 °C), de pression d'oxygène (P_{O₂} = 15 mTorr) et de fluence sur la cible de V (F = 2 J/cm²) avec différentes valeurs de fluence sur la cible B (F = 0, 2 et 4 J/cm²). La durée du dépôt, la fréquence de tir et les distances cible-substrat sont les mêmes que pour les dépôts précédents. Une quantité de B croissante (0,0, 0,6 et 10,0 %) a été détectée en accroissant la fluence sur la cible de B. Le dopant est aussi cru d'être placé en interstitiel à partir des résultats de XPS. La qualité cristalline diminue lorsque la quantité du dopant croît jusqu'au point où le film devient amorphe à 10,0 % de B. La température de transition subit une faible réduction (5 °C) pour une concentration de 0,6 % de B par rapport à une concentration nulle, ce qui peut être attribué soit au dopage soit à la mauvaise qualité cristalline. La réduction de la température de transition avec le dopage au bore (8 °C/at.%) n'est toutefois pas très significative comparativement au tungstène (24 °C/at.%). On observe aussi une réduction du contraste de résistivité et une transition moins abrupte, ce qui encore une fois s'explique par la diminution de la cristallinité. Le dépôt qui contient 10,0 % de B est trop résistif pour permettre une mesure étant donné qu'il est amorphe.

Bien qu'une faible quantité de bore (0,6 %) ait pu être incorporée tout en assurant la cristallisation de la couche mince, il faudrait recourir à des valeurs de fluence intermédiaires (2 J/cm² < F < 4 J/cm²) pour insérer différentes quantités de bore dans les couches minces et vérifier si la réduction de la température de transition se poursuit avec des concentrations plus élevées

de dopant tout en évitant l'amorphisation, observée pour le dépôt qui à 10,0 % de B. Par ailleurs, il serait intéressant d'étudier l'effet de la température du substrat sur la cristallisation des couches minces de VO₂ dopés au B et l'incorporation du B. Une étude pourrait aussi être menée pour examiner l'effet de la pression d'oxygène sur la composition chimique des couches et de leurs propriétés électriques et structurelles.

Chapitre 6 Conclusion générale et perspectives

L'objectif de cette maîtrise était de développer des procédés de dopage de couches minces de VO₂ (M) déposées par ablation laser pulsée avec certains éléments légers, en particulier le B et le C, puis d'étudier l'effet de l'incorporation de ces dopants sur les propriétés de la transition de phase du matériau obtenu.

Premièrement, un procédé de recuit a été optimisé pour des couches minces de VO_x déposées à température ambiante. Les conditions optimales de dépôt nécessitent l'utilisation d'une pression d'oxygène de 5 mTorr à température ambiante suivies d'un recuit à une température de 400 °C sous une pression d'oxygène de 300 mTorr. Un temps de recuit de 20 min est suffisant pour cristalliser un dépôt de 80 nm d'épaisseur.

Deuxièmement, l'effet du dopage au C des couches minces de VO₂ (M) a été exploré. Des dépôts effectués avec une cible de graphite dans différentes conditions ont révélé qu'en combinant la présence d'oxygène à une température de substrat élevée, il y a une diminution importante de la quantité de carbone déposé dû à l'interaction entre le carbone et l'oxygène. Une cible mosaïque (50 % C/ 50% V) a été considérée pour créer les couches minces de VO₂:C. Les dépôts réalisés avec cette cible mosaïque ont également montré une réduction de la quantité de carbone. De plus, une perte additionnelle du carbone a été observée, car les atomes de C à la surface de la couche mince en croissance forment moins de liaisons C-C qu'un dépôt effectué avec seulement la cible de C puisque V préfère se lier à O plutôt qu'à C.

Compte tenu de ces résultats, la stratégie de dépôt à température ambiante suivi d'un recuit a été appliquée avec la cible mosaïque. La couche mince résultante contient 3,1 % de C ce qui est plus que pour le dépôt réalisé uniquement avec la cible de V qui contient 0,7 % de C. Ceci dit, dans la couche mince réalisée avec la cible mosaïque, les seules liaisons faites par le carbone sont des liaisons C-C et donc il est probable que le carbone est sous formes d'agglomérats. La faible réduction de la température de transition (2 °C/at. %) vis-à-vis la valeur du dépôt effectué avec uniquement la cible V est attribuée à l'incorporation du C, mais il s'agit d'une diminution peu significative comparativement au tungstène (24 °C/at.%). Le dopage au

C sous formes d'agglomérats semble donc moins prometteur que le dopage substitutionnel pour réduire T_{MT} . De plus, la réduction peut aussi être expliquée par la faible cristallinité de l'échantillon et les contributions relatives du dopage et de la dégradation de la cristallinité sur la diminution de la température de transition n'est pas évidente à déterminer.

Troisièmement, l'effet du dopage au bore des couches minces de VO_2 (M) a été amorcée. Des dépôts effectués avec uniquement une cible de bore dans différentes conditions de dépôt ont révélé que cet élément est difficile à déposer et nécessite des fluences élevées. La technique d'ablation laser à double faisceau, qui permet de régler différemment les fluences sur chaque cible a été considérée pour des couches minces de VO_2 :B. Un échantillon de VO_2 déposé en appliquant une fluence de 2 J/cm^2 sur la cible B montre une incorporation de 0,6 % de B placé en interstitiel. Une faible réduction ($8 \text{ }^\circ\text{C/at.}\%$) a été observée en comparant ce dépôt à celui déposé avec uniquement la cible de vanadium. Ceci demeure non significatif en comparaison du dopage au tungstène ($24 \text{ }^\circ\text{C/at.}\%$). Comme pour les couches minces de VO_2 :C, la diminution de T_{MT} peut être aussi attribuée à la mauvaise qualité cristalline de l'échantillon dans une proportion qui n'est pas évidente à évaluer.

La technique de double faisceau a été appliquée avec succès pour incorporer du B dans des couches minces de VO_2 . Cette technique pourrait alors être aussi intéressante pour le dopage au C. Il se pourrait qu'en modifiant la fluence sur la cible de C et ainsi l'énergie des particules de C qui arrivent à la surface de la couche mince en croissance, les atomes de carbone aient plus de facilité à s'incorporer en présence d'oxygène et à haute température et pourraient peut-être se substituer à O. Il faudrait donc approfondir l'étude du dopage à l'aide de la technique à double faisceau et, en particulier, étudier l'influence de la fluence, de la température du substrat et de la pression d'oxygène, notamment dans le cas du dopage au C.

Références

1. Alloul, H., *Introduction to the Physics of Electrons in Solids*. 2010: Springer Science & Business Media.
2. Chen, B., et al., *Al₃+doped vanadium dioxide thin films deposited by PLD*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009. **93**(9): p. 1550-1554.
3. de Boer, J.H. and E.J. Verwey, *Semi-conductors with partially and with completely filled 3d-lattice bands*. *Proceedings of the Physical Society*, 1937. **49**(4S): p. 59.
4. Mott, N. and R. Peierls, *Discussion of the paper by de Boer and Verwey*. *Proceedings of the Physical Society*, 1937. **49**(4S): p. 72.
5. Mott, N.F., *The basis of the electron theory of metals, with special reference to the transition metals*. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 1949. **62**(7): p. 416.
6. Mott, N., *On the transition to metallic conduction in semiconductors*. *Canadian journal of physics*, 1956. **34**(12A): p. 1356-1368.
7. Mott, N., *Metal-insulator transition*. *Reviews of Modern Physics*, 1968. **40**(4): p. 677.
8. Hubbard, J. *Electron correlations in narrow energy bands*. in *Proc. R. Soc. Lond. A*. 1963. The Royal Society.
9. Hubbard, J. *Electron correlations in narrow energy bands. II. The degenerate band case*. in *Proc. R. Soc. Lond. A*. 1964. The Royal Society.
10. Hubbard, J. *Electron correlations in narrow energy bands III. An improved solution*. in *Proc. R. Soc. Lond. A*. 1964. The Royal Society.
11. Imada, M., A. Fujimori, and Y. Tokura, *Metal-insulator transitions*. *Reviews of modern physics*, 1998. **70**(4): p. 1039.
12. Grüner, G., *The dynamics of charge-density waves*. *Reviews of modern physics*, 1988. **60**(4): p. 1129.
13. Anderson, P.W., *Absence of diffusion in certain random lattices*. *Physical review*, 1958. **109**(5): p. 1492.
14. Morin, F., *Oxides which show a metal-to-insulator transition at the Neel temperature*. *Physical review letters*, 1959. **3**(1): p. 34.
15. Yang, Z., C. Ko, and S. Ramanathan, *Oxide electronics utilizing ultrafast metal-insulator transitions*. *Annual Review of Materials Research*, 2011. **41**: p. 337-367.

16. Kim, H.-T., et al., *Mechanism and observation of Mott transition in VO₂-based two- and three-terminal devices*. New Journal of Physics, 2004. **6**(1): p. 52.
17. Ruzmetov, D., et al., *Electrical triggering of metal-insulator transition in nanoscale vanadium oxide junctions*. Journal of Applied Physics, 2009. **106**(8): p. 083702.
18. Becker, M.F., et al., *Femtosecond laser excitation of the semiconductor-metal phase transition in VO₂*. Applied Physics Letters, 1994. **65**(12): p. 1507-1509.
19. Cavalleri, A., et al., *Evidence for a structurally-driven insulator-to-metal transition in VO₂: A view from the ultrafast timescale*. Physical Review B, 2004. **70**(16): p. 161102.
20. Cao, J., et al., *Extended mapping and exploration of the vanadium dioxide stress-temperature phase diagram*. Nano letters, 2010. **10**(7): p. 2667-2673.
21. Batista, C., R.M. Ribeiro, and V. Teixeira, *Synthesis and characterization of VO₂-based thermochromic thin films for energy-efficient windows*. Nanoscale research letters, 2011. **6**(1): p. 301.
22. Benkahoul, M., et al., *Thermochromic VO₂ film deposited on Al with tunable thermal emissivity for space applications*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011. **95**(12): p. 3504-3508.
23. Kim, B.-J., et al., *Temperature dependence of the first-order metal-insulator transition in VO₂ and programmable critical temperature sensor*. Applied physics letters, 2007. **90**(2): p. 023515.
24. Strelcov, E., Y. Lilach, and A. Kolmakov, *Gas sensor based on metal–insulator transition in VO₂ nanowire thermistor*. Nano letters, 2009. **9**(6): p. 2322-2326.
25. Driscoll, T., et al., *Memory metamaterials*. Science, 2009. **325**(5947): p. 1518-1521.
26. Soltani, M., et al., *Effects of Ti–W codoping on the optical and electrical switching of vanadium dioxide thin films grown by a reactive pulsed laser deposition*. Applied physics letters, 2004. **85**(11): p. 1958-1960.
27. Ahn, C., J.-M. Triscone, and J. Mannhart, *Electric field effect in correlated oxide systems*. Nature, 2003. **424**(6952): p. 1015.
28. Sakai, J. and M. Kurisu, *Effect of pressure on the electric-field-induced resistance switching of VO₂ planar-type junctions*. Physical Review B, 2008. **78**(3): p. 033106.

29. Cilento, F., et al., *Ultrafast insulator-to-metal phase transition as a switch to measure the spectrogram of a supercontinuum light pulse*. Applied Physics Letters, 2010. **96**(2): p. 021102.
30. Balberg, I. and S. Trokman, *High-contrast optical storage in VO₂ films*. Journal of Applied Physics, 1975. **46**(5): p. 2111-2119.
31. Gea, L.A. and L. Boatner, *Optical switching of coherent VO₂ precipitates formed in sapphire by ion implantation and annealing*. Applied physics letters, 1996. **68**(22): p. 3081-3083.
32. Eyert, V., *The metal-insulator transitions of VO₂: A band theoretical approach*. arXiv preprint cond-mat/0210558, 2002.
33. Ruzmetov, D. and S. Ramanathan, *Metal-insulator transition in thin film vanadium dioxide*, in *Thin Film Metal-Oxides*. 2010, Springer. p. 51-94.
34. Goodenough, J.B., *The two components of the crystallographic transition in VO₂*. Journal of Solid State Chemistry, 1971. **3**(4): p. 490-500.
35. Marezio, M., et al., *Structural Aspects of the Metal-Insulator Transitions in Cr-Doped VO₂*. Physical Review B, 1972. **5**(7): p. 2541.
36. Zylbersztein, A. and N.F. Mott, *Metal-insulator transition in vanadium dioxide*. Physical Review B, 1975. **11**(11): p. 4383.
37. Biermann, S., et al., *Dynamical Singlets and Correlation-Assisted Peierls Transition in VO₂*. Physical Review Letters, 2005. **94**(2): p. 026404.
38. Weber, C., et al., *Vanadium dioxide: A Peierls-Mott insulator stable against disorder*. Physical review letters, 2012. **108**(25): p. 256402.
39. Wentzcovitch, R.M., W.W. Schulz, and P.B. Allen, *VO₂: Peierls or Mott-Hubbard? A view from band theory*. Physical review letters, 1994. **72**(21): p. 3389.
40. Ladd, L.A. and W. Paul, *Optical and transport properties of high quality crystals of V₂O₄ near the metallic transition temperature*. Solid State Communications, 1969. **7**(4): p. 425-428.
41. Fuls, E., D. Hensler, and A. Ross, *Reactively sputtered vanadium dioxide thin films*. Applied Physics Letters, 1967. **10**(7): p. 199-201.
42. Borek, M., et al., *Pulsed laser deposition of oriented VO₂ thin films on R-cut sapphire substrates*. Applied physics letters, 1993. **63**(24): p. 3288-3290.

43. Lopez, R., et al., *Size effects in the structural phase transition of VO₂ nanoparticles*. Physical Review B, 2002. **65**(22): p. 224113.
44. Guiton, B.S., et al., *Single-crystalline vanadium dioxide nanowires with rectangular cross sections*. Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(2): p. 498-499.
45. Sohn, J.I., et al., *Direct observation of the structural component of the metal–insulator phase transition and growth habits of epitaxially grown VO₂ nanowires*. Nano letters, 2007. **7**(6): p. 1570-1574.
46. Wu, J., et al., *Strain-induced self organization of metal–insulator domains in single-crystalline VO₂ nanobeams*. Nano letters, 2006. **6**(10): p. 2313-2317.
47. Kim, D. and H.S. Kwok, *Pulsed laser deposition of VO₂ thin films*. Applied physics letters, 1994. **65**(25): p. 3188-3190.
48. Griffiths, C. and H. Eastwood, *Influence of stoichiometry on the metal-semiconductor transition in vanadium dioxide*. Journal of Applied Physics, 1974. **45**(5): p. 2201-2206.
49. Maruyama, T. and Y. Ikuta, *Vanadium dioxide thin films prepared by chemical vapour deposition from vanadium (III) acetylacetonate*. Journal of materials science, 1993. **28**(18): p. 5073-5078.
50. Zhang, H., et al., *Microstructure of epitaxial VO₂ thin films deposited on (11 2 0) sapphire by MOCVD*. Journal of materials research, 1994. **9**(9): p. 2264-2271.
51. Chae, B.-G., et al., *Highly oriented VO₂ thin films prepared by sol-gel deposition*. Electrochemical and solid-state letters, 2006. **9**(1): p. C12-C14.
52. Hood, P. and J. DeNatale, *Millimeter-wave dielectric properties of epitaxial vanadium dioxide thin films*. Journal of applied physics, 1991. **70**(1): p. 376-381.
53. West, K.G., et al., *Ferromagnetism in rutile structure Cr doped VO₂ thin films prepared by reactive-bias target ion beam deposition*. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2008. **21**(2): p. 87-92.
54. Dagur, P., A.U. Mane, and S. Shivashankar, *Thin films of VO₂ on glass by atomic layer deposition: microstructure and electrical properties*. Journal of Crystal Growth, 2005. **275**(1-2): p. e1223-e1228.
55. Bahlawane, N. and D. Lenoble, *Vanadium oxide compounds: structure, properties, and growth from the gas phase*. Chemical Vapor Deposition, 2014. **20**(7-8-9): p. 299-311.

56. Kachi, S., K. Kosuge, and H. Okinaka, *Metal-insulator transition in VnO_{2n-1}* . Journal of Solid State Chemistry, 1973. **6**(2): p. 258-270.
57. Katzke, H., P. Tolédano, and W. Depmeier, *Theory of morphotropic transformations in vanadium oxides*. Physical Review B, 2003. **68**(2): p. 024109.
58. Nag, J. and R. Haglund Jr, *Synthesis of vanadium dioxide thin films and nanoparticles*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2008. **20**(26): p. 264016.
59. Ruzmetov, D., et al., *Structure-functional property relationships in rf-sputtered vanadium dioxide thin films*. Journal of Applied Physics, 2007. **102**(11): p. 113715.
60. Chen, C., et al., *Influence of defects on structural and electrical properties of VO_2 thin films*. Journal of Applied Physics, 2011. **110**(2): p. 023707.
61. Narayan, J. and B. Larson, *Domain epitaxy: A unified paradigm for thin film growth*. Journal of Applied Physics, 2003. **93**(1): p. 278-285.
62. Homma, H., K.-Y. Yang, and I.K. Schuller, *Role of lattice matching in epitaxy: Novel Ce phase and new fcc-bcc epitaxial relationship*. Physical Review B, 1987. **36**(18): p. 9435.
63. Van Der Merwe, J.H., *Crystal interfaces. Part ii. Finite overgrowths*. Journal of Applied Physics, 1963. **34**(1): p. 123-127.
64. Matthews, J. and A. Blakeslee, *Defects in epitaxial multilayers: I. Misfit dislocations*. Journal of Crystal Growth, 1974. **27**: p. 118-125.
65. Bruinsma, R. and A. Zangwill, *Structural transitions in epitaxial overlayers*. Journal de physique, 1986. **47**(12): p. 2055-2073.
66. Tealdi, C., J. Heath, and M.S. Islam, *Feeling the strain: enhancing ionic transport in olivine phosphate cathodes for Li-and Na-ion batteries through strain effects*. Journal of Materials Chemistry A, 2016. **4**(18): p. 6998-7004.
67. Kalikmanov, V.I., *Classical Nucleation Theory*, in *Nucleation Theory*. 2013, Springer Netherlands: Dordrecht.
68. Narayan, J. and V. Bhosle, *Phase transition and critical issues in structure-property correlations of vanadium oxide*. Journal of applied physics, 2006. **100**(10): p. 103524.
69. Beteille, F. and J. Livage, *Optical switching in VO_2 thin films*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1998. **13**(1-3): p. 915-921.

70. Tang, C., et al., *Local atomic and electronic arrangements in $W_x V_{1-x} O_2$* . Physical Review B, 1985. **31**(2): p. 1000.
71. Patridge, C.J., et al., *Elucidating the Influence of Local Structure Perturbations on the Metal–Insulator Transitions of $V_{1-x} Mo_x O_2$ Nanowires: Mechanistic Insights from an X-ray Absorption Spectroscopy Study*. The Journal of Physical Chemistry C, 2012. **116**(5): p. 3728-3736.
72. Jin, P., S. Nakao, and S. Tanemura, *Tungsten doping into vanadium dioxide thermochromic films by high-energy ion implantation and thermal annealing*. Thin Solid Films, 1998. **324**(1-2): p. 151-158.
73. Shibuya, K., M. Kawasaki, and Y. Tokura, *Metal-insulator transition in epitaxial $V_{1-x} W_x O_2$ ($0 \leq x \leq 0.33$) thin films*. Applied Physics Letters, 2010. **96**(2): p. 022102.
74. Piccirillo, C., R. Binions, and I.P. Parkin, *Nb-Doped VO_2 Thin Films Prepared by Aerosol-Assisted Chemical Vapour Deposition*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2007. **2007**(25): p. 4050-4055.
75. Wu, Z., et al., *Molybdenum substitutional doping and its effects on phase transition properties in single crystalline vanadium dioxide thin film*. Journal of applied physics, 1999. **86**(9): p. 5311-5313.
76. Ghedira, M., et al., *Structural aspects of the metal-insulator transitions in $VO_{0.985}Al_{0.015}O_2$* . Journal of Solid State Chemistry, 1977. **22**(4): p. 423-438.
77. Brückner, W., et al., *Metal-Nonmetal Transition in Fe-and Al-Doped VO_2* . Le Journal de Physique Colloques, 1976. **37**(C4): p. C4-63-C4-68.
78. Burkhardt, W., et al., *W-and F-doped VO_2 films studied by photoelectron spectrometry*. Thin solid films, 1999. **345**(2): p. 229-235.
79. Yuan, X., W. Zhang, and P. Zhang, *Hole-lattice coupling and photoinduced insulator-metal transition in VO_2* . Physical Review B, 2013. **88**(3): p. 035119.
80. Zhang, W., et al., *Hole carriers doping effect on the metal–insulator transition of N-incorporated vanadium dioxide thin films*. The Journal of Physical Chemistry C, 2014. **118**(24): p. 12837-12844.
81. Wan, J., et al., *Density functional theory study of M-doped ($M = B, C, N, Mg, Al$) VO_2 nanoparticles for thermochromic energy-saving foils*. Journal of Alloys and Compounds, 2016. **662**: p. 621-627.

82. Sun, C., et al., *The modulation of metal–insulator transition temperature of vanadium dioxide: a density functional theory study*. Journal of Materials Chemistry C, 2014. **2**(43): p. 9283-9293.
83. Wei, J., et al., *Hydrogen stabilization of metallic vanadium dioxide in single-crystal nanobeams*. Nature nanotechnology, 2012. **7**(6): p. 357.
84. Zhang, J., et al., *Giant reduction of the phase transition temperature for beryllium doped VO₂*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013. **15**(13): p. 4687-4690.
85. Zhang, J., et al., *Boron-tuning transition temperature of vanadium dioxide from rutile to monoclinic phase*. The Journal of chemical physics, 2014. **141**(19): p. 194707.
86. Alivio, T.E., et al., *Postsynthetic Route for Modifying the Metal–Insulator Transition of VO₂ by Interstitial Dopant Incorporation*. Chemistry of Materials, 2017. **29**(12): p. 5401-5412.
87. Smith, H.M. and A. Turner, *Vacuum deposited thin films using a ruby laser*. Applied Optics, 1965. **4**(1): p. 147-148.
88. Patel, C., *Interpretation of CO₂ Optical Maser Experiments*. Physical Review Letters, 1964. **12**(21): p. 588.
89. Geusic, J., H. Marcos, and L. Van Uitert, *Laser oscillations in Nd-doped yttrium aluminum, yttrium gallium and gadolinium garnets*. Applied Physics Letters, 1964. **4**(10): p. 182-184.
90. Dijkkamp, D., et al., *Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material*. Applied Physics Letters, 1987. **51**(8): p. 619-621.
91. Takeuchi, I., et al., *Combinatorial synthesis and evaluation of epitaxial ferroelectric device libraries*. Applied Physics Letters, 1998. **73**(7): p. 894-896.
92. Nechache, R., et al., *Growth, structure, and properties of epitaxial thin films of first-principles predicted multiferroic Bi₂FeCrO₆*. Applied physics letters, 2006. **89**(10): p. 102902.
93. Eason, R., *Pulsed laser deposition of thin films: applications-led growth of functional materials*. 2007: John Wiley & Sons.
94. Willmott, P., *Deposition of complex multielemental thin films*. Progress in Surface Science, 2004. **76**(6): p. 163-217.

95. Allmen, M.v. and A. Blatter, *Laser-beam interactions with materials: physical principles and applications*. Vol. 2. 2013: Springer Science & Business Media.
96. Thornton, J.A., *High rate thick film growth*. Annual review of materials science, 1977. 7(1): p. 239-260.
97. Singh, R.K. and J. Narayan, *Pulsed-laser evaporation technique for deposition of thin films: Physics and theoretical model*. Physical Review B, 1990. 41(13): p. 8843.
98. Sambri, A., et al., *Plume propagation dynamics of complex oxides in oxygen*. Journal of Applied Physics, 2008. 104(5): p. 053304.
99. Scharf, T., et al., *Intrinsic stress evolution in laser deposited thin films*. Journal of applied physics, 2003. 94(7): p. 4273-4278.
100. Kim, H. and H.S. Kwok, *Correlation between target-substrate distance and oxygen pressure in pulsed laser deposition of YBa₂Cu₃O₇*. Applied physics letters, 1992. 61(18): p. 2234-2236.
101. Craciun, V., et al., *Droplet formation during extended time pulsed laser deposition of La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ thin layers*. Journal of applied physics, 1999. 85(6): p. 3310-3313.
102. Kolasinski, K.W., *Surface science: foundations of catalysis and nanoscience*. 2012: John Wiley & Sons.
103. Frank, F. and J.H. van der Merwe. *One-dimensional dislocations. I. Static theory*. in *Proc. R. Soc. Lond. A*. 1949. The Royal Society.
104. Volmer, M. and A. Weber, *Keimbildung in übersättigten Gebilden*. Zeitschrift für physikalische Chemie, 1926. 119(1): p. 277-301.
105. Stranski, I.N. and L. Krastanow, *Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander*. Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften, 1937. 71(1): p. 351-364.
106. Blank, D.H., et al., *A new approach in layer-by-layer growth of oxide materials by pulsed laser deposition*. Journal of electroceramics, 2000. 4(2-3): p. 311-318.
107. Kittel, C., *Introduction to solid state physics*. 2005: Wiley.
108. Rochow, T.G. and E.G. Rochow, *Scanning Electron Microscopy*, in *An Introduction to Microscopy by Means of Light, Electrons, X-Rays, or Ultrasound*. 1978, Springer. p. 273-298.

109. Van der Heide, P., *X-ray photoelectron spectroscopy: an introduction to principles and practices*. 2011: John Wiley & Sons.
110. Michigan, L.N.F.L.a.t.U.o. *Four point probe - LNF Wiki*. 10 février 2016; Available from: http://lnf-wiki.eecs.umich.edu/wiki/Four_point_probe.
111. Smits, F., *Measurement of sheet resistivities with the four-point probe*. Bell Labs Technical Journal, 1958. **37**(3): p. 711-718.
112. Suh, J.Y., et al., *Semiconductor to metal phase transition in the nucleation and growth of VO₂ nanoparticles and thin films*. Journal of Applied Physics, 2004. **96**(2): p. 1209-1213.
113. Marvel, R.E., et al., *Influence of deposition process and substrate on the phase transition of vanadium dioxide thin films*. Acta Materialia, 2015. **91**: p. 217-226.
114. Blaauw, C., et al., *The metal-non-metal transition in VO₂: X-ray photoemission and resistivity measurements*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1975. **8**(4): p. 459.
115. Muraoka, Y., Y. Ueda, and Z. Hiroi, *Large modification of the metal-insulator transition temperature in strained VO₂ films grown on TiO₂ substrates*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2002. **63**(6-8): p. 965-967.
116. Razavi, A., et al., *Temperature effects on structure and optical properties of radio-frequency sputtered VO₂*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1989. **7**(3): p. 1310-1313.
117. Case, F.C., *Modifications in the phase transition properties of predeposited VO₂ films*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1984. **2**(4): p. 1509-1512.
118. Olsen, D.A. and A.J. Osteraas, *The critical surface tension of glass*. The Journal of Physical Chemistry, 1964. **68**(9): p. 2730-2732.
119. Rhee, S., *Critical surface energies of Al₂O₃ and graphite*. Journal of the American Ceramic Society, 1972. **55**(6): p. 300-303.
120. Giermann, A.L. and C.V. Thompson, *Solid-state dewetting for ordered arrays of crystallographically oriented metal particles*. Applied physics letters, 2005. **86**(12): p. 121903.
121. Hryha, E., E. Rutqvist, and L. Nyborg, *Stoichiometric vanadium oxides studied by XPS*. Surface and Interface Analysis, 2012. **44**(8): p. 1022-1025.

122. Waltersson, K., et al., *The crystal structure of V₃O₇*. Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 1974. **30**(11): p. 2644-2652.
123. Soltani, M., et al., *Thermochromic vanadium dioxide smart coatings grown on Kapton substrates by reactive pulsed laser deposition*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2006. **24**(3): p. 612-617.
124. Cheng, Y.-T., L. Lin, and K. Najafi, *Localized silicon fusion and eutectic bonding for MEMS fabrication and packaging*. Journal of Microelectromechanical Systems, 2000. **9**(1): p. 3-8.
125. Yoshitake, T., T. Nishiyama, and K. Nagayama, *The role of hydrogen and oxygen gas in the growth of carbon thin films by pulsed laser deposition*. Diamond and Related Materials, 2000. **9**(3-6): p. 689-692.
126. Choi, J.-G., *The surface properties of vanadium compounds by X-ray photoelectron spectroscopy*. Applied surface science, 1999. **148**(1-2): p. 64-72.
127. Appavoo, K., et al., *Role of defects in the phase transition of VO₂ nanoparticles probed by plasmon resonance spectroscopy*. Nano letters, 2012. **12**(2): p. 780-786.
128. Sikora, A., *Incorporation de bore dans des films minces de "Diamond-Like Carbon": élaboration par ablation laser pulsée et caractérisation*. 2009, Université Jean Monnet-Saint-Etienne.
129. Quesada-González, M., et al., *Interstitial Boron-Doped TiO₂ Thin Films: The Significant Effect of Boron on TiO₂ Coatings Grown by Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition*. ACS applied materials & interfaces, 2016. **8**(38): p. 25024-25029.
130. Oka, Y., et al., *Phase transition and V⁴⁺-V⁴⁺ pairing in VO₂ (B)*. Journal of Solid State Chemistry, 1993. **105**(1): p. 271-278.
131. Srivastava, A., et al., *Selective growth of single phase VO₂ (A, B, and M) polymorph thin films*. APL materials, 2015. **3**(2): p. 026101.

Annexe I Calcul d'erreur pour la taille moyenne des cristallites

Le calcul d'erreur pour la taille moyenne des cristallites L est donné par les équations suivantes :

$$\Delta\beta = \frac{\partial\beta}{\partial\beta_{obs}} \Delta\beta_{obs}$$

$$\frac{\partial\beta}{\partial\beta_{obs}} = \frac{1}{2\sqrt{\beta_{obs}^2 - \beta_{ins}^2}} \frac{\partial}{\partial\beta_{obs}} (\beta_{obs}^2 - \beta_{ins}^2) = \frac{\beta_{obs}}{\sqrt{\beta_{obs}^2 - \beta_{ins}^2}} = \frac{\beta_{obs}}{\beta}$$

$$\Delta\beta = \frac{\beta_{obs}}{\beta} \Delta\beta_{obs}$$

$$\Delta L = \sqrt{\left(\frac{\partial L}{\partial\beta} \Delta\beta\right)^2 + \left(\frac{\partial L}{\partial\theta} \Delta\theta\right)^2}$$

$$\frac{\partial L}{\partial\beta} = \frac{-0.9\lambda}{\beta^2 \cos 2\theta/2} = \frac{-L}{\beta}$$

$$\frac{\partial L}{\partial\theta} = \frac{-0.9\lambda}{\beta(\cos 2\theta/2)^2} \frac{\partial}{\partial\theta} (\cos 2\theta/2) = \frac{-0.9\lambda}{\beta(\cos 2\theta/2)^2} \sin 2\theta/2 = -L \frac{\sin 2\theta/2}{\cos 2\theta/2} = -L \tan 2\theta/2$$

$$\Delta L = \sqrt{\left(\frac{-L}{\beta} \Delta\beta\right)^2 + (-L \tan 2\theta/2 \Delta\theta)^2} = L \sqrt{\left(\frac{\beta_{obs}}{\beta^2} \Delta\beta_{obs}\right)^2 + (\tan 2\theta/2 \Delta\theta)^2}$$

Annexe II Approximation de la proportion de l'impact du laser sur chaque cible composant la cible mosaïque

Un modèle simplifié du parcours du laser sur la cible a été développé. Il permet d'estimer la proportion respective de l'impact sur la cible. L'impact des impulsions laser sur la cible se déplace selon une droite passant par le centre de la cible. Une des extrémités de cette droite touche le bord de la cible mais pas l'autre. En fait, le segment de la droite qui relie le bord de la cible au centre est l_1 et est aussi égale au rayon r de la cible et le segment de la droite qui relie le centre à l'autre extrémité de la droite est l_2 (voir Figure A.II.a). La longueur totale de la droite est $l = l_1 + l_2$. Deuxièmement, cette droite subit une rotation autour du centre de la cible d'un angle $\theta = 2\pi / (2n)$ où n est le nombre de rotations pour faire une révolution complète.

On peut identifier deux cas où les droites du parcours des impulsions laser peuvent se situer sur la cible. Le segment l_1 de la droite peut se situer sur la cible V et le segment l_2 peut se situer sur la cible C (voir Figure A.II.b) ou bien l'opposé (voir Figure A.II.c). Le nombre de droites qui correspond au premier cas lors d'une révolution est n_1 et le nombre de droites qui correspond au deuxième cas lors d'une révolution est n_2 . Le nombre de rotations $n = n'/2 = n_1 + n_2$ où n' est le nombre de rotations total.

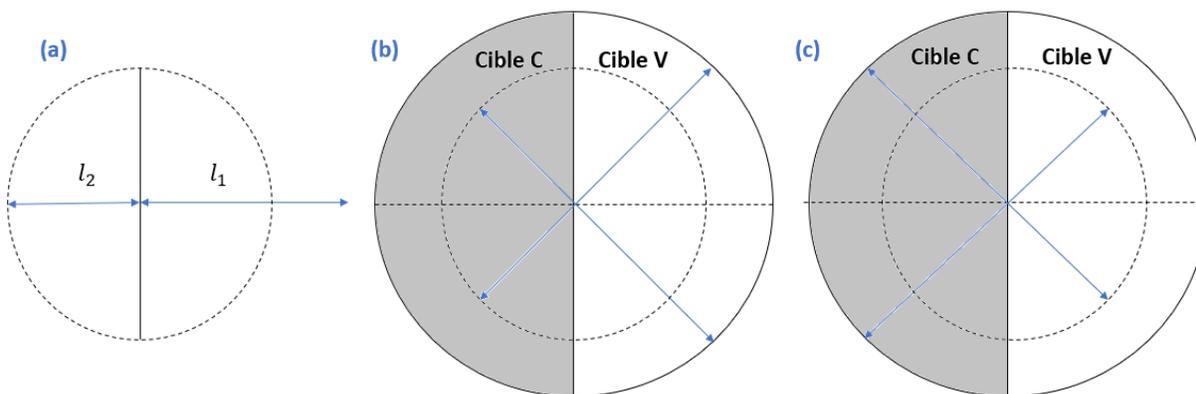


Figure A.II.1 : (a) Les segments de la droite du parcours des impulsions laser l_1 et l_2 (b) Cas où la droite est située de telle manière à ce que l_1 est sur la cible V et l_2 est sur la cible C (c) Cas opposé.

On peut alors calculer la proportion du parcours des impulsions laser qui se retrouve sur chaque cible :

$$c_1 = l_2/l; v_1 = l_1/l$$

$$c_2 = l_1/l; v_2 = l_2/l$$

$$c_{total} = (n_1c_1 + n_2c_2)/n = (n_1l_2 + n_2l_1)/nl$$

$$v_{total} = (n_1v_1 + n_2v_2)/n = (n_1l_1 + n_2l_2)/nl$$

$$n_1 = n_2 = n/2$$

$$\therefore c_{total} = (n/2)(l_2 + l_1)/nl = 1/2 = v_{total}$$

Où c_1 est la proportion de la droite qui se retrouve sur la cible C et v_1 sur la cible V dans le premier cas, c_2 et v_2 sont les proportions correspondantes dans le deuxième cas, c_{total} est la

proportion du parcours total des impulsions laser qui se retrouve sur la cible C et v_{total} sur la cible V. La cible qui est recouverte de 50 % de la cible C a donc une proportion pareille du parcours des impulsions laser sur la cible C (50 %).

Il faut mentionner que ce modèle est simplifié et ne considère pas plusieurs des complexités du parcours réel du laser. Tout d'abord, la cible ne fait pas une révolution exacte, c'est-à-dire, θ n'est pas exactement un multiple de 2π et la rotation n'est pas instantanée. Le laser n'est pas un point continu, il ablate une certaine surface à une fréquence donnée. De plus, lorsque le laser rencontre une intersection entre deux morceaux de la cible, la plume d'ablation s'écarte du chemin direct vers le substrat et donc elle ne se rend pas au substrat dans ce cas-là. La cible de C est superposée sur la cible de V et a une épaisseur de 2 mm. La cible V est alors légèrement plus loin du laser que la cible C. Étant donné que le porte-cible est à un angle de 45° par rapport au laser (voir Figure 2.1), le laser se déplace ainsi un peu plus loin sur la cible V que C. La lentille sur le chemin optique du laser a un point focal qui est placé derrière la cible. La tâche focale doit donc être un peu plus grande sur la cible C que la cible V et la fluence plus petite sur cette cible. Cette différence de fluence est tout de même assez petite, car il est impossible de discerner la différence de tâche focale à l'aide de la loupe qui est utilisée pour faire cette mesure.