

UNIVERSITÉ DE LIMOGES
ÉCOLE DOCTORALE SIMMEA
FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES

Thèse

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Discipline : Matériaux céramiques et traitements de surfaces

présentée et soutenue par

Virginie THERY

le 10 Novembre 2017

**Étude de la microstructure et des transitions
de phases électroniques et cristallines de
couches épitaxiales de VO₂ déposées sur
différents substrats.**

**Thèse dirigée par Alexandre BOULLE, Aurelian CRUNTEANU,
Jean-Christophe ORLIANGES**

JURY :

Président

Philippe THOMAS

Directeur de recherche CNRS, SPCTS, Limoges

Rapporteurs

Marie-Paule BESLAND

Directeur de recherche CNRS, IMN, Nantes

Mario MAGLIONE

Directeur de recherche CNRS, ICMCB, Bordeaux

Examineurs

Jean FOMPEYRINE

Chercheur, IBM, Zurich (Suisse)

Joe SAKAI

Ingénieur de recherche CNRS, GREMAN, Tours

Alexandre BOULLE

Directeur de recherche CNRS, SPCTS, Limoges

Aurelian CRUNTEANU

Chargé de recherche CNRS, XLIM, Limoges

Jean-Christophe ORLIANGES

Maître de conférence, XLIM, Limoges

*« Croyez en vos rêves et ils se réaliseront peut-être.
Croyez en vous et ils se réaliseront sûrement. »*

Martin Luther King

À mon père,

Remerciements

Ce travail de thèse, financé par la région limousin et le LabEx, résulte d'une collaboration entre les laboratoires de Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS) et XLIM de Limoges. Je tiens à remercier Monsieur Thierry CHARTIER, directeur du SPCTS, de m'avoir accueillie au sein du laboratoire.

Je tiens tout d'abord à remercier Madame Marie-Paule BESLAND, directrice de recherche CNRS à l'IMN de Nantes et Monsieur Mario MAGLIONE, directeur de recherche CNRS à l'ICMCM de Bordeaux, d'avoir accepté d'assurer la fonction de rapporteur. Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Jean FOMPEYRINE, chercheur chez IBM à Zurich, Monsieur Joe SAKAI, ingénieur de recherche CNRS à l'institut GREMAN de Tours, pour avoir accepté d'examiner ce manuscrit. J'exprime ma plus grande gratitude envers Monsieur Philippe THOMAS, directeur de recherche CNRS au SPCTS de Limoges, d'avoir accepté de présider ce jury.

Je remercie, à présent, Monsieur Alexandre BOULLE, directeur de recherche CNRS au SPCTS, Monsieur Aurelian CRUNTEANU, chargé de recherche CNRS à XLIM, ainsi que Jean-Christophe ORLIANGES, maître de conférence à l'université de Limoges, pour la confiance que vous m'avez témoignée en dirigeant ces travaux de thèse. Un merci tout particulier pour la compréhension et l'humanité dont ils ont fait preuve en toutes circonstances.

Mes remerciements vont également à mes collègues de bureau, Jérôme, Benjamin et Vincent, avec qui j'ai pu partager des discussions, mais également de nombreux moments de rire (qui ont parfois gênés les voisins du couloir). Enfin merci à tous ceux qui ont partagés mes moments de repas au sein du laboratoire (Nadia, Lyna, Alex, Léna, Amélie, Marc, Monsieur Chenu, Julie, JR, Jenny, Emeline, Marion, Marina, et tous les autres).

Merci à mes amis (Claire, Julien, Emilie, Magouille, Thomas C, ...), ma famille des "Hauts de France" (Maman, Tanguy, Sylvie, Jérémie, Papy, Mamie, ma cloche préférée, Marine, Nénette, Marraine, Carine, Tonton, Charline, mes filleuls d'amour Audric et Mathis, ...) et ma belle-famille qui ont fait de chaque retour à *m'baraque* une vraie bouffée

d'oxygène! Un merci plus particulier à Guillaume qui a partagé quotidiennement les instants de doute et de joie. Un grand merci aux collègues de la Croix-Rouge Française du 62 (Laurent, LN, Elsa, Thomas, Emilie, ...) et de Limoges (Maeva, Arnaud, Mathieu, Kahz, Sandrine, ...) pour les divertissements sur les postes de secours. Enfin, merci aux membres de l'association des 1000&UN loisirs (Guillaume, Nico, Cynthia, ...) et à mes animateurs (Noémie, Seb, Antho, ...) qui me permettent de me souvenir que la vie est faite de petits bonheurs.

Je finirai par remercier mon père qui n'aura pas eu le temps de voir de son vivant le résultat de ses années de soutien. En espérant que de là où tu es, tu es autant fier de moi que je le suis de toi pour t'être battu contre cette maladie.

Table des matières

Introduction générale	5
Chapitre 1 : L'oxyde de vanadium VO₂ : structure et propriétés	9
1.1 Les matériaux à transition métal-isolant	10
1.1.1 Généralités	10
1.1.2 Les oxydes de vanadium	10
1.1.2.1 La famille des phases de Magnéli du type V _n O _{2n-1}	12
1.1.2.2 La famille des phases de Wadsley du type V _n O _{2n+1}	13
1.2 Le dioxyde de vanadium	13
1.2.1 Caractéristiques générales de VO ₂	13
1.2.2 Domaines d'applications	14
1.2.3 Propriétés structurales	15
1.2.3.1 Structure rutile R	16
1.2.3.2 Structure monoclinique M1	17
1.2.3.3 Description de la structure R dans le référentiel de la structure M1	18
1.2.3.4 Structure monoclinique M2	19
1.2.3.5 Autres types de structures de VO ₂	20
1.2.4 Propriétés électriques de VO ₂ lors de la transition métal-isolant	21
1.3 Les mécanismes de transition métal-isolant de VO ₂	23
1.3.1 Diagramme de bandes	23
1.3.2 Transition de type Mott-Hubbard	24
1.3.3 Transition de Peierls	25
1.3.4 Discussion sur le type de transition métal-isolant de VO ₂	26
1.4 Influence des paramètres extrinsèques	27
1.4.1 Influence des contraintes	28
1.4.2 Effet du dopage sur la transition métal-isolant de VO ₂	30
1.5 Conclusion	30
Chapitre 2 : Synthèse et caractérisation	33
2.1 Réalisation de films minces	34
2.1.1 Dépôt de couches minces de VO ₂ par évaporation par faisceau d'électrons	34
2.1.1.1 Principe	35
2.1.1.2 Paramètres de dépôt	36
2.1.2 L'ablation laser	36
2.1.2.1 Principe de la PLD	36
2.1.2.2 Dispositif expérimental de dépôt par ablation laser	37
2.1.2.3 Paramètres de dépôt	38
2.1.3 Mécanismes de croissance et contraintes épitaxiales	39
2.1.3.1 Mécanismes de croissance	39
2.1.3.2 Contraintes épitaxiales	40
2.2 Caractérisations structurales des couches minces	42
2.2.1 Diffraction des Rayons X	42
2.2.1.1 Théorie de la diffraction des rayons X	42
2.2.1.2 Description du montage	46

2.2.1.3	Types de mesures	49
2.2.2	Spectroscopie Raman	52
2.3	Caractérisations électriques	54
2.3.1	Mesure de résistivité	54
2.3.1.1	Mesure de la résistivité en utilisant la technique de 4 pointes en ligne	54
2.3.1.2	Mesure de la résistivité en utilisant la technique de 4 pointes en carré	56
2.3.2	Caractéristiques courant-tension	57
2.4	Conclusion	59

Chapitre 3 : Étude de couches minces de VO₂ déposées sur substrats de saphir 61

3.1	Orientation et qualité cristalline	63
3.2	Influence des paramètres de dépôt	67
3.2.1	Qualité cristalline hors du plan des couches minces de VO ₂ de 100 nm d'épaisseur obtenues dans diverses conditions expérimentales	68
3.2.2	Qualité cristalline dans le plan de l'interface	72
3.2.3	Spectroscopie Raman	75
3.3	Étude des propriétés électriques des couches minces de VO ₂	77
3.3.1	Résistivité des couches minces de VO ₂	77
3.3.2	Caractéristiques I-V	78
3.4	Étude de la transition structurale en température des couches minces de VO ₂ / Saphir (001)	80
3.5	Conclusion	86
3.6	Influence de l'épaisseur des films	89
3.6.1	État de déformation des films	89
3.6.1.1	Déformation hors du plan	89
3.6.1.2	Déformation d'origine thermique	90
3.6.2	Évolution des propriétés électriques	92
3.6.3	Évolution des propriétés structurales	96
3.6.4	Caractérisation de la phase intermédiaire	99
3.6.5	Conclusion	100
3.7	Effet du dopage au tungstène	101
3.7.1	Synthèse et détermination du taux de dopage présents dans les films minces	101
3.7.1.1	Synthèse des films minces dopés	101
3.7.1.2	Détermination du taux de dopage	102
3.7.2	Étude structurale	103
3.7.3	Étude de la transition électrique métal-isolant	105
3.7.4	Étude de la transition structurale	108
3.7.5	Conclusion	111

Chapitre 4 : Étude de couches minces de VO₂ déposées sur substrats de dioxyde de titane 113

4.1	Désaccord de réseau VO ₂ /TiO ₂ (001)	115
4.1.1	Coefficient de dilatation thermique	116

4.1.2	Paramètres de maille à 500°C	116
4.1.3	Désaccord de réseau à 500°C	117
4.1.4	Épaisseur critique	117
4.2	Étude d'une couche mince de 100 nm d'épaisseur	119
4.2.1	Orientation et qualité cristalline	120
4.2.2	Transition structurale et électrique	122
4.2.2.1	Transition Structurale	122
4.2.2.2	Transition métal-isolant	127
4.3	Influence de l'épaisseur des films	130
4.3.1	Évolution des propriétés électriques	130
4.3.2	Évolution des propriétés structurales	132
4.4	État de déformation des couches VO ₂ /TiO ₂ (001)	134
4.4.1	Déformation hors du plan : première approche	134
4.4.2	Étude bibliographique des paramètres de maille de la phase Rutile de VO ₂	136
4.4.3	Analyse de l'état de déformation complet : deuxième approche	137
4.5	Désaccord de réseau	146
4.6	Étude d'une couche mince de 100 nm d'épaisseur	147
4.6.1	Orientation et qualité cristalline	147
4.6.2	Transition structurale et électrique	149
4.6.2.1	Transition structurale	149
4.6.2.2	Transition électrique	152
4.7	Influence de l'épaisseur des films	155
4.7.1	Évolution des propriétés électriques	155
4.7.2	Évolution des propriétés structurales	157
4.8	État de déformation hors du plan	160
4.9	Conclusion	164
	Conclusion générale	167
	Table des figures	187
	Liste des tableaux	197

Introduction générale

Depuis plusieurs années, nous assistons au développement très rapide des systèmes de communication et d'information. Actuellement, de nombreux chercheurs dédient leurs recherches à la miniaturisation des composants dans les systèmes comme décrit par la loi de Moore. Mes travaux de thèse, réalisés en collaboration avec les laboratoires SPCTS et Xlim portent sur l'étude de matériaux destinés à être intégrés dans des commutateurs et circuits hautes-fréquences ultra-rapides.

Les matériaux à transition de phase métal-isolant sont caractérisés par un changement abrupt de leurs propriétés physiques au cours de la transition. Dans le cas du dioxyde de vanadium (VO_2) la résistivité électrique varie de plusieurs ordres de grandeur au cours de la transition, passant d'un état transparent (phase isolante) à un état hautement réfléchissant (phase métallique) dans une large bande spectrale. Cette transition ultra-rapide et réversible peut être induite par différentes excitations externes (température, excitation optique ou électrique). La transition électrique de VO_2 s'accompagne également d'une transition structurale entre une phase monoclinique (isolante) et une phase rutille (métallique).

Les défauts et les déformations conditionnent de manière déterminante les propriétés des matériaux. Dans le cas des couches minces obtenues par croissance épitaxiale, les défauts et les déformations sont principalement induits par le désaccord de maille entre le substrat et la couche. L'axe "Organisation structurale multiéchelle des matériaux" du laboratoire SPCTS, oriente une partie de ses travaux de recherche sur la caractérisation fine des défauts et des déformations dans les couches minces par diffraction des rayons X. C'est au sein de cette équipe que se sont déroulés ces travaux, en étroite collaboration avec l'équipe MIcro et Nano structures pour les Télécoms du laboratoire Xlim. Dans cette étude, il s'est agit d'examiner en parallèle l'évolution des propriétés structurales et électriques des films sous l'effet de paramètres micro-structuraux induits au cours de la croissance : déformations épitaxiales, déformations thermiques, écarts à la stœchiométrie et nature et orientation des substrats.

Ce mémoire se divise en quatre chapitres. Le **premier chapitre** présente un état de l'art des connaissances liées au dioxyde de vanadium. Une attention particulière est portée sur la description des structures cristallines ainsi que sur les mécanismes guidant la transition métal-isolant du matériau. Le **deuxième chapitre** est quant à lui consacré à la présentation des techniques expérimentales utilisées dans le cadre de ce travail. La première partie concerne la réalisation des films minces et la présentation des différents modes de croissance. La seconde s'oriente sur les techniques de caractérisations des propriétés structurales et électriques des films minces. Dans le **troisième chapitre**, nous

étudierons la transition structurale et la transition électrique de couches minces de VO_2 épitaxiées sur un substrat de saphir orienté (0001). Après avoir caractérisé une couche mince de 100 nm d'épaisseur, prise pour référence, nous avons optimisé les conditions de synthèse lors du dépôt des films minces par évaporation à canon d'électrons. Dans une deuxième partie, des couches d'épaisseurs variables ont été synthétisées afin d'observer l'influence des contraintes sur les transitions de VO_2 . Nous terminerons l'étude de films de VO_2 déposés sur des substrats de saphir en analysant l'effet du dopage au tungstène sur les transitions électriques et structurale de VO_2 . Le **quatrième chapitre** sera, quant à lui, consacré à l'étude de films minces de VO_2 épitaxiés sur des substrats de dioxyde de titane. Dans ce dernier chapitre, nous verrons l'influence du substrat TiO_2 orienté (001) sur les transitions de VO_2 . La fin du quatrième chapitre s'orientera l'influence d'un substrat TiO_2 orienté (111). Dans les deux cas il sera démontré que la relaxation des films est en partie assurée par des lacunes d'oxygène, ce qui détermine entièrement les propriétés électriques des films obtenus.

Chapitre 1 :
L'oxyde de vanadium VO₂ : structure
et propriétés

Dans la première partie de ce chapitre nous présenterons les oxydes à transition de phase métal-isolant. Parmi ces oxydes, notre étude s'est portée sur le dioxyde de vanadium. Ainsi, après s'être intéressés aux différents domaines d'application de ce matériau, nous présenterons ses propriétés structurales et électriques au cours de la transition de phase métal-isolant.

La seconde partie décrira les mécanismes guidant la transition de phase. Après avoir présenté les deux types de mécanismes de transition métal-isolant de VO₂ et le rôle des orbitales électroniques, nous montrerons que la discussion sur le type de mécanisme est encore ouverte à l'heure actuelle. Enfin, nous terminerons cette partie par un bref état de l'art de l'influence des contraintes présentes dans les couches minces sur la transition métal-isolant de VO₂.

1.1 Les matériaux à transition métal-isolant

1.1.1 Généralités

Les matériaux dits intelligents, ou fonctionnels, ont la capacité de recevoir des informations de leur environnement et d'interagir avec ce dernier en changeant leurs propriétés (électriques, optiques, mécaniques, ...) suite à des stimuli ou excitations externes [1]. Par exemple, les matériaux thermochromes changent de propriétés optiques (couleur) en fonction de la température ; dans ce cas le matériau reçoit une information d'ordre thermique et produit une réponse optique.

Parmi ces matériaux intelligents, nous nous intéresserons plus particulièrement aux oxydes présentant une transition isolant-métal à une température donnée. Ces transitions peuvent être rapides et induire un changement important des propriétés (électriques, optiques) du matériau. La figure 1.1, montre qu'il existe une grande diversité d'oxydes métalliques présentant une transition de phase métal-isolant (MIT : *Metal-Insulator Transition*) dans la gamme de température de 50 K à 1200 K [2]. Chacun de ces oxydes est caractérisé par une température de transition qui lui est propre.

1.1.2 Les oxydes de vanadium

La figure 1.1 indique qu'un grand nombre des oxydes métalliques présentant une transition de phase appartiennent à la famille des oxydes de vanadium. Du fait des modifications importantes de leurs propriétés électriques et optiques associées à cette

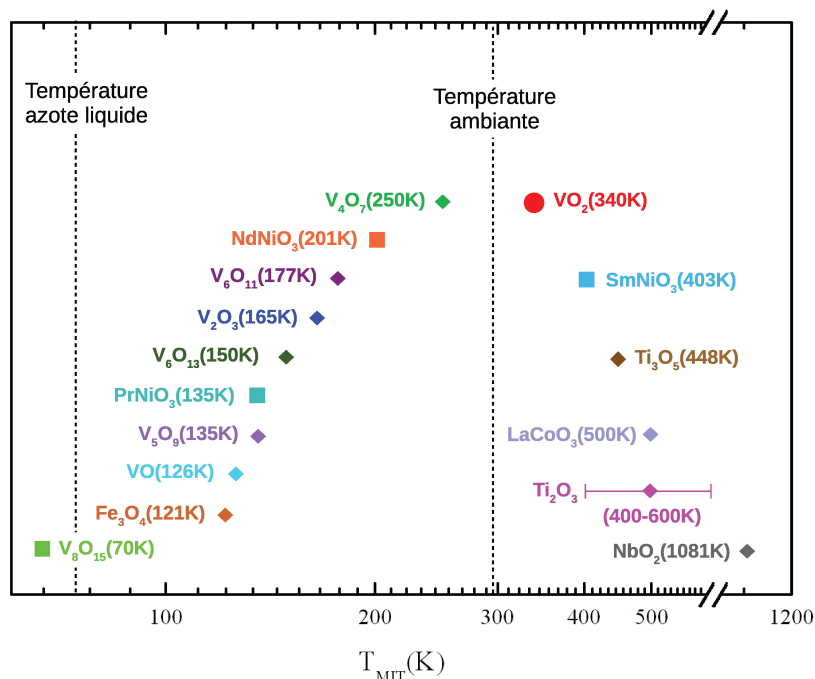


FIGURE 1.1 – Quelques exemples des oxydes métalliques présentant une transition de phase métal-isolant [2].

transition, ces derniers font actuellement l'objet d'une grande attention de la part de la communauté scientifique du point de vue fondamental et applicatif. Tous les oxydes de vanadium ne présentent cependant pas de transition métal-isolant, certains sont purement métalliques (V_7O_{13}) et d'autres isolants (V_2O_5) [2, 3, 4, 5].

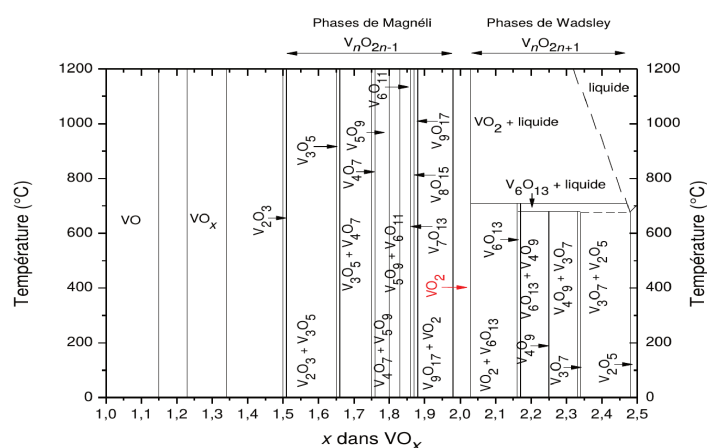


FIGURE 1.2 – Diagramme de phases vanadium-oxygène [6].

Comme le montre la figure 1.2 [6], les différents oxydes de vanadium présentent un degré d'oxydation du vanadium compris entre +II (phase VO pour un ratio $\frac{\text{O}}{\text{V}} < 1.15$)

et +V (phase V₂O₅ pour un ratio $\frac{O}{V} > 2.5$). Le contrôle précis de la teneur en oxygène durant l'élaboration d'un oxyde de vanadium apparaît alors comme crucial afin d'obtenir la phase désirée et d'éviter la formation de couches polyphasées.

oxyde	Température de transition (K)
V ₃ O ₅	425
VO ₂	341
V ₄ O ₇	250
V ₆ O ₁₁	177
V ₂ O ₃	165
V ₅ O ₉	135
VO	126
V ₈ O ₁₅	70

Tableau 1.1 – Température des transitions de phases métal-isolant des différents oxydes de vanadium.

La plupart des oxydes de vanadium présentent une transition de phases du premier ordre. Cette dernière est caractérisée par une discontinuité abrupte d'une variable d'état (résistivité, transmission optique) et se produit lorsque le matériau est soumis à une température supérieure à une valeur critique (T_{MIT}), appelée température de transition métal-isolant. Le tableau 1.1 recense les températures de transition pour certains des oxydes de vanadium. VO₂ possède une température de transition métal-isolant, T_{MIT} , à 68°C [4].

1.1.2.1 La famille des phases de Magnéli du type V_nO_{2n-1}

Un domaine particulier du diagramme de phases vanadium-oxygène concerne les phases de Magnéli du type V_nO_{2n-1} (voir Figure 1.2) . Ce type de famille a été découvert pour la première fois par A. Magnéli pour les oxydes de molybdène [7]. Ces phases Magnéli des oxydes de vanadium sont définies selon la formule suivante [8] :

$$V_nO_{2n-1} = V_2O_3 + (n - 2)VO_2 \text{ avec } 3 \leq n \leq 9 \quad (1.1)$$

Les phases de Magnéli présentent un défaut en oxygène par rapport au dioxyde de vanadium et possèdent un degré d'oxydation du vanadium compris entre +III et +IV. Cette sous-stœchiométrie entraîne une légère distorsion de la maille rutilé du cristal. En effet, les phases de Magnéli possèdent toutes une structure cristalline dérivée de la

structure quadratique haute température du dioxyde de vanadium (structure décrite dans la section suivante). Dans les phases Magnéli, les octaèdres décrivant la structure rutile sont divisés en blocs de formule $n\text{-VO}_6$ et sont reliés les uns aux autres par leurs faces suivant l'axe c_R . Les mailles sont alors composées de deux types de liaisons ioniques entre d'une part les ions O^{-II} et les $(n - 2)$ ions V^{+IV} et d'autre part entre les ions O^{-II} et les ions V^{+III} .

1.1.2.2 La famille des phases de Wadsley du type $\text{V}_n\text{O}_{2n+1}$

Une autre région particulière du diagramme de phase vanadium-oxygène est définie par les oxydes de vanadium de composition chimique $\text{V}_n\text{O}_{2n+1}$ (voir figure 1.2). Le domaine d'existence des phases de Wadsley est compris entre la phase de VO₂ et la phase de V₂O₅ dans le diagramme de phase vanadium-oxygène. La plupart des phases de Wadsley présentent également une transition de type semi-conducteur/métal pour laquelle leurs propriétés magnétiques ont été étudiées. Les phases de Wadsley présentent un excès en oxygène par rapport à VO₂, le degré d'oxydation du vanadium est alors compris entre +IV et +V.

Ces travaux de cette thèse se sont plus particulièrement portés sur l'étude du dioxyde de vanadium, qui représente la frontière entre les phases de Wadsley et les phases de Magnéli. La suite de ce chapitre sera ainsi consacrée à ce composé.

1.2 Le dioxyde de vanadium

1.2.1 Caractéristiques générales de VO₂

La transition métal-isolant de VO₂, proche de la température ambiante, a été mise en évidence par F.J. Morin en 1957 [4]. Cette transition est plus précisément une transition métal-semiconducteur, néanmoins, par habitude, la communauté scientifique parle de transition métal-isolant lorsqu'elle décrit la transition du dioxyde de vanadium. Dans la suite de ces travaux, nous conserverons cette dénomination. Au cours de sa transition, les propriétés de VO₂ se modifient fortement, passant d'un état isolant pour une température inférieure à 68°C (341 K) à un état métallique pour une température supérieure à cette dernière. Cette transition affectant les propriétés électriques du matériau est également accompagnée d'une transition structurale et d'une modification des propriétés optiques, mécaniques... La suite de ce manuscrit sera plus particulièrement dédiée à l'étude de la transition structurale et de la transition électrique de VO₂.

1.2.2 Domaines d'applications

La figure 1.3, inspirée des travaux de Z. Yang *et al.* présente les différents domaines d'application des oxydes à transition de phase métal-isolant [2]. L'utilisation de VO₂ est principalement intéressante dans l'élaboration de fenêtres intelligentes [9, 10, 11], de micro-bolomètres [12, 13], de modulateurs de lumière [14, 15, 16] ou encore comme commutateurs électriques pour les domaines DC, RF et micro-ondes [17, 18, 19].

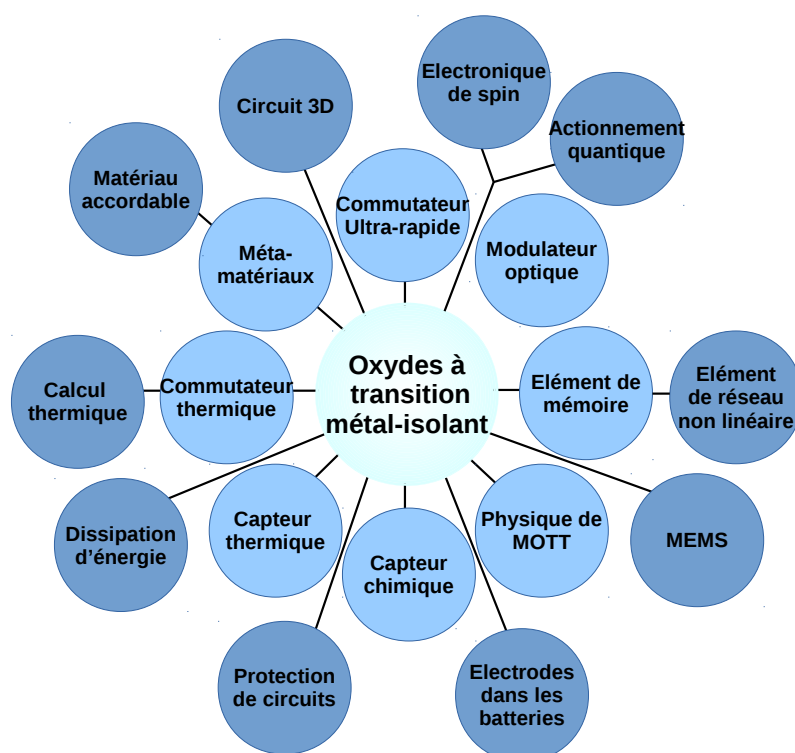


FIGURE 1.3 – Domaines d'applications des oxydes à transition de phase métal-isolant [2].

Les recherches des laboratoires de Limoges (SPCTS et Xlim), s'orientent plus particulièrement sur l'utilisation de VO₂ dans les commutateurs électriques dans le domaine des hyperfréquences [20, 21] et dans la réalisation de métamatériaux térahertz accordables à base de VO₂ [22].

La figure 1.4 montre un exemple de commutateur électrique réalisé au laboratoire Xlim [21]. Le principe consiste à insérer un motif de VO₂ entre deux électrodes. Lorsque VO₂ est à l'état isolant ($T < T_{MIT}$), le motif se comporte comme une forte résistance en parallèle avec une faible capacité, le commutateur est en état bloqué (OFF). Inversement,

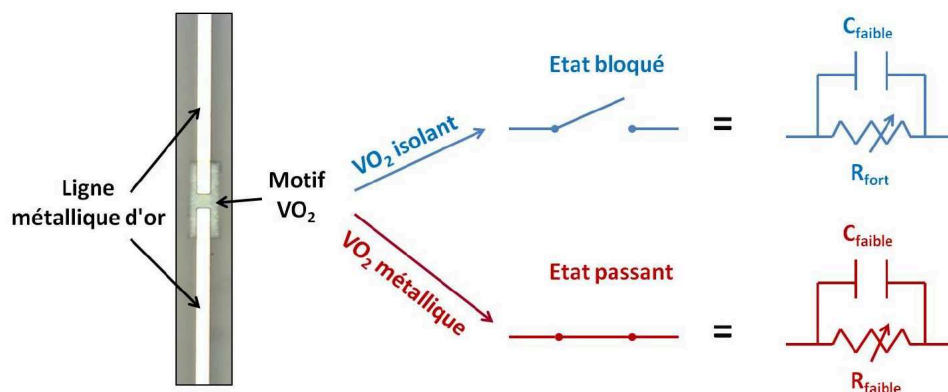


FIGURE 1.4 – Image d'un commutateur électrique à base de VO₂ et son schéma électrique équivalent dans l'état isolant et métallique [21].

quand le motif de VO₂ est à l'état métallique ($T > T_{MIT}$), il est considéré comme une faible résistance en parallèle avec une faible capacité, le commutateur est en état passant (ON) et laisse passer le courant.

Le caractère très large bande de la transition métal-isolant de VO₂, dans plusieurs domaines de fréquence (RF, micro-onde, ondes millimétriques), allant jusqu'au térahertz, est également étudié au sein des laboratoires de Limoges [22]. L'utilisation de la transition métal-isolant est intéressante en vue d'applications dans les systèmes de commutation ou pour des systèmes de télécommunication hautes fréquences.

L'ensemble des dispositifs cités précédemment nécessitent que le dioxyde de vanadium soit présent sous forme de couche mince. La structure cristalline des couches, ainsi que les contraintes résiduelles peuvent alors modifier considérablement les propriétés de VO₂ (par exemple, la valeur de la température de transition et l'amplitude du changement des propriétés électriques lors de la transition). Les travaux développés dans cette thèse s'orientent principalement sur la compréhension de l'origine et des conséquences, sur la transition métal-isolant, des contraintes dans les films minces de VO₂.

Nous commencerons par décrire les propriétés structurales du dioxyde de vanadium.

1.2.3 Propriétés structurales

Au cours de la transition métal-isolant du VO₂, un réarrangement structural est observé. Le dioxyde de vanadium passe alors d'une structure monoclinique (communément notée M1) à basse température à une structure rutile (R) à des températures supérieures

à T_{MIT} . Les structures M1 et R ne sont pas les seules structures cristallographiques possibles du VO₂. En effet, sous certaines conditions, nous pouvons retrouver VO₂ sous différentes autres formes cristallines. Dans la suite, nous allons décrire succinctement les différentes structures cristallographiques du matériau.

1.2.3.1 Structure rutile R

La phase rutile R de VO₂ ($T > T_{MIT}$) appartient au groupe d'espace $P4_2/mnm$, les atomes de vanadium forment un réseau tétragonal centré et les atomes d'oxygène forment des octaèdres déformés autour de chaque atome de vanadium. Ainsi, on retrouve 4 distances V-O₁ équivalentes dans le plan apical de l'octaèdre (l'atome de vanadium et les 4 atomes d'oxygène se situent dans le même plan) et 2 distances V-O₂ équivalentes dans le plan équatorial de l'octaèdre [23]. Les paramètres de mailles déterminés par D.B. Mc Whan et M. Marezio au début des années 70 [24], sont reportés dans le tableau 1.2.

a	4.5546 Å
c	2.8514 Å

Tableau 1.2 – Paramètres de maille de la structure rutile de VO₂ à 360K [24].

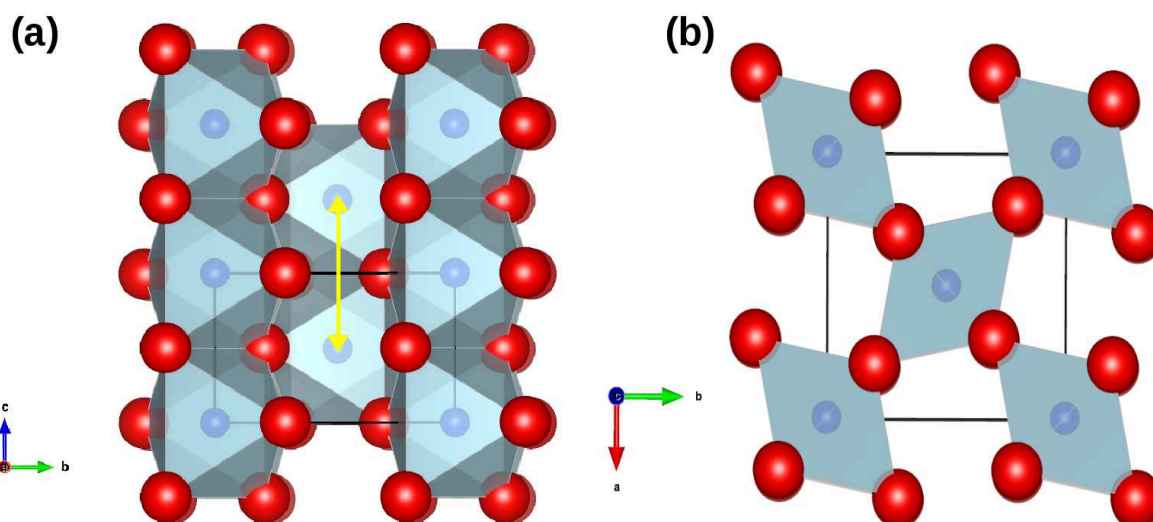


FIGURE 1.5 – Structure rutile R de VO₂ (atomes de vanadium en bleu, atomes d'oxygène en rouge) (a) dans le plan (\vec{b}, \vec{c}) ; (b) dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) .

La représentation de la structure rutile (voir figure 1.5) met en évidence les octaèdres formés par les atomes d'oxygène. Chaque octaèdre partage une arête le long de l'axe c ,

formant ainsi des chaînes infinies. De plus, on remarque que les octaèdres des sommets de la maille tétragonale sont tournés de 90 ° par rapport à celui du centre de la maille.

Chaque maille contient 2 atomes de vanadium et 4 atomes d'oxygène, aucune liaison entre les atomes de vanadium n'existe.

1.2.3.2 Structure monoclinique M1

La phase monoclinique M1 de VO₂ ($T < T_{MIT}$) appartient au groupe d'espace $P2_1/c$, les atomes de vanadium formant des paires V-V, inclinées en zigzag, le long de l'axe c_R de la maille rutile, ce dernier étant colinéaire à l'axe a_M de la maille monoclinique. Les distances entre les paires alternent entre courtes (2.613 Å) et longues (3.176 Å) liaisons, respectivement représentées par les flèches violettes et jaunes sur la figure 1.6 [25]. Plusieurs chercheurs ont caractérisé la structure M1, dans la suite de ces travaux nous nous sommes basés sur la description des paramètres de maille faite par D. Kucharczyk en 1979 [26]. Ces derniers sont présentés dans le tableau 1.3.

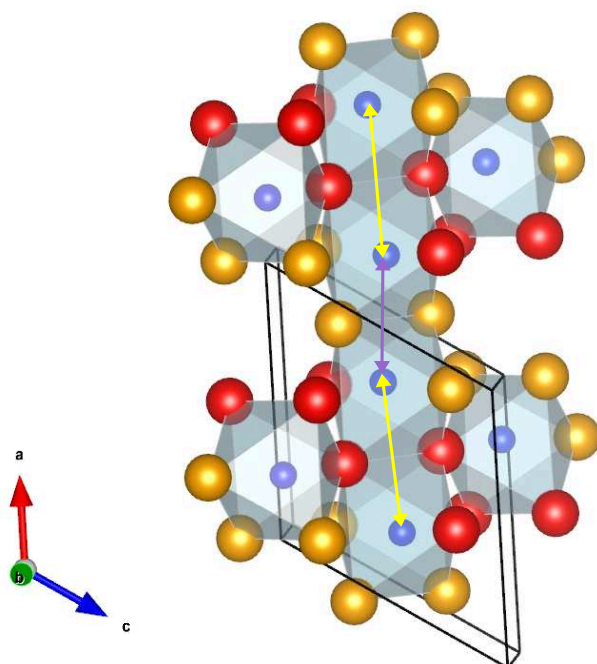


FIGURE 1.6 – Structure monoclinique M1 de VO₂ (atomes de vanadium en bleu, atomes d'oxygène O1 en orange et O2 en rouge).

La figure 1.6 représente la structure monoclinique M1 du dioxyde de vanadium.

a	5.75175 Å
b	4.52596 Å
c	5.38326 Å
β	122.6148°

Tableau 1.3 – Paramètres de maille de la structure monoclinique M1 de VO₂ [26].

Le nombre d'atome de V(+IV) et d'O(-II) est respectivement de 4 et 8 atomes par maille. Deux types de distances V-O sont mises en évidences ($d_{V-O1} = 1.77$ Å, oxygènes représentés en orange et $d_{V-O2} = 2.01$ Å, oxygènes représentés en rouge sur la figure 1.6) [27].

1.2.3.3 Description de la structure R dans le référentiel de la structure M1

Afin de mieux comprendre les transitions de phases de VO₂, il peut être pratique de décrire la structure R avec une maille monoclinique similaire à M1. La maille obtenue est alors notée R(M1) [28] :

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{R(M1)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 2 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_R$$

Les paramètres de maille de la structure R(M1) sont rassemblés dans le tableau 1.4. Les paramètres de mailles diffèrent légèrement de la structure monoclinique M1. En effet, nous trouvons un écart de -0.85% pour le paramètre $a_{R(M1)}$, 0.63% pour le paramètre $b_{R(M1)}$ et -0.18% pour le paramètre $c_{R(M1)}$. De même, l'angle β de la structure M1 n'est pas tout à fait égale à 122° (122.6148°).

$a_{R(M1)}$	5.7028 Å
$b_{R(M1)}$	4.5546 Å
$c_{R(M1)}$	5.3735 Å
$\beta_{R(M1)}$	122.04°

Tableau 1.4 – Paramètres de maille de la structure monoclinique R(M1) de VO₂.

1.2.3.4 Structure monoclinique M2

Lors de l'étude de la transition de phase dans le matériau, plusieurs chercheurs ont démontré que des phases intermédiaires de VO₂ peuvent apparaître [29, 30, 31, 32, 33].

En 1972, M. Marezio [34] fut le premier à mettre en évidence la phase monoclinique M2 de VO₂ lors du dopage du matériau avec du chrome. Par la suite, d'autres chercheurs, tels que G. Villeneuve [35] ont stabilisé la phase M2 en utilisant d'autres dopants métalliques (Al, W, ...). En 1974, J.P. Pouget a mis en évidence la possibilité de stabiliser la phase M2 sans ajout d'élément dopant, en appliquant une contrainte uni-axiale selon la direction [110]_R ou [1-10]_R du matériau [29].

La phase monoclinique M2 est généralement décrite comme appartenant au groupe d'espace *C2/m*. Il existe deux sous-réseaux des atomes de vanadium dans cette structure. La moitié des paires V-V forment des paires le long de l'axe *c_R*. Le second sous-réseau est composé d'ions V⁴⁺ équidistants formant une chaîne en zigzag. La figure 1.7 met en évidence les différentes positions des chaînes de vanadium observées durant la transition en température pour différents degrés de dopage de VO₂ avec du Cr (compositions V_{1-x}Cr_xO₂) [36].

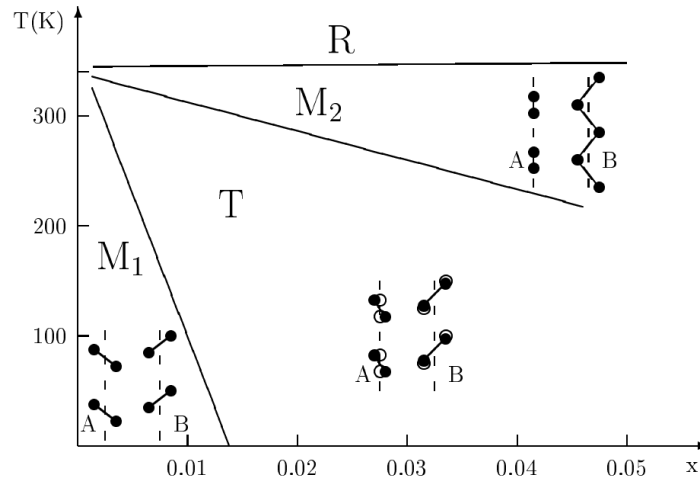


FIGURE 1.7 – Diagramme de phase de V_{1-x}Cr_xO₂ réalisé par J.P. Pouget [36].

Dans le cadre de nos travaux, pour l'indentification de la phase M2, nous nous sommes basés sur les paramètres de maille déterminés par M. Marezio [34] : $a_{M2}=9.0664 \text{ \AA}$, $b_{M2}=5.7970 \text{ \AA}$, $c_{M2}=4.5255 \text{ \AA}$ et $\beta_{M2}=91.88^\circ$. Ces paramètres ont été déterminés pour la structure V_{0.976}Cr_{0.024}O₂ à 293 K.

Comme précisé précédemment, il est possible de décrire la structure R avec une maille monoclinique similaire à M2 via l'opération suivante [28] :

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{R(M2)} = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_R$$

Les paramètres de maille de la structure R(M2) sont rassemblés dans le tableau 1.5. Les paramètres de mailles diffèrent légèrement de la structure monoclinique M2. En effet, nous trouvons un écart de 0.47% pour le paramètre $a_{R(M2)}$, -1.62% pour le paramètre $b_{R(M2)}$ et 0.64% pour le paramètre $c_{R(M2)}$. L'angle β de la structure M2 n'est pas tout à fait égale à 90° (91.88°).

$a_{R(M2)}$	9.1092 Å
$b_{R(M2)}$	5.7028 Å
$c_{R(M2)}$	4.5546 Å
$\beta_{R(M2)}$	90°

Tableau 1.5 – Paramètres de maille de la structure monoclinique R(M2) de VO₂.

1.2.3.5 Autres types de structures de VO₂

La figure 1.7, issue des travaux de J.P. Pouget, indique également la présence d'une structure dite de type T de VO₂ [36]. Cette dernière est une structure intermédiaire entre la structure M2 et la structure M1, dans laquelle l'inclinaison et la dimérisation des paires V-V est partielle. Les phases R, M2, T et M1 peuvent ainsi être toutes identifiées et comparées facilement les unes aux autres.

Le dopage du dioxyde de vanadium par du chrome a également permis de stabiliser de nouvelles phases. La phase M3, découverte par M. Marezio *et al.* a la même symétrie que la phase M2 mais elles sont séparées par une discontinuité en volume. La phase M3 possède une diminution de la distance entre les atomes de vanadium dans la chaîne en zigzag [34] et une distorsion des octaèdres moins importante que dans la phase M2. Un an plus tard, G. Villeneuve *et al.* ont décrit la phase M4 [37]. Dans cette phase, de symétrie monoclinique, toutes les paires V-V sont détruites.

Le dioxyde de vanadium peut également se trouver sous d'autres structures cristallines mais qui n'ont pas de point commun avec la phase rutile. Les travaux de Ch. Leroux se portent notamment sur les structures VO₂(A) et VO₂(B), dans lesquelles les octaèdres VO₆ sont alignés suivant une seule direction [30]. F. Théobald a également décrit la structure VO₂(B) à l'aide d'une structure monoclinique dont le groupe spatial est $C2/m$ [38]. Les octaèdres VO₆, groupés par quatre dans un même plan ($y = 0$ ou $y = 1/2$) par l'intermédiaire d'arêtes communes, forment des feuillettes doubles reliés entre eux par des atomes d'oxygène.

La phase VO₂(A) a été reporté dans un premier temps par F. Théobald comme étant une phase intermédiaire apparaissant lors de la transition de VO₂(B) en VO₂ rutile [39]. Les travaux de Y. Oka ont permis de caractériser pleinement la structure de VO₂(A), considérée comme tétragonale (groupe d'espace $P4_2/nmc$) [40]. Comme pour la phase VO₂(B), les quatre axes des octaèdres d'oxygène sont alignés suivant une seule direction, en l'occurrence l'axe c de la structure tétragonale. Il est à noter que les octaèdres d'oxygène sont moins déformés que pour la phase VO₂(B).

1.2.4 Propriétés électriques de VO₂ lors de la transition métal-isolant

Aux alentours de 68°C, les propriétés électriques du dioxyde de vanadium subissent d'importantes modifications. À $T < T_{MIT}$, la résistivité est très importante (matériau isolant) alors qu'à $T > T_{MIT}$, elle est faible (matériau métallique). La résistivité peut varier de 3 à 5 ordres de grandeurs selon la qualité du matériau [41]. La figure 1.8 montre l'évolution typique de la résistivité de VO₂ en fonction de la température pour une couche mince de 100 nm d'épaisseur déposée sur un substrat de saphir orienté (001). On remarque également que les courbes lors du chauffage du matériau (courbe rouge) et lors de son refroidissement (courbe noire) ne se superposent pas, créant ainsi une hystérésis de la résistivité avec la température.

Il est alors possible de décrire cette hystérésis en température suivant ses diverses caractéristiques (schématisées sur la figure 1.8). La température de transition du matériau est calculée suivant la formule suivante :

$$T_{MIT} = \frac{T_{up} + T_{down}}{2} \quad (1.2)$$

où T_{up} et T_{down} représentent les positions des pics de la dérivée première de la résistivité.

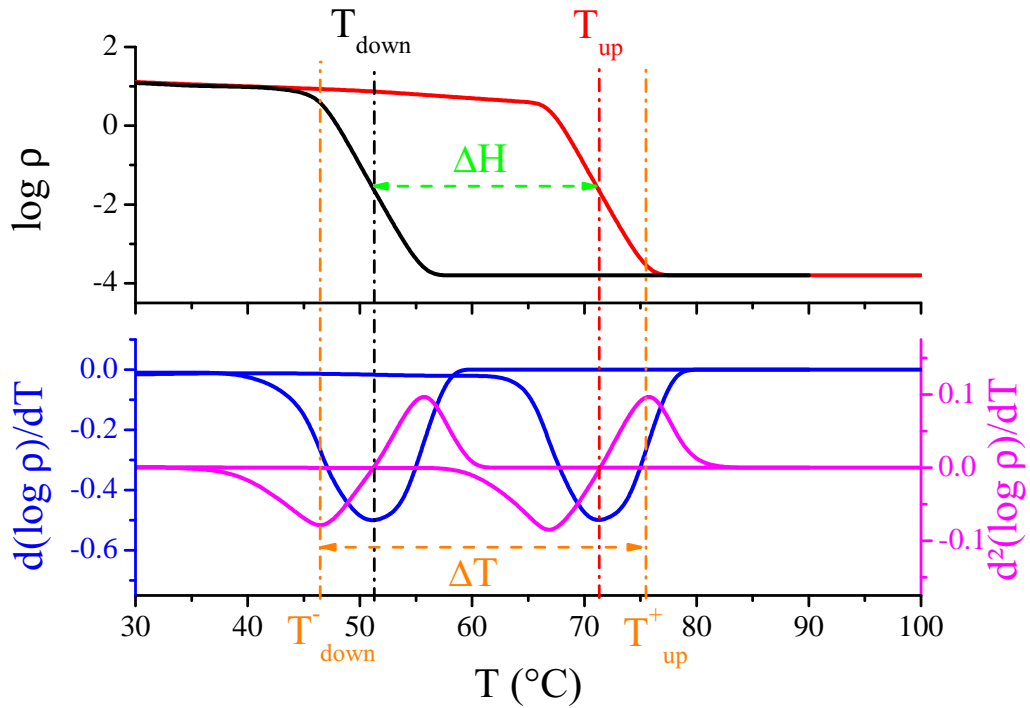


FIGURE 1.8 – Au dessus : Schéma de l'évolution de la résistivité en fonction de la température. En dessous : Schéma des différentes caractéristiques décrivant l'hystérésis électrique.

Le cycle peut ensuite être caractérisé par deux autres grandeurs ΔT et ΔH . ΔH définit l'ouverture de l'hystérésis, elle est obtenue de la manière suivante :

$$\Delta H = T_{up} - T_{down} \quad (1.3)$$

ΔT correspond à l'étalement en température de la transition. La dérivée seconde de l'évolution de la résistivité en fonction de la température permet d'accéder aux valeurs de T_{down}^- et de T_{up}^+ (position des maxima). La relation suivante permet ainsi de déterminer la valeur de ΔT :

$$\Delta T = T_{up}^+ - T_{down}^- \quad (1.4)$$

Pour finir, l'hystérésis est également caractérisée par son amplitude, qui correspond au rapport des résistivités entre l'état isolant et l'état métallique de VO₂, $\frac{\rho_{max}}{\rho_{min}}$.

1.3 Les mécanismes de transition métal-isolant de VO₂

L'activation de la transition métal-isolant peut se faire via différents stimuli. L'activation peut ainsi être thermique [4, 42], électrique [18, 19, 43, 17], via l'application d'une contrainte externe [44] ou encore via des excitations optiques [45, 27]. Les vitesses de transition varient suivant le stimulus utilisé. Les transitions thermiques sont généralement les plus lentes (de l'ordre de la milliseconde ou de la microseconde) et les transitions optiques les plus rapides, atteignant la centaine de femtosecondes.

La nature du mécanisme de la transition métal-isolant de VO₂ fait encore débat à l'heure actuelle : elle peut se dérouler suivant des mécanismes reposant sur des interactions électrons-électrons (mécanisme de Mott) ou sur des interactions de type électrons-phonons (mécanisme de Peierls).

1.3.1 Diagramme de bandes

La figure 1.9 représente le diagramme de bande du dioxyde de vanadium dans la phase métallique (a) et isolante (b) [23].

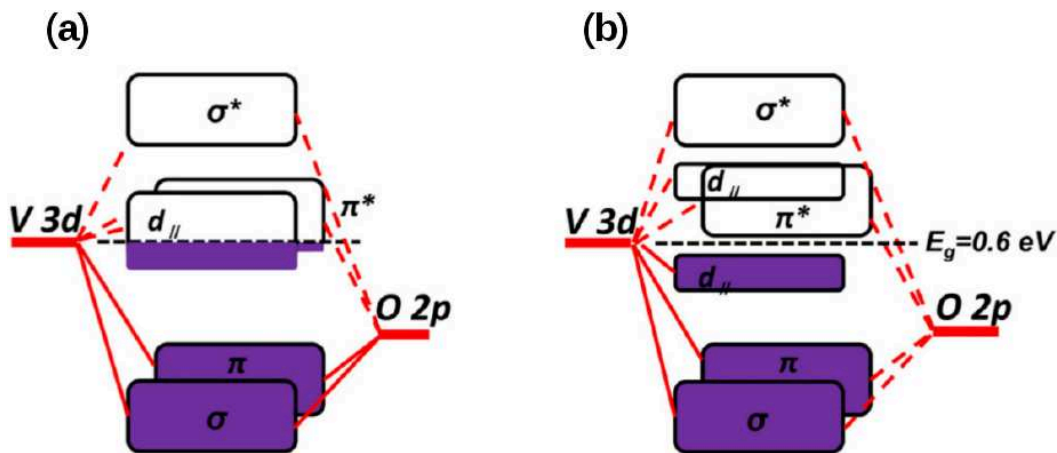


FIGURE 1.9 – Diagramme de bandes électroniques de VO₂ dans son état métallique (a) et isolant (b) [23].

Dans son état métallique les bandes 3d des ions vanadium (V⁴⁺) et 2p de l'oxygène se divisent en deux états nommés e_g (σ , σ^*) et t_{2g} ($d_{//}$, π et π^*) [23, 46, 47, 48]. Les bandes $d_{//}$ et π^* se recouvrent de part et d'autre du niveau de Fermi permettant ainsi au VO₂ d'être conducteur.

Lorsque le dioxyde de vanadium est dans son état isolant, sous l'effet de la dimérisation des atomes de vanadium et du changement de distances V-O, la bande $d_{//}$ se divise en deux bandes : une bande liante ($d_{//}$) à basse énergie et une bande anti-liante ($d_{//}^*$) d'énergie plus élevée. Par ailleurs, l'énergie de la bande anti-liante π^* augmente. Ces modifications forment un gap (appelé également bande interdite) entre les bandes liantes et anti-liantes, noté E_g , d'environ 0,6 eV [46] : le matériau se comporte ainsi comme un semi-conducteur.

D. Ruzmetov *et al.* ont prouvé l'importance de la structure de bandes pour caractériser la transition métal-isolant du VO₂ [49]. Comme l'illustre la figure précédente, la bande $d_{//}$ joue un rôle important dans la transition. R. Ruzmetov a également démontré l'existence d'une corrélation entre la bande π^* et la transition métal-isolant. La connaissance de la position des orbitales est donc importante pour comprendre l'effet de certaines contraintes appliquées sur le matériau.

La figure 1.10 représente les orbitales électroniques des niveaux d de l'ion vanadium +IV placé en position centrale de la maille rutile. Les orbitales $d_{3z^2-r^2}$ et d_{xy} appartiennent au niveau e_g alors que les orbitales $d_{x^2-y^2}$, d_{xz} et d_{yz} constituent le niveau t_{2g} . La quatrième partie de ce chapitre est consacrée à l'influence des contraintes sur la transition métal-isolant de VO₂.

1.3.2 Transition de type Mott-Hubbard

Le mécanisme de Mott-Hubbard, permettant de décrire la transition métal-isolant dans VO₂, repose sur des interactions électroniques. La transition prend en compte la présence d'électrons de type d ou f proche du niveau de Fermi. Elle repose alors principalement sur la répulsion coulombienne entre les électrons et les transferts de charges entre les ions métalliques et les ligands voisins [50, 51]. Dans le cas des isolants de Mott, si la dernière bande électronique est à moitié remplie alors le modèle des électrons libres n'est plus une bonne approximation.

La transition n'est possible que si la densité de charge atteint une valeur critique, notée n_c , tel que :

$$n_c^{\frac{1}{3}} a_h = 0.2 \quad (1.5)$$

avec a_h le rayon de l'atome métallique (rayon de Bohr). Les interactions électrons-trou deviennent alors négligeables devant celle des électrons dues à la répulsion coulombienne.

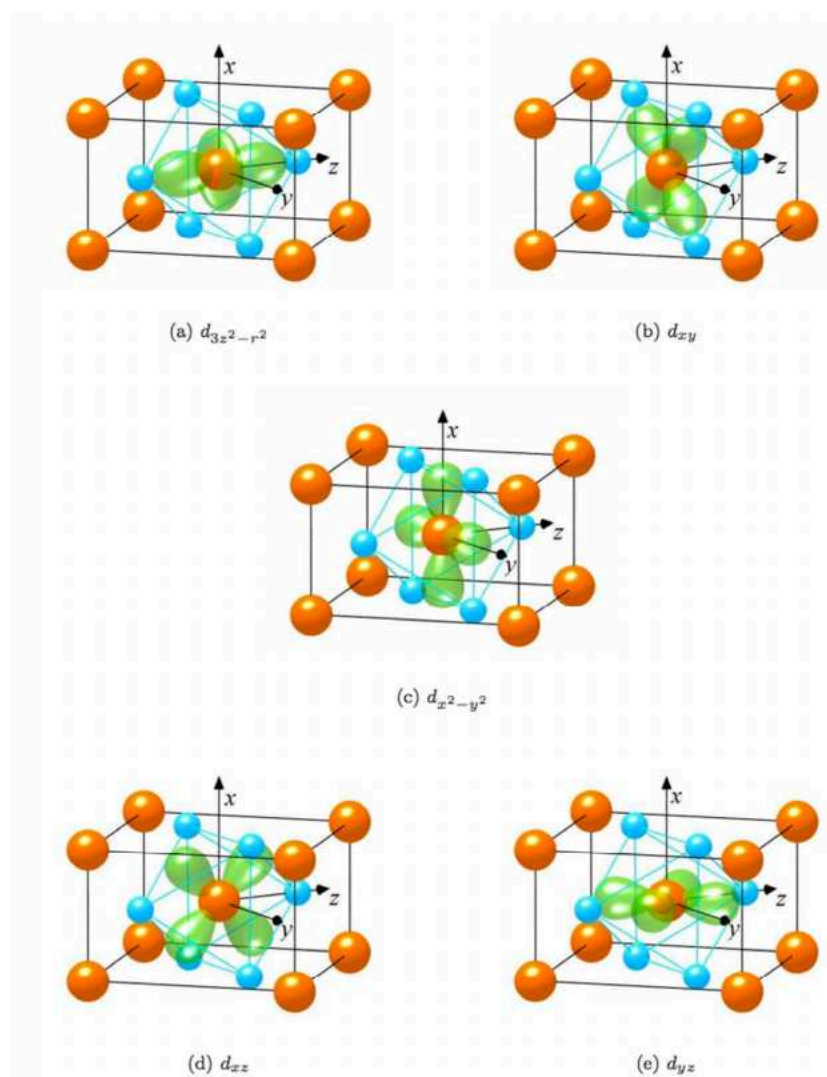


FIGURE 1.10 – Schéma des orbitales d de VO₂ [49].

Le matériau transite donc vers un état métallique. D'un point de vue macroscopique, la transition de Mott est caractérisée par une variation significative de la résistivité du matériau.

1.3.3 Transition de Peierls

Le mécanisme de Peierls repose sur des interactions électrons-phonons [52]. A température élevée, les matériaux répondant à ce type de mécanisme sont décrits comme une structure dans laquelle tous les atomes sont équidistants, l'énergie thermique étant alors suffisante pour permettre le passage des électrons d'atome en atome. La figure 1.11 schématise le mécanisme de Peierls. Lorsque la température diminue, une déformation de la structure est observée. La distance entre les atomes varie et la périodicité du réseau est alors doublée à cause des interactions électrons-phonons (phénomène de dimérisation).

L'énergie thermique est alors trop faible pour délocaliser les électrons, le matériau se trouve alors dans un état isolant.

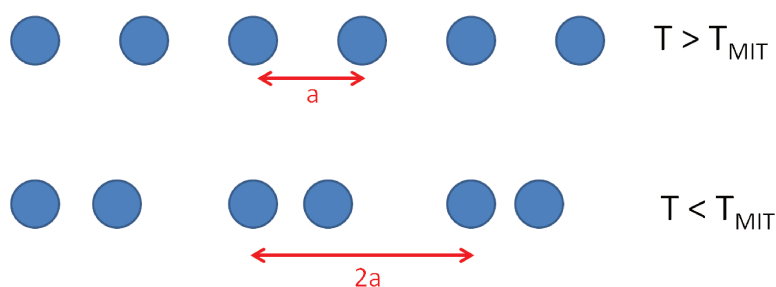


FIGURE 1.11 – Schéma du mécanisme de Peierls.

Dans le cas du dioxyde de vanadium, les modifications des distances entre les chaînes d'atome de vanadium présents le long de l'axe c_R seraient responsable de la transition métal-isolant [43, 53].

1.3.4 Discussion sur le type de transition métal-isolant de VO₂

Le tableau 1.6 met en évidence les caractéristiques des mécanismes de Mott et de Peierls en accord ou non avec la transition métal-isolant de VO₂.

	Transition de Peierls	Interaction Mott-Hubbard
caractéristiques cohérentes	Doublement de la maille Paires d'atomes métalliques V-V Existence de la phase M2	Retrecissement de la bande d Transition ultra-rapide (optique et électrique)
caractéristiques incohérentes	Large bande interdite (0,6eV)	Changement de structure cristallographique

Tableau 1.6 – Caractéristiques de la transition du dioxyde de vanadium en fonction du mécanisme de transition étudié.

Le mécanisme exact de transition MIT dans le dioxyde de vanadium fait encore aujourd'hui débat dans la communauté scientifique. Certains optent pour un mécanisme de Mott, d'autres pour une transition de type Peierls, d'autres encore optent pour une combinaison des deux mécanismes.

H-T. Kim *et al.* ont démontré que lorsque la transition est initiée électriquement pour des couches minces de VO₂ déposées par ablation laser sur des substrats de saphir (Al₂O₃) et de Si/SiO₂, alors elle est de type purement électronique (mécanisme de Mott) [19]. Il a appuyé ses conclusions sur des analyses courant-tension (I-V) et sur

l'analyse par spectroscopie Raman du matériau lors de la transition. D'autres études [18, 54] ont également mis en évidence le caractère purement électronique de la transition métal-isolant de VO₂ lors de son activation électrique.

A l'inverse, M.W. Haverkort *et al.* ont mis en évidence par analyse XAS (*X-ray Absorption Spectroscopy*) sur un monocristal de VO₂, des preuves expérimentales directes pour décrire la commutation orbitale dans les états 3*d* du vanadium au cours de la transition métal-isolant de VO₂. L'occupation orbitale dans l'état isolant est telle que la largeur de bande effective est réduite. La transition métal-isolant est alors susceptible d'être de type Peierls [55].

D'autres chercheurs encore ont prouvé que la distorsion cristalline de VO₂ au cours de la transition métal-isolant supprime la dégénérescence des bandes *d* de VO₂ [56]. Il est donc essentiel de considérer également le mécanisme basé sur les corrélations électroniques en même temps que l'étude de la transition structurale.

Plusieurs scientifiques optent en effet pour une possible coexistence des deux mécanismes [57]. C. Weber *et al.* ont démontré que la transition de VO₂ repose sur une transition orbitale sélective de Mott accompagnée d'une distorsion de Peierls [58]. En d'autres termes, l'instabilité de Peierls implique une sélection d'orbitales et relie les orbitales *d_{xy}* et *d_{xz}* le long de l'axe *c_R* donnant lieu à une transition de Mott. De même, dans leurs travaux, J. Laverock *et al.* attribuent la transition étudiée dans le cas de films minces de VO₂ déposés sur des substrats de TiO₂ à la contribution des deux mécanismes [59].

Le débat sur le mécanisme décrivant la transition métal-isolant est encore ouvert aujourd'hui. Dans le cas des films minces, le système est d'autant plus complexe en raison du nombre important de paramètres intervenant sur la transition (contraintes, dimension des grains cristallins, moyen d'activation, dopage...)

1.4 Influence des paramètres extrinsèques

Différents paramètres peuvent influencer les propriétés électriques et les caractérisations de la transition métal-isolant de VO₂. Dans ses travaux, M. Rini compare deux cycles d'hystérésis pour un cristal de VO₂ et un film mince [41] et montre que les propriétés électriques sont détériorées pour le film mince. Ce phénomène est dû aux contraintes induites dans le matériau sous forme de couche mince. Cette dernière partie de chapitre est consacrée aux différents paramètres influençant la transition métal-isolant du dioxyde de vanadium.

1.4.1 Influence des contraintes

Les contraintes au sein des films minces peuvent être induites par le substrat (sujet approfondi dans le Chapitre 2) et plus particulièrement par le désaccord de paramètres de maille entre le substrat et le film [60, 61]. La figure 1.12 [62] met en évidence le diagramme de phase en fonction de la température et de la contrainte appliquée le long de l'axe c_R de VO₂. Si le matériau est chauffé à 340 K, le dioxyde de vanadium subit une transition de phase cristalline lorsque la contrainte est appliquée le long de l'axe c_R , passant de rutile à une phase monoclinique M2. Des recherches ont par la suite été menées pour éclaircir l'influence des contraintes sur la transition MIT de VO₂.

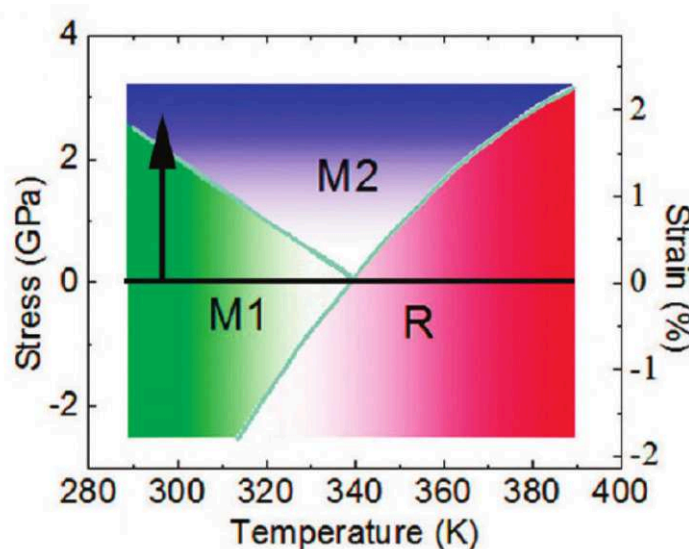


FIGURE 1.12 – Diagramme des phases de VO₂ en fonction de la température, de la pression et des contraintes imposées au matériau [62].

J.P. Pouget a été le premier à démontrer que la contrainte joue un rôle important dans le contrôle de la transition métal-isolant de VO₂ [63]. Une contrainte uni-axiale appliquée dans la direction $[110]_R$ conduit à la formation de la phase M2 dans le VO₂ avec apparition d'une phase triclinique transitoire T.

D'autres études ont démontré qu'une contrainte uniaxiale le long de l'axe c_R de la phase rutile influence également la température de transition [47, 61, 64]. La transition métal-isolant étant accompagnée d'un changement structural, lorsqu'on applique une contrainte le long de l'axe c_R en compression, le dioxyde de vanadium tend à se stabiliser dans sa phase métallique (rutile). Inversement, si une contrainte en tension est appliquée le long de l'axe c_R , la phase isolante (monoclinique) est stabilisée [64].

De nombreux chercheurs ont également étudié l'influence du substrat (Al₂O₃, Si, SiO₂, MgO, TiO₂ ...) et l'orientation de ce dernier sur la transition du dioxyde de vanadium [65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73]. Y. Muraoka *et al.* ont ainsi analysé l'influence de la contrainte en déposant des films minces (10-15 nm) sur des substrats de TiO₂(001) et TiO₂(110) [61]. Lors des mesures de la résistivité par la méthode des 4 pointes des films de VO₂/TiO₂(001), ils ont observé que la T_{MIT} a diminué de 27 °C alors que pour VO₂/TiO₂(110) cette dernière augmente à 96 °C (pour rappel, T_{MIT}=68 °C, pour le cristal massif de VO₂). Lorsque le paramètre c_R diminue (cas de VO₂/TiO₂(001)), un recouvrement direct des orbitales 3d a lieu. Ce dernier augmente la largeur des bandes 3d et stabilise la phase métallique. Inversement lorsque le paramètre c_R augmente (cas de VO₂/TiO₂(110)) la phase isolante est stabilisée.

Des résultats similaires ont également été mis en évidence par N.B. Aetukuri *et al.* [47, 74]. Ceux-ci ont ainsi modifié la contrainte épitaxiale lors du dépôt de VO₂ en faisant varier l'épaisseur d'une couche tampon de RuO₂ qui a été déposée entre la couche mince de VO₂ et le substrat de TiO₂. La couche mince de VO₂/TiO₂(001) présente une contrainte en tension dans le plan, mais lors du dépôt sur RuO₂(001), elle présente une contrainte en compression dans le plan. L'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) montre que le pic de diffraction associé aux plans (002) de VO₂ se déplace vers les faibles angles lorsque l'épaisseur de la couche tampon augmente. Ce phénomène indique une augmentation du paramètre hors plan, c'est-à-dire de la longueur du paramètre c_R . Sur la base des mesures XAS, N.B. Aetukuri montre que cet effet est lié à l'état de contrainte qui modifie l'hybridation des orbitales de la phase métallique. L'occupation des orbitales $3d_{\pi}^*$ augmente tandis que l'occupation des orbitales $3d_{//}$ diminue. En effet, la bande $3d_{\pi}^*$ est plus stable d'un point de vue énergétique que la bande $3d_{//}$ lorsque le paramètre de maille c_R diminue. Les auteurs en concluent que la température de transition est plus influencée par le couplage orbitales-réseau que par l'énergie de corrélation électron-électron U_c .

Le dioxyde de vanadium a également été synthétisé sous d'autres formes que des films minces, notamment sous forme de nanoparticules, nanofils et microcristaux [64, 75, 76]. J. Wu *et al.* ont ainsi étudié la contrainte induite par le substrat sur la croissance et les propriétés des nanofils de VO₂. Les nanofils de VO₂ présentent une transition métal-isolant par domaines spatialement distincts. En effet, lorsque le nanofil est fixé sur le substrat, la totalité du nanofil ne transite pas en même temps.

J. Cao *et al.* ont fait des études similaires sur des nanofils de VO₂ libres. L'étude de nanofils libres permet d'éliminer la contrainte induite par le substrat et d'observer l'influence des contraintes externes uniquement. Ils ont démontré que la température de

transition est plus sensible à l'application d'une contrainte uniaxiale qu'à l'application d'une pression hydrostatique; le changement de la longueur de l'axe c_R étant plus important que celui du volume total de la maille au cours de la transition [64].

1.4.2 Effet du dopage sur la transition métal-isolant de VO₂

Le dopage d'un matériau consiste à remplacer une fraction des atomes du matériau par des atomes différents afin de modifier les propriétés du dit matériau. Pour les semi-conducteurs, il existe deux types de dopage :

- (1) Le dopage de type p (ou dopage par des éléments accepteurs d'électrons) dans le cas de VO₂, il consiste à insérer des éléments possédant une valence supérieure à celle du vanadium ($> +IV$) [77, 78, 79] tels que W, Co, Mo, Ce ...
- (2) Le dopage de type n (ou dopage par des éléments donneurs d'électrons) qui dans le cas de VO₂ consiste à insérer des éléments possédant une valence inférieure à celle du vanadium [34, 80], tels que Fe, Al ...

Dans le cas de VO₂, l'interprétation de l'effet du dopage est cependant plus complexe. Par exemple, lors du dopage de type n , les cations se substituent à un ion V^{+IV} dans la liaison V-V de VO₂. Il en résulte alors une augmentation de la densité électronique du fait de la délocalisation de l'électron qui peut alors se déplacer librement dans le système [56]. L'électron va alors se fixer sur la liaison V-V et va polariser la liaison entraînant ainsi la stabilisation de la phase métallique de VO₂ et la réduction de la T_{MIT} .

Même si le dopage a principalement été utilisé afin de modifier la température de transition du matériau, il permet également de conduire à des changements vers d'autres phases cristallographiques, comme l'a démontré M. Marezio *et al.* en stabilisant la phase monoclinique M2 du VO₂ [34] et la phase M3 en effectuant un dopage de VO₂ avec du chrome. Pour finir, A. Prodan *et al.* montrent que le dopage de VO₂ par du molybdène n'influence pas la valeur de la température de transition métal-isolant mais modifie uniquement l'amplitude de la transition [81].

1.5 Conclusion

Ce premier chapitre a mis en évidence les domaines variés d'application du dioxyde de vanadium. Ce matériau possède des propriétés de transition structurale et de transition métal-isolant intéressantes, qui dépendent des contraintes externes, du substrat utilisé ou

du dopage de VO₂. Les chapitres 3 et 4 seront ainsi consacrés à l'étude de l'influence des substrats de saphir et de dioxyde de titane sur la transition métal-isolant de VO₂. Nous avons également dopé des films avec du tungstène afin d'analyser l'influence du dopage sur les films de VO₂ déposés sur des substrats de saphir-c.

Chapitre 2 :

Synthèse et caractérisation

Ce deuxième chapitre présentera les techniques de synthèse et de caractérisation utilisées dans ce travail. Dans un premier temps, nous nous intéresserons aux deux techniques de synthèse utilisées, à savoir l'ablation laser et l'évaporation par faisceau d'électrons.

Dans un deuxième temps, ce chapitre s'orientera sur les techniques de caractérisations structurales utilisées durant mon travail. Après un rappel sur la théorie de la diffraction des rayons X, nous présenterons les différents types de mesures réalisées pour déterminer l'état de contrainte des couches minces de VO₂. Une brève description de la technique de diffusion Raman sera également faite.

La dernière partie sera consacrée aux caractérisations des propriétés électriques du matériau. Les techniques de mesure de la résistivité ainsi que les mesures courant-tension sont détaillées dans cette dernière partie.

2.1 Réalisation de films minces

La synthèse de films minces peut se faire selon deux grandes voies. La première est la voie chimique, où les couches sont formées par réaction chimique (en phase vapeur ou à la surface du substrat généralement chauffé) de composés précurseurs. La seconde voie de synthèse est la voie physique. Dans celle-ci, les couches sont obtenues par condensation de matière préalablement évaporée. L'évaporation de la matière peut être d'origine thermique et/ou dû à un bombardement de particules (photons, électrons, ions). Dans le cadre de ces travaux, les films minces ont été synthétisés par voie physique via l'ablation laser et l'évaporation par faisceau d'électrons.

2.1.1 Dépôt de couches minces de VO₂ par évaporation par faisceau d'électrons

Le dépôt de couches minces par faisceau d'électrons permet l'obtention de films uniformes en épaisseur sur de très grandes surfaces. L'enceinte des dépôts est généralement assez grande pour accueillir plusieurs échantillons en même temps garantissant des conditions de synthèses similaires en vue de l'étude des propriétés des films minces.

2.1.1.1 Principe

L'évaporation par faisceau d'électrons (Figure 2.1) utilise un faisceau d'électrons focalisés sur le matériau cible comme source d'énergie pour l'évaporer (dans notre cas, une cible de vanadium).

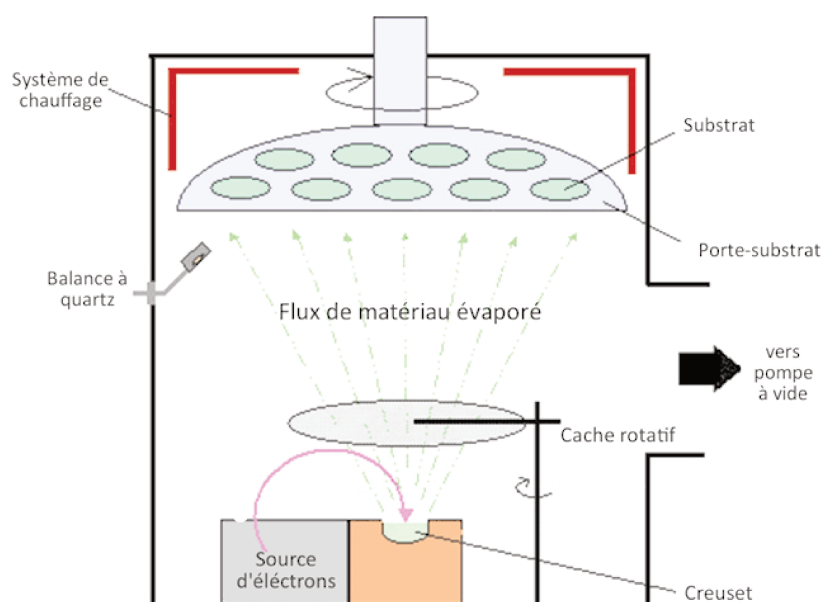


FIGURE 2.1 – Schéma du procédé de dépôt par évaporation par faisceau d'électrons.

Les dépôts sont réalisés dans une enceinte, initialement sous vide, dans laquelle est introduit l'oxygène avec un flux contrôlé pour arriver à une pression totale optimale. Sous l'action d'un potentiel électrique et d'un champ magnétique, les électrons issus d'un filament chauffé sont focalisés sur le matériau cible (vanadium) afin de provoquer son évaporation. Le matériau réagit alors avec le dioxygène présent dans l'enceinte avant de se déposer sur le substrat chauffé à une température optimisée.

Afin d'améliorer la stoechiométrie des films, lors des dépôts, il est possible d'appliquer au niveau du porte-substrat une décharge plasma radiofréquence (RF). Cette dernière permet d'augmenter la réactivité de l'atmosphère en dissociant les molécules de dioxygène présentes dans l'enceinte. Outre son effet sur la stoechiométrie, la décharge améliore la rugosité des dépôts sur les substrats. Nous pouvons également réaliser un recuit des films obtenus après dépôt, sous atmosphère d'oxygène contrôlée, pour modifier leur stoechiométrie et leur cristallinité. L'évaporation par faisceau d'électrons permet donc d'obtenir des films de VO_2 de grande dimension (plusieurs cm^2) avec une épaisseur uniforme sur différents substrats (saphir, SiO_2/Si , Si ...) [82, 83, 84, 85, 86, 87, 88].

2.1.1.2 Paramètres de dépôt

Dans le cadre de ces travaux de thèse, les films de VO₂ ont été synthétisés dans une chambre initialement sous vide secondaire (à une pression de 5×10^{-5} Pa avant le dépôt) en utilisant l'évaporation par faisceau électronique d'une cible métallique de vanadium sous atmosphère d'oxygène. La cible de vanadium est placée dans un creuset placé à une distance de 200 mm sous le support des substrats et son évaporation est réalisée par un faisceau d'électrons accélérés sous 10 kV. Le dépôt se déroule sous atmosphère d'oxygène pur (pression de travail 8×10^{-2} Pa et débit d'oxygène d'environ $5.4 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$) [82].

En fonction de la durée de dépôt, les films minces obtenus ont une épaisseur allant de 15 à 200 nm, la vitesse de dépôt étant de 0.05 nm.s^{-1} . Ils sont déposés sur différents substrats tels que des substrat de saphir orienté (0001) ou des substrat de TiO₂ orientés (100) ou (111). Lors du dépôt, les substrats sont chauffés à 500°C.

2.1.2 L'ablation laser

Les premières couches minces synthétisées par ablation laser ont été réalisées par Smith et Tuner en 1965 [89] mais il faudra attendre 25 années pour que D. Dijkamp réalise des couches minces de composition complexe, nécessitant un contrôle de la stœchiométrie lors du dépôt [90].

2.1.2.1 Principe de la PLD

La synthèse d'une couche mince par PLD (*Pulsed Laser Deposition*) est obtenue en focalisant un laser sur une cible située dans une enceinte sous vide ou sous pression de gaz contrôlée, face à un substrat placé à une distance définie. Lorsque le laser est focalisé sur la cible, la matière est pulvérisée sous forme d'une plume de plasma. Cette dernière vient alors se condenser sur le substrat [91]. Les propriétés des matériaux déposés dépendent de nombreux paramètres tels que la nature et la composition de la cible, le substrat, la température du dépôt ou la pression du gaz présent dans l'enceinte [92, 93, 94, 95]. La figure 2.2 schématise le principe expliqué précédemment.

L'avantage de l'ablation laser est principalement lié à la possibilité d'utiliser une très grande dynamique de pressions de dépôt. Les dépôts pouvant se faire sous ultra-vide ou sous atmosphère contrôlée, la PLD permet un contrôle précis de la stœchiométrie du film déposé. Néanmoins, cette technique comporte quelques limites, notamment concernant

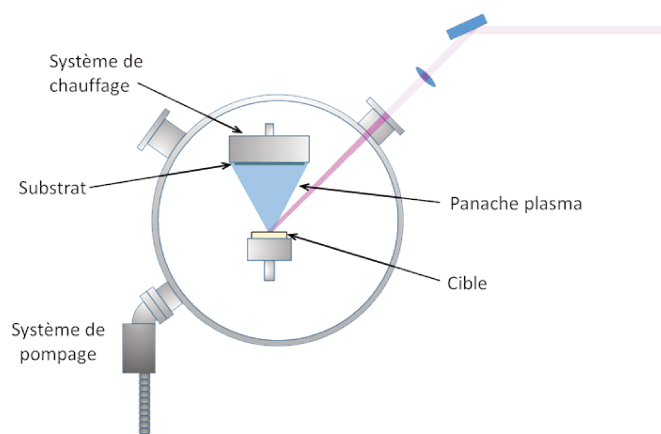


FIGURE 2.2 – Schéma du procédé de dépôt par ablation laser impulsif (PLD).

la vitesse des dépôts et l'homogénéité des films sur des substrats de grandes tailles, ce qui la rend moins attractive pour l'industrie.

2.1.2.2 Dispositif expérimental de dépôt par ablation laser

Les conditions de synthèse des couches de VO_2 sur des substrats de saphir par ablation laser ont fait l'objet de plusieurs travaux au sein du laboratoire SPCTS de Limoges [96, 97]. Le dispositif de dépôt utilisé comprend un laser et une chambre de dépôt, fabriquée par la société MECA2000 Vinci Technologies. Le laser utilisé est un laser à excimère Thin Film Star de TUILASER. Il fonctionne avec un mélange de gaz krypton et fluor et émet des impulsions dans le domaine de l'ultra-violet à une longueur d'onde $\lambda = 248 \text{ nm}$ et une durée d'impulsion de 20 ns. Son énergie maximale est de 250 mJ/pulse pour un taux de répétition maximal de 10 Hz. Le faisceau laser est dirigé et focalisé sur la cible à l'aide d'un banc optique comprenant un diaphragme sélectionnant une section circulaire du faisceau de diamètre de 1 cm, un miroir UV réfléchissant à 90% qui permet de dévier le faisceau laser et une lentille de distance focale de 30 cm qui permet de focaliser le laser sur la cible. L'angle d'incidence du faisceau laser sur la cible est de 35° (voir figure 2.3).

La chambre de dépôt comporte un porte-cible motorisé capable d'accueillir quatre cibles différentes, permettant ainsi le dopage des films minces. Le porte-substrat est muni d'une lampe halogène afin de chauffer le substrat. La distance entre ce dernier et la cible est de 5 cm dans le cadre des synthèses de cette étude. Afin de ne pas rompre le vide de

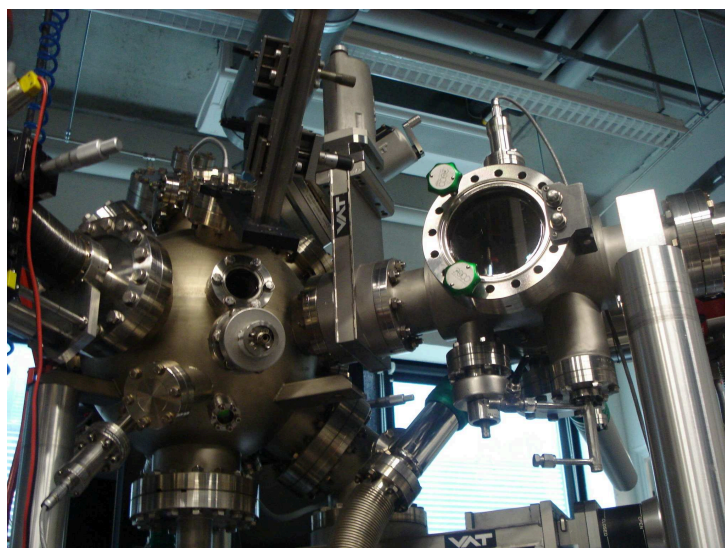


FIGURE 2.3 – Photographie du système d’ablation laser utilisé au sein du SPCTS.

la chambre de dépôt et d’éviter la contamination de cette dernière, un sas muni d’une canne de transfert permet d’introduire les échantillons. Les pressions dans l’enceinte et dans le sas sont mesurées à l’aide de jauges primaires Pirani et de jauges secondaires Penning pour les plus faibles pressions.

2.1.2.3 Paramètres de dépôt

Les films réalisés par PLD ont été synthétisés avec les paramètres de synthèse rassemblés dans le tableau 3.5.

Substrat	Température de dépôt	Pression de dépôt	Distance cible-substrat	Fluence du laser	Refroidissement
Saphir-c (001)	700°C	2.2×10^{-2} mbar d’O ₂	5 cm	3 J.cm ⁻²	Sous pression statique de 2.2×10^{-2} mbar

Tableau 2.1 – Paramètres de dépôt des films minces de VO₂.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, l’ablation laser a surtout été utilisée afin d’étudier l’effet du dopage au tungstène sur les films de VO₂ [98]. Le principe consiste alors à utiliser deux cibles différentes durant le dépôt ; une cible de vanadium métallique et une cible d’oxyde de tungstène (WO₃). Le taux de dopage a été contrôlé en indiquant le nombre de tirs laser portés sur chacune des cibles. L’étude de l’effet du dopage sur les caractéristiques de films composites W:VO₂ sera effectuée dans le chapitre 3.

2.1.3 Mécanismes de croissance et contraintes épitaxiales

2.1.3.1 Mécanismes de croissance

L'origine principale des différents modes de croissances provient des énergies de surface du substrat (γ_A) et du film déposé (γ_B), mais également de l'énergie d'interface entre ces deux derniers (γ_{AB}). L'énergie d'adhésion (β), définie selon la formule de Dupré, s'écrit alors :

$$\beta = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (2.1)$$

La croissance des couches se produit ainsi selon trois grands modes représentés dans la figure 2.4 [99].

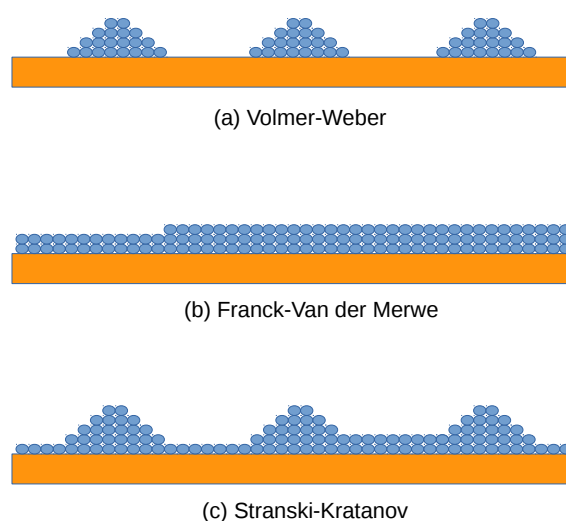


FIGURE 2.4 – Les trois principaux modes de croissance d'une couche mince [99].

- Mode de croissance de type îlot

Pendant la croissance tridimensionnelle (3D), ou croissance Volmer-Weber, des îlots se forment et c'est leur coalescence qui va former un film plus ou moins continu. Ce mode de croissance est habituellement favorisé lorsque la liaison entre les atomes de la couche en croissance est plus forte que celle entre les atomes de la couche et le substrat.

- Mode de croissance de type couche par couche

La croissance bidimensionnelle (2D), ou croissance Franck-Van der Merwe, est favorisée lorsque la liaison entre les atomes du film et le substrat est très forte. Ainsi, les films se

forment couche atomique par couche atomique.

- Croissance de type mixte

Le troisième mode de croissance, nommé Stranski-Kratanov, correspond à une combinaison des deux précédents modes. Elle commence dans un premier temps par une croissance bidimensionnelle. Un changement de croissance est observé dans un second temps ; la croissance des films s'orientant vers une croissance tridimensionnelle.

Les travaux de Z. Bauer ont permis de prédire si la croissance était du mode 2D ($\beta \geq 2\gamma_B$) ou du mode 3D ($\beta < 2\gamma_B$) [100]. Néanmoins, dans la pratique il est très difficile de déterminer les énergies de surface ou d'interface. Le mode de croissance est généralement déterminé expérimentalement en utilisant la diffraction d'électrons en incidence rasante (RHEED).

2.1.3.2 Contraintes épitaxiales

Suivant les conditions de dépôts et des matériaux mis en jeu, il peut exister une continuité de la maille cristallographique entre les atomes du substrat et ceux de la couche. Ce phénomène, appelé épitaxie, se caractérise par l'alignement de certaines directions cristallographiques de part et d'autre de l'interface. Si aucune relation d'épitaxie n'est possible entre les phases naturelles de la couche et du substrat, les films sont constitués de plusieurs grains présentant une orientation aléatoire. Dans certains cas, il arrive qu'une nouvelle phase cristalline soit stabilisée par le substrat. Par exemple, la phase cubique à faces centrées (CFC) du Co est stabilisée sur un substrat de cuivre orienté (001), alors que sur un substrat de fer orienté (001), c'est la phase cubique centrée (CC) du Co qui est stabilisée [101].

De façon générale, la déformation épitaxiale induite dans le dépôt à cause du désaccord de maille cristalline s'écrit [102] :

$$e = \frac{d_s - d_f}{d_f} \quad (2.2)$$

où d_s et d_f correspondent respectivement aux distances inter-réticulaires des plans du substrat et du film.

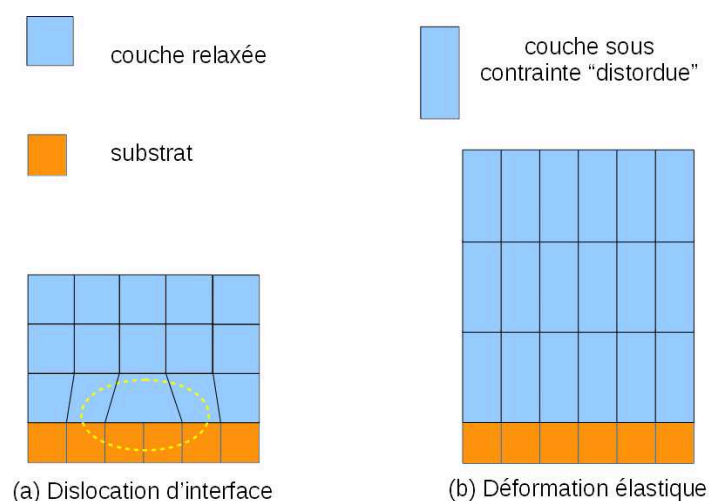


FIGURE 2.5 – Accommodation du désaccord de maille entre la couche déposée et le substrat.

Selon la valeur du désaccord de maille, trois cas sont couramment observés :

- $e \leq 1$

Dans ce cas, la déformation est faible et la couche va alors se déformer pour s'adapter au substrat. Lorsque $d_f < d_s$, le paramètre de maille dans le plan du film va subir une contrainte en tension pour s'adapter au substrat. Inversement, lorsque $d_f > d_s$ le film est en compression (figure 2.5(b)). Les premières couches du film croissent de manière bidimensionnelle. Au-delà d'une certaine épaisseur, l'énergie de déformation élastique devient plus importante que l'énergie de formation de dislocation au sein du réseau [103]. Cette épaisseur maximale est appelée épaisseur critique de la couche. La croissance bidimensionnelle peut alors s'accompagner d'une croissance tridimensionnelle.

- $e \geq 1$

Les contraintes deviennent trop importantes pour qu'une déformation de la maille ait lieu. L'épaisseur critique est inférieure à la monocouche. L'ensemble de la croissance se produit dans un état relaxé avec la présence de dislocations à l'interface. On parle alors d'interface semi-cohérente (voir figure 2.5(a)).

- $e \gg 1$

Dans cette situation, le désaccord de maille entre la couche et le substrat est trop important pour que la croissance de la couche soit pseudo-morphique (croissance maille sur maille). Le mode de croissance observé est appelé croissance épitaxiée par domaines. Dans ce mode de croissance, n mailles de la couche vont s'adapter à m mailles du substrat (avec $n \neq m$). La région de jonction entre deux domaines donne généralement lieu à une

dislocation dite géométrique [104, 105]. Dans ce mode de croissance, d'après l'équation 2.2, la déformation de la couche (e') induite durant le dépôt s'écrit alors :

$$e' = \frac{md_s - nd_f}{nd_f} \quad (2.3)$$

2.2 Caractérisations structurales des couches minces

2.2.1 Diffraction des Rayons X

2.2.1.1 Théorie de la diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode de caractérisation qui permet d'obtenir des informations sur la structure cristalline des matériaux. Elle permet notamment de déterminer la nature des phases qui constituent le matériau, leurs paramètres de maille, leurs orientations, leurs états de déformations, ou bien encore la dimension des cristaux constituant le matériau.

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques de longueur d'onde très courte. En cristallographie, les longueurs d'ondes généralement utilisées sont comprises entre 0.5 et 2.5 Å. La collision d'un photon X avec un atome donne lieu à deux types de diffusions :

- soit à une diffusion inélastique (= diffusion de Compton) ; dans ce cas la longueur d'onde diffusée est supérieure à la longueur d'onde incidente. Une interférence constructive entre les deux faisceaux est alors impossible.
- soit à une diffusion élastique (= diffusion de Thomson) ; cette fois la longueur d'onde incidente est égale à la longueur d'onde diffusée.

Thomson a montré que l'interaction de l'onde électromagnétique d'intensité incidente I_0 , avec un électron induit une vibration de ce dernier autour de sa position d'équilibre et l'émission d'une onde diffusée, d'intensité I_{diff} [106]. L'intensité diffusée par l'électron à une distance r s'écrit :

$$I_{diff} = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (2.4)$$

où m et e sont respectivement la masse et la charge de l'électron, c la vitesse de la lumière et $P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$ est le facteur de polarisation. Ce dernier terme correspond à une polarisation circulaire de l'onde incidente.

Pour calculer l'intensité de la diffusion en provenance d'un atome, il faut tenir compte des interférences entre les ondes diffusées par tous les électrons associés à l'atome. La

figure 2.6 montre que le chemin optique parcouru par l'onde passant par l'électron 2 est plus long que celui passant par l'électron 1.

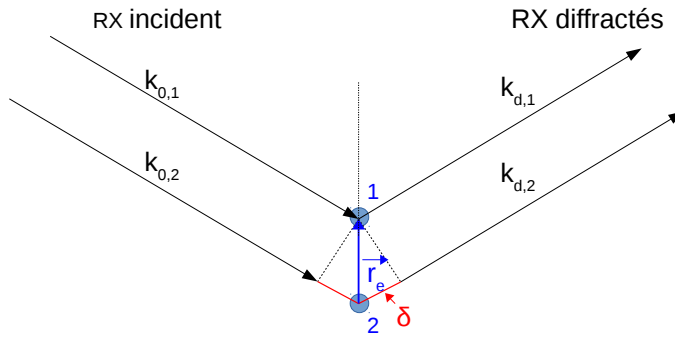


FIGURE 2.6 – Représentation de la différence de chemin optique lorsque deux électrons séparés d'une distance \vec{r}_e diffusent.

La distance supplémentaire parcourue est appelée différence de marche (δ). Elle dépend de la distance qui sépare les deux électrons (\vec{r}_e). La diffusion étant élastique, les normes des vecteurs \vec{k}_0 et \vec{k}_d sont égales.

$$\|\vec{k}_0\| = \|\vec{k}_d\| = k = \frac{1}{\lambda} \quad (2.5)$$

La différence de marche est alors définie par :

$$\delta = \frac{\vec{r}_e}{k} \cdot (\vec{k}_d - \vec{k}_0) \quad (2.6)$$

En écrivant l'amplitude des ondes sous forme exponentielle, l'amplitude totale diffusée par deux électrons s'exprime en fonction de l'amplitude de l'onde diffusée par un électron isolé (E_{d1}) de la manière suivante :

$$E_d = E_{d1} + E_{d1} \exp\left(\frac{2\pi i \delta}{\lambda}\right) \quad (2.7)$$

ou encore :

$$E_d = E_{d1} + E_{d1} \exp\left(2\pi i(\vec{k}_d - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}_e\right) \quad (2.8)$$

L'équation 2.8 fait apparaître la différence entre le vecteur d'onde diffracté et le vecteur d'onde incident $2\pi(\vec{k}_d - \vec{k}_0)$. Cette dernière correspond au vecteur de diffusion \vec{Q} .

$$Q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} \quad (2.9)$$

Dans le cas d'un système à N électrons, l'amplitude totale correspond à la somme des amplitudes diffusées par chaque électron. L'expression de l'amplitude totale détectée (E) devient alors :

$$E = E_{d1} \sum_{n=0}^{N-1} \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}_n) \quad (2.10)$$

Dans un atome, les électrons ne se situent pas à un endroit fixe mais sont délocalisés au sein d'une orbitale atomique. En prenant en compte la densité de probabilité de présence des électrons (ρ) au sein de l'orbitale, l'amplitude de l'onde diffusée par un atome est appelée facteur de diffusion atomique, noté $f(\vec{Q})$. Il s'exprime comme étant la transformée de Fourier de la densité électronique de l'atome :

$$f(\vec{Q}) = \int_V d^3 \vec{r} \cdot \rho(\vec{r}) \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}) \quad (2.11)$$

Dans un cristal, chaque atome de la maille donne lieu à une onde diffusée. Le cristal est constitué d'un empilement de mailles élémentaires dans les trois directions de l'espace. L'équation 2.11 montre que le facteur de diffusion d'un atome correspond à la somme des amplitudes diffusées par chacun des électrons de l'atome. En suivant le même raisonnement, l'amplitude totale diffractée par une maille élémentaire correspond à la somme des amplitudes diffusées par les atomes de cette maille et s'exprime de la manière suivante :

$$F = \sum_a f_a \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}_a) \quad (2.12)$$

avec f_a le facteur de diffusion atomique des atomes présents dans la maille élémentaire et \vec{r}_a la position des atomes dans cette maille. F est appelé facteur de structure.

Afin d'obtenir l'amplitude diffusée par un cristal, il faut prendre en considération sa forme et ses dimensions. Le facteur de forme du cristal (noté $\Omega(r_m)$) prend en compte ces deux paramètres. L'amplitude diffusée par un cristal s'écrit de la façon suivante :

$$E = \sum_m \Omega(r_m) F_m \exp(i \vec{Q} \cdot \vec{r}_m) \quad (2.13)$$

avec F_m le facteur de structure d'une maille élémentaire et \vec{r}_m la position des mailles au sein du cristal. $\Omega(r_m)$ vaut 1 quand le vecteur \vec{r}_m pointe à l'intérieur du cristal, et 0 dans le cas contraire.

Dans le cas d'une onde plane monochromatique, l'intensité est proportionnelle au carré de l'amplitude et s'écrit de la façon suivante :

$$I = E \cdot E^* = \sum_m \sum_{m'} \Omega(r_m) \Omega(r_{m'}) F_m F_{m'}^* \exp\left(i \vec{Q} \cdot (\vec{r}_m - \vec{r}_{m'})\right) \quad (2.14)$$

En l'absence de fluctuations de composition chimique, le facteur de structure est identique d'une maille à l'autre. L'équation 2.14 se simplifie alors :

$$I = |F|^2 \sum_m \sum_{m'} \Omega(r_m) \Omega(r_{m'}) \exp\left(i \vec{Q} \cdot (\vec{r}_m - \vec{r}_{m'})\right) \quad (2.15)$$

Lorsque l'amplitude diffusée est maximale, il y a diffraction. Ceci se produit lorsque :

$$\vec{Q} \cdot \vec{r}_m = n \times 2\pi \quad (2.16)$$

L'équation 2.16 est la condition de Laue, qui correspond à la condition de diffraction.

Le réseau réciproque

Un cristal est une structure ordonnée définie comme la répétition d'un motif placé sur les noeuds d'un réseau tridimensionnel ayant les vecteurs \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} comme vecteur de base. Le réseau réciproque de vecteurs de base \vec{a}^* , \vec{b}^* et \vec{c}^* peut alors être associé au réseau direct. Les vecteurs de base du réseau réciproque sont définis de la manière suivante :

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{v}, \quad \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{v}, \quad \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{v} \quad (2.17)$$

où v correspond au volume de la maille élémentaire dans le réseau direct, $v = \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})$.

La vérification de la condition de diffraction 2.16 implique que le vecteur de diffusion \vec{Q} soit un vecteur du réseau réciproque. Autrement dit lorsque :

$$\vec{Q}_{hkl} = 2\pi \left(h.\vec{a}^* + k.\vec{b}^* + l.\vec{c}^* \right) \quad (2.18)$$

où h , k et l sont des entiers.

\vec{r}_m étant un vecteur de l'espace direct :

$$\vec{r}_m = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (2.19)$$

où u , v et w sont des entiers. L'équation 2.16 devient alors :

$$\vec{Q}.\vec{r}_m = 2\pi (hu + kv + lw) \quad (2.20)$$

Ce terme correspond bien à un entier et satisfait alors la condition de diffraction.

La sphère d'Ewald

La condition de Laue indique que le signal diffracté aura un maximum d'intensité dans une direction donnée si et seulement si le vecteur de diffusion \vec{Q} est un vecteur du réseau réciproque. D'après la figure 2.7, il y aura donc diffraction lorsqu'un nœud du réseau réciproque intersecte la sphère d'Ewald [107], sphère qui représente le lieu de tous les vecteurs \vec{Q} possibles.

Afin d'amener le nœud de diffraction sur la sphère d'Ewald et avoir accès à des informations sur la structure cristalline du matériau, nous pouvons modifier plusieurs paramètres tel que l'orientation de l'échantillon, de la source ou la longueur d'onde des photons incidents.

2.2.1.2 Description du montage

Les mesures de diffraction des rayons X des dépôts de films de VO_2 ont été réalisées sur un diffractomètre D8 Discover commercialisé par Bruker. Ce dernier est équipé d'une source de cuivre ($\text{CuK}_{\alpha 1}$, $\lambda = 1.5406\text{\AA}$), d'un miroir multicouches parabolique, d'un monochromateur 4 réflexions de cristaux de germanium (Ge) orientés (220). Le détecteur linéaire couvre une gamme de 2° en 2θ avec une résolution angulaire de $0,01^\circ$. Lors de toutes nos analyses, une fente de $200\ \mu\text{m}$ a été utilisée pour réduire l'épaisseur du faisceau.

Afin d'augmenter l'intensité du faisceau incident, tout en préservant autant que possible la résolution angulaire, nous avons retiré le deuxième cristal du monochromateur, nous ramenant ainsi à une configuration à 2 réflexions au lieu de 4. Afin de vérifier l'influence de cette modification, une rocking-curve, dont le principe de mesure est

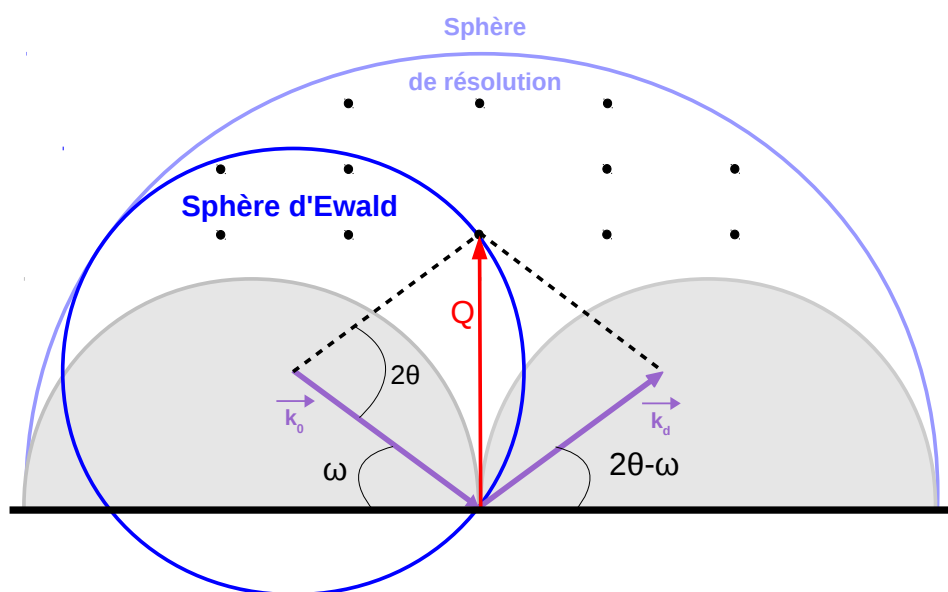


FIGURE 2.7 – Représentation de la sphère d'Ewald et du vecteur Q de diffusion. La zone blanche correspond à la zone visible en réflexion ; les zones grisées sont accessibles en transmission.

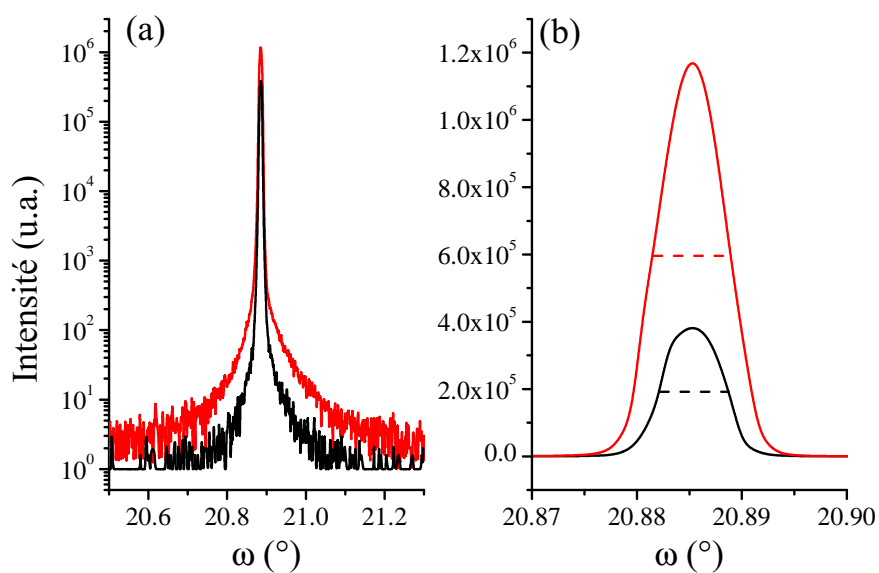


FIGURE 2.8 – Rocking-curve sur la raie (006) du saphir avec un monochromateur 4 réflexions (courbe noire) et un monochromateur 2 réflexions (courbe rouge) (a) en échelle logarithme et (b) en échelle linéaire.

expliqué dans la partie suivante, est réalisée autour de la position (006) du saphir et est représentée sur la figure 2.8 en échelle logarithme (a) et en échelle linéaire (b). Les deux pics obtenus ont été simulés afin de déterminer leurs intensités et leurs largeurs à mi-hauteur (symbolisées par les pointillés). L'utilisation d'un monochromateur à 2 réflexions permet ainsi de tripler l'intensité du pic obtenu sans perte de résolution (faible changement des largeurs à mi-hauteur). L'ensemble des études menées par DRX ont ainsi été réalisées en utilisant le monochromateur à 2 réflexions de cristaux de germanium.

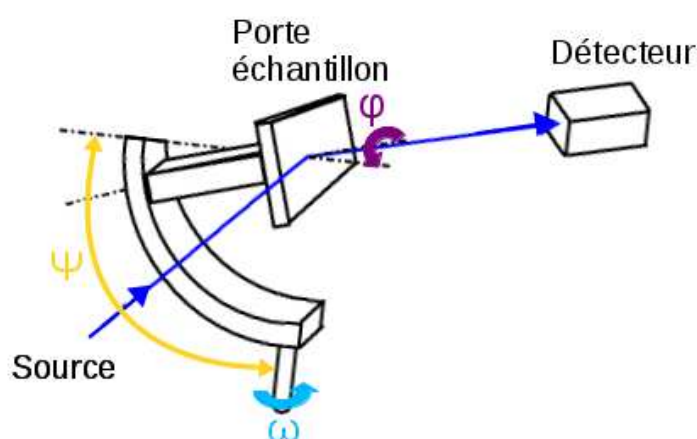


FIGURE 2.9 – Schéma d'un goniomètre de type cercle d'Euler.

Le porte échantillon est constitué d'un cercle d'Euler équipé de 3 rotations ω , ψ et ϕ (voir figure 2.9). Une platine (x, y, z) permet le positionnement de l'échantillon (voir figure 2.10). Le moteur z permet de régler la hauteur de l'échantillon alors que les moteurs x et y permettent le positionnement latéral de l'échantillon. Pour finir, il est possible de régler la planéité de l'échantillon grâce à une platine double tilt ξ/ζ . De cette façon, le cristal peut être tourné autour de la normal à la surface tout en restant en condition de Bragg pour une famille de plans donnée.

Le diffractomètre est également équipé d'un four DHS110 (commercialisé par Anton Paar) qui offre la possibilité de réaliser des analyses in-situ jusqu'à une température de 1100°C sous atmosphère ambiante ou atmosphère contrôlée. Ce four est équipé d'une platine en Al_2O_3 sur laquelle est placé l'échantillon. Le chauffage est effectué par une résistance chauffante située sous la platine d'alumine. Un dôme en graphite (élément peu absorbant aux rayons X) vient recouvrir l'ensemble afin de stabiliser thermiquement l'échantillon. La figure 2.11 représente le four avec son dôme graphite.

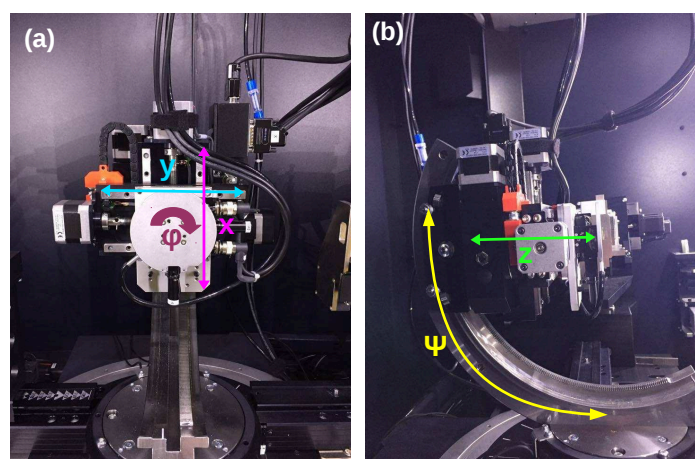


FIGURE 2.10 – Photographie du porte-échantillon vu de face (a) et vu de profil (b).

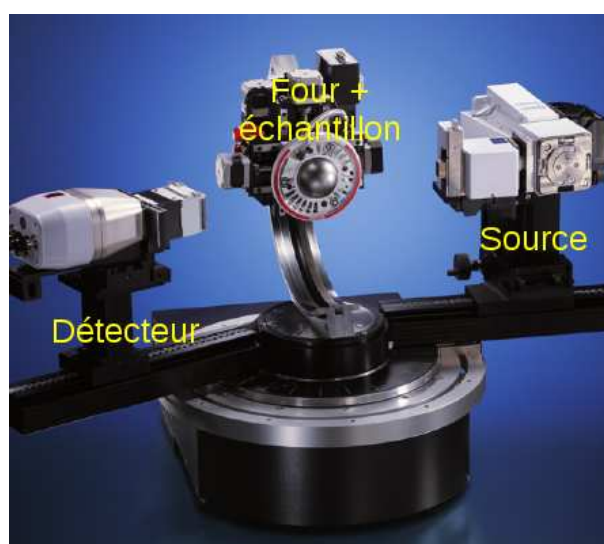


FIGURE 2.11 – Photographie du four DHS1100 installé sur le porte-échantillon du diffractomètre.

2.2.1.3 Types de mesures

Balayages ω / section transversale

Les courbes ω , appelées également rocking curve, consiste en une analyse de l'intensité diffractée dans une direction 2θ fixe en fonction de l'angle d'incidence ω (figure 2.12 (a)). Cette méthode permet au nœud de l'espace réciproque de traverser complètement la sphère d'Ewald selon une trajectoire quasi perpendiculaire à Q . Les balayages ω sont sensibles à la micro-structure dans le plan de l'interface (mosaïcité) et aux dimensions

latérales des cristaux.

Balayages $\theta - 2\theta$ / section longitudinale

La deuxième méthode, appelée section longitudinale, est représentée sur la figure 2.12 (b). Contrairement à la section transversale, le principe est de faire traverser le nœud de l'espace réciproque selon une trajectoire parallèle à Q . Les angles d'incidence et du détecteur sont balayés de façon couplée en gardant ω égal à la moitié de 2θ . Les scans $\theta - 2\theta$ sont sensibles à la micro-structure perpendiculaire à l'interface (épaisseur, déformation...)

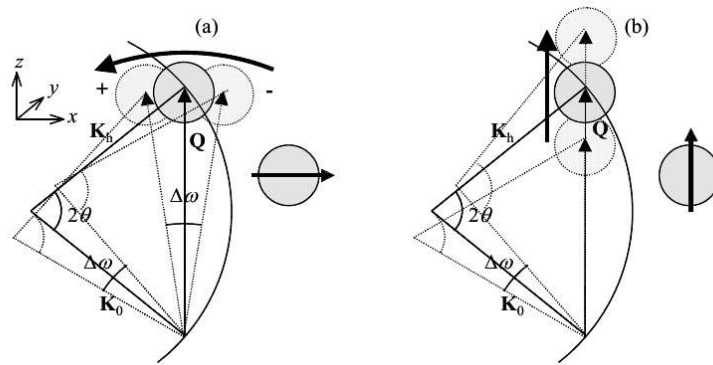


FIGURE 2.12 – Section transversale (a) et longitudinale (b) de l'espace réciproque [108].

Balayages 2θ

Ils consistent en un balayage de 2θ avec un angle d'incident constant. Ce type de scan s'avère particulièrement utile pour la caractérisation des matériaux polycristallins. L'utilisation d'un faible angle d'incidence (entre 0.2 et 2°) permet d'augmenter le volume de l'échantillon irradié par le faisceau et ainsi d'augmenter l'intensité du signal obtenu.

Cartographie de l'espace réciproque

Une cartographie de l'espace réciproque est obtenue en combinant un ensemble de sections transversales ou longitudinales [109]. Les cartographies sont généralement représentées en unité du réseau réciproque à l'aide des composantes Q_x et Q_z . Une cartographie correspond ainsi à un ensemble de mesures $\theta - 2\theta$ avec des offsets $\omega - \theta$ variables. L'utilisation du détecteur en mode 1D permet de collecter toutes ces informations en même temps, réduisant considérablement la durée d'acquisition d'une cartographie de l'espace réciproque. La conversion des angles vers les coordonnées de l'espace réciproque est obtenue par les relations suivantes :

$$Q_x = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} \sin(\omega - \theta) \quad (2.21)$$

$$Q_z = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} \cos(\omega - \theta) \quad (2.22)$$

ϕ -scans

Les ϕ -scans consistent à faire tourner l'échantillon selon l'axe ϕ tout en maintenant les angles θ et 2θ fixes. La figure 2.13 schématise le principe d'un ϕ -scan réalisé sur un cristal d'axe 4. La rotation de l'axe ϕ permet à chaque plan de passer en position de Bragg successivement et donc à chaque tache de diffraction de couper la sphère d'Ewald. Dans le cadre de l'étude d'un cristal d'axe 4, le diffractogramme obtenu présentera 4 pics de diffractions séparés les uns des autres de 90° . En comparant les ϕ -scans de la couche et du substrat, il est possible déterminer les relations d'épitaxie qui les lient.

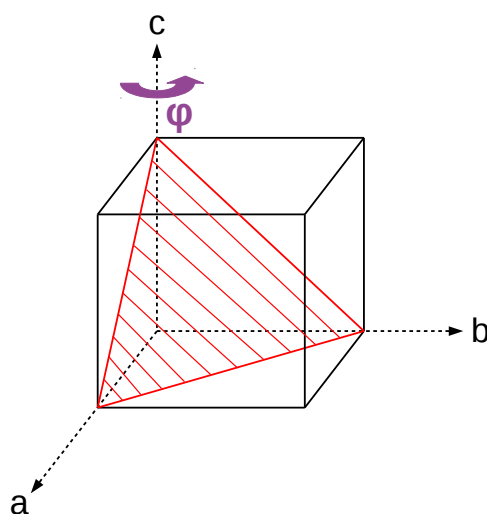


FIGURE 2.13 – Schéma expliquant le principe d'un ϕ -scan pour un cristal d'axe 4, dont le plan (111) est représenté en hachuré rouge.

2.2.2 Spectroscopie Raman

Le principe de la diffusion Raman a été découvert en 1928 par Sir C.V. Raman en mettant en évidence ainsi un nouveau type de rayonnement secondaire lors de l'interaction de la lumière avec la matière [110].

La spectroscopie Raman consiste à irradier le matériau étudié avec une onde monochromatique, issue d'un laser dont la valeur de l'énergie est décrite par l'équation 2.23, h correspond à la constante de Planck et ν_0 à la fréquence du rayonnement incident. Une analyse de la lumière rétro-diffusée par l'échantillon permet alors d'obtenir les caractéristiques spécifiques du matériau ou de ses différentes phases.

$$E_0 = h\nu_0 \quad (2.23)$$

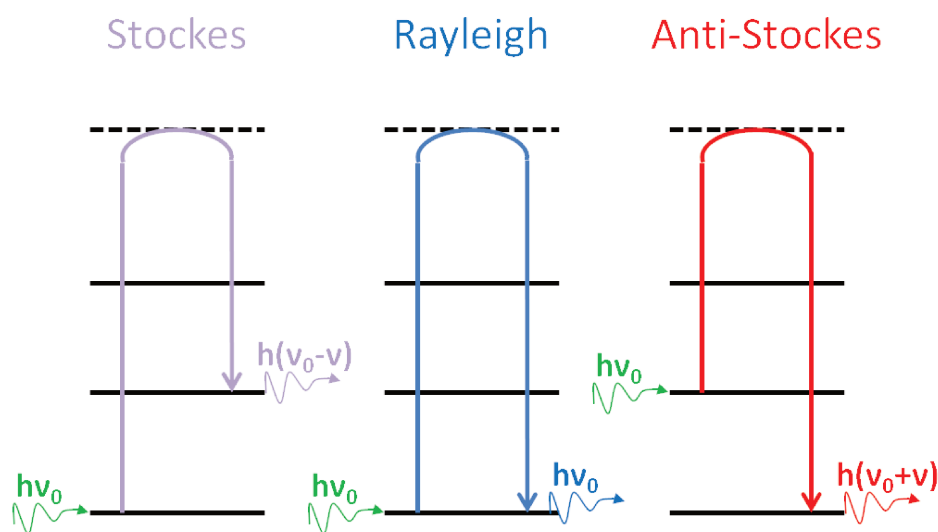


FIGURE 2.14 – Différents types de diffusion de la lumière par la matière.

La diffusion de la lumière monochromatique sur l'échantillon à analyser se présente sous deux formes distinctes (voir figure 2.14) [111] :

- Diffusion Rayleigh ; qui correspond à la diffusion élastique de la lumière, donc à la même longueur d'onde que la radiation incidente.
- Diffusion Raman ; elle correspond à une diffusion avec un changement de fréquence de la lumière diffusée. Si $\nu_0 - \nu < \nu_0$ on parle alors de raies de type Stokes (avec ν la fréquence de l'onde diffuse), au contraire si $\nu_0 + \nu > \nu_0$ on parle alors de raies anti-Stokes. La différence d'énergie entre les photons incidents et les photons diffusés est caractéristique du matériau

étudié. Les spectres Raman ne sont pas représentés en fonction de la longueur d'onde mais en fonction du déplacement Raman (exprimé en cm^{-1}). Ce dernier correspond à la valeur du nombre d'onde $\bar{\nu}$ associé à la différence d'énergie entre les photons incidents et diffusés.

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad (2.24)$$

La spectroscopie Raman permet ainsi de caractériser les différentes phases présentes dans les films minces de VO_2 . En effet, les raies visibles sur les spectres Raman n'appartiennent qu'à une seule et unique phase.

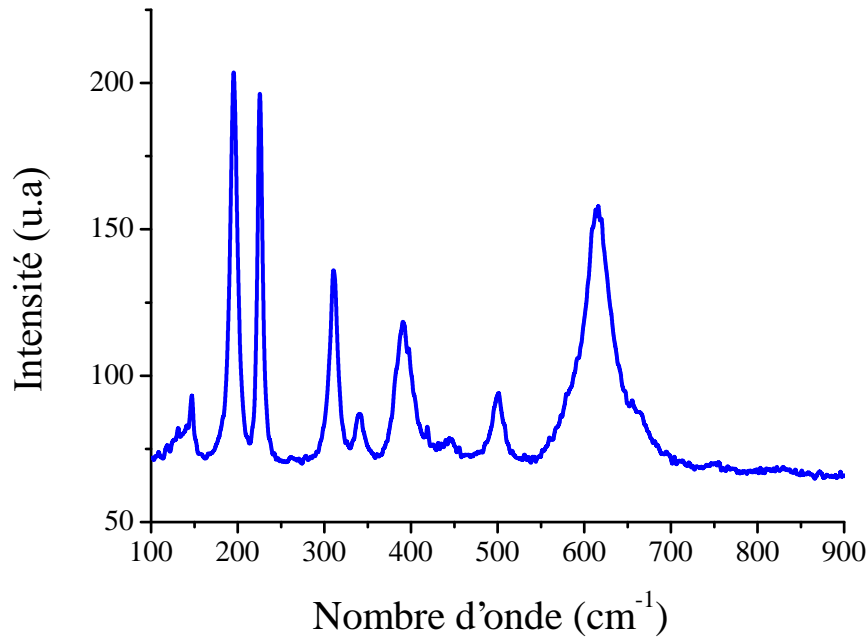


FIGURE 2.15 – Spectre Raman obtenu sur une couche mince de 100 nm de VO_2 à température ambiante.

La figure 2.15 correspond à un spectre Raman obtenu sur une couche mince de 100 nm de VO_2 à température ambiante. La raie sortant à $\bar{\nu} = 608cm^{-1}$ est caractéristique de la phase monoclinique M1 de VO_2 .

Les mesures de spectroscopie Raman sont réalisées à l'aide d'un microscope Raman inversé (Horiba LabRAM HR Evolution) en utilisant une radiation laser HeNe

($\lambda = 632.8\text{nm}$) avec une puissance incidente de 6 mW et focalisée sur l'échantillon avec un objectif plan Nikon S Fluor ELWD d'ouverture numérique de 0,7 et de grossissement $\times 60$. La taille du spot est de $3\ \mu\text{m}$ de diamètre. Un élément Peltier est utilisé pour contrôler la température des échantillons analysés à l'aide d'un thermocouple Pt-100, situé au niveau de la surface des films.

2.3 Caractérisations électriques

2.3.1 Mesure de résistivité

Les propriétés électriques des couches minces de VO_2 ont été mesurées en utilisant la méthode des 4 pointes en lignes ou à l'aide des mesures de type 4 pointes en carré.

2.3.1.1 Mesure de la résistivité en utilisant la technique de 4 pointes en ligne

La méthode 4 pointes en ligne est une méthode non destructive pour la mesure des résistivités des couches minces. Comme le montre la figure 2.16, quatre pointes métalliques, typiquement en tungstène, sont mises en contact avec la surface de l'échantillon étudié. Le principe consiste à injecter un courant entre les pointes externes (1 et 4) et de mesurer la tension engendrée sur les pointes internes (2 et 3).

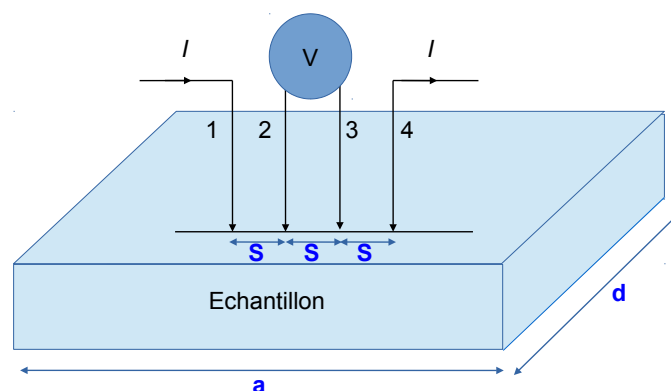


FIGURE 2.16 – Principe de mesure de la résistivité électrique avec les 4 pointes en ligne.

Lors de la mesure de nos échantillons, le montage 4 pointes en ligne utilise une source de courant Keithley 2612A et la tension est mesurée à l'aide d'un voltmètre intégré

dans la même source. Le calcul de la résistivité (ρ) de l'échantillon se fait alors selon la formule 2.25 [112]. S représente alors la distance séparant deux pointes consécutives, V correspond à la tension engendrée entre les deux pointes internes et I représente la valeur du courant injecté sur les pointes externes.

$$\rho = 2\pi S \left(\frac{V}{I} \right) \quad (2.25)$$

En considérant que l'épaisseur e de la couche mince est négligeable devant sa surface et la distance reliant deux pointes consécutives, alors la résistivité du film peut être donnée suivant l'équation 2.26.

$$\rho = C \times e \times \left(\frac{V}{I} \right) \quad (2.26)$$

C correspond à une constante liée à la configuration géométrique de l'échantillon. F.M. Smits a établi un tableau rassemblant les différentes valeurs de C en fonction du rapport a/d (voir figure 2.16 et tableau 2.2) [113].

d/s	a/d=1	a/d=2	a/d=3	a/d≥4
1.0			0.9988	0.9994
1.25			1.2467	1.2248
1.5		1.4788	1.4893	1.4893
1.75		1.7196	1.7238	1.7238
2.0		1.9454	1.9475	1.9475
2.5		2.3532	2.3541	2.3541
3.0	2.4575	2.7000	2.7005	2.7005
4.0	3.1137	3.2246	3.2248	3.2248
5.0	3.5098	3.5749	3.5750	3.5750
7.5	4.0095	4.0361	4.0362	4.0362
10.0	4.2209	4.2357	4.2357	4.2357
15.0	4.33882	4.3947	4.3947	4.3947
20.0	4.4516	4.4553	4.4553	4.4553
40.0	4.5120	4.5129	4.5129	4.5129
∞	4.5324	4.5324	4.5324	4.5324

Tableau 2.2 – Facteurs correctifs C en fonction des dimensions de l'échantillon et des pointes [113].

Nos mesures ont été réalisées sur des substrats de $10 \times 10 \text{ mm}^2$ ou de $15 \times 15 \text{ mm}^2$ et l'espacement entre deux pointes consécutives est de 1 mm. La valeur de a/d est donc

égale à 1 et d/s vaut soit 10 soit 15. En se référant au tableau 2.2, nous obtenons deux valeurs de C qui sont respectivement 4.2209 et 4.33882 .

Afin d'étudier la résistivité des couches minces en fonction de la température, la méthode 4 pointes en ligne a été couplée à un élément chauffant de type Peltier. Les échantillons sont alors placés sur un module Peltier dont l'alimentation est assurée par un contrôleur en température. Un thermocouple est situé au niveau de la surface du film permettant ainsi de lire la température de l'échantillon. L'intérêt étant d'observer la variation de résistivité au cours de la transition métal-isolant, les analyses ont été réalisées de la température ambiante à 100°C.

2.3.1.2 Mesure de la résistivité en utilisant la technique de 4 pointes en carré

Les mesures de résistivité à basse température, allant de 80K à 350K, ont été réalisées à l'aide d'un montage 4 pointes en carré. La méthode utilisée pour ces mesures est la méthode Van Der Pauw [114]. Cette dernière permet de déterminer la résistivité d'échantillons plats de forme quelconque.

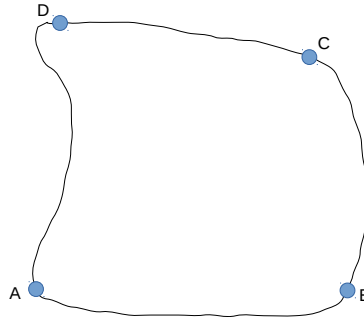


FIGURE 2.17 – Échantillon de forme quelconque comportant quatre points de contact.

Le principe consiste à considérer un échantillon de forme quelconque, d'épaisseur e et de résistivité ρ . Sur les bords de l'échantillon quatre contacts A, B, C et D de très petite taille (voir figure 2.17) sont réalisés. On définit la résistance $R_{AB,CD}$ comme étant la différence de potentiel $V_D - V_C$ mesurée entre les contacts D et C par unité de courant à travers les contacts A et B et de la même manière la résistance $R_{BC,DA}$. A partir de ces définitions, Van Der Pauw a démontré dans ses travaux la relation suivante [114] :

$$\rho = \frac{\pi e}{\ln(2)} \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} f\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}\right) \quad (2.27)$$

$f\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}\right)$ est un facteur correctif variant en fonction du rapport $\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}$. La relation

2.27 est valable dans le cas d'un échantillon de forme quelconque dont les contacts de petite taille sont disposés sur les bords. Toutefois, l'expression de la résistivité se simplifie significativement si la géométrie de l'échantillon et si la position des contacts sont symétriques comme par exemple sur la figure 2.18.

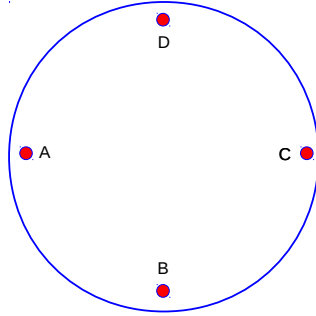


FIGURE 2.18 – Échantillon en forme de disque plat dont les quatre contacts sont disposés de manière symétrique et orthogonale.

On a alors $R_{AB,CD} = R_{BC,DA} = R$ et un facteur de forme égal à 1. Ainsi l'équation 2.27 se simplifie et la résistivité de l'échantillon est obtenue à partir de la relation suivante :

$$\rho = \frac{\pi e}{\ln(2)} R \quad (2.28)$$

Lorsque l'épaisseur de la couche mince n'est pas connue, on accède à la résistance carrée de l'échantillon par la relation $R_S = \rho/e$.

Au sein du laboratoire, les 4 pointes carrées sont utilisées dans un système commercial permettant des mesures en températures partant depuis la température de l'azote liquide. Dans le cadre de notre étude, ce dispositif a été utilisé pour caractériser les échantillons possédant une température de transition proche de la température ambiante. L'utilisation de ce système ne permet pas de reconstituer l'hystérésis complet caractéristique de l'échantillon, seule la branche "montée en température" est accessible.

2.3.2 Caractéristiques courant-tension

Afin de déterminer les caractéristiques électriques d'un matériau, des caractéristiques courant-tension ($I = f(V)$) sont mesurées sur les films minces. Dans le cas de VO_2 , ces mesures sont particulièrement intéressantes pour évaluer l'activation électrique de la transition métal-isolant lors de l'injection d'un courant ou l'application d'une tension sur le motif de VO_2 . La mesure de ces caractéristiques nécessite la réalisation

d'électrodes métalliques (typiquement en titane/or) sur le film mince. La figure 2.19 présente une vue de profil de ces électrodes sur le film mince. Les électrodes permettent de relier électriquement le motif du matériau testé au circuit électrique de commande [21].

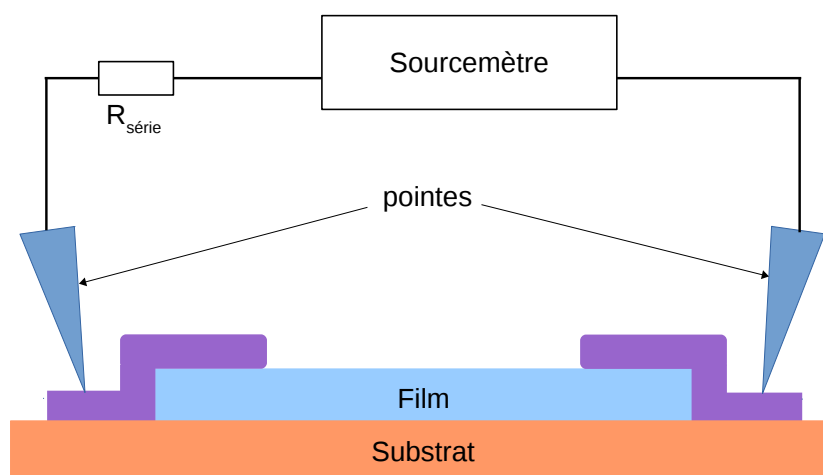


FIGURE 2.19 – Schéma du circuit électrique utilisé lors des mesures I-V des films minces de VO_2 (film et électrode vue de profil)

Le dispositif, schématisé sur la figure 2.19, comporte une résistance en série ($R_{\text{série}}$) pour éviter le passage de courants de trop forts risquant d'endommager le dispositif. Une source d'alimentation de type sourcemètre Keithley 2612A permet d'alimenter en mode tension et/ou en mode courant le circuit, et de mesurer en même temps le courant et/ou la tension dans le circuit.

Deux modes de fonctionnement peuvent être utilisés. Le premier est le mode de fonctionnement contrôlé en tension, dans lequel la source est utilisée pour appliquer une tension aux bornes du dispositif en fonction du temps et on mesure le courant qui circule dans le circuit. Le second mode est le mode de fonctionnement contrôlé en courant. Cette fois, la source injecte un courant via les pointes et on mesure les valeurs de tension dans le circuit. La figure 2.20 présente les caractéristiques I-V d'un motif e VO_2 de $25 \mu\text{m}$ de longueur sur $18 \mu\text{m}$ de largeur avec une résistance en série de 500Ω , à température ambiante en utilisant le mode tension (a) et le mode courant (b) lors de l'application d'une rampe montante en tension ou en courant [21].

En mode tension, la transition métal-isolant est identifiée par la présence d'une

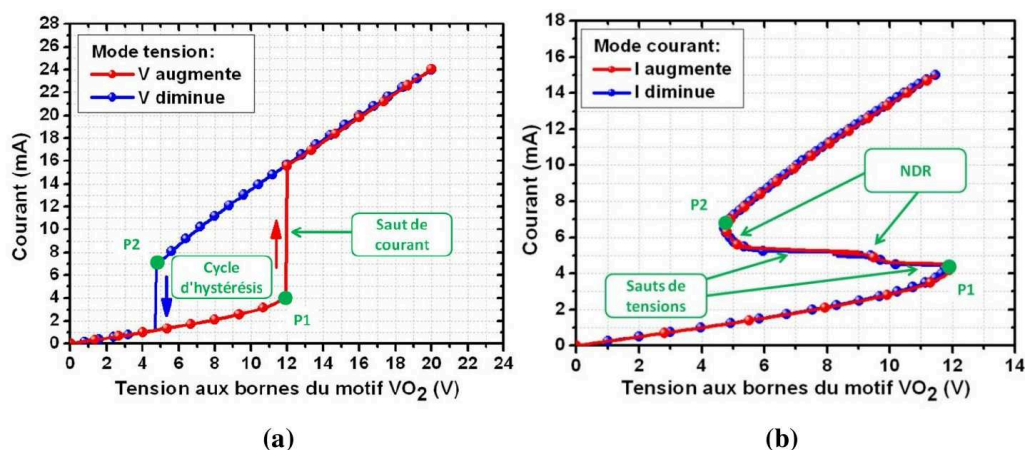


FIGURE 2.20 – Caractéristiques I-V, à température ambiante, en utilisant le mode tension (a) et le mode courant (b) d'un motif de VO₂ de 25 μm de longueur sur 18 μm de largeur avec une résistance en série de 500 Ω [21].

tension seuil suivie par un saut abrupt du courant. Une fois la tension seuil atteinte (tension d'activation - point P1 de la figure 2.20 (a)), le matériau passe d'un état isolant à un état métallique. Lors de la descente en tension, on observe que la transition a lieu pour une valeur de tension plus basse, appelée tension de désactivation (point P2 de la figure 2.20 (a)), traduisant la présence d'un cycle d'hystérésis.

En mode courant, l'allure de la courbe est différente. Lorsque le courant imposé dans le dispositif augmente, la transition MIT est initiée pour une valeur seuil de courant (représentée par le point P1 sur la figure 2.20 (b)). Un saut de tension vers les faibles valeurs est alors observé. Le point P2 de la figure 2.20 (b) correspond au point où l'on observe la transition retour de l'état métallique vers l'état isolant. La zone entre les points P1 et P2 est appelée zone à résistance différentielle négative, notée NDR (Negative Differential Resistance).

2.4 Conclusion

Ce chapitre a permis de passer en revue l'ensemble des techniques de caractérisation et de synthèse qui seront utilisés pour évaluer les caractéristiques de nos dépôts dans les chapitres suivants.

Chapitre 3 :
Étude de couches minces de VO₂
déposées sur substrats de saphir

1^{ère} Partie :

Étude d'une couche mince de 100 nm
de VO₂ déposée sur un substrat de
saphir-c

Les propriétés électriques et structurales des films minces de dioxyde de vanadium sont influencées par le type de substrat utilisé et par l'état de déformation développé au cours de la croissance. Dans ce chapitre, nous allons étudier des films minces de VO₂ déposés sur des substrats de saphir orientés (001), également notés saphir-c. Les recherches menées sur l'étude de l'influence du saphir-c sur les propriétés des films de VO₂ conduisent actuellement à deux types d'observations. Certains scientifiques ont observé une augmentation de la température de transition métal-isolant lorsque les films de VO₂ développent des contraintes [69, 70, 71]. D'autres études mettent plutôt en évidence, pour des films contraints, une dégradation des propriétés électriques du matériau (diminution du rapport de résistivité électrique des deux phases isolantes et métalliques) [72, 73]. L'objectif de ce chapitre est de rationaliser le rôle des déformations et des défauts sur les propriétés des films.

Ce troisième chapitre est ainsi consacré à l'étude de films minces de VO₂ déposés sur des substrats de saphir-c, synthétisés par évaporation à canon d'électrons. Après une présentation des relations structurales existantes entre les mailles de VO₂ et Al₂O₃, nous caractériserons dans un premier temps la structure et les propriétés électriques d'un échantillon de VO₂ de 100 nm d'épaisseur, échantillon que nous avons choisi comme référence, à température ambiante, puis lors de sa transition structurale et métal-isolant. Un des moyens d'influencer l'état de déformation d'une couche mince est de faire varier l'épaisseur du dépôt réalisé. Ainsi, dans une deuxième partie nous étudierons l'influence de l'état de déformation des films minces de VO₂ et de leur épaisseurs sur leurs propriétés électriques et structurales.

3.1 Orientation et qualité cristalline

La croissance du film mince de 100 nm de VO₂ est réalisée en utilisant la méthode d'évaporation par canon à électrons, suivant le mode opératoire décrit dans le chapitre 2. Après refroidissement à température ambiante du film mince, un recuit à 550°C sous atmosphère d'oxygène (pression de recuit = 0.5 Pa) pendant 15 minutes. La figure 3.1 présente la photographie d'un film mince synthétisé sur un substrat de saphir de 50 × 50mm² ainsi que la cartographie de l'épaisseur de la couche déterminée par ellipsométrie. Notons que le film mince possède une bonne uniformité de son épaisseur.

L'orientation hors du plan des films minces de VO₂ est déterminée à partir des diagrammes de DRX en mode $\theta - 2\theta$. La figure 3.2 présente le diagramme $\theta - 2\theta$, à température ambiante, d'une couche mince de 100 nm de VO₂ déposé sur un substrat

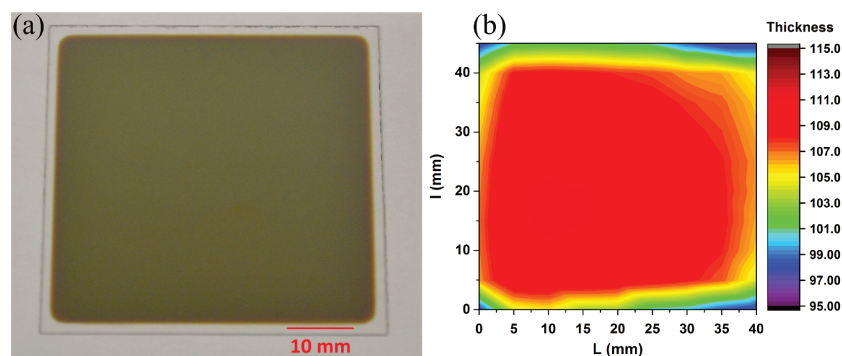


FIGURE 3.1 – (a) Photographie d'un film mince de 100 nm de VO_2 synthétisé par évaporation par canon à électron. (b) Cartographie de l'épaisseur du film mince déduite des mesures par ellipsométrie.

de saphir-c pour une gamme d'angles 2θ comprise entre 30° et 100° . Les pics obtenus pour des valeurs de 2θ égales à 39.9° et à 86.1° correspondent respectivement aux réflexions des plans (020) et (040) du dioxyde de vanadium. Les autres pics présents sur le diagramme sont attribués à la réflexion des plans (00*l*) du substrat de saphir-c, avec $l = 6, 9$ et 12 . Notons que la raie (009) du saphir est interdite. Il est cependant commun d'observer l'excitation indirecte de ce type de réflexions dans des monocristaux de bonne qualité cristalline. L'intensité et la position exacte de ce type de réflexion sont fortement dépendantes de l'orientation du cristal [115]. On en déduit donc que les plans (0*k*0) de VO_2 sont parallèles aux plans (00*l*) du substrat. Cette orientation est généralement observée pour une croissance sur des substrats de saphir orientés (00*l*).

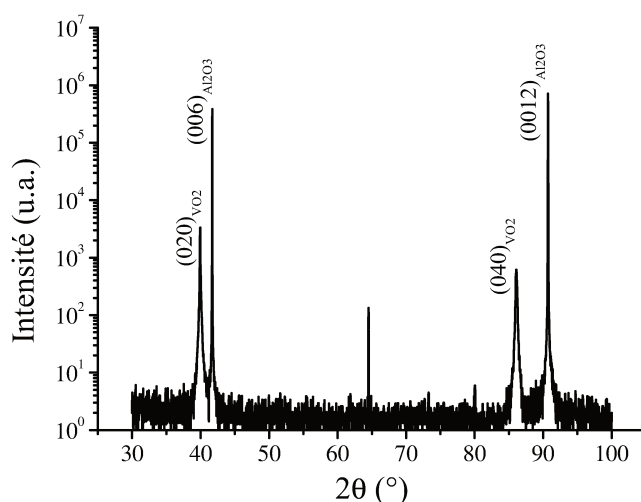


FIGURE 3.2 – Diagramme θ - 2θ à température ambiante pour une couche mince de VO_2 de 100 nm d'épaisseur déposée sur un substrat de saphir-c orienté (001).

L'orientation dans le plan des films de dioxyde de vanadium est déterminée à l'aide de diagrammes de type ϕ -scans. La figure 3.3 présente le ϕ -scan d'une couche mince de VO₂ de 100 nm d'épaisseur déposée sur un substrat de saphir-c orienté (001) enregistré sur les plans (220) de VO₂.

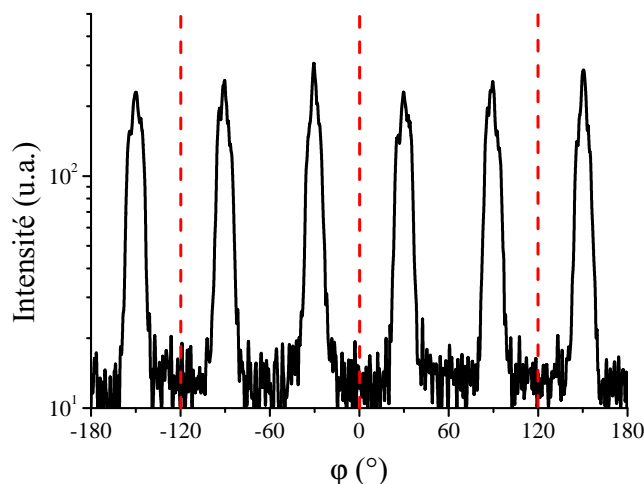


FIGURE 3.3 – Diagramme ϕ -scan, à température ambiante, d'une couche mince de VO₂ de 100 nm d'épaisseur déposée sur un substrat de saphir-c orienté (001) enregistré sur les plans (220) de VO₂. Les lignes en pointillés rouges indiquent les positions des plans (104) du saphir.

Pour des angles ϕ compris entre -180° et $+180^\circ$, le plan $(220)_{VO_2}$ diffracte 6 fois, ce qui indique que le dioxyde de vanadium présente un axe de symétrie 6 au lieu d'un axe de symétrie 2 comme attendu pour une structure monoclinique. De plus, on observe sur la figure 3.3 que les pics de diffraction présentent des épaulements de part et d'autre du centre du pic principal ($\pm 2.6^\circ$).

La figure 3.4 présente le plan $(h0l)_{VO_2}$ et le plan $(hk0)_{Al_2O_3}$. La maille primitive de VO₂ est représentée en pointillés noirs sur le plan $(h0l)_{VO_2}$. La figure 3.4(b) illustre les différentes possibilités pour que la maille de VO₂ se positionne sur le substrat de saphir-c, en supposant que l'angle $\beta = 120^\circ$. La présence de trois possibilités différentes de positionner la maille de VO₂ sur le substrat est en adéquation avec la symétrie d'axe 6 obtenue sur le ϕ -scan [70, 116, 117]. En réalité, l'angle β de VO₂ est égal à 122.6° , ce qui signifie que la maille de VO₂ ne se superpose pas exactement à la maille du saphir-c. Les trois orientations illustrées sur la figure 3.4(b) se voient dédoublées de $\pm 2.6^\circ$ (voir figure 3.4(c)), ce qui explique les épaulements observés dans les diagrammes ϕ -scan [118].

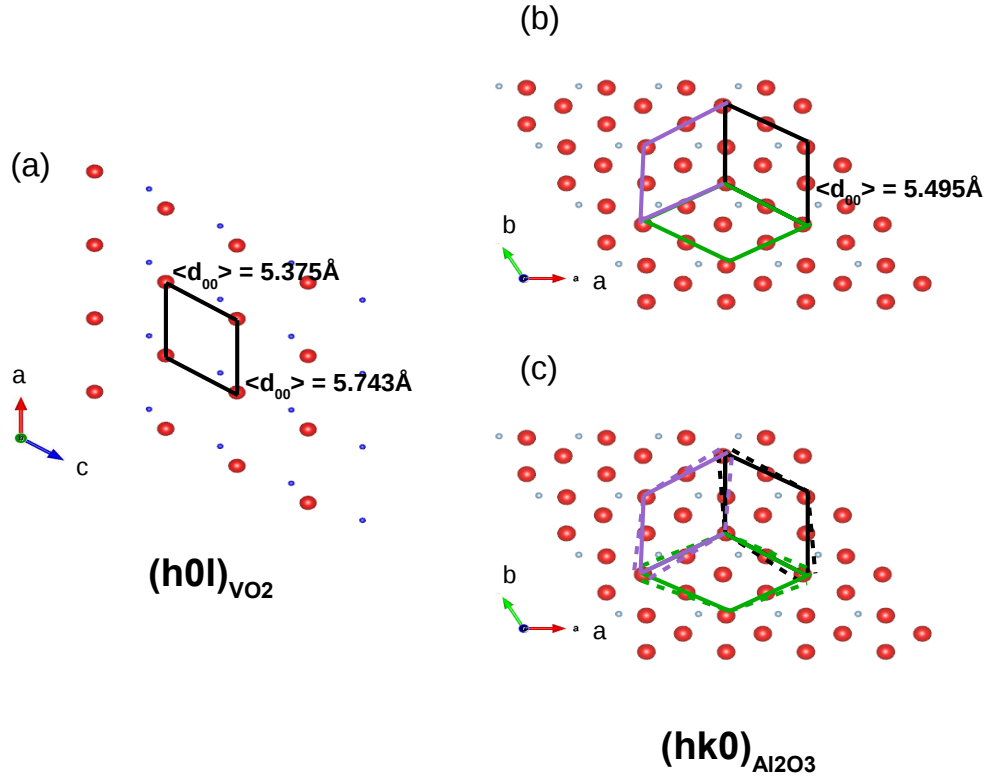


FIGURE 3.4 – (a) Schéma de la maille primitive ($\beta = 120^\circ$) de VO₂ sur le plan $(h0l)_{VO_2}$. (b) Schéma du placement de la maille primitive de VO₂ ($\beta = 120^\circ$) sur le plan plan $(hk0)_{Al_2O_3}$. (c) Schéma du placement de la maille primitive de VO₂ ($\beta = 122.6^\circ$) sur le plan plan $(hk0)_{Al_2O_3}$.

L'analyse du ϕ -scan et du diagramme $\theta - 2\theta$ permet d'obtenir les relations d'épitaxie qui lient la couche de VO₂ et son substrat :

$$[100]_{VO_2} // [210]_{Al_2O_3} , [100]_{VO_2} // [-110]_{Al_2O_3} , [100]_{VO_2} // [120]_{Al_2O_3} \quad (3.1)$$

Dans les travaux de C. Chen *et al.* le mécanisme de croissance de VO₂ sur Al₂O₃ est décrit de la manière suivante [70] : les ions V⁴⁺ forment des liaisons avec les ions O²⁻ du saphir, de manière à ce que l'ion vanadium se situe au centre du triangle formé par les ions oxygènes II du substrat. La différence entre les dimensions de la maille de VO₂ et ceux du saphir conduit à une importante déformation en compression le long de l'axe [100] de VO₂ (-4.3%) et une déformation en tension le long de l'axe [001] de VO₂ (2.2%).

Des déformations aussi élevées interdisent toute possibilité de croissance pseudo-

morphique (maille sur maille). Dans ce cas, la croissance des couches minces se déroule par un mécanisme de coïncidence de domaines où n mailles de VO₂ vont s'adapter à m mailles de Al₂O₃ (avec $n \neq m$). La région de désaccord entre le film et le substrat donne lieu à des dislocations dites géométriques [104, 105], illustrées schématiquement sur la figure 3.5.

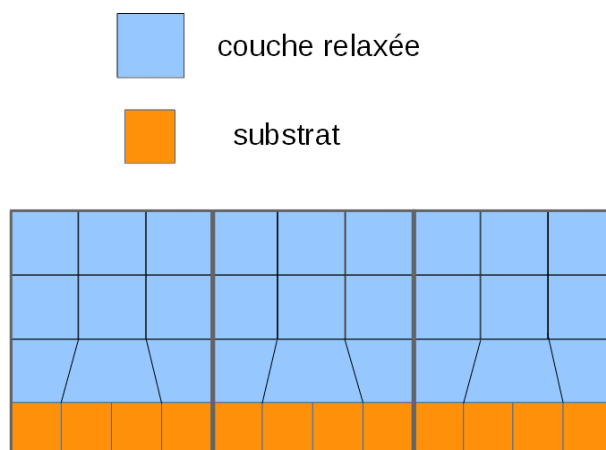


FIGURE 3.5 – Schéma du mécanisme de coïncidence de domaines entre un film et un substrat.

Ces dislocations sont appelées géométriques car elles sont formées directement à l'interface pendant la croissance. Contrairement aux dislocations d'interface usuelles ("misfit dislocations"), elles n'appartiennent pas nécessairement à un système de glissement du matériau et ne nécessitent pas de glisser depuis la surface. De plus, il n'y a pas de dislocations traversantes ("threading dislocations") associées aux dislocations géométriques, les distorsions sont ainsi confinées à l'interface, ce qui permet, malgré le fort désaccord de réseau, la croissance de couches d'excellente qualité cristalline [104, 105].

Ce mécanisme de croissance assure une croissance des films libres de contrainte. La seule source de contrainte élastique restante est alors due uniquement à la différence de coefficient de dilatation thermique entre le film et le substrat (ce point sera abordé plus en détail dans la deuxième partie de ce chapitre).

3.2 Influence des paramètres de dépôt

Les paramètres utilisés durant la synthèse influencent les propriétés structurales et électriques des couches minces de VO₂. Afin d'observer l'influence de ces paramètres sur les propriétés des couches minces de dioxyde de vanadium, nous avons étudié trois films minces de 100 nm d'épaisseur de VO₂ déposés sur des substrats de saphir-c, obtenus en

utilisant trois types de conditions de dépôt différentes.

La croissance des films minces de VO₂ a été réalisée en utilisant la méthode d'évaporation par canon à électrons. Le premier type de film est obtenu après le dépôt du film mince au sein de l'enceinte et est appelé "synthèse simple". Le deuxième type de synthèse consiste à réaliser, après refroidissement du dépôt à température ambiante, un recuit à 550°C sous atmosphère d'oxygène. Les films obtenus après cette étape sont appelés "recuits".

Pour finir, le troisième type de condition de synthèse consiste à appliquer, lors de la croissance des films minces, une décharge plasma radiofréquence (RF) au niveau du porte-substrat en utilisant un générateur RF avec une puissance incidente fixée à 50 W. La source RF permet de dissocier les molécules de dioxygène présentes dans l'enceinte et d'augmenter la réactivité du plasma. Les films synthétisés par ce procédé sont appelés "décharge" dans la suite de cette partie. Tous les autres paramètres de dépôt (vitesse d'évaporation, pression d'oxygène, température de dépôt) ont été gardés constants, étant optimisés dans des travaux précédents [82].

3.2.1 Qualité cristalline hors du plan des couches minces de VO₂ de 100 nm d'épaisseur obtenues dans diverses conditions expérimentales

La figure 3.6 montre les différents diagrammes DRX $\theta - 2\theta$ obtenus pour les trois types de films minces de 100 nm d'épaisseur de VO₂ déposés sur des substrats de saphir orientés (001). Quelles que soient les conditions de synthèse utilisées, les diffractogrammes $\theta - 2\theta$ ne contiennent que les pics de diffractions associés aux plans (0*k*0) de VO₂ et aux réflexions (00*l*) du saphir-c. Pour les trois types d'échantillons, les films de VO₂ croissent avec leurs plans (010) parallèles aux plans (001) du saphir.

Néanmoins, les pics (0*k*0) de VO₂ dans l'échantillon de type "synthèse simple" sont décalés vers des angles 2θ plus faibles par rapport aux films de type "recuits" et "décharge". L'état de déformation hors du plan de la maille de VO₂ dans l'échantillon de type "synthèse simple" semble différent de celui de la maille de VO₂ dans les autres types d'échantillons.

En plus du décalage du pic (0*k*0) de VO₂ vers les faibles angles 2θ pour les échantillons de type "synthèse simple", on observe également que le pic de diffraction est plus large

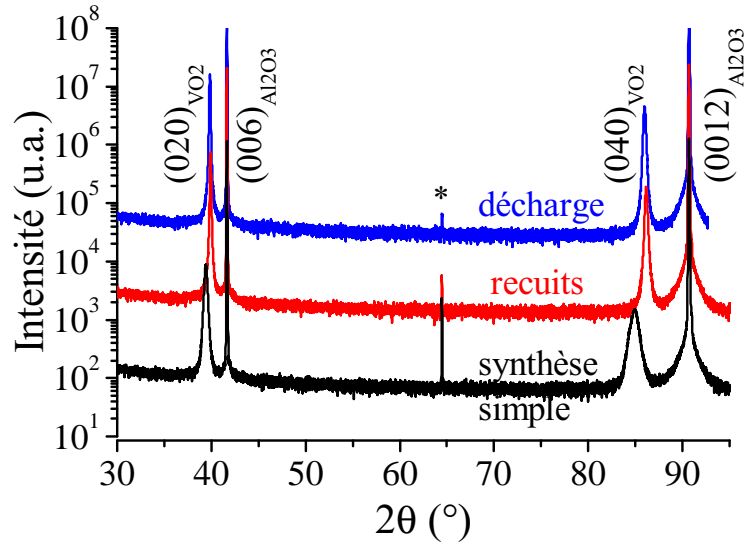


FIGURE 3.6 – Diagrammes DRX $\theta - 2\theta$ de trois films de 100 nm d'épaisseur de VO₂ déposés sur un substrat de saphir-c (courbe noire : type "synthèse simple", courbe rouge : type "recuits", courbe bleue : type "décharge"). Le pic signalé par "*" correspond à la diffraction des plans (009) du saphir.

que ceux associés aux films type "recuits" et "décharge". L'augmentation de la largeur du pic de diffraction sur les diagrammes $\theta - 2\theta$ de ce type de dépôt peut être indicative d'une qualité cristalline inférieure.

Dans un premier temps, nous avons réalisé des simulations des diagrammes $\theta - 2\theta$ afin de déterminer les positions 2θ des pics de diffractions (020) de VO₂ et ainsi déterminer l'état de déformation des films minces pour les différents types de conditions de synthèses utilisées. Pour chacune de nos mesures, nous avons utilisé la position du pic de diffraction (006)_{Al₂O₃} comme référence. L'état de déformation hors du plan, e_{zz} , est obtenu à partir de la relation suivante :

$$e_{zz} = \frac{b - b^{th}}{b^{th}} \quad (3.2)$$

avec b le paramètre de maille expérimental de VO₂ et b^{th} le paramètre de maille théorique de VO₂ égal à 4.52596 Å[26].

Le tableau 3.1 rassemble les paramètres de mailles expérimentaux et les états de déformations pour les différents types de films minces de VO₂ déposés sur des substrats de saphir orientés (001). Les films de type "recuits" et "décharge" présente un axe b en compression (valeur négative de e_{zz}) alors que le film de type "synthèse simple"

Échantillons	b (Å)	e_{zz} (%)
Synthèse simple	4.5644	0.84
Recuits	4.5101	-0.36
Décharge	4.5180	-0.18

Tableau 3.1 – Paramètres de maille hors du plan et déformation hors du plan pour les films minces obtenus à partir des différents types de synthèse.

présente une déformation hors du plan en tension (0.84%). Afin d'en apprendre plus sur la microstructure des matériaux, nous avons développé le modèle suivant, qui permet de lier la distribution d'intensité diffractée aux caractéristiques micro-structurales des couches.

Pour une réflexion symétrique du type $(0, h_z, 0)$, la distribution d'intensité dans la direction normale au plan de l'interface est définie par [119] :

$$I(q_z) = \int dz.R(z)V(z)G(z)\exp(iq_z z) \quad (3.3)$$

avec q_z l'écart du vecteur de diffusion Q ($Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$) à la position de Bragg ($q_z = Q_z - h_z$) dans la direction z et Q_z la composante hors du plan du vecteur de diffusion. $V(z)$ correspond au volume de corrélation et dépend de l'épaisseur moyenne de la couche mince ($\langle t \rangle$) et de la rugosité moyenne (σ_t) [119] :

$$V(z) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{z - \langle t \rangle}{\sqrt{2}\sigma_t} \right) + \frac{\sigma_t}{\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{z - \langle t \rangle}{\sigma_t} \right)^2 \right] \quad (3.4)$$

$G(z)$ est la fonction de corrélation de la déformation cristalline [120] qui décrit l'effet de la déformation hétérogène, c'est-à-dire des fluctuations aléatoires de la déformation (δe_{zz}) autour de sa valeur moyenne e_{zz} . L'expression exacte de $G(z)$ dépend de la nature des défauts responsables de la déformation hétérogène et s'écrit :

$$G(z) = \langle \exp(ih_z \delta e_{zz}) \rangle \quad (3.5)$$

Lorsque ces défauts ne sont pas connus avec précision, nous supposons que δe_{zz} obéit à une fonction de distribution de probabilité particulière pour calculer la moyenne $\langle \dots \rangle$. Ainsi, dans le domaine des couches épitaxiées, la distribution de type Lévy-stable semble mieux adaptée pour décrire la distribution des distorsions dans les matériaux que la distribution gaussienne habituellement employée [121, 122, 123, 124]. $G(z)$ s'écrit alors :

$$G(z) = \exp\left(-\frac{1}{2}|h_z z|^\gamma \varepsilon_{zz}^\gamma\right) \quad (3.6)$$

avec $\gamma \in (0, 2]$ le paramètre décrivant la forme de la distribution Lévy-stable, par exemple $\gamma = 2$ pour une distribution gaussienne et $\gamma = 1$ pour une distribution lorentzienne. ε_{zz} est la largeur caractéristique de la distribution de δe_{zz} . Enfin, $R(z)$ est la transformée de Fourier de la fonction de résolution du diffractomètre. $R(z)$ est décrite par une fonction gaussienne dont la largeur est estimée à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction du saphir.

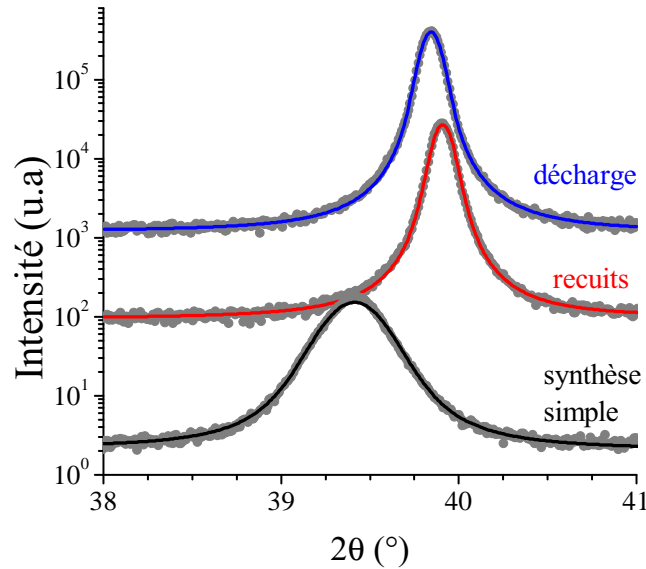


FIGURE 3.7 – Diagrammes $\theta - 2\theta$ de trois films de 100 nm d'épaisseur de VO₂ déposés sur un substrat de saphir-c. Les points gris correspondent aux points expérimentaux, la simulation avec le modèle est représentée par les lignes continues noires : "synthèse simple", rouges : "recuits", bleues : "décharge".

Les courbes ont été simulées à l'aide des équations 3.3 et 3.6. La figure 3.7 présente

les mesures expérimentales (points gris) et les courbes simulées pour chaque type de synthèse de la réflexion (020)_{VO₂}. Le même type d'analyse a été réalisé sur les réflexions (040)_{VO₂} afin de différencier les effets de morphologie, qui ne dépendent pas du vecteur h_z (Eq. 3.4), des effets de distorsion de réseau, qui eux, en dépendent (Eq. 3.6).

L'absence de franges d'interférence dans les diffractogrammes $\theta - 2\theta$ ne permet pas de déterminer la rugosité des couches minces. La valeur de la rugosité a été fixée à la valeur déterminée par AFM, c'est à dire $\sigma_t = 24 \text{ \AA}$. Enfin, toutes les simulations ont conduit à un paramètre γ dans la gamme 1.6-1.7 attestant le caractère non-gaussien des distorsions de réseau dans la direction normale à la surface.

Échantillons	épaisseur (nm)	ε_{zz} (%)
Synthèse simple	132	0.41
Recuits	107	0.11
Décharge	105	0.11

Tableau 3.2 – Paramètres obtenus après la simulation des diagrammes $\theta - \theta$ pour chaque type de films minces.

Le tableau 3.2 rassemble les valeurs d'épaisseurs moyennes et des largeurs caractéristiques de la distribution de δe_{zz} obtenues après les simulations des diagrammes $\theta - 2\theta$ pour chaque type de films minces. L'épaisseur des films simulés est proche des 100 nm souhaité, sauf pour les films de type "synthèse simple" dont l'épaisseur semble plus élevée (132 nm). De plus, le niveau de déformation hétérogène ε_{zz} du film "synthèse simple" est 4 fois plus élevé que pour les films "recuits" et "décharge". Cette valeur confirme une densité de défauts plus élevée pour le film de type "synthèse simple".

3.2.2 Qualité cristalline dans le plan de l'interface

La qualité cristalline dans le plan des films obtenus dans les trois types de conditions de synthèse, est déterminée en examinant les balayages de type ω , représentés sur la figure 3.8. Le film de type "synthèse simple" présente un pic très large alors que le film de type "recuits" présente une forme de pic particulière avec un profil à deux composantes, comprenant un pic étroit (cohérent) superposé à un pic large (diffus). Ce comportement est caractéristique de films minces dans lesquels les distorsions de réseau sont confinées dans des régions d'extension limitée spatialement, quantifiées par la longueur de corrélation ξ [121, 122]. Le pic cohérent provient de l'ordre cristallin à grande distance, alors que le pic diffus est dû aux régions distordues. Ce type de pic est parfois simulé avec deux fonctions analytiques mais seule une simulation numérique

permet de déterminer la mosaïcité ε_{xz} (angle de rotation des plans cristallins par rapport à l'arrangement d'un cristal parfait), la longueur de corrélation ξ (longueur sur laquelle les rotations sont corrélées) et la longueur de cohérence latérale D (taille des cristallites dans le plan). La longueur de cohérence latérale n'est accessible seulement lorsque le pic cohérent apparaît dans les diagrammes de type ω .

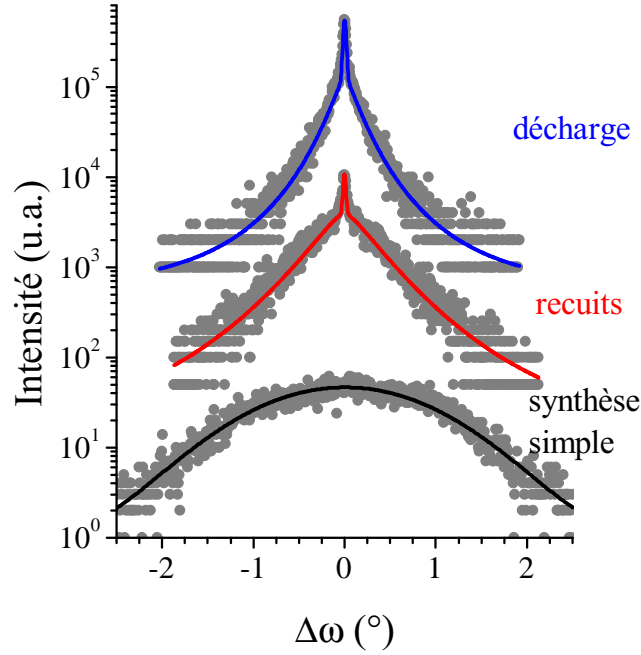


FIGURE 3.8 – Balayages de type ω de trois films de 100 nm d'épaisseur de VO₂ déposés sur un substrat de saphir-c. Les points gris correspondent aux points expérimentaux, la simulation des courbes est faite selon le code couleur suivant (courbe noire : films de type "synthèse simple", courbe rouge : films de type "recuits", courbe bleue : films de type "décharge").

L'expression de l'intensité diffractée dans la direction parallèle à la surface, pour une réflexion symétrique $(0k0)$ avec un vecteur du réseau réciproque $(0, h_z, 0)$ est donnée par [119] :

$$I(q_x) = \int dx.R(x)V(x)G(x)\exp(iq_x x) \quad (3.7)$$

avec q_x l'écart, dans la direction x , du vecteur de diffusion à la position de Bragg. La fonction de corrélation $G(x)$ est similaire à $G(z)$ [122] :

$$G(x) = \exp\left(-\frac{1}{2}|h_x x|^\gamma \varepsilon_{xz}^\gamma\right) \quad (3.8)$$

où ε_{xz} correspond à la mosaïcité des films minces, et peut s'écrire [121] :

$$\varepsilon_{xz} = \frac{\varepsilon_0 \xi}{x} \left[1 - \exp\left(-\frac{x}{\xi}\right)\right] \quad (3.9)$$

Pour des échelles de longueurs inférieures à la longueur de corrélation ξ , les rotations des plans sont corrélées, la mosaïcité ε_{xz} est alors égale à ε_0 . Pour des distances $x \gg \xi$, les distorsions sont décorrélées ce qui est caractéristique de l'ordre à longue distance dans les couches et ceci donne lieu au pic cohérent.

Les équations 3.7 et 3.8 ont été utilisées pour simuler les balayages de type ω -scans. Les courbes obtenues sont représentées sur la figure 3.8. Comme lors des analyses des diffractogrammes $\theta - 2\theta$, nous avons également simulé les pics de diffractions $(040)_{VO_2}$ (non montrés sur la figure 3.8). Les résultats de la simulation se trouvent dans le tableau 3.3.

Échantillons	D (nm)	ε_{xz} (°)	ξ (nm)
Synthèse simple		0.91	$+\infty$
Recuits	~ 400	0.68	9.5
Décharge	~ 300	0.28	14

Tableau 3.3 – Paramètres obtenus d'après la simulation des balayages de type ω -scans pour chaque type de films minces de VO₂.

Lors de simulations de courbes de balayages ω , la taille des cristallites a pu être déterminée que pour les films de type "recuits" et "décharge". Les cristallites ont une taille comprise entre 300 et 400 nm. Les films de type "synthèse simple" et "recuits" ont une mosaïcité relativement semblable (respectivement de 0.91° et de 0.68°). Notons que la longueur de corrélation obtenue pour le film "synthèse simple" est très supérieure à l'épaisseur du film, ce qui signifie que la mosaïcité affecte le volume total du film, alors qu'elles sont confinées dans des régions de 9.5 nm d'extension pour les films "recuits".

Les faibles longueurs de corrélations observées pour les films de type "recuits" et "décharge", respectivement de 9.5 nm et de 14 nm, sont en adéquation avec le mécanisme de croissance par correspondance de domaine proposé par C. Chen et al. [70] ("domain

matching epitaxy"). Dans ce mécanisme, les dislocations géométriques sont directement générées à l'interface entre le film et le substrat (voir figure 3.5). Contrairement à d'autres types de croissance, le mécanisme de croissance par correspondance de domaine n'implique pas l'apparition de dislocations provenant de la surface de l'échantillon et se propageant jusqu'à l'interface entre le film et le substrat. La croissance par correspondance de domaine peut alors donner lieu à des films de très grande qualité cristalline malgré le désaccord de réseau entre le substrat et le film mince [104, 105], comme nous l'évoquions précédemment.

Pour les films de type "recuits", on observe une diminution de la déformation hétérogène (passant de 0.41% à 0.11%) et une diminution du paramètre de maille b_{VO_2} (de 4.5644 Å à 4.5101 Å). Cette évolution est probablement due à la présence initiale de lacunes d'oxygène dans le film "synthèse simple" qui sont ensuite éliminées lors du recuit sous oxygène des films minces. En effet, les lacunes d'oxygène au sein de la maille de VO₂ entraînent une dilatation de celle-ci [125]. Cette augmentation des paramètres de maille de VO₂ est expliquée par la répulsion électrostatique entre les ions de vanadium au niveau des lacunes d'oxygène et par l'augmentation du rayon ionique des ions de vanadium, passant de 0.63 Å pour les ions V⁴⁺ à 0.74 Å pour les ions V³⁺; la réduction de l'ion vanadium étant imposée par l'électroneutralité au sein de la maille, suite à la présence des lacunes d'oxygène, *i.e.* $O^{2-} \rightarrow 1/2 O_2(g) + V_O + 2e^-$ et $2V^{4+} + 2e^- \rightarrow 2V^{3+}$.

Quant à la décharge plasma RF, celle-ci permet d'augmenter la décomposition de l'oxygène au sein de l'atmosphère lors des dépôts (et donc la réactivité ionique en phase gazeuse) ainsi que la mobilité des atomes à la surface du substrat. Les films obtenus dans ces conditions présentent donc une stœchiométrie proche de la valeur théorique attendue lors du dépôt. Ceci est confirmé par les valeurs de mosaïcité et de longueur de corrélation semblables à celles des films "recuits". Cependant, le fait que le paramètre de maille b_{VO_2} des films de type "décharge" soit plus grand que prévu suggère que le processus de décharge donne lieu à des films minces dont la stœchiométrie est moins proche de la valeur théorique que celle obtenue par le processus de recuit des couches minces. Les films de type "décharge" pourraient encore contenir des lacunes d'oxygène expliquant le léger gonflement de la maille cristalline.

3.2.3 Spectroscopie Raman

La figure 3.9 présente les spectres obtenus lors de l'analyse par spectroscopie Raman des trois types de films de VO₂. Le film de type "synthèse simple" montre un

comportement de type métallique, sans caractéristiques spectrales associées à la phase monoclinique de VO₂. Les spectres Raman des échantillons de VO₂ de type "recuits" et "décharge" présentent quant à eux des caractéristiques de la phase monoclinique M1 de VO₂ [126, 127, 128]. La phase M1 est caractérisée par les modes ω_{v1} et ω_{v2} , visibles respectivement par les pics à 195 cm^{-1} et 225 cm^{-1} , associés aux vibrations des liaisons V-V, les autres pics étant associés aux vibrations des liaisons de type V-O [129, 130].

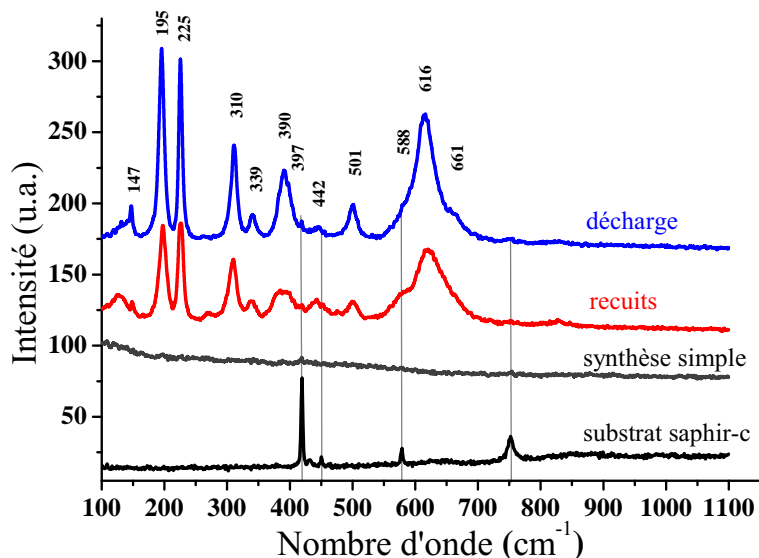


FIGURE 3.9 – Spectres Raman d'un substrat de saphir-c et des films de VO₂ déposés sur des substrats de saphir-c dans différentes conditions de synthèse (courbe noire : de type "synthèse simple", courbe rouge : de type "recuits", courbe bleue : de type "décharge").

La signature Raman du substrat de saphir dans les spectres des films de VO₂ est faible mais non nulle, ce qui signifie que l'ensemble du volume des films minces a été sondé par le rayonnement incident. La présence de réponse Raman pour des nombres d'ondes inférieurs à 147 cm^{-1} pour les films minces de VO₂ de type "recuits" et "décharge" peut indiquer l'apparition de modes supplémentaires de vibrations à l'interface couche-substrat. Ces modes peuvent également être associés aux différents niveaux de déformation et aux dislocations géométriques formées durant la croissance des films. Toutefois, ce type de vibrations peuvent également indiquer la présence d'autres phases d'oxyde de vanadium présentes dans les dépôts dans une plus faible quantité, telles que V₂O₅ ou V₆O₁₃ [131].

3.3 Étude des propriétés électriques des couches minces de VO₂

Après avoir étudié les caractéristiques structurales des films minces de VO₂ obtenus sur saphir (001) dans des conditions expérimentales différentes, nous allons nous intéresser à l'influence des conditions de synthèse sur leurs propriétés électriques.

3.3.1 Résistivité des couches minces de VO₂

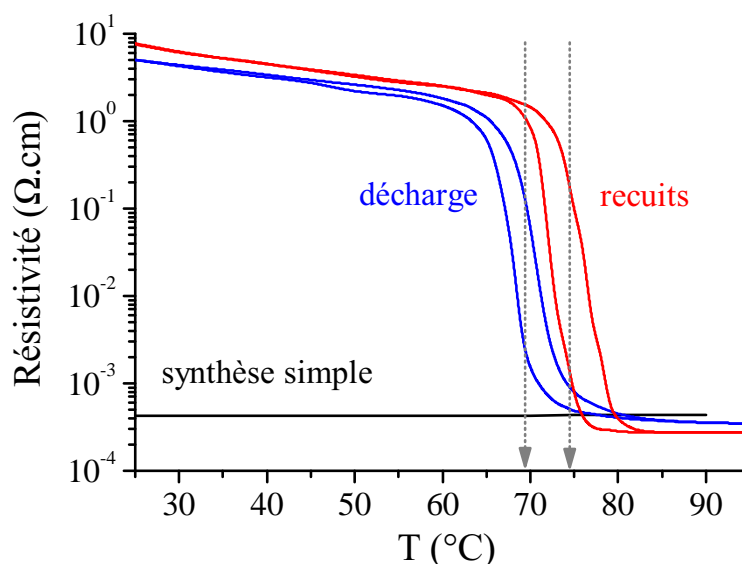


FIGURE 3.10 – Évolution de la résistivité électrique en fonction de la température pour chaque type de films minces de VO₂ déposés sur un substrat de saphir-c (courbe noire : type "synthèse simple", courbe rouge : type "recuits", courbe bleue : type "décharge"). Les flèches grises indiquent les températures de transition métal-isolant.

La figure 3.10 présente l'évolution de la résistivité électrique en fonction de la température pour chaque type de films minces de VO₂ déposés sur un substrat de saphir-c. Les flèches grises indiquent les positions des températures de transition métal-isolant pour les films de type "recuits" et "décharge".

Dans le cas de l'échantillon "synthèse simple", la figure 3.10 montre que le film mince possède un comportement complètement métallique (avec une résistivité de l'ordre de $4.2 \times 10^{-4} \Omega.cm$), aucune transition métal-isolant n'étant observée dans la gamme de température étudiée. Ce comportement indique une forte concentration de lacune

d'oxygène stabilisant ainsi une phase métallique de VO_{2-x} [132].

La température de transition métal-isolant des films minces est obtenue grâce à la dérivée première du cycle d'évolution de la résistivité en fonction de la température. Connaissant la température de transition lors de la montée en température (T_{up}) et la température de transition obtenue lors du refroidissement (T_{down}), nous pouvons calculer la température de transition métal-isolant (T_{MIT}) de la manière suivante :

$$T_{MIT} = \frac{T_{up} + T_{down}}{2} \quad (3.10)$$

Le film de VO₂ de type "recuit" transite électriquement à 74.1°C et l'hystérésis électrique a une amplitude de 2.85×10^4 , soit une variation de 4 ordres de grandeurs du rapport de la résistivité ($\frac{\rho_{max}}{\rho_{min}}$) entre l'état isolant et celui métallique. La température de transition métal-isolant est supérieure à la température théorique de VO₂ (68°C). De nombreuses études ont montré qu'un tel décalage peut s'expliquer par des déformations au sein du film [47, 61, 66, 67, 68, 70, 71, 118]. Nous reviendrons en détail sur ce point dans la partie suivante. Le film de VO₂ de type "décharge" présente, quant à lui, une transition métal-isolant au alentour de 68.5°C et un rapport de résistivité de 1.44×10^4 .

La présence de lacunes d'oxygène au sein de la maille cristalline de VO₂ a généralement pour conséquence une diminution de la température de transition métal-isolant ainsi qu'une réduction du rapport de résistivité entre l'état isolant et l'état métallique [116, 133, 132]. En effet, la présence des lacunes d'oxygène entraîne une augmentation de la densité des porteurs de charge dans la phase métallique [134]. Les propriétés électriques des films de VO₂ de type "décharge" et "recuits" sont donc en accord avec les propriétés structurales observées dans la partie précédente.

3.3.2 Caractéristiques I-V

Pour l'activation électrique de la transition métal-isolant de VO₂, nous avons utilisé un procédé de lithographie afin d'obtenir des motifs de VO₂ de formes rectangulaires (procédé décrit dans les travaux de thèse de Jonathan Leroy [21]). Sur ces motifs, nous disposons des électrodes métalliques (typiquement en Ti / Au), illustrées sur la figure 3.11.

Les électrodes permettent de relier le motif de VO₂ au circuit électrique. La figure 3.12 présente ainsi la schématisation du circuit utilisé pour la réalisation des mesures I-V du film mince de 100 nm de VO₂ déposé sur un substrat de saphir-c.

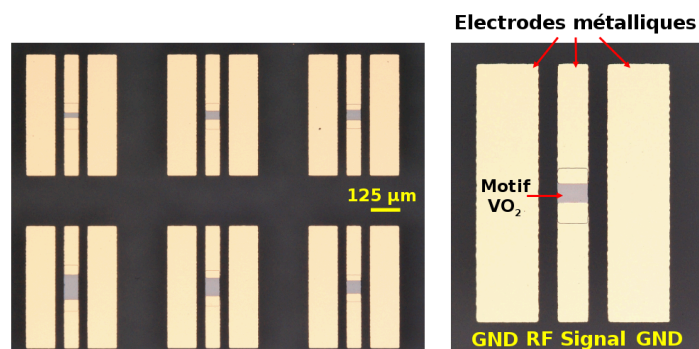


FIGURE 3.11 – Photographie des circuits obtenus après dépôt des électrodes par lithographie sur le film mince de 100 nm d'épaisseur de VO₂ / saphir-c.

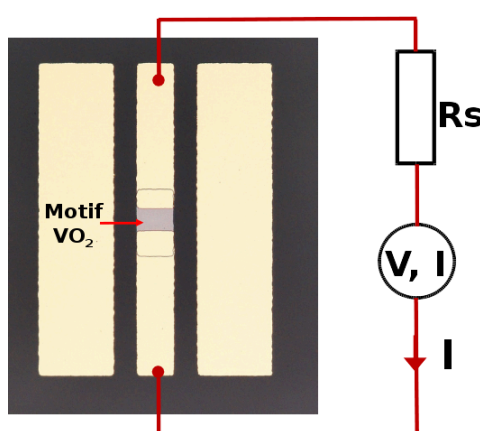


FIGURE 3.12 – Schéma synthétique du circuit électrique permettant les mesures I-V.

La source d'alimentation utilisée a l'avantage de pouvoir alimenter le circuit en mode tension et/ou en mode courant. Les mesures présentées sur la figure 3.13 (b) sont réalisées en mode tension. Dans ce cas, une tension est appliquée aux bornes du dispositif et on mesure le courant qui circule dans le circuit, tel que :

$$V = I(R_S + R_{VO_2}) \quad (3.11)$$

A 35°C, VO₂ est isolant entre 0 et 27 V, la caractéristique suit une loi de conduction de type Poole-Frankel [21]. Une fois la tension seuil atteinte (27 V), VO₂ passe dans son état métallique et, pour des tensions supérieures à 27 V, sa caractéristique I-V obéit à une loi linéaire de type loi d'Ohm. Lors de la descente en tension, on observe la transition inverse, caractérisée par une chute brutale du courant. VO₂ passe alors d'un état métallique à un état isolant à une tension plus basse, environ 7.7 V, que l'on appelle

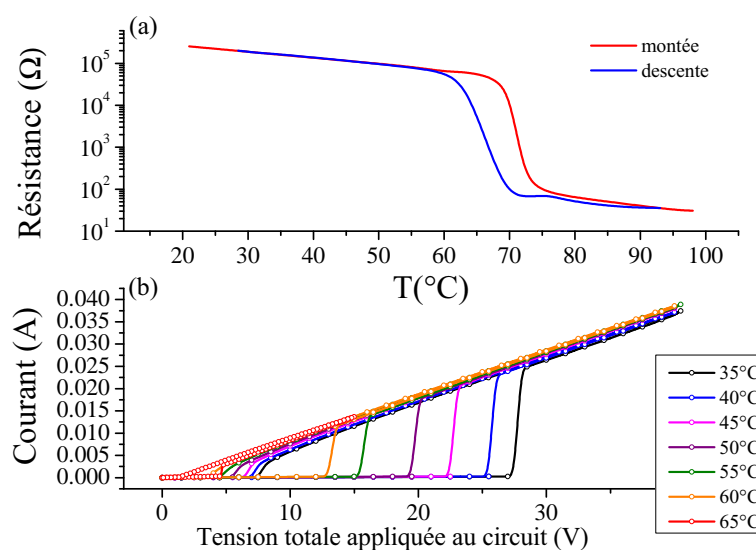


FIGURE 3.13 – (a) Évolution de la résistance en fonction de la température pour des motifs de VO₂ déposés sur un substrat de saphir-c. (b) Caractéristiques I-V ($I=f(V_{VO_2})$), pour différentes valeurs de température, en utilisant le mode tension, d'un motif de VO₂.

tension de désactivation. Le décalage entre la tension seuil et la tension de désactivation traduit la présence d'un cycle d'hystérésis pour l'activation en tension.

Lorsqu'on chauffe l'échantillon, et qu'on reproduit les mesures des caractéristiques courant-tension, la tension seuil diminue, passant de 27 V à 35°C à environ 4.5 V à 65°C. La figure 3.13 (a) présente l'évolution de la résistance du motif de VO₂, R_{VO_2} , après dépôt des électrodes par le processus de lithographie. Pour des températures supérieures à 70°C, VO₂ se trouve dans son état métallique ($R_{VO_2} = 10^2 \Omega$), la transition métal-isolant ne peut donc plus être activée électriquement.

3.4 Étude de la transition structurale en température des couches minces de VO₂ / Saphir (001)

L'étude de la transition structurale a été mise en évidence dans les couches de VO₂ en analysant les diagrammes DRX $\theta - 2\theta$ enregistrés pour des températures comprises entre 50°C et 90°C. La figure 3.14 présente ces diagrammes obtenus pour le film mince de 100 nm de VO₂ déposé sur un substrat de saphir-c dans les conditions de synthèse de type "recuit".

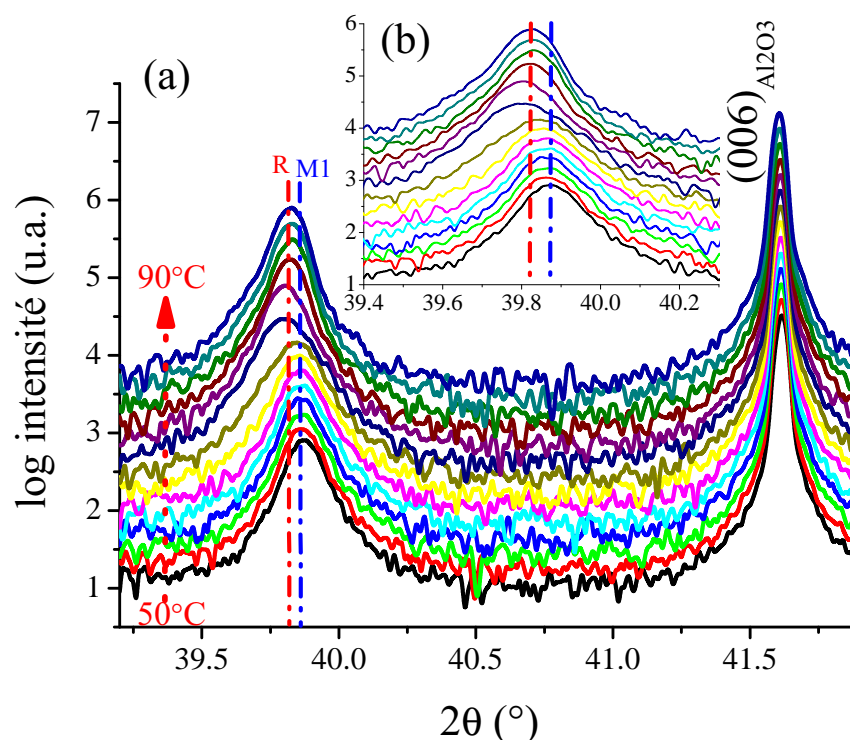


FIGURE 3.14 – (a) Évolution des diagrammes DRX $\theta - 2\theta$ d'une couche mince de 100 nm de VO₂ déposée sur un substrat de saphir-c pour des températures comprises entre 50°C et 90°C. (b) Zoom sur la zone 39.4° - 40.3°.

L'analyse des diagrammes DRX, dans la gamme de 2θ compris entre 39.1° et 41.9°, montre l'apparition de deux pics de diffraction, quelle que soit la température. Le pic de diffraction situé au alentour de 41.7° est associé à la diffraction du plan (006) de Al₂O₃ et sa position ne varie pas en fonction de la température. La figure 3.14(b) montre l'agrandissement du diffractogramme sur la zone de 2θ compris entre 39.4° et 40.3° et montre l'évolution du pic de diffraction associé au dioxyde de vanadium. Lorsque la température augmente, la position du pic se déplace vers des valeurs d'angles 2θ plus faibles. Ce phénomène est indicatif de l'évolution structurale de VO₂ entre la phase monoclinique M1, à basse température, et la phase rutile R, à haute température.

La simulation du pic de diffraction de VO₂ dans la région $2\theta = 39.4^\circ - 40.3^\circ$ nous permet de remonter à la fraction volumique de chaque phase au cours de la transition. Le pic de diffraction est simulé à l'aide d'une fonction de type pseudo-Voigt. Une fonction de type pseudo-Voigt (*PV*) est la somme d'une fonction gaussienne (*G*) et d'une fonction lorentzienne (*L*) ayant la même position et la même aire. Le terme η correspond au poids relatif de la fonction lorentzienne et gaussienne.

$$PV = \eta L + (1 - \eta)G. \quad (3.12)$$

Pour $\eta = 0$, on retrouve une fonction gaussienne et pour $\eta = 1$, on retrouve une fonction lorentzienne.

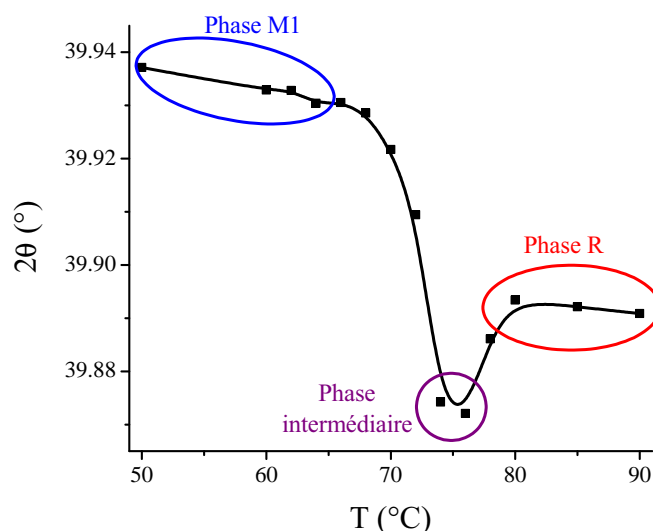


FIGURE 3.15 – Évolution de la position du pic de diffraction de VO₂ en fonction de la température pour un film mince de 100 nm de VO₂ déposé sur un substrat de saphir-c.

La figure 3.15 illustre l'évolution de la position du pic de diffraction de VO₂ en fonction de la température pour un film mince de 100 nm de VO₂ déposé sur un substrat de saphir-c. La courbe fait apparaître un phénomène singulier. Pour des températures comprises entre 50°C et 65°C, la position 2θ du pic se déplace très légèrement vers des faibles valeurs de 2θ . Cette première évolution correspond à la dilatation de la phase monoclinique M1 de VO₂. Lors de la montée en température, la position du pic se déplace brutalement vers les faibles angles 2θ et se stabilise aux alentours de la valeur de 39.89° (pour des températures supérieures à 80°C), correspondant à la phase rutile de VO₂. Avant la stabilisation de la phase rutile, nous notons une zone intermédiaire, pour des températures comprises entre 73°C et 76°C, dans laquelle la position du pic de diffraction de VO₂ se déplace vers des valeurs plus faibles en 2θ que celles correspondant à la phase R. Ce phénomène, mis en évidence sur la figure 3.15, laisse envisager la présence d'une phase cristalline intermédiaire, au cours de la transition, que nous avons noté par la suite Mx.

Sur la base de cette observation, nous avons simulé le pic de diffraction de VO₂ à l'aide de trois fonctions de type pseudo-Voigt, correspondant à chacune des phases présentes durant la transition structurale. Pour chacune des phases, la position, la largeur à mi-hauteur et la forme du pic ont été fixés durant l'évolution structurale en température. Seules les intensités relatives varient. La figure 3.16 représente la simulation des phases M1 (courbe bleue), Mx (courbe violette) et R (courbe rouge) présentes dans le pic de diffraction (020)_{VO2} pour des températures égales à 62°C, 70°C, 74°C et 78°C, respectivement. On remarque qu'au cours de la transition, l'évolution des données peut entièrement s'expliquer par une variation des intensités relatives de chacun des pics M1, Mx et R.

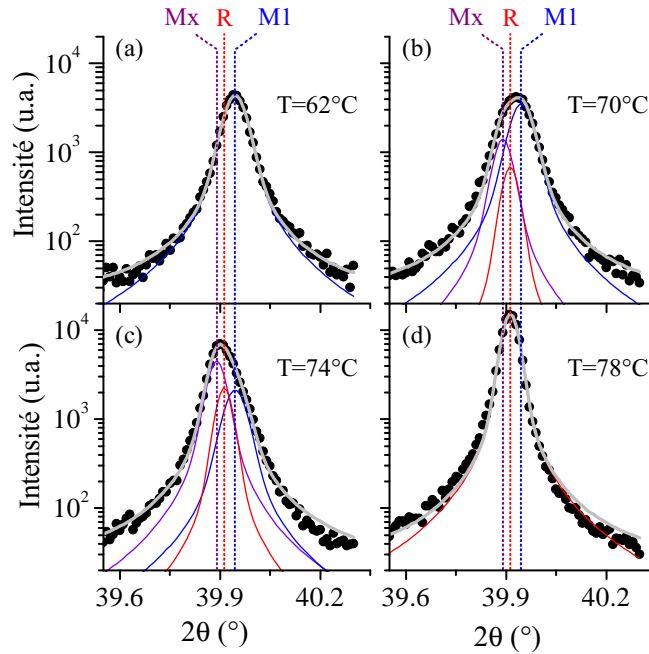


FIGURE 3.16 – Simulation des pics des phases M1 (courbes bleues), Mx (courbes violettes) et R (courbes rouges) présentes dans le pic de diffraction (020)_{VO2} pour différentes température.

L'intensité intégrée de chacun des pics de diffraction (I_i) peut s'écrire de la manière suivante :

$$I_i = CPLm_{hkl}|F_{hkl}|^2V_i/\nu_{m,i} \quad (3.13)$$

où V_i est le volume de la phase i ($i= M1, R, Mx$) irradiée par le faisceau de rayons X, C est une constante dépendante de l'intensité du faisceau incident et du temps de pose, P et L sont les facteurs de polarisation et de Lorentz, $\nu_{m,i}$ correspond au volume de la maille primitive de la phase i , et m_{hkl} et F_{hkl} représentent respectivement la multiplicité et le facteur de structure de la réflexion (hkl) considérée. Dans notre cas, la couche mince de VO₂ étant épitaxiée, la multiplicité est considérée égale à 1. De plus, dans la gamme de température étudiée (50 - 90°C), l'ensemble des paramètres liés à la température, tel que le volume de la maille, sont considérés comme constants. En effet, celui-ci varie de 0.36% au cours de la transition ce qui est négligeable au regard des variations des quantités de phases. Pour chacune des simulations de l'ensemble des pics, nous avons calculé les fractions volumiques des phases M1 et R de VO₂ (x_{M1} et x_R) en utilisant les équations suivantes :

$$x_{M1}(T) = \frac{I_{M1}(T)}{I_{M1,max}} \quad (3.14)$$

$$x_R(T) = \frac{I_R(T)}{I_{R,max}} \quad (3.15)$$

avec $I_{M1,max}$ et $I_{R,max}$ les intensités intégrées maximales obtenues lors de la simulation des différents pics de diffractions des phases M1 et R.

Lorsque les trois phases sont présentes simultanément, alors la somme des fractions volumiques de chacune des phases est égale à 1. La fraction volumique de la phase intermédiaire Mx est donc calculée en utilisant la formule suivante :

$$x_{Mx}(T) = 1 - x_{M1}(T) - x_R(T) \quad (3.16)$$

La figure 3.17 trace l'évolution en température des fractions volumiques des phases M1 (courbe bleue), Mx (courbe violette) et R (courbe rouge) dans le cas d'un film mince de 100 nm de VO₂ déposé sur un substrat de saphir orienté (001). La transition métal-isolant de VO₂ présentant une hystérésis, nous avons déterminé les fractions volumiques des phases de VO₂ lors de la montée en température et lors du refroidissement de l'échantillon.

L'évolution des fractions volumiques des phases M1 et R confirme l'apparition progressive de la phase rutile au cours de la transition structurale et la disparition de la phase monoclinique M1 pour des températures supérieures à 75°C. La figure

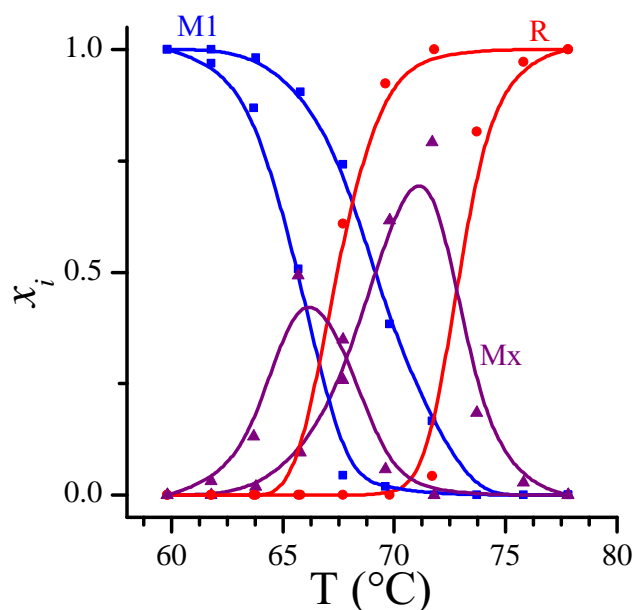


FIGURE 3.17 – Évolution des fractions volumiques des phases M1 (courbe bleue), Mx (courbe violette) et R (courbe rouge) en fonction de la température pour un film mince de 100 nm de VO₂ déposé sur un substrat de saphir orienté (001).

3.17 met également en évidence la présence de la phase intermédiaire tout au long de la transition, de 60°C à 78°C, avec une fraction volumique maximale aux alentours de 0,5.

La température de transition structurale de VO₂ sur saphir a été déterminée en traçant la dérivée première du cycle d'hystérésis obtenue lors de l'évolution de la fraction volumique de la phase rutile en fonction de la température (voir figure 3.18). De façon analogue à la transition métal-isolant, connaissant la température de transition durant la montée en température (T_{up}) et celle obtenue durant le refroidissement (T_{down}), nous pouvons déterminer la température de transition structurale T_{SPT} en appliquant la relation suivante :

$$T_{SPT} = \frac{T_{up} + T_{down}}{2} \quad (3.17)$$

Ainsi, le film mince de 100 nm de VO₂ déposé sur un substrat de saphir orienté (001), dans les conditions de synthèse de type "recuit", possède une température de transition structurale égale à 70.2°C. Cette valeur est supérieure à la température de transition théorique de VO₂ (68°C). La présence de déformations au sein des films minces peut

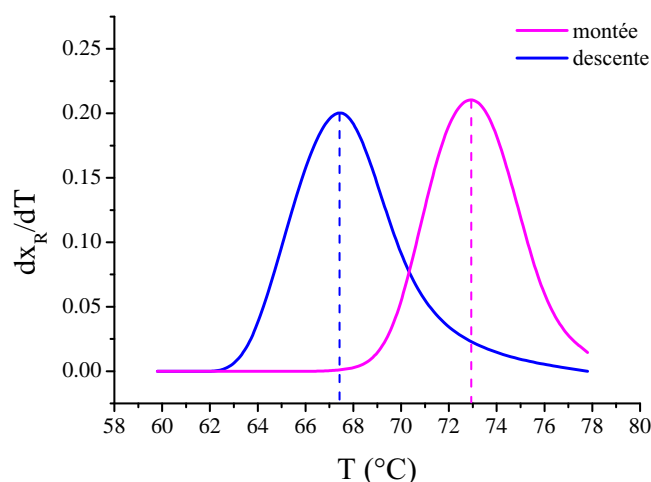


FIGURE 3.18 – Dérivée du premier ordre de l'évolution de la fraction volumique de la phase rutile en fonction de la température dans le cas d'un film mince de 100 nm de VO₂ déposé sur un substrat de saphir orienté (001). La courbe violette correspond à la montée en température et la courbe bleue à la descente en température.

expliquer cette modification de la température de transition. Une étude de l'état de déformation du film mince est présentée dans la suite de ce chapitre.

3.5 Conclusion

Les études structurales et électriques ont montré que les films obtenus dans des conditions expérimentales de type "synthèse simple" sont de mauvaise qualité structurale (écart à la stoechiométrie attendue, grande mosaïcité) et possèdent un comportement purement métallique. Les films de type "recuits", quant à eux, présentent de très bonnes propriétés électrique avec un rapport de résistivité supérieur à quatre ordres de grandeur au cours de la transition métal-isolant. Les films ont également de bonnes propriétés structurales, cohérentes avec un mode de croissance par coïncidence de domaine entre le film et le substrat.

Pour finir, nos études ont mis en évidence la possibilité d'obtenir des films de VO₂ possédant de bonnes propriétés électriques et structurales sans nécessité d'avoir recours à une étape de recuit supplémentaire. En effet, l'application d'une décharge RF durant le dépôt des films de VO₂ permet d'obtenir des films minces présentant des propriétés électriques similaires aux films minces de type "recuits", seules les propriétés structurales étant légèrement dégradées, en raison de la présence probable de lacunes d'oxygène

résiduelles qui entraînent un gonflement de la maille de VO₂ et un décalage de la température de transition métal-isolant vers les basses températures.

2^{ème} Partie :
Influence de l'épaisseur et du taux de
dopage

3.6 Influence de l'épaisseur des films

Dans cette partie, nous présenterons dans un premier temps l'influence de l'épaisseur des films minces, déposés sur des substrats de saphir (001) en utilisant les conditions de dépôt de la synthèse de type "recuit", sur l'état de déformation de la maille de VO_2 . Dans un second temps nous nous intéresserons à l'influence de l'épaisseur des films (et donc de l'état de déformation des couches minces) sur la transition structurale et sur la transition métal-isolant de VO_2 . La figure 3.19 présente la photographie de films minces de VO_2 d'épaisseurs comprises entre 15 nm et 100 nm.

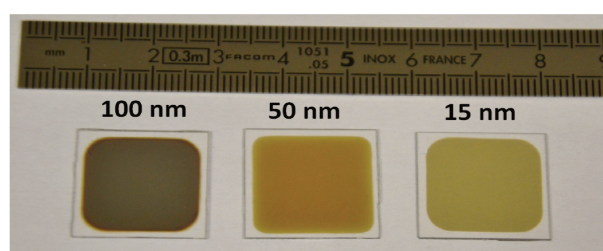


FIGURE 3.19 – Photographie de films minces de VO_2 déposé sur un substrat de saphir orienté (001).

3.6.1 État de déformation des films

3.6.1.1 Déformation hors du plan

Des diffractogrammes $\theta - 2\theta$ ont été réalisés sur des films minces de VO_2 d'épaisseurs variables (comprises entre 15 nm et 600 nm) dans le but de déterminer la déformation hors du plan de VO_2 . Comme pour l'étude précédente, le pic de diffraction associé au saphir est utilisé comme référence. La déformation hors du plan e_{zz} est calculée en utilisant l'équation 3.2.

La figure 3.20 montre l'évolution de la déformation hors du plan e_{zz} de films minces de VO_2 déposés sur un substrat de saphir orienté (001) en fonction de l'épaisseur des films. Une variation importante de e_{zz} est observée entre les films les plus minces (-0.51%) et les films les plus épais ($\sim 0\%$). On observe des fluctuations non-négligeables de la déformation d'un échantillon à l'autre, avec une déviation d'un comportement linéaire de 0.055% (écart-type). Ceci s'explique probablement par les variations des conditions de synthèse puisque ces échantillons n'ont pas tous été déposés au cours de la même campagne.

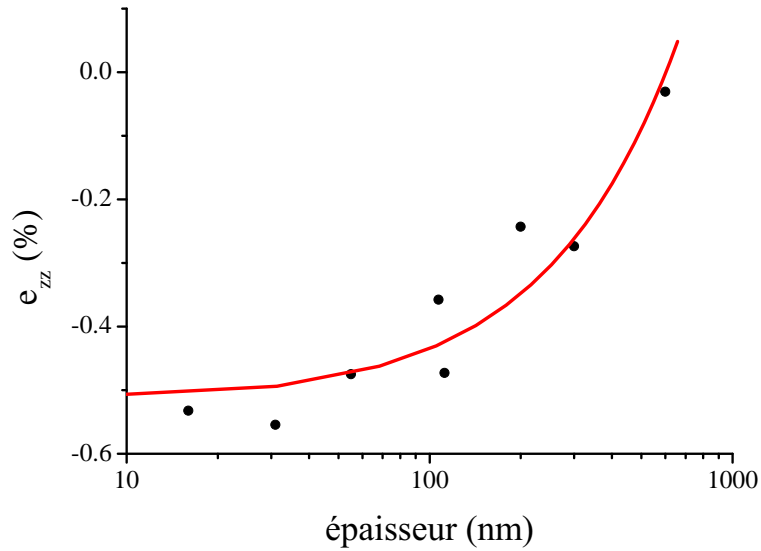


FIGURE 3.20 – Évolution de la déformation hors du plan e_{zz} de films minces de VO_2 déposé sur un substrat de saphir orienté (001) en fonction de l'épaisseur des films.

3.6.1.2 Déformation d'origine thermique

Dans le cadre d'un mécanisme de croissance par coïncidence de domaines, le film croît dans un état libre de contrainte, de sorte que la seule source possible de déformation observée est due aux désaccords de coefficient de dilatation entre la couche de VO_2 et le substrat Al_2O_3 lors du refroidissement de la couche mince après le dépôt. On note également, sur la figure 3.20, que le film mince de 600 nm d'épaisseur possède une déformation hors du plan égale à 0%. Pour ce film, il y a eu relaxation des déformations d'origines thermiques, probablement par fissuration car nombre de fissures sont visibles à l'oeil nu, sur le film mince.

Le tableau 3.4 rassemble, d'une part, les valeurs des coefficients de dilatation thermique de la phase monoclinique M1, $\alpha^{(M1)}$, entre la température ambiante et la température de transition structurale, T_{SPT} et, d'autre part, les valeurs des coefficients de dilatation thermique moyen entre la T_{SPT} et la température de dépôt, T_d , pour la phase rutile de VO_2 , $\alpha^{(R)}$. Les coefficients de dilatations thermiques de VO_2 en phase rutile ont été déterminés à partir des équations de K.V. Rao *et al.* (données dans le chapitre 4 de cette thèse) [135], ceux de la phase M1 de VO_2 proviennent des travaux de D. Kucharczyk *et al.* [26].

Les déformations d'origine thermique, $e_{a,th}$ et $e_{c,th}$, selon les axes a et c , sont obtenues en utilisant les relations suivantes :

	VO ₂ (M1)	VO ₂ (R)
α_a (en K ⁻¹)	12.1×10^{-6}	4.64×10^{-6}
α_c (en K ⁻¹)	2.57×10^{-6}	24.36×10^{-6}

Tableau 3.4 – Coefficients de dilatation thermiques de la phase M1 de VO₂, entre la température ambiante et la température de transition structurale, T_{SPT} , et coefficient de dilatation thermique moyen, entre la T_{SPT} et la température de dépôt, T_d , pour la phase rutile de VO₂.

$$e_{a,th} = \left(\alpha_a^{(R)} - \alpha_{//}^{(Al_2O_3)} \right) (T_d - T_{SPT}) + \left(\alpha_a^{(M1)} - \alpha_{//}^{(Al_2O_3)} \right) (T_{SPT} - 298) \quad (3.18)$$

$$e_{c,th} = \left(\alpha_c^{(R)} - \alpha_{//}^{(Al_2O_3)} \right) (T_d - T_{SPT}) + \left(\alpha_c^{(M1)} - \alpha_{//}^{(Al_2O_3)} \right) (T_{SPT} - 298) \quad (3.19)$$

avec $\alpha_{//}^{(Al_2O_3)} = 5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, le coefficient de dilatation thermique dans le plan du saphir. En prenant une déformation moyenne selon les directions a et c, on obtient une déformation d'origine thermique en tension entre la couche de VO₂ et le substrat de saphir-c de 0.43% dans le plan de l'interface.

La connaissance de la déformation d'origine thermique dans le plan de l'interface, $e_{//}$, permet de calculer la déformation hors du plan selon :

$$e_{zz,th} = -\nu_2 e_{//} \quad (3.20)$$

où $\nu_2 = 2\nu/(1 - \nu)$ est le coefficient de Poisson biaxial.

La détermination de la déformation élastique d'origine thermique hors du plan nécessite donc la connaissance du coefficient de Poisson (ν) de VO₂. Pour l'orientation (001) de la phase R de VO₂, le coefficient de Poisson vaut 0.249 [47], ce qui donne $\nu_2 = 0.663$ et donc une déformation élastique d'origine thermique hors du plan, $e_{zz}^{th} = -0.29\%$. Les films synthétisés sur les substrats de saphir étant orientés (010), le coefficient de Poisson est certainement différent, néanmoins la valeur est du même ordre de grandeur, ce qui démontre que les déformations observées sont probablement d'origine thermique.

Si l'on se réfère à la figure 3.20, les films les plus minces sont les films qui possèdent l'état de déformation hors du plan le plus important. L'état de déformation maximal obtenu d'après la simulation des données expérimentales est de -0.51% . L'écart avec la déformation élastique d'origine thermique (-0.29%) est probablement expliqué par l'utilisation du coefficient de Poisson associé à l'orientation (100). Si nous estimons que la déformation maximale hors du plan est bien de -0.51% et que ces films conservent leurs déformations d'origine thermique, alors, en utilisant la relation 3.20, le coefficient de Poisson pour la direction (010) serai de 0.372.

3.6.2 Évolution des propriétés électriques

La figure 3.21 présente l'évolution de la résistivité électrique en fonction de la température des films minces de VO_2 déposés sur des substrats de saphir orienté (001) dont l'épaisseur du film est comprise entre 15 et 300 nm.

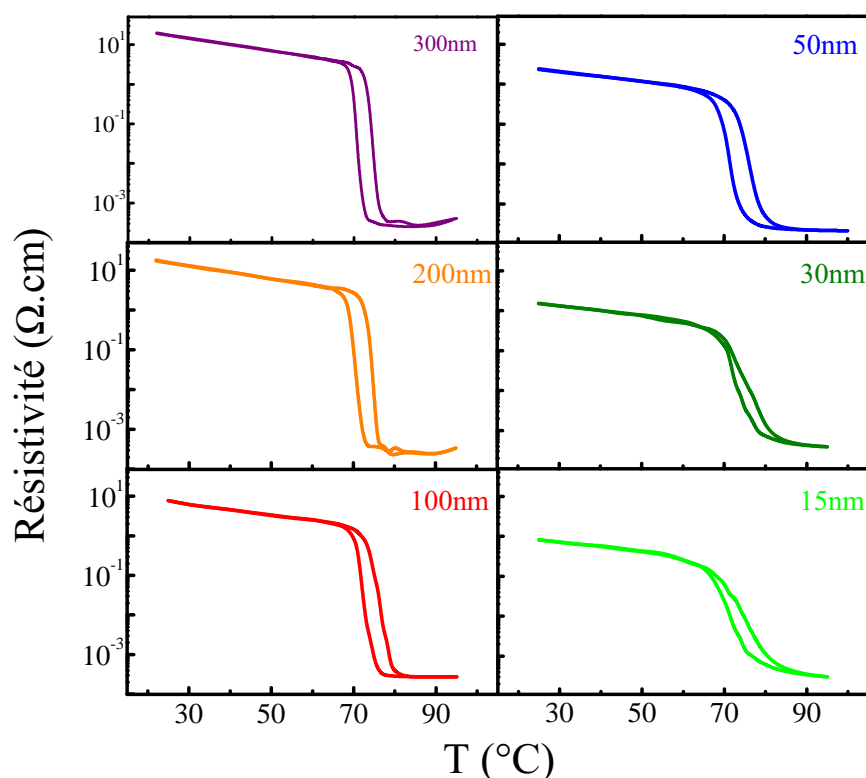


FIGURE 3.21 – Évolution de la résistivité de films minces de VO_2 déposé sur un substrat de saphir orienté (001) en fonction de la température.

Tous les échantillons étudiés présentent une transition métal-isolant caractéristique de VO₂. Lorsque l'épaisseur du film diminue, le rapport de résistivité, $\frac{\rho_{max}}{\rho_{min}}$, diminue fortement, passant de 5.9×10^4 pour le film de 300 nm d'épaisseur à 2.7×10^3 pour le film de 15 nm d'épaisseur. L'épaisseur influe également sur l'étalement de la transition, les échantillons les plus fins possèdent une transition électrique métal-isolant qui s'étale sur une vingtaine de degrés Celsius alors que pour les films les plus épais elle semble s'étaler sur une dizaine de degrés seulement.

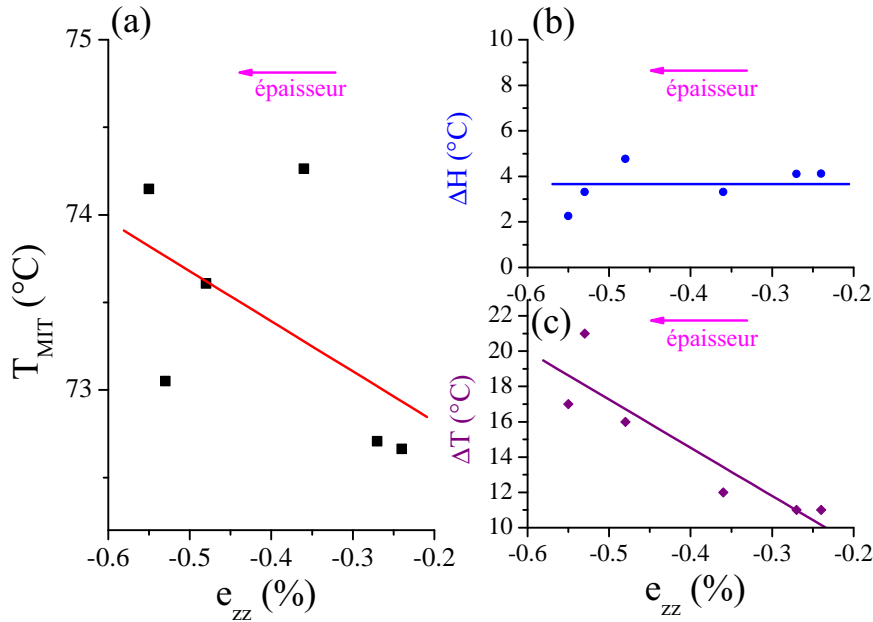


FIGURE 3.22 – Évolution de la température de transition métal-isolant (a), de l'ouverture de l'hystérésis (b) et de l'étalement de la transition métal-isolant (c) en fonction de la déformation hors du plan de couches minces de VO₂ déposées sur des substrats de saphir orienté (001).

Pour finir, la température de transition électrique métal-isolant du dioxyde de vanadium, T_{MIT} , varie également en fonction de l'épaisseur. La figure 3.22 présente l'évolution de T_{MIT} (a), de l'ouverture de l'hystérésis, ΔH (b) et de l'étalement de la transition métal-isolant, ΔT (c) en fonction de la déformation hors du plan (la définition des différentes caractéristiques de l'hystérésis est décrite dans le chapitre 2 de cette thèse). Lorsque la déformation e_{zz} augmente (ce qui correspond à une diminution de l'épaisseur des couches de VO₂) on remarque que, malgré la très forte dispersion des points, la température de transition métal-isolant, T_{MIT} , augmente passant de 72.8° pour les films les plus épais à 74.2°C pour les films les plus minces. Cette évolution peut s'expliquer en analysant le diagramme de bandes des films de VO₂ soumis à de telles

déformations.

Ainsi, la figure 3.23 présente l'évolution du diagramme de bande de VO_2 entre l'état libre de déformation et l'état où l'axe c_R est en tension, ce qui, au regard des calculs des déformations thermiques effectués précédemment, est le cas pour des couches minces de VO_2 déposées sur un substrat de saphir (001). Une déformation en tension selon l'axe c_R de VO_2 entraîne un déplacement de la bande anti-liante π^* vers les énergies les plus haute [66]. Malgré le fait que l'énergie liante $d_{//}$ se rapproche du niveau de Fermi, le déplacement de la bande π^* est plus important que celui de la bande $d_{//}$, ce qui augmente la largeur de la bande interdite ($> 0,6$ eV). Lorsque l'état de déformation au sein des couches augmente, autrement dit lorsque l'épaisseur des couches diminue, la phase isolante est plus stable, ce qui explique l'augmentation de la température de transition métal-isolant.

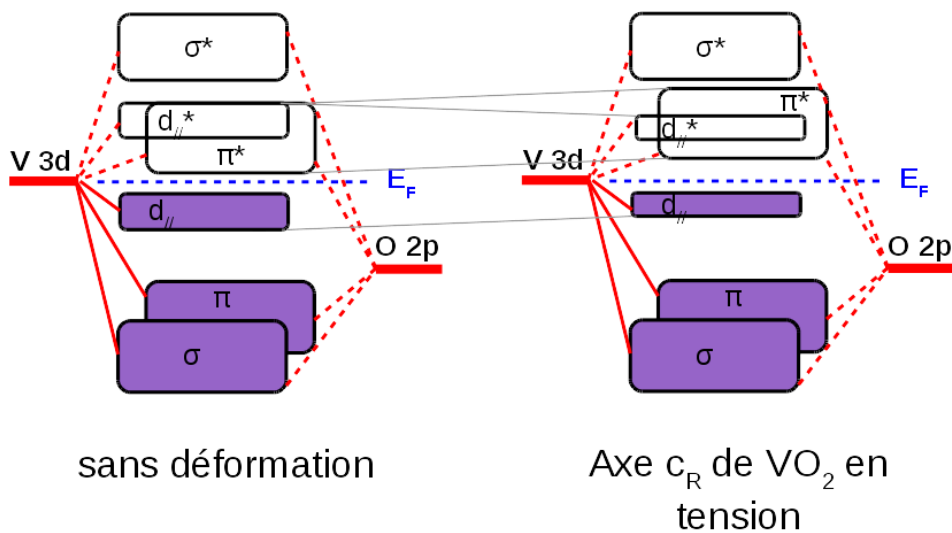


FIGURE 3.23 – Évolution du diagramme de bandes de VO_2 entre l'état libre de déformation et l'axe c_R en tension.

La figure 3.22 (b), montre que la valeur de ΔH ne varie pas de façon significative. L'ouverture des hystérésis de résistivité dépend généralement de la taille des domaines cristallins (ou cristallites) [118]. Lorsque la taille des grains diminue, ΔH augmente, car la densité de défauts présents au sein de la couche augmente. Dans le cas présent, l'épaisseur des films minces ne semble donc pas vraiment modifier la taille des cristaux de VO_2 .

La dernière caractéristique décrite dans la figure 3.22 (c) est l'étalement de la transition. Pour les films les plus minces ($e_{zz} < -0.5\%$), la transition s'étale sur plus de

15°C, alors que pour les films les plus épais, la transition métal-isolant s'étale sur une dizaine de degrés Celsius. L'évolution de l'étalement de la transition métal-isolant est expliquée par le mécanisme de croissance mis en jeu. En effet, le mécanisme de croissance par épitaxie de domaine favorise la formation de dislocations géométrique à l'interface entre le saphir et VO₂. En conséquence, les régions entourant les dislocations sont en générales très distordues. Il a été établi que les défauts structuraux et les distorsions associées étalent le domaine de la transition de VO₂ [118]. Pour les films les plus minces, la contribution de la zone interfaciale distordue est la plus importante ce qui permet d'expliquer l'étalement de la transition pour ces films.

La détermination de l'énergie d'activation, dans l'état semi-conducteur des couches de VO₂, peut confirmer cette hypothèse. En phase isolante, la conduction électrique peut être décrite par un processus activé thermiquement, telle que l'évolution de la résistivité (ρ) en fonction de la température obéit à une loi de type Arrhénius :

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{E_A}{kT}\right) \quad (3.21)$$

avec, E_A l'énergie d'activation, k la constante de Boltzmann et ρ_0 la résistivité lorsque la température tend vers l'infini. Le tracé de $\ln(\rho)$ en fonction de $1/T$ permet d'obtenir l'énergie d'activation (Figure 3.24 (a)).

La figure 3.24 (b) présente l'évolution de l'énergie d'activation, E_A , en fonction de la déformation hors du plan de couches minces de VO₂ déposées sur des substrats de saphir orienté (001). Dans le cas d'un semi-conducteur intrinsèque (c'est à dire avec le niveau de Fermi situé au milieu du gap), l'énergie d'activation devrait être égale à la moitié du gap de VO₂ (0.6eV) [60, 136]. Pour les films les plus épais, les valeurs observées pour nos échantillons sont supérieures à celles observées généralement dans la littérature [25, 137] et sont très proches de la valeur théorique attendue de 0.3 eV.

Notons que l'énergie d'activation diminue lorsque la déformation hors du plan des couches minces augmente. La présence de défauts situés à l'interface entre la couche et le substrat semble avoir une influence sur les propriétés électriques des films les plus fins. La présence des défauts cristallins introduit des niveaux donneurs ou accepteurs dans la bande interdite de VO₂ [138, 72], ce qui pourrait expliquer la diminution de l'énergie d'activation pour les films les plus contraints. Dans le cas d'oxydes possédant des cations avec plusieurs états d'oxydation possibles, on sait que la contrainte présente dans les films minces peut être diminuée en favorisant l'oxydation ou la réduction des cations

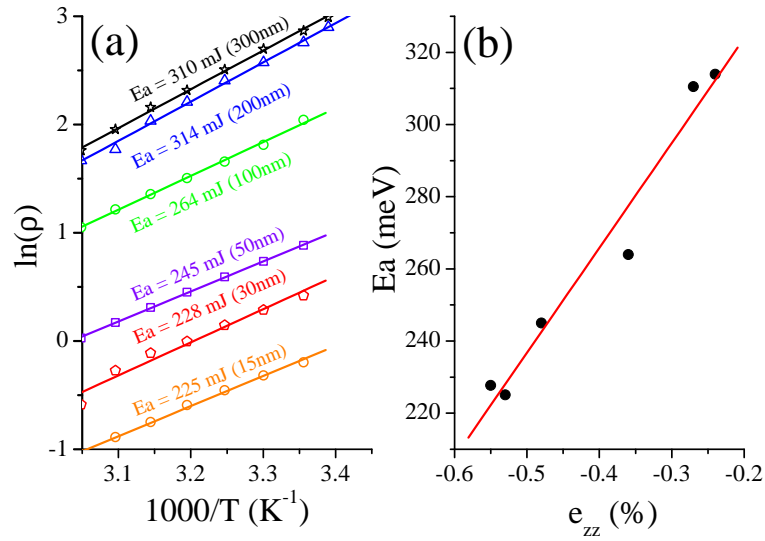


FIGURE 3.24 – (a) Évolution de $\ln(\rho)$ en fonction de $1/T$. (b) Evolution de l'énergie d'activation, E_A , en fonction de la déformation hors du plan de couches minces de VO_2 déposées sur des substrats de saphir orienté (001).

présents dans la structure [139]. Dans le cas de VO_2 , une déformation en tension donnera $V^{4+} + e^- \rightarrow V^{3+}$ alors qu'une déformation en compression donnera $V^{4+} \rightarrow V^{5+} + e^-$.

3.6.3 Évolution des propriétés structurales

Après avoir étudié l'influence de l'épaisseur sur la transition métal-isolant de VO_2 , nous nous sommes intéressés à l'influence de l'épaisseur des couches minces de VO_2 sur la transition structurale du matériau en suivant le même protocole que celui présenté précédemment. La figure 3.25 présente l'évolution de la fraction volumique de la phase monoclinique M1 en fonction de la température pour des films minces de VO_2 déposés sur un substrat de saphir orienté (001) d'épaisseurs variables (entre 25 et 100 nm).

Les échantillons étudiés présentent une transition structurale caractéristique des films de VO_2 . Lorsque l'épaisseur des films minces diminue, les cycles d'hystérésis se décalent vers les températures élevées. De plus, le cycle d'hystérésis semble s'ouvrir significativement lorsque l'épaisseur du dépôt de VO_2 diminue.

Les caractéristiques décrivant les hystérésis, telles que la température de transition structurale (T_{SPT}), la largeur de l'hystérésis (ΔH) et l'étalement de la transition structurale (ΔT), sont rassemblées dans la figure 3.26.

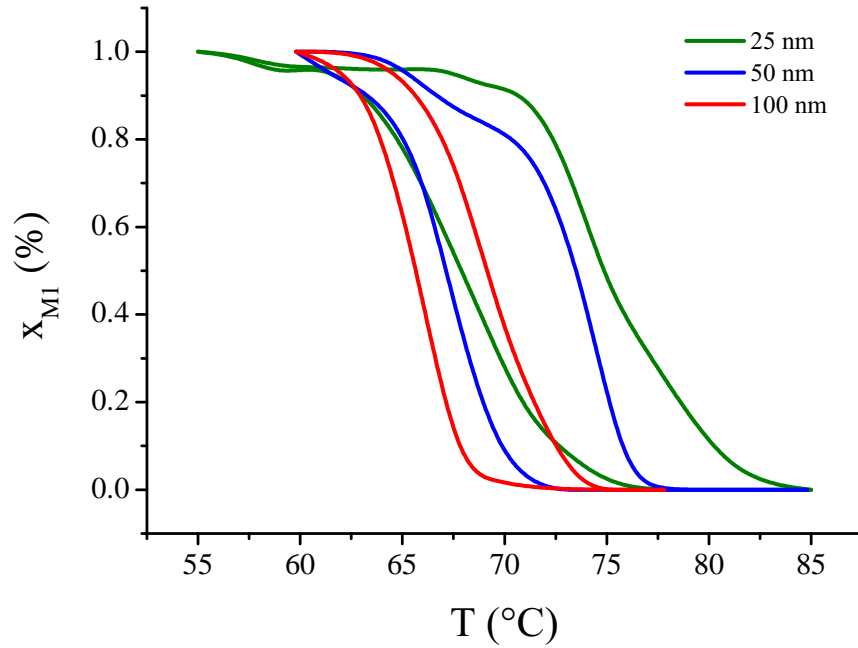


FIGURE 3.25 – Évolution de la fraction volumique de la phase M1 en fonction de la température pour des films minces de VO_2 déposé sur un substrat de saphir orienté (001) d'épaisseurs variable (25 nm : courbe verte, 50 nm : courbe bleue et 100 nm : courbe rouge).

L'évolution de la température de transition structurale, T_{SPT} , est la même que pour la transition métal-isolant ; à savoir que la T_{SPT} augmente lorsque l'état de déformation hors du plan, e_{zz} , des films minces augmente. L'analyse des déformations de la maille entre la phase monoclinique et la phase rutile peut expliquer l'évolution de la température de transition T_{SPT} . En décrivant la structure rutile dans un référentiel monoclinique M1, tel que décrit dans le premier chapitre [28], on obtient $a_M = 2c_R$, $b_M = a_R$ et $c_M = b_R - c_R$. Au cours de la transition structurale $M1 \rightarrow R$, les paramètres a_M , b_M et c_M varient respectivement de -0.98% (compression), 0.60% (tension) et -0.23% (compression) [26]. L'application d'une déformation en tension dans le plan (a,c) va à l'encontre de la variation observée à la transition structurale et stabilise la phase monoclinique M1, entraînant un décalage de la transition structurale vers les températures plus élevées que la température théorique (68°C).

La figure 3.26 (b) présente l'évolution de l'ouverture de l'hystérésis en fonction de l'état de déformation hors du plan des films de VO_2 déposés sur des substrats de saphir-c. Lorsque l'épaisseur diminue, la largeur de l'hystérésis augmente. Si l'on compare ce

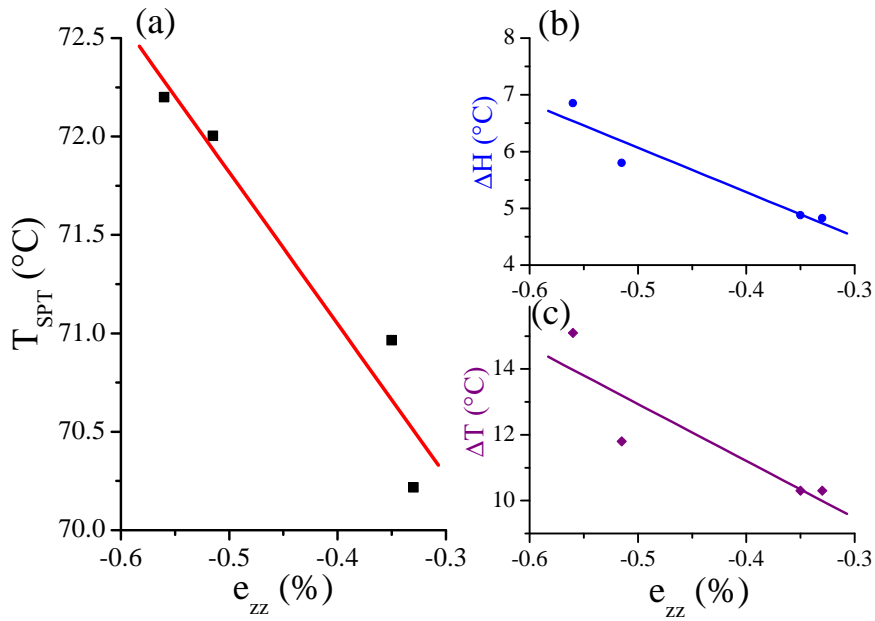


FIGURE 3.26 – Évolution de la température de transition structurale (a), de l'ouverture de l'hystérésis (b) et de l'étalement de la transition structurale (c) en fonction de la déformation hors du plan de couches minces de VO_2 de différentes épaisseurs déposées sur des substrats de saphir orienté (001).

résultat avec la figure 3.27 qui représente l'évolution de la fraction volumique de phase intermédiaire Mx en fonction de la température pour des films minces de VO_2 , on observe que la phase intermédiaire, Mx , est présente dans des proportions similaires pour les films de 50 nm et de 200 nm d'épaisseur (environ 40% au maximum). Néanmoins, il est clairement observé que la phase intermédiaire est présente sur une gamme de température plus large pour le film de 50 nm d'épaisseur (19°C) que pour le film de 200 nm d'épaisseur (12°C). L'augmentation de ΔH pour la transition structurale peut donc être reliée à la stabilisation de la phase intermédiaire Mx pour les films les plus contraints. La transition de VO_2 est alors décrite de la manière suivante : $M1 \rightarrow M1 + Mx \rightarrow Mx + R \rightarrow R$.

La dernière caractéristique présentée dans la figure 3.26 (c) est l'étalement de la transition de phase, ΔT . Lorsque l'épaisseur des couches de VO_2 diminue, l'étalement de la transition structurale augmente, passant de 10°C à plus de 14°C. Tout comme pour la transition métal-isolant, cette évolution peut être expliquée par le poids plus important exercé par la zone interfaciale pour les films les plus minces, où les défauts structuraux produisent un étalement de la transition.

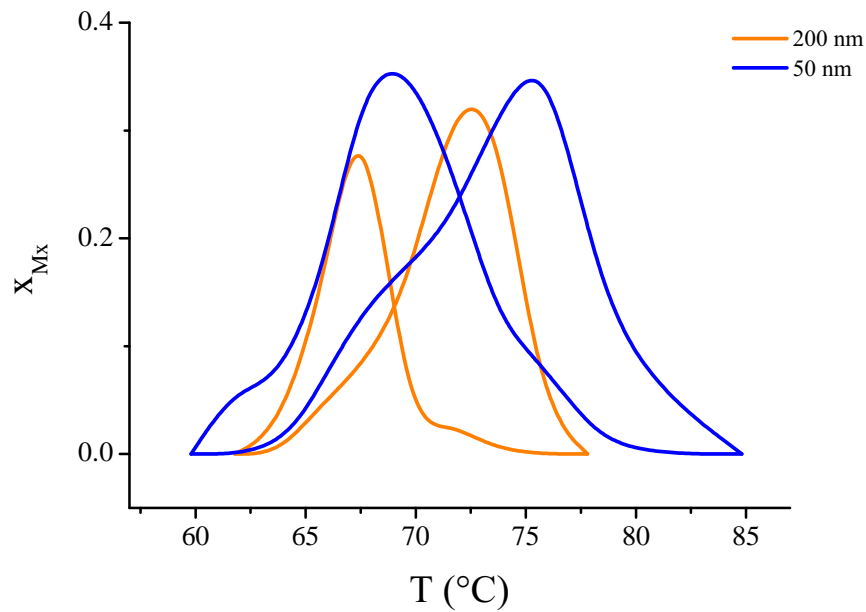


FIGURE 3.27 – Évolution de la fraction volumique de phase intermédiaire Mx en fonction de la température pour des films minces de VO₂ déposé sur un substrat de saphir orienté (001) de 50 nm d'épaisseur (courbe bleue) et de 200 nm d'épaisseur (courbe orange).

3.6.4 Caractérisation de la phase intermédiaire

L'identification précise de la phase intermédiaire, Mx, observée au cours de la transition est une tâche assez complexe. En effet, de nombreux chercheurs ont mis en évidence l'apparition de phases intermédiaires de VO₂, telles que la phase monoclinique M2 [23, 63, 140, 34, 141, 142], la phase M3 [34], la phase T [63, 130], la phase VO₂(A) [30, 143], la phase VO₂(B) [30, 144], la phase de type-R [145] ou encore d'autres types de phases non identifiées [43, 146, 147].

Ainsi, K. Okimura *et al.* ont mis en évidence, pour des films minces de VO₂ déposés sur des substrats de saphir orientés (001) synthétisés par ablation laser, l'existence de la phase M2 comme phase intermédiaire [142]. La phase M2 est connue pour être stabilisée sous l'action d'une contrainte en tension le long de l'axe c_R de la phase rutile de VO₂ [140]. La stabilisation de la phase intermédiaire est donc observée pour les films les plus contraints (les films les plus minces).

Des analyses par spectroscopie Raman sur le film mince de 100 nm de VO₂ ont été réalisées afin de déterminer la nature de cette phase intermédiaire (voir figure 3.28). A température ambiante, le spectre Raman est caractéristique de la phase monoclinique

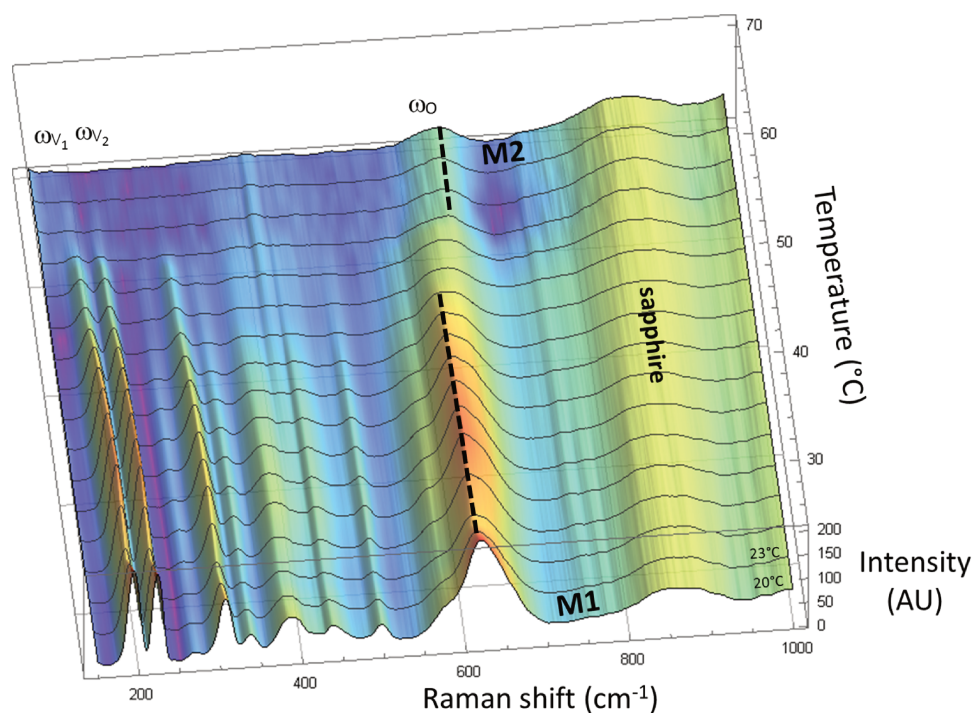


FIGURE 3.28 – Spectres Raman d'un film mince de 100 nm de VO_2 déposés sur des substrats de saphir-c au cours de la transition métal-isolant.

M1 de VO_2 . Cette dernière est identifiée principalement par la fréquence de phonon ω_0 à environ 615 cm^{-1} (mode VO) et aux modes ωv_1 et ωv_2 , respectivement à 195 cm^{-1} et 225 cm^{-1} , associés aux liaisons V-V [130, 129]. Lorsque la température augmente, le pic associé au phonon ω_0 devient plus large, moins intense et se décale légèrement. Le décalage de fréquence lorsque la température augmente a été expliqué par l'apparition de la phase intermédiaire M2 au cours de la transition de VO_2 [148].

Cependant, par rapport aux spectres Raman de VO_2 monocristallin, les pics observés sur l'analyse des couches minces de VO_2 sont plus larges, ce qui rend complexe l'analyse des contributions exactes des différentes phases intermédiaires de VO_2 .

D'après l'étude des spectres Raman, la phase intermédiaire observée au cours de la transition structurale semble être la phase monoclinique M2 de VO_2 . Des études structurales complémentaires sont à envisager afin de valider cette hypothèse.

3.6.5 Conclusion

Lors de la synthèse des films minces de VO_2 par faisceau d'électrons, l'étape de recuit permet d'obtenir des films minces homogènes sur de grandes surface possédant la

stœchiométrie souhaitée. La variation de l'épaisseur des couches de VO₂ modifie l'état de déformation de VO₂ et entraîne un décalage des températures de transitions structurales et métal-isolant vers des températures plus élevées, du fait de la stabilisation de la phase isolante (phase M1). La présence de défauts à l'interface entre le film et le substrat est également à l'origine des modifications des propriétés électriques et structurales.

La transition structurale présente des caractéristiques similaires à la transition métal-isolant. Néanmoins, l'étude de la transition structurale a permis de mettre en évidence la présence d'une phase intermédiaire au cours de la transition. Les analyses Raman suggèrent qu'il s'agit de la phase monoclinique M2 de VO₂.

3.7 Effet du dopage au tungstène

Des études portées sur le dopage au chrome de films minces de VO₂, réalisées au sein du laboratoire SPCTS de Limoges, montrent que le dopage au chrome permet d'augmenter la température de transition métal-isolant de 68 à 102°C [149]. Notons également que le dopage au chrome permet de stabiliser les phases intermédiaires M2 et M3 de VO₂. D'autres éléments dopant peuvent être utilisés pour modifier la température de transition électrique métal-isolant de VO₂ [77, 78, 79, 80], notamment le tungstène qui permet de diminuer la T_{MIT} [150, 151, 152]. La dernière partie de ce chapitre présente l'étude de l'influence du dopage au tungstène sur les propriétés électriques de films minces de dioxyde de vanadium déposés sur des substrats de saphir (001).

3.7.1 Synthèse et détermination du taux de dopage présents dans les films minces

3.7.1.1 Synthèse des films minces dopés

Les films minces dopés ont été synthétisés par ablation laser en utilisant des cibles de vanadium métallique et de WO₃. Les conditions de dépôts sont rappelés dans le tableau 3.5.

Avant de réaliser les dépôts, il est important de prendre en compte les épaisseurs des deux cibles utilisées et de les placer de manière à ce que la distance entre la cible et le substrat reste égale à 5 cm dans les deux cas. Pour varier le taux de dopage, nous modifions le nombre de tirs effectués alternativement sur chacune des cibles.

Substrat	Température de dépôt	Pression de dépôt	Distance cible-substrat	Fluence du laser	Refroidissement
Saphir-c (001)	700°C	2.2×10^{-2} mbar d'O ₂	5 cm	3 J.cm ⁻²	Sous pression statique de 2.2×10^{-2} mbar

Tableau 3.5 – Paramètres de dépôt des films minces de VO₂.

Durant les différents dépôts, nous avons veillé à ce que le nombre de tirs total du laser reste constant afin d'obtenir des films dopés dans la même gamme d'épaisseur (~ 100 nm). Dans le cadre de ces travaux, le nombre de tirs de laser émis durant le dépôt est égal à 12000. Le tableau 3.6 résume les conditions de dopage des différents échantillons.

Nom de l'échantillon	Boucle effectuée
VO ₂ pur	12000 tirs sur V
VOW220-1	220 tirs sur V / 1 tir sur WO ₃
VOW160-1	160 tirs sur V / 1 tir sur WO ₃
VWOVT04	130 tirs sur V / 1 tir sur WO ₃
VWOVT03	65 tirs sur V / 1 tir sur WO ₃
VWOVT02	43 tirs sur V / 1 tir sur WO ₃

Tableau 3.6 – Noms des échantillons dopés synthétisés par ablation laser et caractéristiques de dépôts.

3.7.1.2 Détermination du taux de dopage

La première étape de la détermination du taux de dopage consiste à estimer l'épaisseur déposée par tir laser (ou taux de dépôt). Le taux de dépôt est calculé à partir des épaisseurs des dépôts de VO₂ et de WO₃, déterminées par ellipsométrie, et à partir du nombre de tirs laser total sur chaque cible, selon l'équation 3.22 :

$$\text{taux de dépôt} = \frac{\text{épaisseur du film}}{\text{nombre total de tirs}} \quad (3.22)$$

Au bout de 12000 tirs de laser, nous obtenons un film mince de VO₂ d'environ 100 nm d'épaisseur et un film mince de WO₃ de 200 nm d'épaisseur. Le taux de dépôt de VO₂ est donc égal à 8.33×10^{-3} nm.tir⁻¹. Celui de WO₃ est, quant à lui, de 16.7×10^{-3} nm.tir⁻¹.

A partir des masses volumiques des oxydes (ρ_{oxyde}), nous pouvons déterminer la masse d'oxyde déposée par unité de surface et par tir, en appliquant la relation suivante :

masse déposée par tir par unité de surface = taux de dépôt \times masse volumique de l'oxyde
 (3.23)

$$\text{où } \rho_{VO_2} = 4.666 \times 10^{-21} \text{ g.nm}^{-3} \text{ et } \rho_{WO_3} = 6.488 \times 10^{-21} \text{ g.nm}^{-3}.$$

En utilisant les masses molaires des différents oxydes, on peut déterminer les quantités de matière déposées par unité de surface et par tir. On note n_{WO_3} la quantité de matière de WO_3 déposée par tir et par unité de surface ($n_{WO_3} = 4.674 \times 10^{-25} \text{ mol.nm}^{-2}.\text{tir}^{-1}$). De la même manière, n_{VO_2} correspond à la quantité de matière de VO_2 déposée par tir et par unité de surface ($n_{VO_2} = 4.678 \times 10^{-25} \text{ mol.nm}^{-2}.\text{tir}^{-1}$).

Connaissant le nombre de tirs effectués sur la cible de vanadium, noté m_{tirs} et le nombre de tirs de laser effectués sur la cible de WO_3 , noté m'_{tirs} au cours d'une boucle (voir tableau 3.6), nous pouvons déterminer le taux de dopage molaire de l'échantillon de la manière suivante :

$$\%W = \frac{m'_{tirs} \times n_{WO_3}}{m_{tirs} \times n_{VO_2}} \times 100 \quad (3.24)$$

Le tableau 3.7 rassemble les taux de dopages molaires calculés pour l'ensemble des échantillons synthétisés par ablation laser.

Boucle effectuée	taux de dopage molaire en W (%)
12000 tirs sur V	0
220 tirs sur V / 1 tir sur WO_3	0.5
160 tirs sur V / 1 tir sur WO_3	0.6
130 tirs sur V / 1 tir sur WO_3	0.8
65 tirs sur V / 1 tir sur WO_3	1.5
43 tirs sur V / 1 tir sur WO_3	2.3

Tableau 3.7 – Taux de dopage molaire des différents échantillons.

3.7.2 Étude structurale

La figure 3.29 présente les diffractogrammes $\theta - 2\theta$ (réalisés à température ambiante) de films minces de VO_2 dopés au tungstène (taux de dopage compris entre 0% et 2.3%) déposés sur des substrats de saphir-c, à température ambiante. Sur chacune des courbes obtenues, deux pics de diffractions sont visibles pour des valeurs 2θ comprises entre 39.4°

et 42.5° . Le pic de diffraction à la position $2\theta = 41.67^\circ$ correspond à la diffraction du plan (006) du saphir-c.

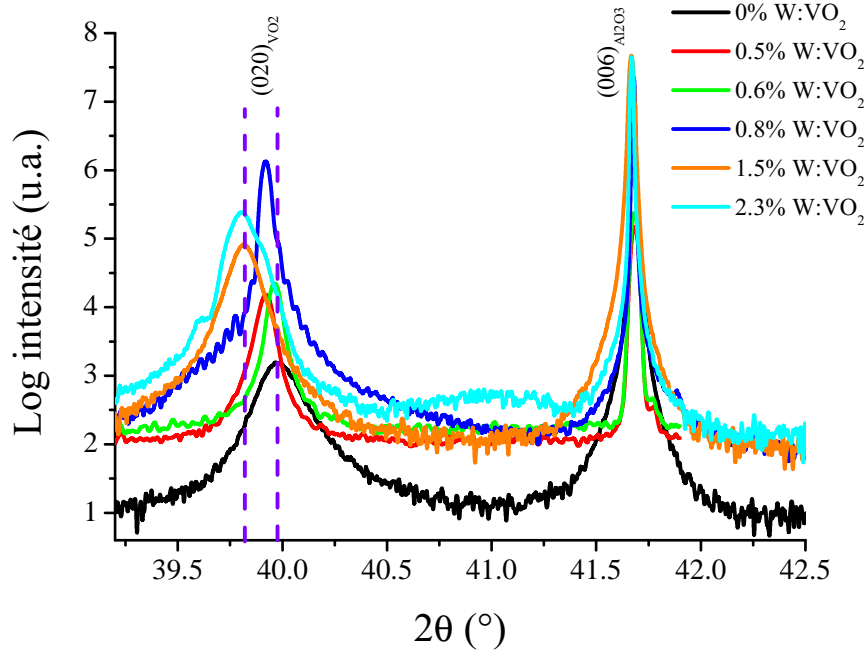


FIGURE 3.29 – Diagrammes $\theta - 2\theta$ de films minces de VO_2 dopés au tungstène (taux de dopage compris entre 0% et 2.3%) déposés sur des substrats de saphir-c.

Le deuxième pic de diffraction est quant à lui associé aux plans (020) de VO_2 . On remarque que plus le taux de dopage en tungstène augmente, plus le pic de diffraction se déplace vers les faibles valeurs de 2θ , passant de $2\theta = 39.9^\circ$ pour le film non dopé (0%) à $2\theta = 39.6^\circ$ pour le film dopé à 2.3% de W. Sur les scans $\theta - 2\theta$, aucun pic de diffraction associé à la phase WO_3 n'est observé. Le tungstène s'insère donc dans le réseau de VO_2 (nous ne pouvons néanmoins pas déterminer la quantité exacte insérée).

La figure 3.30 montre l'évolution du paramètre b de la structure cristalline de VO_2 en fonction du pourcentage de dopage. Lorsque que le taux de dopage augmente, le paramètre b_{VO_2} augmente également. L'insertion de tungstène au sein du réseau de VO_2 modifie les paramètres de la maille de VO_2 . Cette modification est probablement due à la modification de la phase de VO_2 lors du dopage. L'étude en température de la transition structurale et de la transition métal-isolant permettra de connaître l'état et la phase dans laquelle se trouvent les films minces de VO_2 dopés à température ambiante.

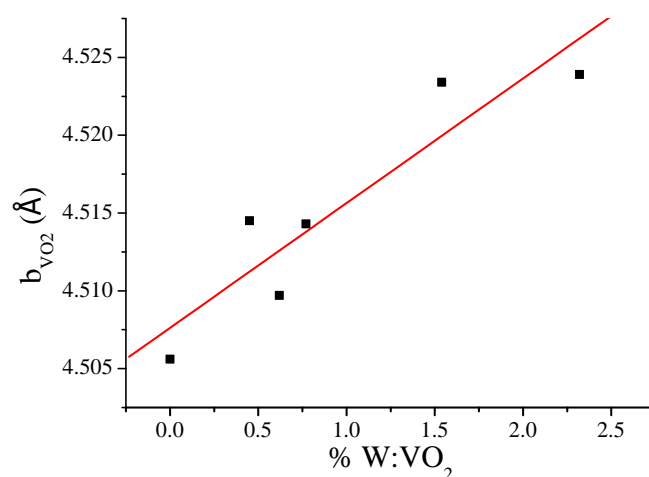


FIGURE 3.30 – Évolution du paramètre b de VO_2 en fonction du taux de dopage au tungstène (taux de dopage compris entre 0% et 2.3%) pour des films minces déposés sur des substrats de saphir-c.

3.7.3 Étude de la transition électrique métal-isolant

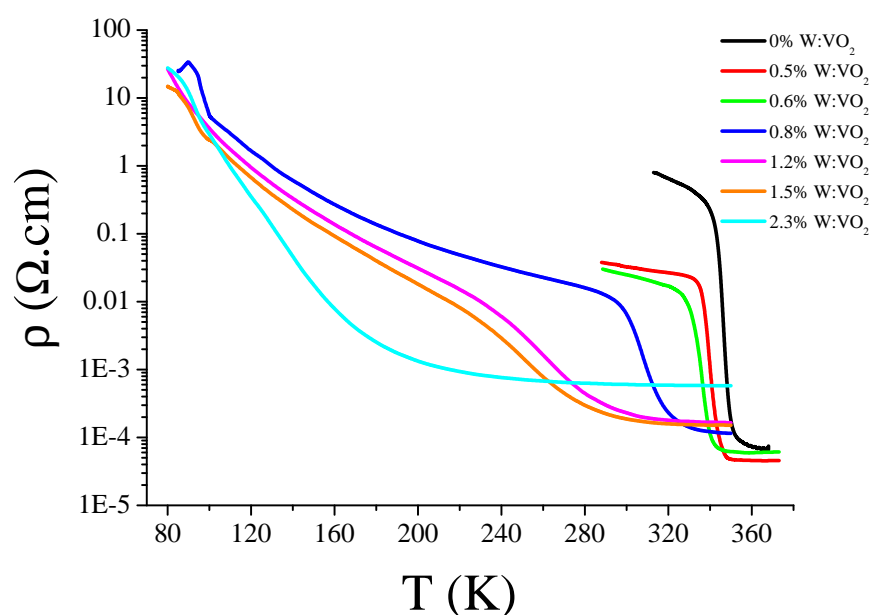


FIGURE 3.31 – Évolution de la résistivité électrique en fonction de la température de films minces de VO_2 dopés au tungstène (taux de dopage compris entre 0% et 2.3%) déposés sur des substrats de saphir-c.

La mesure de la résistivité électrique des échantillons dopés $\text{W}:\text{VO}_2$ a été réalisée à l'aide d'un dispositif à effet-Hall permettant de réaliser également des mesures de

résistivité (configuration quatre pointes en carré) pour des températures comprises entre 100 K et 370 K. Le montage permet uniquement de mesurer la résistivité des couches minces lors de la montée en température. En effet, l'apport d'azote liquide, pour refroidir les échantillons, a lieu avant le démarrage des mesures mais ne peut être contrôlé finement lors de la descente en température. La figure 3.31 présente l'évolution de la résistivité en fonction de la température de films minces de VO_2 dopés déposés sur des substrats de saphir-c.

La figure 3.32 présente l'évolution de la température de transition métal-isolant (T_{MIT}^{up}), de l'étalement de la transition (ΔT) et de l'amplitude de la transition ($\frac{\rho_{max}}{\rho_{min}}$) en fonction du taux de dopage en tungstène.

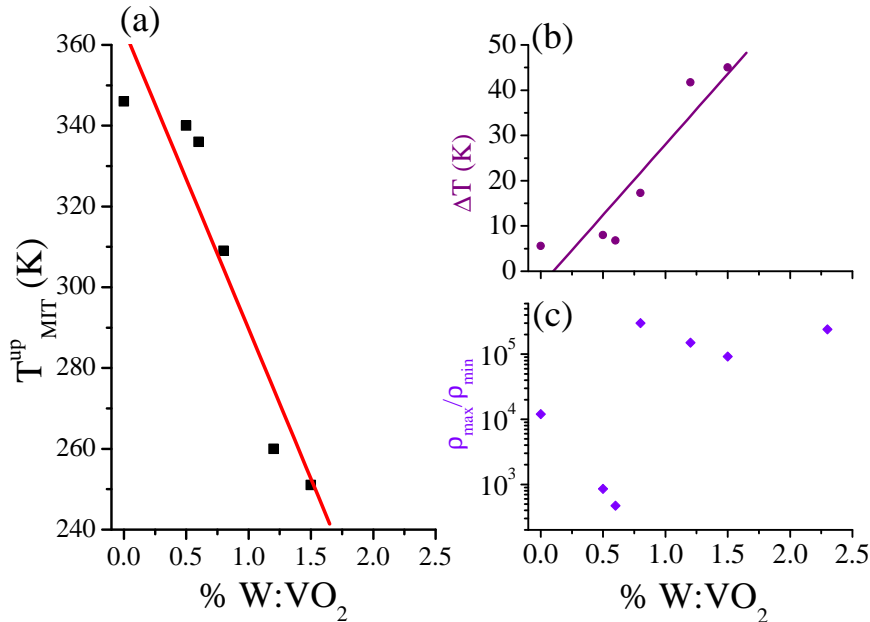


FIGURE 3.32 – Évolution de la température de transition métal-isolant (T_{MIT}^{up}), de l'étalement de la transition (ΔT) et de l'amplitude de la transition ($\frac{\rho_{max}}{\rho_{min}}$) de films minces de VO_2 dopés au tungstène (taux de dopage compris entre 0% et 2.3%) déposés sur des substrats de saphir-c.

Lorsque la quantité de tungstène augmente dans les couches minces, la température de transition (T_{MIT}^{up}) diminue, passant d'environ 346 K pour le film de VO_2 non dopé à 251 K pour le film de VO_2 dopé à 1.5% en W. La figure 3.31 met en évidence, qu'à température ambiante ($T=298$ K), les films dont le taux de dopage en tungstène est supérieur à 0.8% se trouvent dans un état complètement métallique, avec une résistivité,

ρ_{min} d'environ $1.7 \times 10^{-4} \Omega.cm$ pour les films possédant un taux de dopage compris entre 1.2% et 1.5%.

Le taux de dopage modifie également le caractère abrupt de la transition électrique métal-isolant, caractérisé par l'étalement de la transition (ΔT). Pour le film de VO_2 non dopé, l'étalement de la transition est égal à 6.8 K, alors que pour les films dont le taux de dopage est supérieur à 1.2%, la transition s'étale sur plus de 40 K. Notons enfin que le rapport de résistivité, $\frac{\rho_{max}}{\rho_{min}}$, évolue également en fonction du taux de dopage au sein des couches minces. Pour les films de VO_2 dopés à plus de 0.8%, l'état semi-conducteur est plus résistif que pour le film de VO_2 non dopé.

De nombreuses recherches se sont portées sur l'étude de l'influence du dopage au tungstène sur la transition électrique métal-isolant de VO_2 . Quelle que soit la nature du matériau $V_{1-x}W_xO_2$ (couches minces, nanofils, poudre...), lorsque le taux de tungstène augmente, la température de transition électrique métal-isolant diminue [153, 154, 155, 151]. Lors du dopage de VO_2 par l'élément tungstène, la liaison V-V se rompt et donne lieu à deux nouveaux types de liaisons de type $V^{3+}-W^{6+}$ et $V^{3+}-V^{4+}$ [156]. Les octaèdres VO_6 se distordent, ce phénomène entraîne une modification de l'hybridation entre les niveaux 3d du vanadium et le niveau 2p de l'oxygène. Un décalage des bandes d'énergie π et π^* vers le niveau de Fermi a lieu dans la structure de bande de VO_2 (voir Figure 3.33). La perte de la liaison homo-polaire $V^{4+}-V^{4+}$ déstabilise ainsi la phase semi-conductrice de VO_2 et abaisse la température de transition électrique métal-isolant [156, 150, 157].

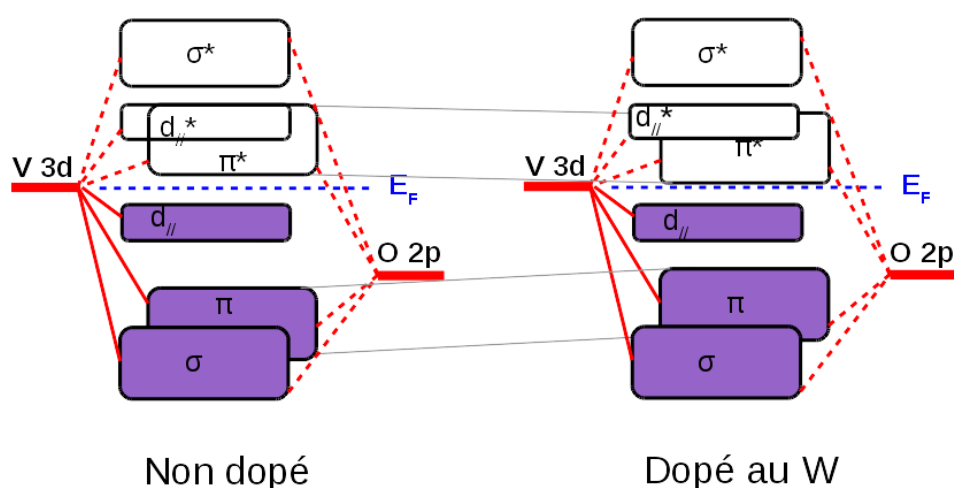


FIGURE 3.33 – Diagramme de bandes de VO_2 non dopé et dopé au tungstène dans l'état isolant.

L'évolution de l'étalement de la transition métal-isolant, ΔT , peut être expliquée par la présence de déformations dans le mince. L'introduction d'atomes de tungstène au sein du réseau modifie les paramètres de maille de VO_2 comme nous l'avons vu précédemment.

3.7.4 Étude de la transition structurale

Afin d'observer l'effet du dopage au tungstène sur les caractéristiques structurales des films minces de VO_2 nous avons analysé les échantillons par diffraction des rayons X. Les mesures en température sur le diffractomètre ont été réalisées à l'aide d'une cellule Peltier montée sur le porte-échantillon. La gamme de température sur laquelle les mesures sont possibles est comprise entre 300 K et 380 K. En dehors de cette gamme de température, il est difficile de stabiliser la température du Peltier. D'après la figure 3.31, on constate que les films minces dont le pourcentage de dopage est supérieur à 0.8% se trouvent dans la phase rutile à 300 K. Dans leurs travaux, M. Li *et al.* montre que, lorsque le taux de dopage au W est supérieur à 2%, les couches minces de VO_2 déposées sur des substrats de saphir-c se trouvent dans leur phase rutile à température ambiante (298 K) [151]. Ces résultats sont en adéquation avec l'évolution de la résistivité des films minces de VO_2 dopés W étudiés. Les films minces dont le taux de dopage est supérieur à 1% semblent ne pas présenter de transition structurale dans la gamme de température accessible pour l'étude par DRX. L'étude de la transition structurale a donc été réalisée, par DRX, sur les échantillons dont le taux de dopage est compris entre 0% et 0.8%, selon la même procédure décrite dans la partie précédente.

De la même manière que lors de l'étude de couches minces non dopées déposées sur des substrats de saphir-c, nous avons commencé par simuler le pic de diffraction associé au dioxyde de vanadium à l'aide d'une fonction pseudo-Voigt. La figure 3.34 présente l'évolution de la position du pic de diffraction associé au VO_2 en fonction de la température pour les films minces dopés. Le film non dopé et celui dopé à 0.5% semblent transiter par une phase intermédiaire entre la phase monoclinique (à basse température) et la phase rutile (à haute température). Notons que l'échantillon dopé à 0.8% semble ne pas présenter de transition structurale entre 40°C et 90°C malgré la présence d'une transition métal-isolant mise en évidence précédemment. La suite de cette partie est consacrée à l'étude des trois autres échantillons (non dopé, dopage à 0.5 et 0.6%).

La figure 3.35 présente l'évolution des fractions volumiques de la phase monoclinique M1 et la phase rutile R en fonction de la température. Les films de VO_2 dont le taux de dopage en tungstène est compris entre 0% et 0.6% présentent une transition de phase

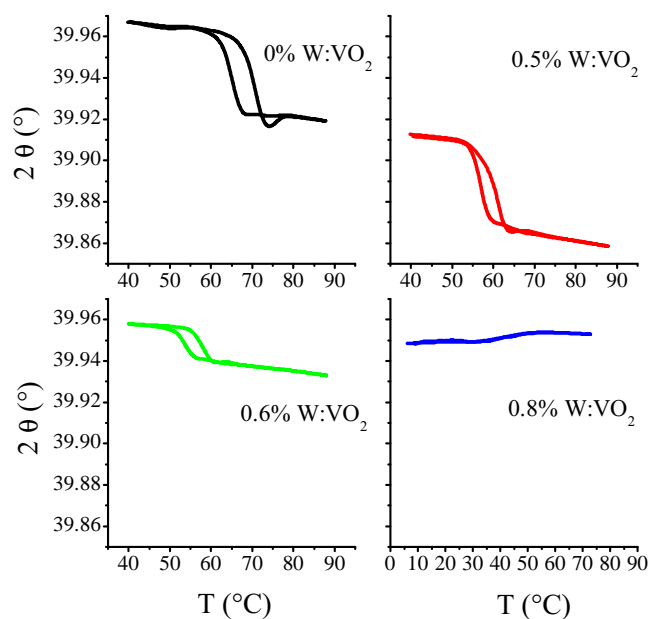


FIGURE 3.34 – Évolution de la position du pic de diffraction associé au VO₂ en fonction de la température pour des films minces de VO₂ dopés au tungstène (taux de dopage compris entre 0% et 0.8%) déposés sur des substrats de saphir-c.

structurale entre 320 et 350 K. Un décalage de la température de transition structurale, T_{SPT} , vers les faibles températures est observé pour les films les plus dopés. Comme lors de l'étude des films minces non dopés de VO₂, nous avons extrait les valeurs de T_{SPT} , de l'ouverture de l'hystérésis, ΔH , et de l'étalement de la transition, ΔT . L'ensemble des caractéristiques des hystérésis de la transition structurale des couches de VO₂ dopées W est rassemblé dans le tableau 3.8.

% W :VO ₂	T_{SPT} (K)	ΔH (K)	ΔT (K)
0 %	344	6.9	4.2
0.5 %	335	4.1	5.5
0.6 %	330	4.3	5.2

Tableau 3.8 – Caractéristiques des hystérésis de l'évolution de la fraction volumique de la phase rutile de VO₂.

Lorsque le taux de dopage augmente, la température de transition structurale, T_{SPT} diminue ; passant de d'environ 344 K pour le film non dopé à près de 330 K pour le film dopé à 0.6%. La température de transition structurale évolue dans le même sens que la température de transition électrique métal-isolant, confirmant ainsi le rôle du dopage au

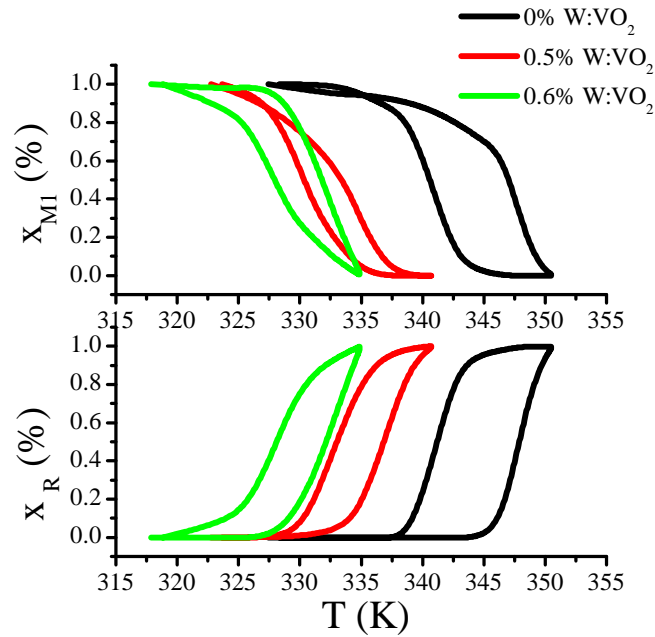


FIGURE 3.35 – Évolution des fractions volumiques de la phase monoclinique M1 et la phase rutile R en fonction de la température pour des films minces de VO_2 dopés au tungstène (taux de dopage compris entre 0% et 0.6%) déposés sur des substrats de saphir-c.

tungstène sur la stabilisation de la phase rutile de VO_2 .

L'ouverture de l'hystérésis, ΔH , diminue d'environ 3 degrés lorsque le taux de dopage en tungstène passe de 0% à 0.6%. Dans le même temps, l'étalement de la transition structurale passe de 4.2 K à un peu plus de 5 K. L'augmentation du taux de dopage étale donc la transition structurale.

Dans leurs travaux, M. Marezio *et al.* ont réussi à stabiliser la phase M2 de VO_2 grâce au dopage au chrome [24, 34]. Dans notre situation, lors de la simulation du pic de diffraction $(020)_{\text{VO}_2}$, l'utilisation de deux fonctions pseudo-Voigts (une pour la phase M1 et une pour la phase R) n'étaient pas suffisante pour décrire correctement le pic de diffraction. Comme nous l'avons mentionné précédemment, une phase intermédiaire, notée Mx, apparaît au cours de la transition pour les couches minces non dopées de VO_2 déposées sur un substrat de saphir-c. Nous avons donc suivi la même procédure pour la simulation du pic $(020)_{\text{VO}_2}$ pour les échantillons dopés.

La figure 3.36 représente l'évolution de la fraction volumique de la phase intermédiaire en fonction de la température pour des films minces de VO_2 dopés au tungstène déposés sur des substrats de saphir-c. La phase intermédiaire Mx est présente pour chacun des

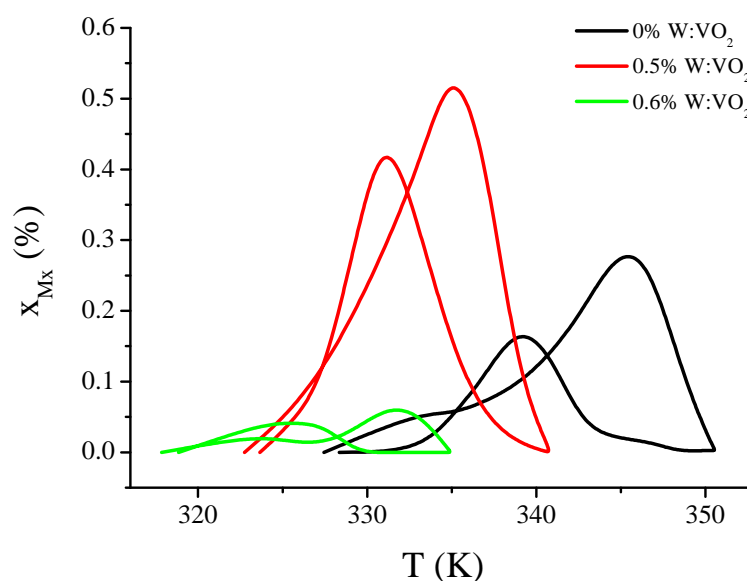


FIGURE 3.36 – Évolution de la fraction volumique de la phase intermédiaire en fonction de la température pour des films minces de VO_2 dopés au tungstène (taux de dopage compris entre 0% et 0.6%) déposés sur des substrats de saphir-c.

échantillons étudiés. Pour le film mince de VO_2 dopé à 0.5% de W, la phase intermédiaire Mx possède une fraction volumique maximale à 0.5% alors que pour le film dopé à 0.6%, x_{Mx} atteint au maximum 0.06%.

Diverses études montrent qu'il existe une limite maximale du taux de dopage pour laquelle les propriétés de la couche mince de VO_2 sont modifiées [151, 156]. En analysant les résultats présentés sur la figure 3.36, il semblerait qu'il existerait un taux de dopage de tungstène optimal pour lequel la fraction volumique de la phase intermédiaire Mx serait maximale. Une synthèse de films minces dopés au W intermédiaire à la gamme 0% - 0.6% est nécessaire pour analyser l'influence du taux de dopage pour la stabilisation de la phase intermédiaire Mx. La stabilisation de cette phase est une étape importante afin de déterminer de quelle phase de VO_2 il s'agit.

3.7.5 Conclusion

Le dopage des couches minces de VO_2 avec l'élément tungstène permet de modifier considérablement la température de transition électrique métal-isolant, passant de 346 K pour le film non dopé à près de 250 K pour le film dopé à 1.5%. Cette modification de température de transition est expliquée par la diminution du gap électronique entre les

bandes de valences et les bandes de conduction, stabilisant ainsi la phase rutil de VO₂ pour de plus faibles température. Un contrôle précis du taux de dopage permettra de ramener la température de transition proche de la température ambiante, augmentant ainsi le domaine d'applications du dioxyde de vanadium.

L'augmentation du taux de dopage au sein des films minces de VO₂ a mis en évidence, d'une part, la stabilisation d'une phase intermédiaire au cours de la transition structurale et, d'autre part, la modification des propriétés électriques au cours de la transition de VO₂ avec notamment un fort étalement de la transition.

Chapitre 4 :

Étude de couches minces de VO₂
déposées sur substrats de dioxyde de
titane

1^{ère} Partie :
Couches minces déposées sur TiO₂(001)

Dans le chapitre 3 nous avons mis en évidence que la présence de contraintes dans les films minces de dioxyde de vanadium déposés sur des substrats de saphir entraîne une augmentation des températures de transition structurales et de transition métal-isolant. L'état de contrainte étant fortement dépendant de la nature et de l'orientation du substrat, des modifications importantes des températures de transition sont à attendre lorsque la croissance est réalisée sur différents substrats [61, 33, 65, 151, 152, 158].

Comparativement au système VO₂/Al₂O₃, l'utilisation d'un substrat de dioxyde de titane simplifie fortement l'étude de la géométrie des déformations, notamment en raison du fait de la similarité structurale entre ce substrat et la phase rutile de VO₂. Ceci permettra une analyse plus poussée de l'état de déformation des dépôts. Ce chapitre est ainsi consacré à l'étude de couches minces de dioxyde de vanadium synthétisées par évaporation électronique sur des substrats de TiO₂ orientés (001). L'influence de l'état de déformation du matériau sur la transition structurale et sur les propriétés électriques sera étudiée via l'analyse de plusieurs films minces de VO₂ de 100, 50 et 15 nm d'épaisseur.

TiO₂ appartient au même groupe d'espace que la phase rutile de VO₂ ($P4_2/mnm$). A température ambiante, les paramètres de maille sont les suivants : $a_{TiO_2} = 4.5933 \text{ \AA}$ et $c_{TiO_2} = 2.9592 \text{ \AA}$ (Fiche JCPDS 00-021-1276). L'orientation du substrat détermine ainsi l'orientation de la croissance du film.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons dans un premier temps aux caractérisations structurales et électriques de l'échantillon de 100 nm d'épaisseur de VO₂, choisi comme référence. La suite du chapitre sera consacrée à l'étude de l'influence de l'épaisseur des couches de VO₂ (et donc de l'état de déformation des films) sur la transition structurale et sur la transition métal-isolant. Nous chercherons enfin à quantifier de manière précise les états de déformations présents dans les couches minces de VO₂/TiO₂(001) et expliquer ainsi le rôle des déformations sur les transitions structurales et électriques. Dans une seconde partie, nous nous intéresserons au cas des couches minces de VO₂ déposées sur des substrats de TiO₂ orientés (111).

4.1 Désaccord de réseau VO₂/TiO₂ (001)

Le substrat étant orienté (001), le désaccord de réseau entre TiO₂ et VO₂ dépend de la différence entre le paramètre a de la maille de TiO₂ et celui de la maille de VO₂. En toute rigueur, la détermination du désaccord de maille doit être faite à la température de synthèse du film, soit à 500°C. A cette température, VO₂ se trouve dans la phase rutile.

4.1.1 Coefficient de dilatation thermique

Dans ses travaux, K.V. Rao a déterminé les paramètres de maille de TiO₂ pour plusieurs températures afin d'établir les équations 4.1 permettant de déterminer les coefficients de dilatation thermique, α_{TiO_2} à une température donnée (T), exprimée en °C, selon les axes a et c de TiO₂(001) [159].

$$\begin{aligned}\alpha_{a,TiO_2} &= 7.249 \times 10^{-6} + 2.198 \times 10^{-9}T + 1.298 \times 10^{-12}T^2 \\ \alpha_{c,TiO_2} &= 8.816 \times 10^{-6} + 3.653 \times 10^{-9}T + 6.329 \times 10^{-12}T^2\end{aligned}\tag{4.1}$$

K.V. Rao a également établi les équations permettant d'obtenir les coefficients de dilatation thermique, selon les axes a et c , à une température donnée (T), de la phase rutile de VO₂ [135] :

$$\begin{aligned}\alpha_{a,VO_2} &= 5.828 \times 10^{-6} - 7.091 \times 10^{-9}T + 6.946 \times 10^{-12}T^2 \\ \alpha_{c,VO_2} &= 29.638 \times 10^{-6} - 2.930 \times 10^{-8}T + 2.576 \times 10^{-11}T^2\end{aligned}\tag{4.2}$$

Le tableau 4.1 rassemble les coefficients de dilatation moyens dans le domaine de température 25-500°C pour TiO₂ et 87-500°C pour VO₂ (87°C étant la température pour laquelle les paramètres de mailles de VO₂(R) ont été déterminés expérimentalement [24]). La température de 500°C correspond à la température de dépôt des couches minces.

	TiO ₂	VO ₂
α_a (en K ⁻¹)	$7.988630625 \times 10^{-6}$	$4.641328637 \times 10^{-6}$
α_c (en K ⁻¹)	$10.5680153125 \times 10^{-6}$	$24.35593872 \times 10^{-6}$

Tableau 4.1 – Coefficients thermiques moyens dans le domaine de température 25-500°C pour TiO₂ et 87-500°C pour VO₂.

4.1.2 Paramètres de maille à 500°C

Le paramètre de maille à 500°C s'obtient en utilisant la formule suivante :

$$a_{500^\circ C} = a_0 + (a_0 \times \alpha_a \times \Delta T)\tag{4.3}$$

où $\Delta T = 500 - 25$ et $\Delta T = 500 - 87$ pour TiO₂ et VO₂ respectivement.

Les paramètres de mailles a et c obtenus à 500°C sont rassemblés dans le tableau 4.2.

	TiO ₂	VO ₂
$a_{500^\circ C}$ (en Å)	4.6107	4.5633
$c_{500^\circ C}$ (en Å)	2.9741	2.8801

Tableau 4.2 – Paramètres de maille de TiO₂ et de VO₂ à 500°C.

4.1.3 Désaccord de réseau à 500°C

Connaissant les paramètres de maille de VO₂ et de TiO₂ à 500°C, nous pouvons calculer le désaccord de maille en appliquant l'équation 4.4.

$$e_{xx,500^\circ C} = \frac{a_{TiO_2,500^\circ C} - a_{VO_2,500^\circ C}}{a_{VO_2,500^\circ C}} \times 100 \quad (4.4)$$

Le désaccord de maille $e_{xx,500^\circ C}$ vaut 1.039%. Dans notre situation, on s'attend à ce que le paramètre a_{VO_2} subisse une déformation en tension et donc que le paramètre c_{VO_2} se trouve en compression. La figure 4.1, inspirée des travaux de M. Wang *et al.* [160], schématise l'orientation de la maille de VO₂ lors de la croissance de la couche mince sur le substrat de TiO₂ orienté (001).

4.1.4 Épaisseur critique

L'épaisseur critique (h_c) d'une couche épitaxiale correspond à l'épaisseur maximale pour laquelle la maille de la couche peut se déformer pour s'adapter aux paramètres de maille du substrat. Au delà de cette épaisseur critique, l'énergie de déformation élastique est plus importante que l'énergie de formation des dislocations au sein du réseau. Pour des films dont l'épaisseur est supérieure à l'épaisseur critique, on observe donc la formation de dislocations d'interface conduisant à une relaxation progressive des déformations dans les couches.

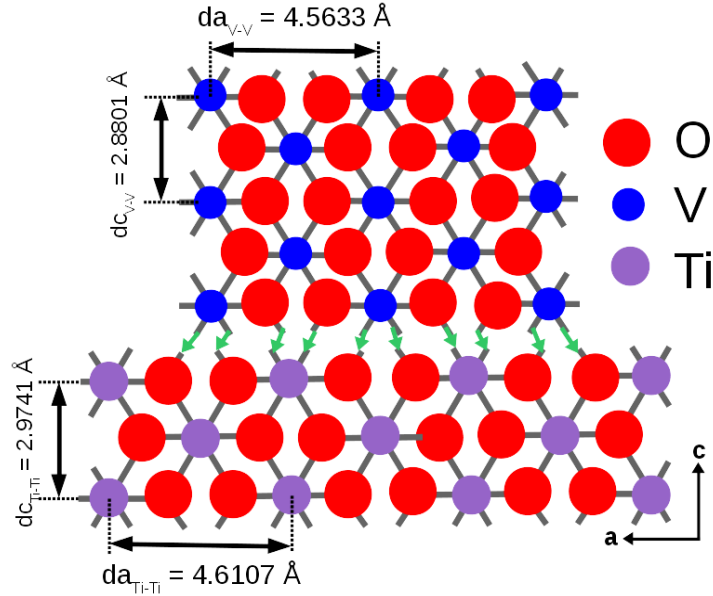


FIGURE 4.1 – Schéma de l'interface entre la phase rutile de VO₂ et le substrat de TiO₂ orienté (001).

Le critère de Matthews et Blakeslee permet de quantifier cette épaisseur [103] :

$$h_c = \frac{b^2(1 - \nu \cos^2 \beta)}{8\pi(1 + \nu)b_1 e_{xx}} \ln \frac{\rho_c h_c}{q} \quad (4.5)$$

avec b le module du vecteur de Burgers (voir ci-dessous), ν le coefficient de poisson de VO₂, β représente l'angle entre la ligne de dislocation et le vecteur de Burgers, e_{xx} correspond à la déformation épitaxiale, q est le rayon de la région fortement distordue autour du cœur de la dislocation où l'élasticité linéaire ne s'applique pas (q est en général pris égal au demi vecteur de Burgers). b_1 correspond à la projection du vecteur de Burgers dans le plan de l'interface et ρ_c est un terme lié à l'énergie inélastique du cœur de la dislocation, si les dislocations sont suffisamment éloignées les unes des autres (de façon à ce que les cœurs ne se recouvrent pas) alors ρ_c est considéré comme égal à 1.

K.H.G. Ashbee et al. indiquent que les dislocations dans la phase rutile se situent dans le plan (101) et que le vecteur de Burgers, \vec{b} vaut $\frac{1}{2}[10 - 1]$ [161]. Le système de glissement est noté $\{101\} \langle 10 - 1 \rangle$. Il existe un autre système de glissement $\{110\} [001]$ mais celui-ci ne permet pas de relaxer les déformations car le vecteur de Burgers est perpendiculaire à l'interface. La figure 4.2 schématise le plan de dislocation (plan hachuré en violet) et le vecteur de Burgers pour une maille rutile de VO₂.

D'après la figure 4.2, on obtient :

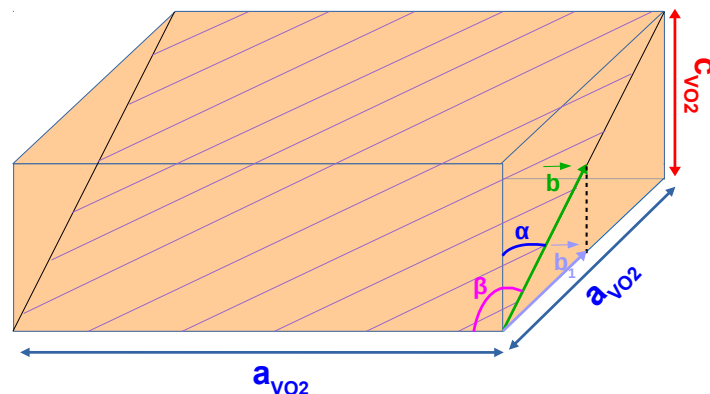


FIGURE 4.2 – Schéma du plan de glissement (plan hachuré en violet) et du vecteur de Burgers pour une maille rutile de VO₂.

$$b = \frac{c_{VO_2}}{2\cos\alpha} = \frac{a_{VO_2}}{2\sin\alpha} \quad (4.6)$$

et,

$$b_1 = b \times \sin\alpha \times \sin\beta = \frac{a_{VO_2}}{2} \quad (4.7)$$

A 500°C, l'épaisseur critique d'une couche mince de VO₂ déposée sur un substrat de TiO₂ orienté (001) est d'environ 39 Å, épaisseur au-delà de laquelle il se produit une relaxation progressive des films par insertion de dislocations d'interface. La synthèse de films minces d'épaisseur variable nous permet de faire varier l'état de relaxation des films minces et ainsi étudier l'influence de l'état de déformation sur la transition de VO₂. La suite de ce chapitre est consacrée, dans un premier temps, à l'analyse du film mince de VO₂ de 100 nm d'épaisseur, choisi comme référence.

4.2 Étude d'une couche mince de 100 nm d'épaisseur

Dans un premier temps les caractérisations sont conduites à température ambiante. Afin de faciliter la compréhension des résultats, en particulier l'étude de la transition, nous avons utilisé les indices h, k, l de la structure rutile de VO₂ pour l'indexation des pics de diffraction associés au dioxyde de vanadium non seulement pour la phase rutile,

mais aussi pour la phase monoclinique.

4.2.1 Orientation et qualité cristalline

La figure 4.3 représente un diagramme θ - 2θ réalisé sur le film mince de 100 nm de VO₂ déposé sur le substrat de TiO₂ orienté (001) pour des valeurs de 2θ allant de 30° à 100°. Sur ce diagramme, seule la famille de plan (00 l) du dioxyde de vanadium diffracte. On en déduit que les plans (001) de VO₂ sont donc parallèles aux plans (001) de TiO₂. Cette orientation est en accord avec une couche qui croît avec l'axe c perpendiculaire au substrat.

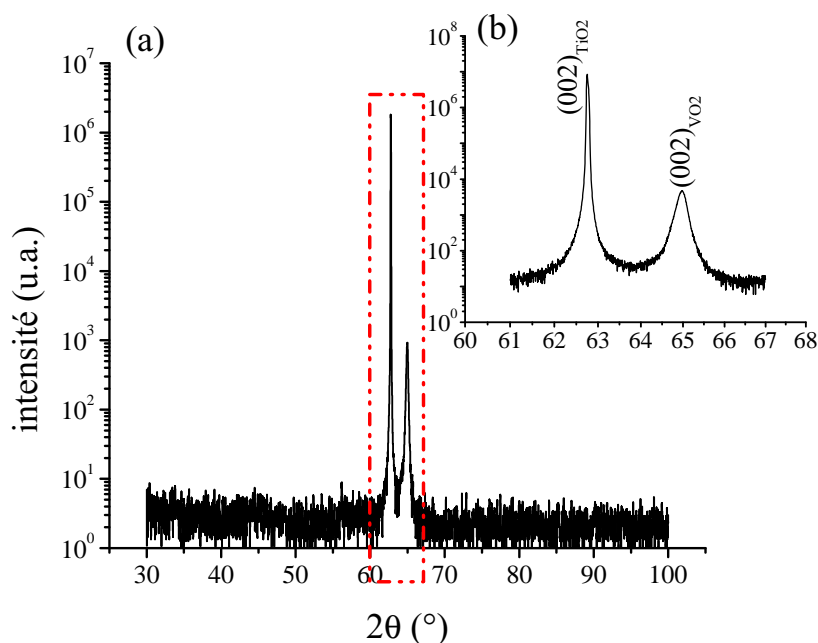


FIGURE 4.3 – (a) Diagramme θ - 2θ d'une couche mince de VO₂ de 100 nm d'épaisseur déposée sur un substrat de TiO₂ orienté (001) (b) Zoom sur la zone 61° - 67°.

Afin de déterminer l'orientation dans le plan de l'interface, nous avons réalisé une analyse de type ϕ -scan dont les résultats sont présentés sur la figure 4.4. Le ϕ -scan réalisé sur la tache de diffraction (202)_{TiO2} est représenté par la courbe noire. La courbe rouge correspond au ϕ -scan obtenu lors de l'étude de la tache de diffraction (202)_{VO2}. La périodicité des pics est caractéristique de la symétrie tétragonale des deux systèmes cristallins de VO₂ et de TiO₂ et démontre que les plans (202) de la couche et du substrat sont orientés de la même façon.

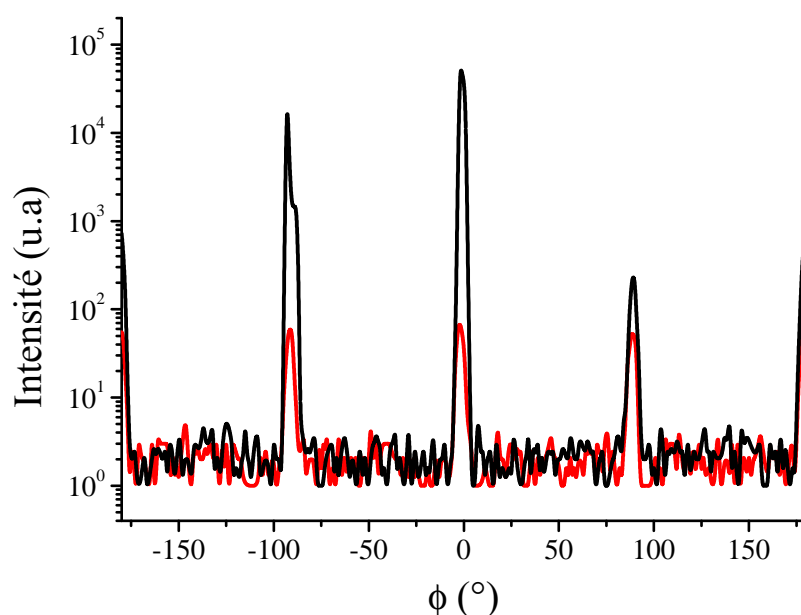


FIGURE 4.4 – ϕ -scan d'une couche mince de 100 nm de VO₂ sur substrat de TiO₂ (001) sur la tache de diffraction (202)_{VO₂} (en rouge) et (202)_{TiO₂} (en noir).

On en déduit les relations d'épitaxie qui lient VO₂ et TiO₂ :

$$(001)_{VO_2} // (001)_{TiO_2}, [100]_{VO_2} // [100]_{TiO_2}, [010]_{VO_2} // [010]_{TiO_2} \quad (4.8)$$

Des analyses de type balayages ω (Rocking-curves) de la tache de diffraction (002)_{TiO₂} et de la tache de diffraction (002)_{VO₂} ont été réalisés afin de déterminer la qualité cristallographique de la couche. La figure 4.5 présente les rocking-curves obtenues expérimentalement. La simulation du pic de diffraction (002)_{VO₂} est réalisée à l'aide d'une fonction pseudo-Voigt. La largeur à mi-hauteur obtenue est de 0,45°.

Les paramètres de maille de TiO₂ et de VO₂ étant très similaires, nous nous attendions donc à obtenir un film de très bonne qualité cristalline. Paradoxalement, bien que le désaccord de réseau soit plus faible (~1%) la qualité apparente des couches apparaît moindre que pour le système VO₂/Al₂O₃. Une explication possible est une modification des modes de croissance. Dans le système VO₂/Al₂O₃ la croissance se produit dans un état relaxé par formation de domaines de coïncidences impliquant des dislocations "géométriques". Dans le cas VO₂/TiO₂ la relaxation est progressive et fait intervenir le glissement de dislocations depuis la surface jusqu'à l'interface. La présence de segments

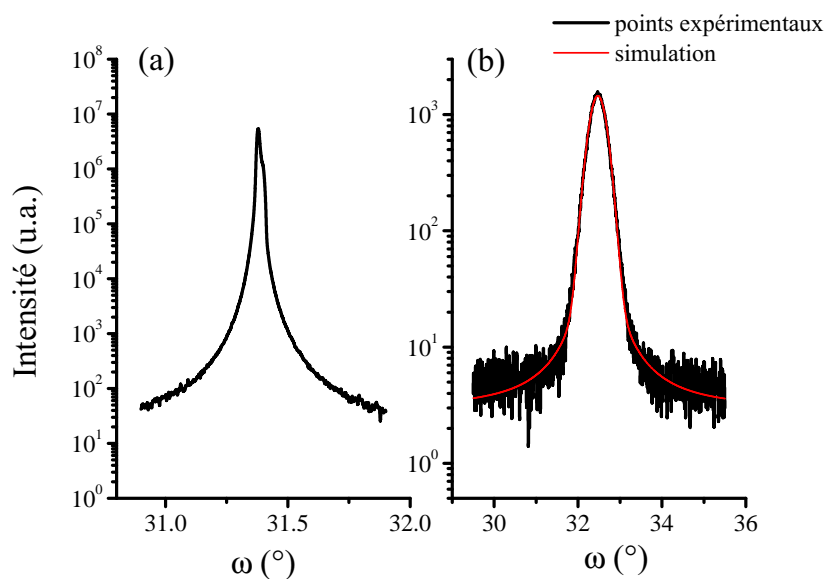


FIGURE 4.5 – (a) Rocking curve du pic de diffraction (002)_{TiO₂}. (b) Rocking curve du pic de diffraction (002)_{VO₂}. Courbes expérimentales en noir, simulations en rouge.

traversants de dislocations ("threading dislocation") peut alors expliquer l'état de distorsion des couches.

4.2.2 Transition structurale et électrique

4.2.2.1 Transition Structurale

Afin d'étudier la transition structurale des couches, nous avons réalisé des scans θ - 2θ autour du pic (002) de VO₂, pour une gamme de température allant de 40°C à 100°C. La figure 4.6 présente les diagrammes θ - 2θ obtenus pour un film mince de 100 nm dans cette gamme de température. A 40°C, trois pics de diffractions sont visibles sur le diffractogramme (courbe noire). Le premier pic, au alentour de 62.7°, correspond au plan (002) de TiO₂. Le deuxième pic, visible pour 2θ égal à 65.1° est assimilé au plan (031) de la phase M1 du dioxyde de vanadium, *i.e.* (002) en indexation tétragonale. Le dernier pic de diffraction, représenté par "*" sur la figure 4.6 correspond à la diffraction du plan (214) de l'alumine. Le four utilisé sur le diffractomètre possède une plaque en alumine sur laquelle est positionné l'échantillon. C'est cette dernière qui diffracte lors des mesures en température. Ce pic de diffraction était également visible lorsque nous avons réalisé des scans θ - 2θ sur la même gamme angulaire sans introduire d'échantillon dans le four.

Lorsque la température augmente, on remarque que la position du pic de diffraction associé au plan (002) de TiO₂ reste identique alors que le pic de diffraction de la couche de dioxyde de vanadium se déplace vers des valeurs 2θ plus élevées.

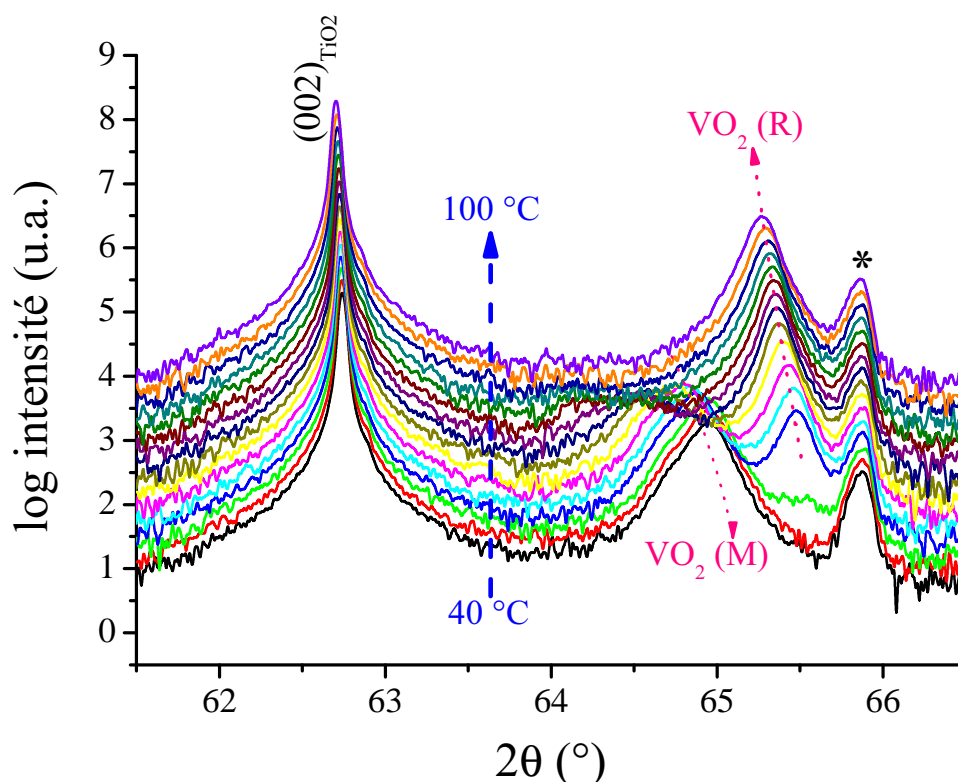


FIGURE 4.6 – Évolution des diagrammes θ - 2θ d'une couche mince de 100 nm de VO₂ lors de la montée de la température.

Le pic de diffraction du plan (002) du dioxyde de vanadium subit un changement de position en fonction de la température. A basse température, le pic de diffraction est caractéristique de la phase monoclinique M1 de VO₂. A haute température, le pic correspond à la diffraction du plan (002) de la phase rutile. Quand la température augmente, l'intensité du pic de diffraction de la phase M1 diminue, ce qui indique une disparition progressive de cette phase monoclinique au bénéfice de la phase rutile dont l'intensité augmente avec la température.

Dans le but d'étudier l'évolution de la quantité de chacune des phases en fonction de la température, chaque pic de diffraction a été simulé à l'aide de fonctions de type pseudo-Voigt. La figure 4.7 présente la simulation réalisée avant, pendant et après

la transition structurale M1 → R de VO₂. La courbe noire correspond aux points expérimentaux et la courbe rouge correspond à la simulation effectuée. La courbe simulée correspond à la somme des fonctions pseudo-Voigt utilisées pour simuler chacun des pics de diffractions, la partie hachurée en bleu clair correspond à l'aire du pic de diffraction (002)_{VO2} de la phase monoclinique M1 et la partie hachurée en bleu foncé correspond à l'aire du pic de diffraction (002)_{VO2} de la phase rutile R.

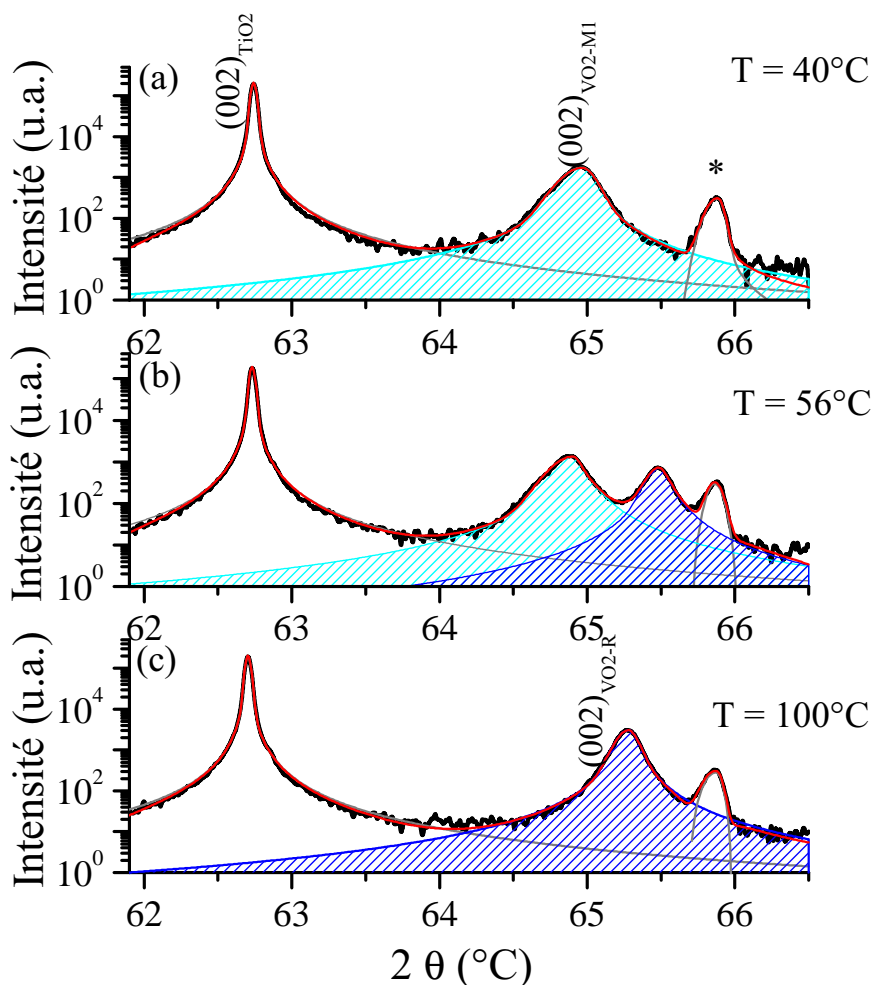


FIGURE 4.7 – Diagramme θ - 2θ d'une couche mince de 100 nm de VO₂ déposée sur un substrat de TiO₂ orienté (001) (a) avant la transition, (b) pendant la transition et (c) après la transition structurale de VO₂. La courbe noire correspond aux points expérimentaux et la courbe rouge correspond à la simulation effectuée.

L'écart de température sur lequel nous effectuons nos mesures est assez faible pour que l'on puisse considérer que la variation du facteur de structure, F_{hkl} , (via le facteur de Debye-Waller) et la variation du volume de maille de VO₂ soient négligeables par

rapport à la variation de la quantité relative de chacune des phases étudiées. Pour chaque température (T), nous avons obtenu une valeur d'intensité pour les pics de la phase M1 ($I_{M1}(T)$) et de la phase R ($I_R(T)$). Les fractions volumiques de chacune des phases M1 et R ont été calculés via les équations suivantes :

$$x_{M1}(T) = \frac{I_{M1}(T)}{I_{M1,max}} \quad (4.9)$$

$$x_R(T) = \frac{I_R(T)}{I_{R,max}} \quad (4.10)$$

où $I_{M1,max}$ et $I_{R,max}$ correspondent respectivement aux intensités intégrées maximales obtenues lors de la simulation des pics de diffractions des phases M1 et R.

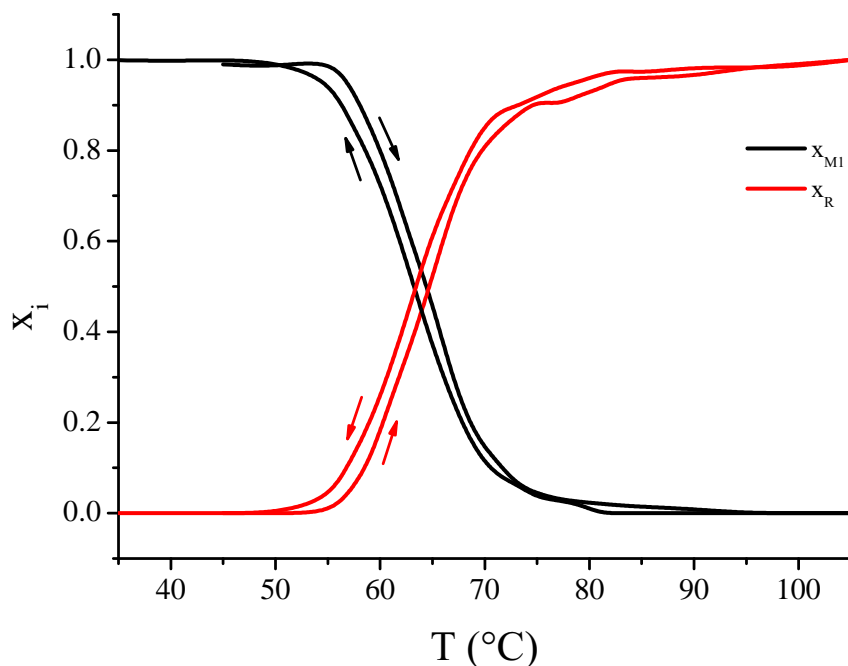


FIGURE 4.8 – Évolution des fractions volumiques des phases de VO₂ en fonction de la température, calculés lors d'un cycle de montée et de descente en température entre 35°C et 105°C, pour un film mince de 100 nm déposé sur un substrat TiO₂(001).

Comme nous l'avons déjà observé au cours du chapitre précédent, la transition métal-isolant du dioxyde de vanadium en température présente une hystérésis. Nous avons donc effectué des scans θ - 2θ lors de la montée et de la descente en température dans

l'intervalle 35°C et 105°C. La figure 4.8 présente l'évolution des fractions volumiques des phases de VO₂ lors d'un cycle d'hystérésis (chauffage - refroidissement) en température pour un échantillon de 100 nm d'épaisseur. La courbe noire correspond à la phase monoclinique alors que la courbe rouge correspond à la phase rutile. L'évolution des quantités de phase confirme l'apparition de la phase rutile au cours de la montée en température de l'échantillon et la disparition de la phase monoclinique M1.

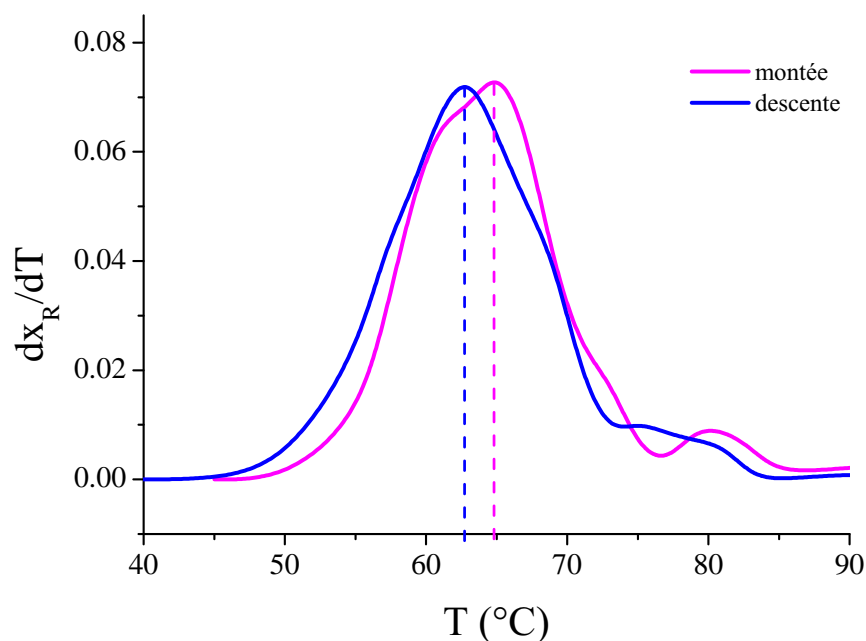


FIGURE 4.9 – Dérivée de l'évolution de la fraction volumique de la phase rutile en fonction de la température pour une couche mince de 100 nm. La courbe violette correspond à la montée en température et la courbe bleue à la descente en température.

La température de transition structurale (T_{SPT}) est déterminée en se basant sur le cycle d'hystérésis de la phase R de VO₂. La dérivée de la courbe d'évolution de x_R en fonction de la température (voir figure 4.9) permet d'obtenir les températures de transition à la montée et à la descente. Comme au cours du chapitre précédent, la température de transition structurale de la couche mince est obtenue par la moyenne de ces valeurs.

Notons que la température de transition structurale obtenue lors de l'analyse de la phase rutile R est équivalente à celle obtenue lors de l'analyse de l'évolution de la phase monoclinique M1. La couche mince de 100 nm de VO₂ possède une valeur de T_{SPT} égale à 63.3°C. Cette valeur est inférieure à la température de transition théorique de VO₂

(68°C) comme il l'est souvent observé dans ce système [28, 67, 162]. Nous reviendrons sur cet aspect plus tard dans ce travail.

4.2.2.2 Transition métal-isolant

Étude de la résistivité

La figure 4.10 présente l'évolution de la résistivité du film mince de 100 nm de VO₂ obtenu lors de la montée et de la descente en température entre 25°C et 100°C. Aux faibles valeurs de température ($T < 50^\circ\text{C}$), la résistivité du matériau est élevée et décroît quand la température augmente, ce qui est caractéristique d'un semi-conducteur. Inversement, pour les températures élevées, supérieures à 70°C, la résistivité du matériau est faible. VO₂ se trouve alors dans son état métallique.

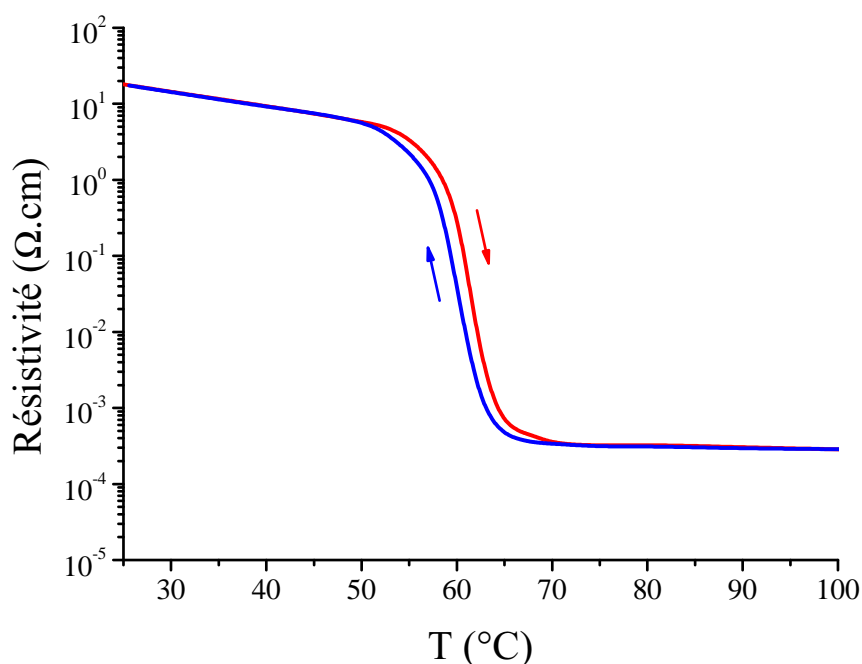


FIGURE 4.10 – Évolution de la résistivité d'un film mince de 100 nm de VO₂ déposé sur un substrat TiO₂(001) lors de la montée en température (courbe rouge) et de la descente en température (courbe bleue).

La température de transition métal-isolant, T_{MIT} , vaut 60.8°C. Cette valeur est également inférieure à la valeur de transition théorique (68°C) du matériau massif VO₂. Notons que cette température diffère également de la valeur observée pour la

transition structurale (63.3°C), soit un écart de 2.5°C. Néanmoins dans la mesure où les deux expériences ont été réalisées avec des dispositifs de chauffage différents (l'analyse structurale a été réalisée avec le four du diffractomètre alors que lors des analyses électriques, le film mince est chauffé à l'aide d'un élément Peltier) il est délicat de conclure quant à la certitude de cet écart. Néanmoins, on observe que le film mince a le même comportement que lors de l'étude de sa transition structurale, c'est à dire une température de transition plus faible que la valeur théorique.

Le rapport de résistivité $\frac{\rho_{max}}{\rho_{min}}$ vaut 6.5×10^4 , soit près de cinq ordres de grandeurs. Dans le chapitre 1, nous avons mentionné que la résistivité de VO₂ peut varier de 3 à 5 ordres de grandeur selon la qualité du matériau [41]. La couche mince de 100 nm de VO₂ sur TiO₂ (001) présente donc de très bonnes caractéristiques électriques.

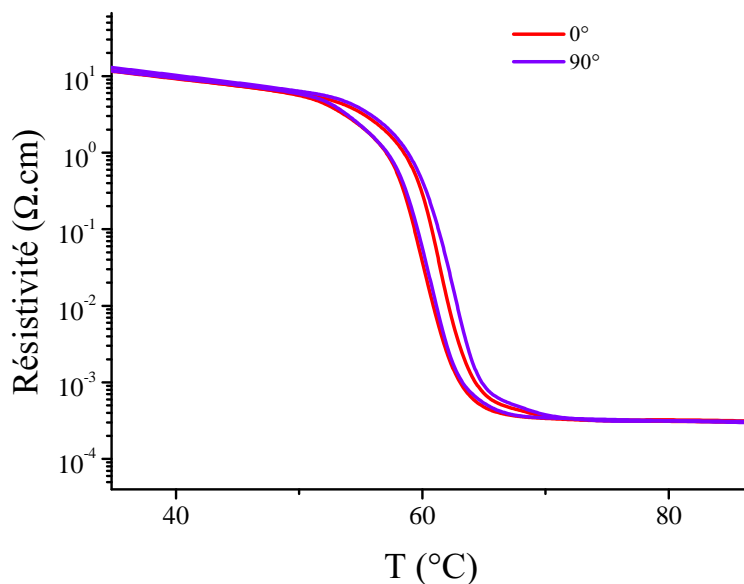


FIGURE 4.11 – Évolution de la résistivité électrique d'un film mince de 100 nm de VO₂ déposé sur un substrat TiO₂(001) en fonction de la température. La courbe violette correspond à une rotation de 90° du dispositif "quatre pointes" par rapport à la courbe rouge.

La reproductibilité des mesures a été testée en répétant l'expérience pour plusieurs orientations et en plusieurs points sur du film. La figure 4.11 illustre ce type de mesure pour une rotation de 90° autour de la normale à la surface du dispositif "quatre pointes". On constate que les mesures se superposent quasiment parfaitement avec un décalage en température d'environ 0,7°C. Ces mesures permettront d'estimer la dispersion des mesures réalisées.

Caractéristiques courant-tension

La figure 4.12 présente l'évolution de la résistance du film de VO₂, après lithographie, ainsi que les caractéristiques courant-tension, en mode tension, en fonction de la température. A 35°C, VO₂ est isolant entre 0 et 21 V. Une fois la tension seuil atteinte (21 V), VO₂ passe dans son état métallique et pour des tensions supérieures à 21 V, sa caractéristique I-V obéit à une loi linéaire de type loi d'Ohm. Lors de la descente en tension, on observe la transition inverse, caractérisée par une chute brutale du courant. VO₂ passe alors d'un état métallique à un état isolant. Notons que cette transition a lieu à une tension plus basse, environ 7.3 V.

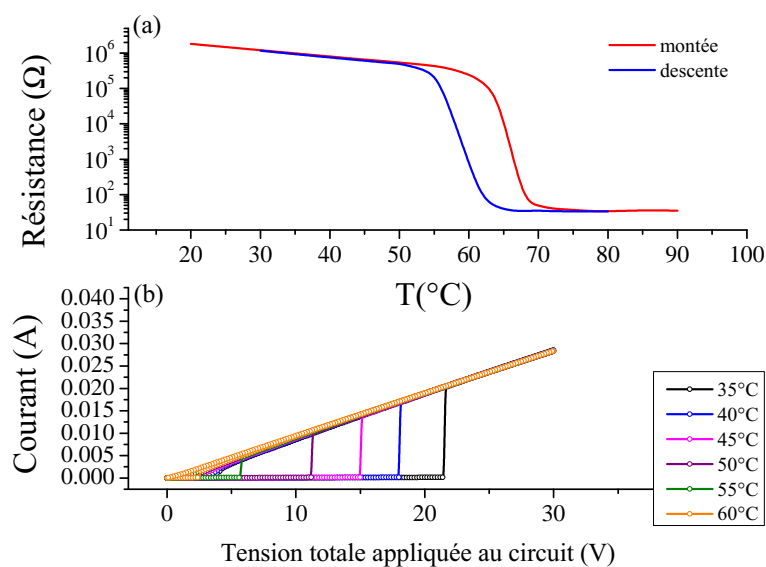


FIGURE 4.12 – (a) Évolution de la résistance en fonction de la température pour des motifs de VO₂ déposés sur un substrat de TiO₂ (001). (b) Caractéristiques I-V ($I=f(V_{VO_2})$), pour différentes valeurs de température, en utilisant le mode tension, d'un motif de VO₂.

Lorsque la température de mesure augmente, la tension seuil diminue, passant de 21 V à 35°C à environ 5.5 V à 60°C. L'évolution de la résistance en fonction de la température pour cet échantillon (figure 4.12 (a)) indique que l'état métallique de VO₂ est atteint pour des températures supérieures à 65°C. Lors des mesures des caractéristiques courant-tension à 65°C, aucun saut de courant n'a été observé. A cette température, VO₂ se trouve dans son état métallique.

4.3 Influence de l'épaisseur des films

Cette partie est consacrée à l'étude de l'influence de l'épaisseur sur la transition structurale et sur la transition électrique métal-isolant des couches minces de VO₂. Pour cela, nous avons synthétisé et analysé de la même manière des films minces de 15, 50 et de 100 nm d'épaisseur. L'objectif recherché est de faire varier l'état de relaxation des couches minces, et donc de l'état de déformation, des films de dioxyde de vanadium et d'en étudier les conséquences sur les transitions structurales et électriques.

4.3.1 Évolution des propriétés électriques

La figure 4.13 illustre les variations de la résistivité en fonction de la température pour des films minces de VO₂/TiO₂(001) de 15, 50 et 100 nm d'épaisseur. La température de transition métal-isolant n'est pas la même pour chacun des échantillons. On remarque également que le rapport de résistivité entre l'état isolant et celui métallique varie d'un échantillon à l'autre. Ce dernier passe de 6.5×10^4 pour la couche de 100 nm d'épaisseur à 1.3×10^4 pour la couche de 15 nm.

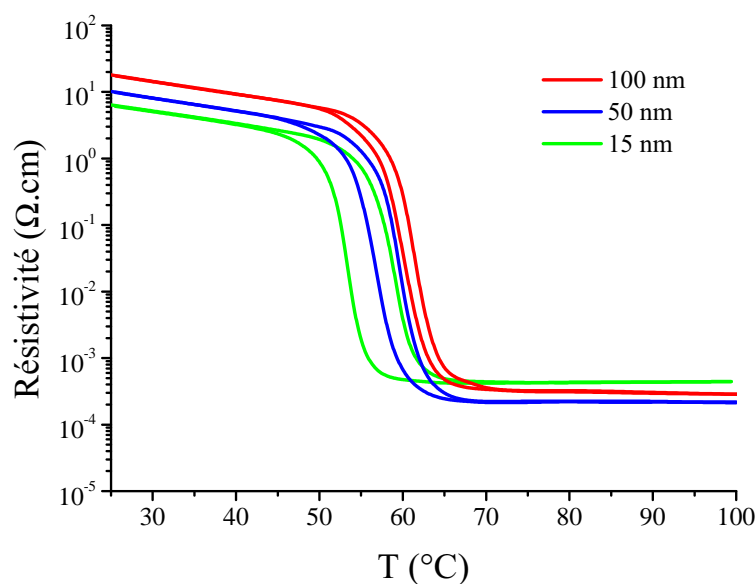


FIGURE 4.13 – Évolution de la résistivité électrique en fonction de la température pour des films minces de VO₂/TiO₂(001) de 15 nm (courbe verte) , 50 nm (courbe bleue) et 100 nm (courbe rouge) d'épaisseur.

Les caractéristiques de l'hystérésis électrique (température de transition T_{MIT} , largeur de l'hystérésis ΔH , étalement de la transition ΔT) sont rassemblées sur les

courbes de la figure 4.14. L'utilisation d'un substrat de TiO₂ orienté (001) entraîne une diminution de la température de transition par rapport à la T_{MIT} théorique du dioxyde de vanadium (68°C). Lorsque l'épaisseur de la couche diminue, la température de transition métal-isolant, T_{MIT} , diminue également (Figure 4.14(a)). Pour le film de 15 nm, la température de transition est décalée de près de 12°C. Nous reviendrons en détail sur cette évolution dans la partie 4.4.3.

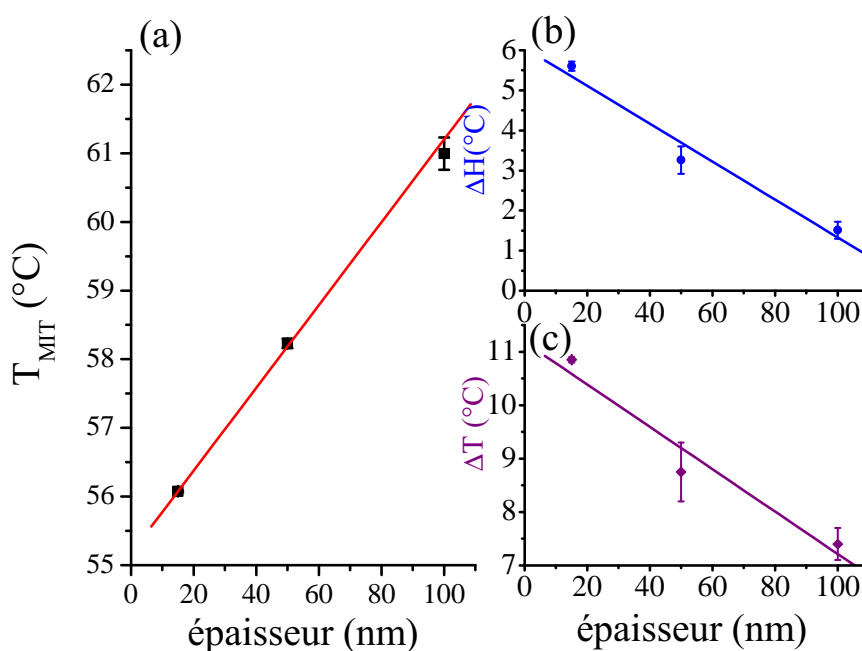


FIGURE 4.14 – Évolution de température de transition métal-isolant (a), de l'ouverture de l'hystérésis (b) et de l'étalement de la transition métal-isolant (c) en fonction de l'épaisseur de la couche de VO₂ déposée sur un substrat de TiO₂ orienté (001).

La figure 4.14(b) présente l'évolution de l'ouverture de l'hystérésis de résistivité électrique, ΔH , obtenue lors des analyses en température. On remarque que plus le film est mince et plus l'hystérésis s'ouvre, allant de $\Delta H = 2^\circ\text{C}$ pour le film de 100 nm à $\Delta H = 6^\circ\text{C}$ pour celui de 15 nm. Lorsque VO₂ se trouve sous forme de monocristal, libre de contraintes, il présente une valeur de ΔH d'environ 2°C [73].

La dernière caractéristique présentée dans la figure 4.14(c) est l'étalement, ΔT , de la transition électrique. La diminution de l'épaisseur induit un étalement de la transition plus important passant de 8°C pour les films les plus épais à près de 11°C pour le film de 15 nm de VO₂. Les variations de l'ouverture de l'hystérésis, ΔH et de l'étalement de la transition électrique, ΔT , sont similaires à ce que nous avons observé dans le

système VO₂/Al₂O₃. Lorsque l'épaisseur des couches décroît, la contribution relative de la zone interfaciale de VO₂ (fortement distordue) à la mesure de résistivité augmente sensiblement. De ce fait, l'ouverture de l'hystérésis et l'étalement de la transition s'expliquent très probablement par la présence de défauts structuraux à l'interface.

4.3.2 Évolution des propriétés structurales

La figure 4.15 rassemble les évolutions des fractions volumiques de phase monoclinique M1 (Figure 4.15(a)) et l'évolution de la phase rutile de VO₂ (Figure 4.15(b)) pour chaque épaisseur des films minces. Les fractions volumiques ont été extraites pour chacun des échantillons en suivant le même procédé que celui décrit dans la partie précédente lors de l'étude de la couche de 100 nm d'épaisseur. On observe que la variation de l'épaisseur des couches minces entraîne un décalage des températures de transition structurale, T_{SPT} , et une ouverture des cycles d'hystérésis de chacune des phases M1 et R. Comme lors des mesures des propriétés électriques, une rotation de l'échantillon de 90° a été réalisée lors des analyses DRX. Les fluctuations observées ont été utilisées pour évaluer l'ampleur des erreurs de mesures.

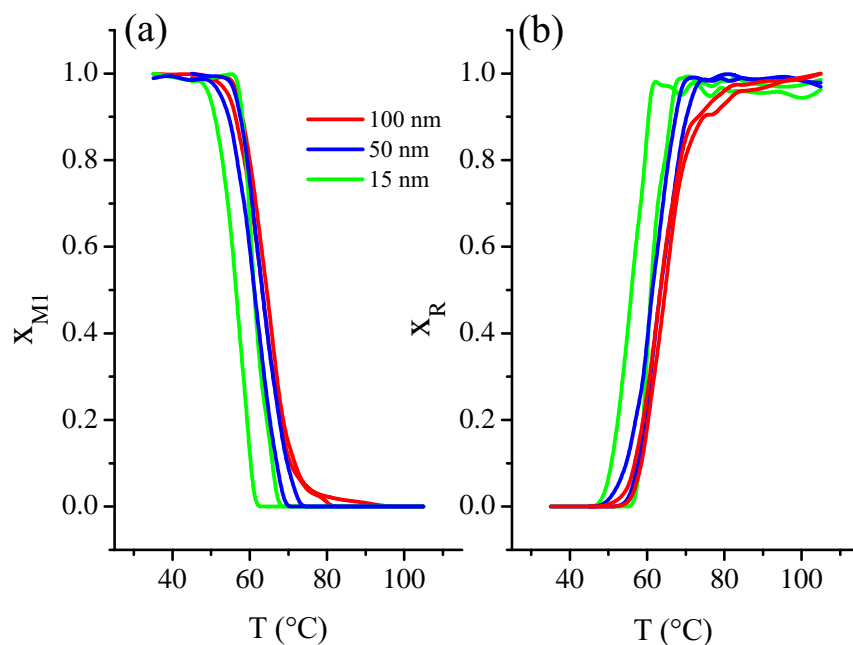


FIGURE 4.15 – Évolution de la fraction de phase M1 (a) et de la fraction de phase rutile (b) en fonction de la température pour des films minces de 15 nm (courbe verte) , 50 nm (courbe bleue) et de 100 nm (courbe rouge).

Afin de déterminer les caractéristiques des cycles d'hystérésis représentés sur la figure 4.15 et ainsi d'évaluer l'influence de l'épaisseur sur les caractéristiques structurales des couches minces, nous avons choisi d'étudier les cycles obtenus pour la fraction volumique de la phase M1 (figure 4.15(a)). Les deux cycles étant complémentaires l'un de l'autre, nous obtenons des caractéristiques identiques lors de l'analyse de la phase M1 et de la phase R. Ainsi, la figure 4.16 illustre l'évolution de la température de transition structurale, T_{SPT} (a), de l'ouverture de l'hystérésis, ΔH (b) et de l'étalement de la transition structurale, ΔT (c) en fonction de l'épaisseur des films.

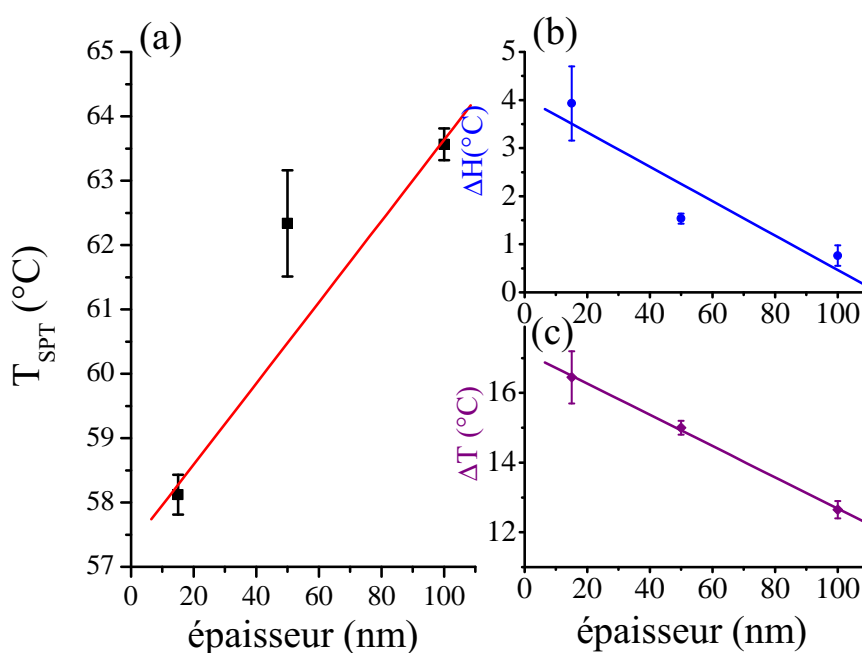


FIGURE 4.16 – Évolution de température de transition de phase structurale (a), de l'ouverture de l'hystérésis (b) et de l'étalement de la transition structurale (c) en fonction de l'épaisseur de la couche de VO₂ déposée sur un substrat de TiO₂ orienté (001).

Lorsque l'épaisseur des films diminue, la température de transition diminue également, passant de $T_{SPT} = 63.5^\circ\text{C}$ pour le films de 100 nm à $T_{SPT} = 58^\circ\text{C}$ pour celui de 15 nm d'épaisseur. Une ouverture de l'hystérésis est également observée pour les films les plus minces. Le décalage entre la température de transition lors de la montée et lors de la descente en température est d'environ $\Delta H = 4^\circ\text{C}$ pour le film de 15 nm d'épaisseur alors qu'il est d'environ $\Delta H = 1^\circ\text{C}$ pour l'échantillon de 100 nm d'épaisseur. Pour finir, la transition structurale pour les films les plus minces s'étale sur des zones de températures plus importantes ($\Delta T \sim 16^\circ\text{C}$) que pour les films les plus épais ($\Delta T \sim 13^\circ\text{C}$). Les deux dernières caractéristiques sont similaires à ce que nous avons observé dans le système

VO₂/Al₂O₃. Lorsque l'épaisseur des films diminue, la contribution de l'interface entre la couche et le substrat augmente sensiblement. L'ouverture de l'hystérésis et l'étalement de la transition structurale s'expliquent très probablement par la présence de défauts structuraux à l'interface.

L'ensemble des films étudiés présentent une transition métal-isolant et une transition structurale pour des températures inférieures à celle de la transition de VO₂ sous forme de cristal. Il est à noter également que les températures de transition métal-isolant et structurale évoluent dans le même sens, c'est à dire qu'elles tendent vers des valeurs plus faibles lorsque l'épaisseur des couches mince décroît. L'évolution de l'état de déformation au sein des films peut expliquer cette évolution. La suite de la première partie de ce chapitre y est consacrée.

4.4 État de déformation des couches VO₂/TiO₂(001)

La détermination de l'état de déformation des couches minces de VO₂ est réalisée à 100°C. Ce choix est motivé par les raisons suivantes : nous voulions être sûr d'être dans la phase rutil de VO₂ afin, d'une part, éviter les distorsions structurales induites par la transition (dont l'ampleur est inconnue pour des matériaux sous contraintes) et, d'autre part, éviter l'apparition de macles, elles aussi consécutives à la transition. Ces deux effets peuvent en effet très nettement compliquer l'analyse des résultats.

Dans un premier temps, nous avons déterminé la déformation hors du plan présente dans nos échantillons.

4.4.1 Déformation hors du plan : première approche

La déformation hors du plan (e_{zz}) est déterminée de manière expérimentale à partir des diagrammes $\theta - 2\theta$ autour de la tache (002) de VO₂. La position du pic de diffraction de VO₂ est déterminée en utilisant la position du pic de diffraction de TiO₂ comme référence. La déformation hors du plan présente dans le film mince est obtenue via la formule suivante :

$$e_{zz} = \frac{c_{VO2} - c_{VO2}^{th}}{c_{VO2}^{th}} \times 100 \quad (4.11)$$

où $c_{VO_2}^{th}$ représente le paramètre de maille c théorique de la maille rutile de VO₂ et c_{VO_2} correspond au paramètre expérimental, il est déterminé à partir de la position du pic (002) de VO₂.

$$c_{VO_2} = \frac{\lambda}{\sin(\theta_{002})} \quad (4.12)$$

La figure 4.17 présente l'évolution de la déformation hors du plan en fonction de l'épaisseur des couches minces de VO₂ déposées sur un substrat de TiO₂ orienté (001).

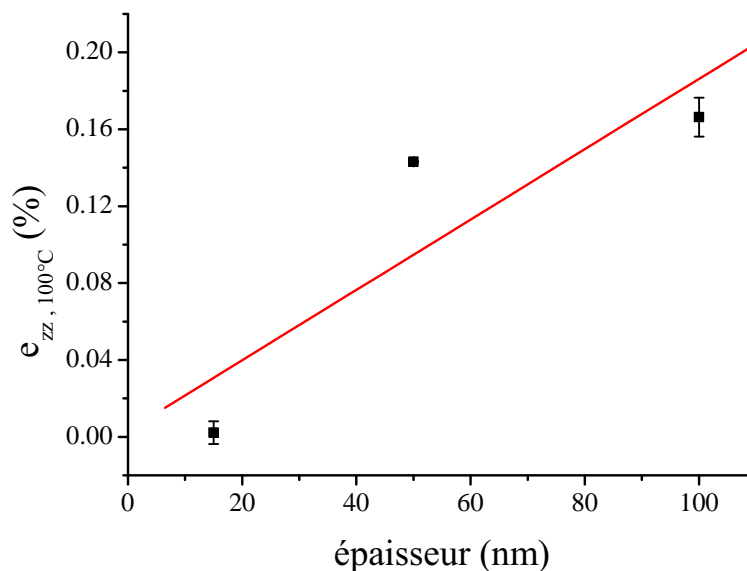


FIGURE 4.17 – Évolution de l'état de déformation hors du plan en fonction de l'épaisseur des couches minces de VO₂ déposées sur un substrat de TiO₂ orienté (001).

Le film mince de 15 nm présente une déformation hors du plan légèrement négative, ce qui signifie que l'axe c de la maille rutile de VO₂ est en compression. Pour les échantillons de 50 et 100 nm d'épaisseur, nous observons le phénomène contraire avec un axe c_{VO_2} en tension ($e_{zz} > 0$).

Dans leurs travaux, J.B. Goodenough et T.J. Huffman *et al.* ont mis en évidence qu'une contrainte en compression le long de l'axe c_{VO_2} induit un décalage de la température de transition métal-isolant vers des températures inférieures à 68°C [53, 163]. L'ensemble

de nos échantillons transite à des température inférieures à 68°C, nous nous attendions donc à obtenir des déformations en compressions pour l'axe c_{VO_2} pour toutes les couches étudiées. Ceci serait également en conformité avec le désaccord de réseau qui induit une tension dans le plan de l'interface, et donc une compression selon c . Or, ce n'est pas ce que nous observons puisque les deux films les plus épais semblent présenter un axe c en tension.

Nos résultats peuvent être expliqués par deux hypothèses :

- soit les paramètres de mailles théoriques que nous utilisons comme références dans le calcul de la déformation (Eq. 4.11) sont incorrects,
- soit les films étudiés ne présentent pas la composition stœchiométrique exacte attendue, ce qui induirait un changement de paramètre de maille.

La suite de ce chapitre est consacrée à l'étude de ces deux hypothèses.

4.4.2 Étude bibliographique des paramètres de maille de la phase Rutile de VO₂

Le tableau 4.3 rassemble les paramètres de maille de VO₂ dans sa phase rutile que l'on peut trouver dans la littérature. Une grande partie de ces données proviennent de fiches JCPDS ou de la base de données Crystallography Open Database (COD, www.crystallography.net/cod). Les références correspondantes sont mentionnées dans la dernière colonne du tableau.

a_{VO_2} (Å)	c_{VO_2} (Å)	$\frac{c_{VO_2}}{a_{VO_2}}$	T(°C)	Références
4.517	2.872	0.635820235		[164]
4.53	2.869	0.633333333	180	[165]
4.5983	2.8514	0.620098732		[166]
4.5546	2.8528	0.626355773		[167]
4.55349	2.84944	0.625770563	65.6	[26]
4.554	2.856	0.627140975	127	[168]
4.5546	2.8514	0.626048391	87	[24]
4.5496	2.8542	0.627351855	87	[34]
4.558	2.858	0.627029399		[169]
4.58	2.7938	0.61		[57]
4.55	2.88	0.632967033		[30]

Tableau 4.3 – Paramètres de maille de la phase rutile d'un cristal de VO₂ présents dans la littérature obtenus pour une température T donnée.

Les valeurs reportées dans ce tableau présentent une grande disparité. Le paramètre

a_{VO_2} moyen est de 4.5546 Å avec un écart maximal à la moyenne de 0.038 Å. Concernant le paramètre c_{VO_2} , nous obtenons un paramètre moyen de 2.8535 Å \pm 0.026 Å. Notons que les valeurs des paramètres de maille de VO₂ issus des travaux de M. Marezio *et al.* [34] sont issus de la digitalisation du graphique présent dans la publication.

Un examen attentif des références citées dans le tableau 4.3 nous a conduit à éliminer un certain nombre de ces valeurs :

- Les travaux de H.R. Hoekstra *et al.* [164] traitent de solutions solides PtO₂-MO₂ (incluant VO₂). Néanmoins aucune information n'est donnée sur le cas de VO₂ seul.
- Les travaux de S.V. Ovsyannikov *et al.* [166] traitent du composé CaCo₃V₄O₁₂. Ici encore, bien que mentionné dans un fichier cif, la publication ne donne pas d'information sur VO₂ seul.
- T. Reeswinkel *et al.* et R.M. Wentzcovitch *et al.* [169, 57] présentent des études théoriques qui ont permis de déterminer les paramètres de maille de VO₂. Cependant les résultats de leurs calculs n'ayant pas été confrontés à des mesures expérimentales, nous avons donc choisi d'écarter ces valeurs.
- Nous n'avons également pas conservé les paramètres de maille provenant des travaux de Ch. Leroux *et al.* [30] car la précision de ces derniers est faible, entraînant d'importantes erreurs d'arrondis.

Enfin, pour la suite de nos travaux, nous avons conservés, dans les données restantes, les paramètres de maille dont la température de mesure est connue. Cette dernière étape réduit à 5 le nombre de paramètres de phase rutile de VO₂ cités dans la littérature. Le paramètre moyen de l'axe a de VO₂, à 100°C vaut, après correction de la dilation, 4.5481 ± 0.02 Å et le paramètre moyen de l'axe c_{VO_2} à 100°C est égal à 2.8553 ± 0.007 Å.

On constate que les incertitudes sont très importantes. Ceci s'explique par le fait que la phase rutile n'est pas stable à température ambiante, et la dispersion de ces valeurs reflète la dispersion des moyens utilisés pour stabiliser cette phase à des températures supérieures à la température de transition de VO₂.

4.4.3 Analyse de l'état de déformation complet : deuxième approche

L'état de déformation complet des couches minces peut être obtenu à partir de l'analyse des cartographies de l'espace réciproque. Lorsque la couche est complètement contrainte sur le substrat, les réseaux cristallins de la couche et du substrat sont continus

de part et d'autre de l'interface. Ce phénomène se traduit par un alignement des taches de diffraction de la couche et du substrat dans l'espace réciproque suivant l'axe Q_z . La figure 4.18 représente l'alignement d'un nœud $h0l$ du substrat (rond bleu) et d'un nœud $h0l$ de la couche (rond violet) lorsque le film de VO₂ est complètement contraint par le substrat. Au contraire, lorsque la couche est relaxée (libre de contrainte), elle adopte les paramètres de la maille théorique de VO₂ (rond rose).

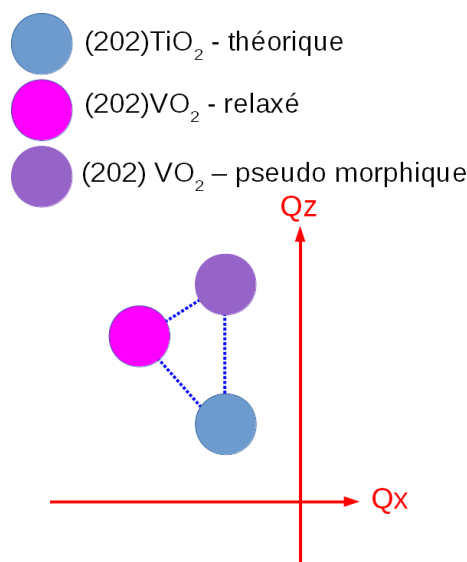


FIGURE 4.18 – Positions des nœuds asymétriques de la couche et du substrat dans l'espace réciproque.

L'analyse de la position relative des nœuds de la couche et du substrat permet donc, en principe, de déduire l'état de déformation exact de la couche sans avoir recours à la connaissance du paramètre théorique de VO₂ [170].

La figure 4.19 représente la cartographie de l'espace réciproque des réflexions $(202)_{TiO_2}$ et de la réflexion $(202)_{VO_2}$ pour des films minces de 15, 50 et 100 nm de VO₂ déposés sur un substrat de TiO₂ orienté (001).

Pour chaque nœud observé, nous avons déterminé les coordonnées Q_x et Q_z , puis calculé les paramètres de maille a et c selon :

$$a_{VO_2,exp} = 2 \times \frac{2\pi}{Q_{x,VO_2}} \quad (4.13)$$

$$c_{VO_2,exp} = 2 \times \frac{2\pi}{Q_{z,VO_2}} \quad (4.14)$$

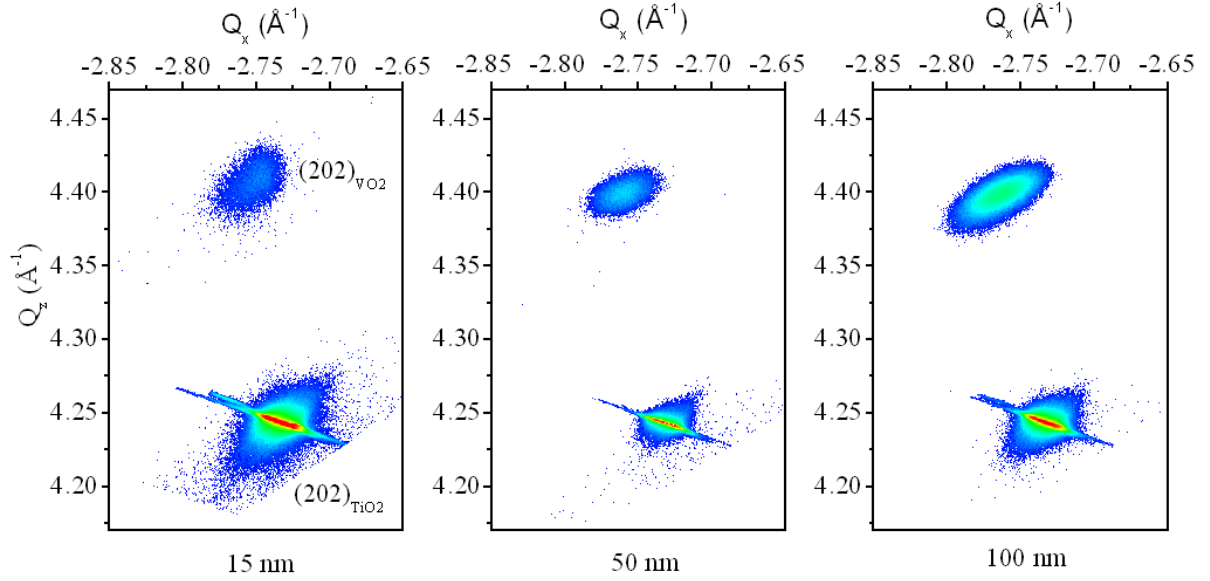


FIGURE 4.19 – Cartographie de l'espace réciproque de la réflexion $(202)_{TiO_2}$ et de la réflexion $(202)_{VO_2}$ pour des films minces de 15, 50 et 100 nm de VO₂ déposés sur un substrat de TiO₂ orienté (001).

Les paramètres de VO₂ libres de contraintes (a_b et c_b) sont obtenus à partir du coefficient de poisson biaxial, ν_2 , ($\nu_2 = \frac{2\nu}{1-\nu}$) et du rapport des paramètres de mailles de VO₂, k ($k = \frac{c}{a}$), suivant les équations 4.15 et 4.16 [171].

$$a_b = \frac{c_{VO_2,exp} + \nu_2 k a_{VO_2,exp}}{(1 + \nu_2)k} \quad (4.15)$$

$$c_b = \frac{c_{VO_2,exp} + \nu_2 k a_{VO_2,exp}}{1 + \nu_2} \quad (4.16)$$

Pour l'orientation (001), le coefficient de poisson de VO₂ a été déterminé récemment par N.B. Aetukuri *et al.*, et vaut 0.249 [47].

Connaissant les paramètres de mailles expérimentaux et ceux de VO₂ libre de contrainte, nous pouvons donc déterminer la déformation le long de l'axe a de VO₂ pour chacune des épaisseurs selon la formule suivante :

$$e_{xx} = \frac{a_{VO_2,exp} - a_b}{a_b} \times 100 \quad (4.17)$$

Comme précisé plus haut, la détermination des paramètres de maille libre de contrainte dépend du rapport c/a des paramètres de maille théorique de VO₂. La figure 4.20 présente l'évolution de la déformation élastique observée le long de l'axe a_{VO_2}

obtenue en utilisant les différentes références disponibles pour le rapport c/a de la phase rutile de VO₂, la figure (a) correspondant à la valeur moyenne de ces références.

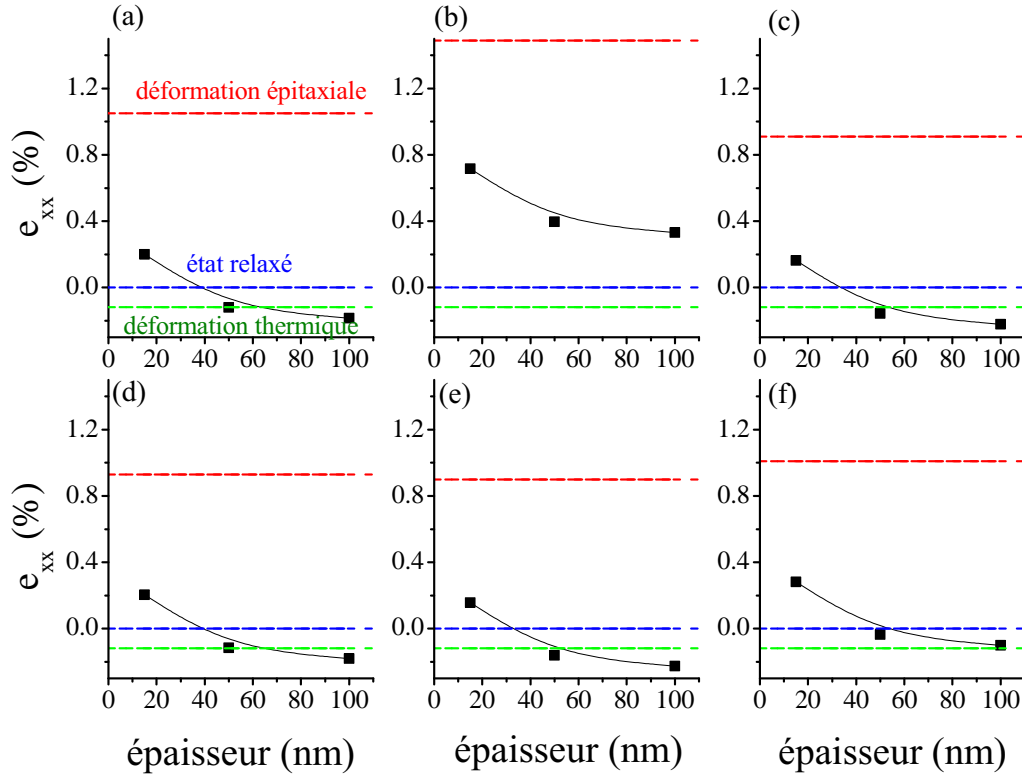


FIGURE 4.20 – Évolution de la déformation élastique observée le long de l'axe a_{VO_2} d'après (a) la valeur moyenne des paramètres de maille de VO₂ rutile, (b) S. Westman [165], (c) D. Kucharczyk *et al.* [26], (d) K.D. Rogers [168], (e) D.B. McWhan *et al.* [24], (f) M. Marezio *et al.* [34].

Pour chacune des références utilisées, la déformation épitaxiale théorique à 100°C entre la couche de VO₂ et le substrat de TiO₂ est représentée par la ligne en pointillés rouge sur la figure 4.20. La ligne pointillée en bleu correspond à la valeur de la déformation élastique lorsque le film de VO₂ est complètement relaxé ($e_{xx} = 0$). La ligne en pointillés verte symbolise la déformation d'origine thermique entre VO₂ et TiO₂. Celle-ci provient du désaccord de coefficient de dilatation dans le plan entre VO₂ et TiO₂, et s'écrit [172] :

$$e_{xx,thermique} = \int_T^{Td} [\alpha_{a,VO_2}(T) - \alpha_{a,TiO_2}(T)]dT \times 100 \quad (4.18)$$

En utilisant les expressions des coefficients de dilatations thermiques de VO₂ et de TiO₂ (équations 4.1 et 4.2) entre 500°C et 100°C, on obtient une déformation d'origine thermique de -0.119%.

Quelle que soit la référence utilisée, le film de 15 nm d'épaisseur présente une déformation élastique positive qui est inférieure à la déformation épitaxiale. Cela signifie que l'axe a de VO₂ est toujours en tension mais que la couche a commencé à se relaxer. La déformation élastique des films plus épais tend à se rapprocher de la déformation thermique. Pour les films les plus épais, la déformation mesurée est, dans tous les cas, très proche de la déformation d'origine thermique. Ceci démontre que, à la température de dépôt, les films sont fortement relaxés ($e_{xx} \cong 0$) et l'essentiel des déformations mesurées résulte du désaccord de dilatation au refroidissement.

Si l'on néglige les données extraites de la référence de S. Westman (figure 4.20(b)), on remarque sur la figure 4.20 que pour les films d'épaisseur supérieure à 50 nm de VO₂ la déformation élastique selon l'axe a a changé de signe et devient négative, du fait du désaccord de dilatation. Dans la littérature, plusieurs chercheurs ont mis en évidence qu'une compression de l'axe a de VO₂ entraîne une augmentation de la température de transition métal-isolant.

Dans leurs travaux, J.B. Goodenough et T.J. Huffman *et al.* ont mis en évidence qu'une contrainte en compression le long de l'axe c_{VO_2} augmente l'occupation de l'orbitale $d_{//}$ par rapport à l'orbitale π^* . Ce phénomène induit un décalage de la température de transition métal-isolant vers des températures inférieures à 68°C [53, 163]. La figure 4.21 présente l'évolution du diagramme de bande de VO₂ lorsque l'axe c de la phase rutil est en compression. La bande anti-liante π^* tend à se rapprocher du niveau de Fermi dans l'état isolant, réduisant ainsi le gap électronique.

L'étude de nos échantillons montre une compression de l'axe a_{VO_2} (et donc un axe c_{VO_2} en tension) mais les films présentent tout de même une T_{MIT} inférieure à 68°C. Ce comportement ne peut s'expliquer par la seule valeur de la déformation. La figure 4.22 montre l'évolution du paramètre a de VO₂ libre de contrainte (a_b) en fonction de l'épaisseur du film. Comme précédemment, nous avons reporté les évolutions du paramètre a_b pour chacune des références utilisées dans le calcul.

Dans tous les cas, les films inférieurs à 50 nm d'épaisseur possèdent un paramètre de maille a_b largement supérieur au paramètre de maille libre de contrainte de VO₂, ce qui, comme nous l'avons vu au cours du chapitre 3, est compatible avec la présence de

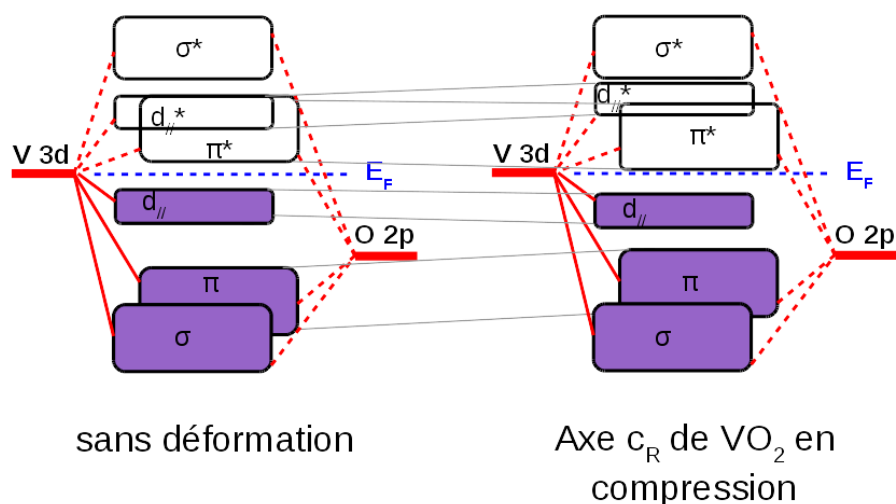


FIGURE 4.21 – Évolution du diagramme de bandes de VO₂ entre l'état libre de déformation et l'axe c_R en compression.

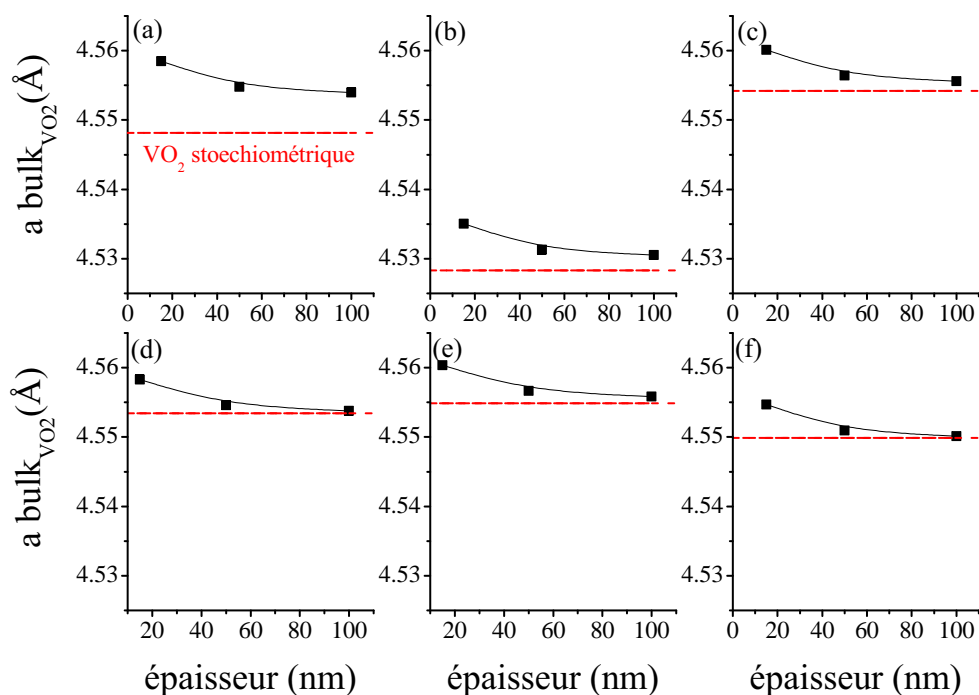


FIGURE 4.22 – Évolution du paramètre a de VO₂ libre de contrainte (a_b) en fonction de l'épaisseur du film mince de VO₂ déposé sur un substrat de TiO₂ orienté (001), d'après (a) la valeur moyenne des paramètres de maille de VO₂ rutile, (b) S. Westman [165], (c) D. Kucharczyck *et al.* [26], (d) K.D. Rogers [168], (e) D.B. McWhan *et al.* [24], (f) M. Marezio *et al.* [34].

lacunes d'oxygène. Plus l'épaisseur du film augmente, plus le paramètre de maille libre de contrainte tend vers le paramètre de maille libre attendu pour VO₂. L'évolution de

a_b met en évidence que les films de faibles épaisseurs ne possèdent probablement pas la stœchiométrie attendue.

La présence de lacunes d'oxygène induisant une dilatation de la maille, ce mécanisme permet de compenser la déformation épitaxiale, *i.e.* il s'agit d'un mécanisme de relaxation qui a également été observé dans d'autres système [139]. Les lacunes sont alors essentiellement localisées à l'interface ce qui explique que, lorsque l'épaisseur augmente, leurs conséquences sur le paramètre de maille global diminuent.

De nombreuses études consacrées à l'influence du taux d'oxygène présent dans les couches de dioxyde de vanadium ont montré que la présence de lacunes d'oxygènes entraîne une dilatation de la maille de VO₂ [125, 173, 174]. De plus, la présence de lacunes d'oxygène réduit l'hybridation entre les niveaux 3d du vanadium et les niveaux 2p de l'oxygène, entraînant le décalage de la bande π^* vers le niveau de Fermi. La présence de lacunes d'oxygène réduit le gap électronique, ce qui facilite la transition métal-isolant (voir Figure 4.23).

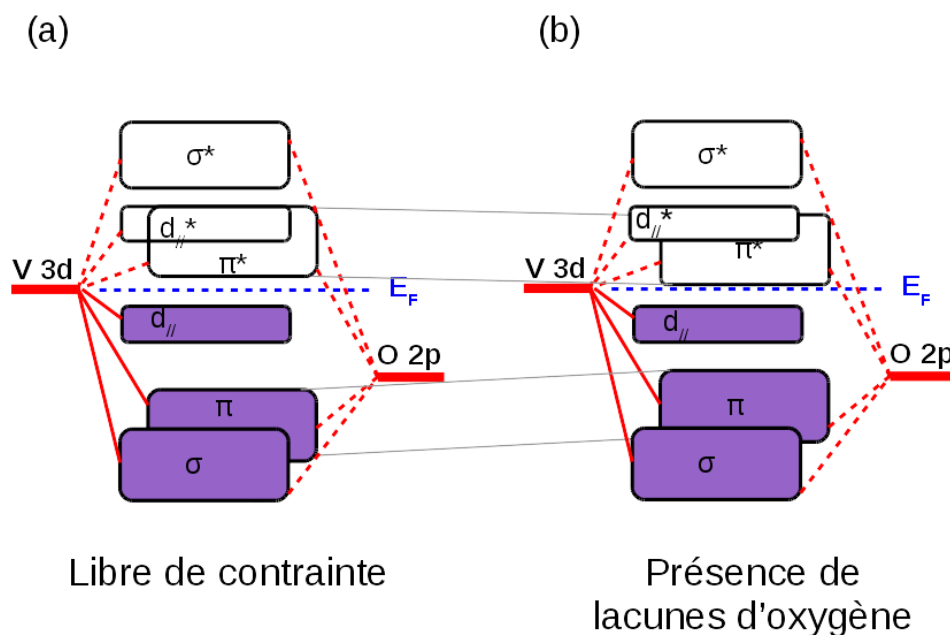


FIGURE 4.23 – Diagrammes de bandes de VO₂ isolant libre de contrainte (a) et en présence de lacunes d'oxygène (b).

En outre, les lacunes d'oxygène induisent des électrons supplémentaires qui occupent partiellement les orbitales π^* vides. Ce phénomène se traduit par une augmentation de la concentration de l'occupation des électrons dans VO₂ dans son état métallique [134, 175]. La figure 4.24 illustre l'augmentation de l'occupation des électrons dans VO₂ dans son

état métallique lors de la présence de lacunes d'oxygène.

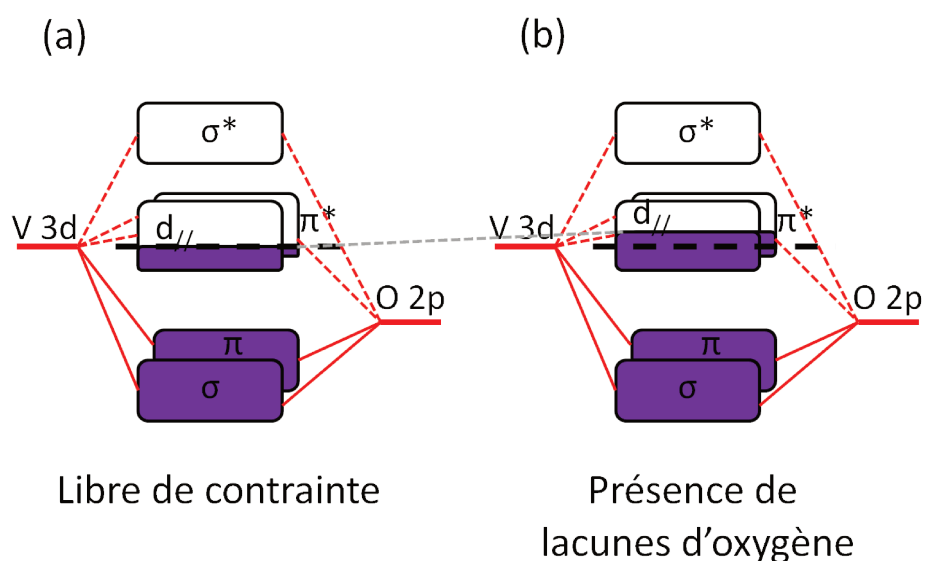


FIGURE 4.24 – Diagrammes de bandes de VO₂ métallique libre de contrainte (a) et en présence de lacunes d'oxygène (b).

L'évolution de la température de transition métal-isolant dans nos échantillons est donc due à la fois à la présence de déformations au sein du matériau mais également potentiellement à la présence de lacune d'oxygène dans les films les plus minces. Pour les films les plus fins, les deux effets sont coopératifs et tendent à stabiliser la phase rutile à basse température. Au contraire, pour les films les plus épais, les effets sont antagonistes, mais le rôle de la composition chimique semble dominer puisque la température de transition reste inférieure à 68°C. D'autres analyses compositionnelles seront nécessaire pour valider pleinement cette hypothèse telle que la spectrométrie photoélectrique X (XPS).

2^{ème} Partie :
Couches minces déposées sur TiO₂(111)

La dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de films minces de VO₂ déposés sur des substrats de dioxyde de titane orientés (111). Dans un premier temps, nous caractériserons l'échantillon de 100 nm d'épaisseur, pris comme référence.

Dans un deuxième temps, afin de voir l'influence des déformations de la maille de VO₂ sur ses propriétés électriques et structurales, nous étudierons des films minces de 15, 50 et 100 nm d'épaisseur.

4.5 Désaccord de réseau

La figure 4.25 représente la projection perpendiculaire aux plans (111) de VO₂ et de TiO₂. Le motif tracé en jaune représente une maille commune au dioxyde de vanadium et au dioxyde de titane dans le plan (111). Les paramètres du motif élémentaire pour VO₂ sont de 5.40Å et de 6.45Å alors que ceux du motif élémentaire de TiO₂ sont de 5.49Å et de 6.52Å . Il est à noter que les angles formant la maille élémentaire de VO₂ sont de 126.72° et 53.28° alors que ceux de la maille élémentaire de TiO₂ sont de 126.45° et de 53.55°.

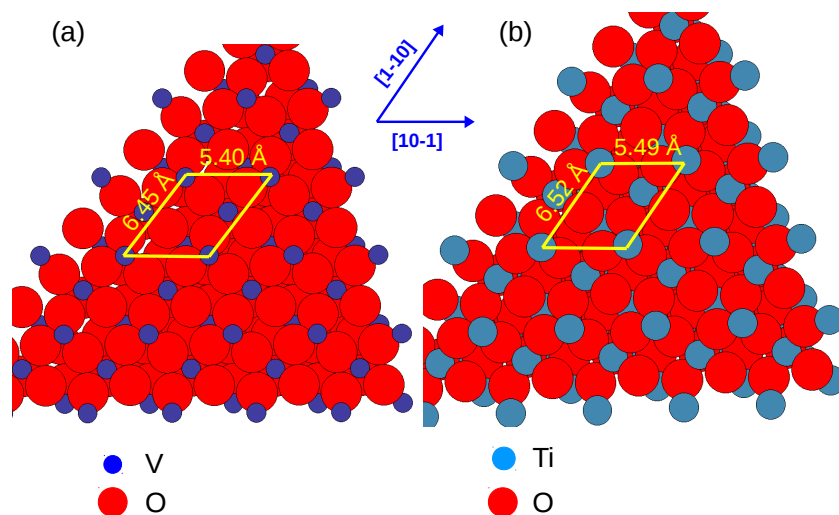


FIGURE 4.25 – (a) Projection perpendiculaire au plan (111) de VO₂. (b) Projection perpendiculaire au plan (111) de TiO₂.

Le désaccord de réseau à 500°C est calculé en utilisant la relation suivante :

$$e_{[uvw]}(500^{\circ}C) = \frac{d_{Ti-Ti}^{[uvw]} - d_{V-V}^{[uvw]}}{d_{V-V}^{[uvw]}} \times 100 \quad (4.19)$$

Dans la suite, nous avons donc choisi d'utiliser les paramètres de maille de la phase rutile exprimés par D.B. Mc Whan *et al.* [24] pour déterminer le désaccord de réseau entre VO₂ et TiO₂.

En appliquant la relation 4.19, nous obtenons un désaccord de maille dans la direction [10-1] de 1.667% et un désaccord de maille dans la direction [1-10] de 1.087%. Nous nous attendons donc à ce que la maille de VO₂ subisse une déformation en tension dans le plan (111) et une déformation en compression hors du plan (111).

4.6 Étude d'une couche mince de 100 nm d'épaisseur

La caractérisation du film mince de 100 nm d'épaisseur de dioxyde de vanadium sur un substrat de TiO₂ orienté (111) est réalisée, dans un premier temps, à température ambiante. Les indices h, k, l de la structure rutile de VO₂ ont été utilisés pour indexer les pics de diffraction de la phase monoclinique et de la phase rutile de VO₂.

4.6.1 Orientation et qualité cristalline

La figure 4.26 correspond au diagramme $\theta - 2\theta$ réalisé sur une couche mince de 100 nm de VO₂ déposée sur un substrat de TiO₂ orienté (111) pour des valeurs de 2θ allant de 30° à 100°. Sur cette figure, on observe deux pics de diffractions associés au substrat et deux pics de diffractions associés à la couche de VO₂. Seule la famille de plan (hhh) du dioxyde de vanadium diffracte. On en déduit donc que les plans (111) de VO₂ sont parallèles aux plans (111) de TiO₂.

La qualité cristalline de la couche de dioxyde est déterminée à partir des balayages ω . La figure 4.27 présente les rocking-curves réalisées sur les taches de diffraction (111)_{TiO2}, (111)_{VO2}, (222)_{TiO2} et (222)_{VO2}. Les pics correspondants au dioxyde de vanadium ont été simulés à l'aide de fonction de type pseudo-Voigt.

La moyenne des largeurs à mi-hauteur des rocking-curve de VO₂ est de $0.36^{\circ} \pm 0.01^{\circ}$.

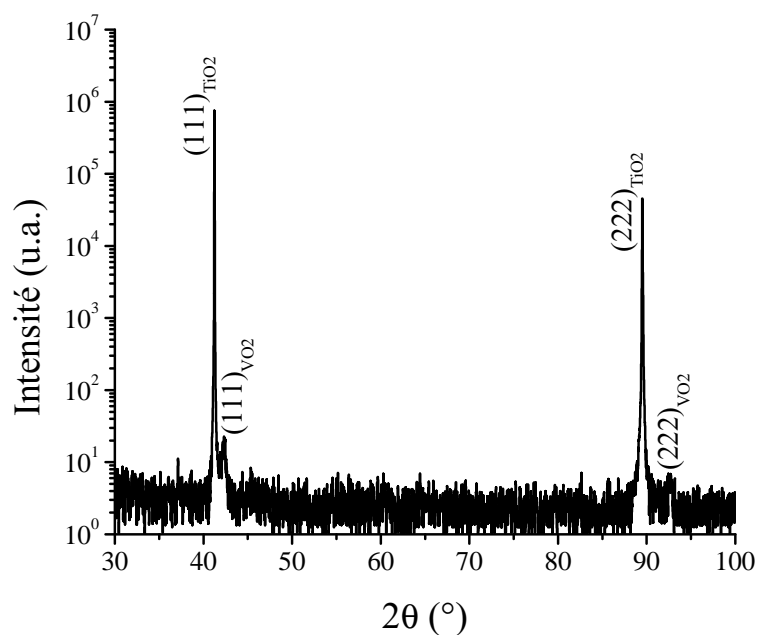


FIGURE 4.26 – Diagramme θ - 2θ d'une couche mince de 100 nm de VO₂ déposée sur un substrat de TiO₂ orienté (111).

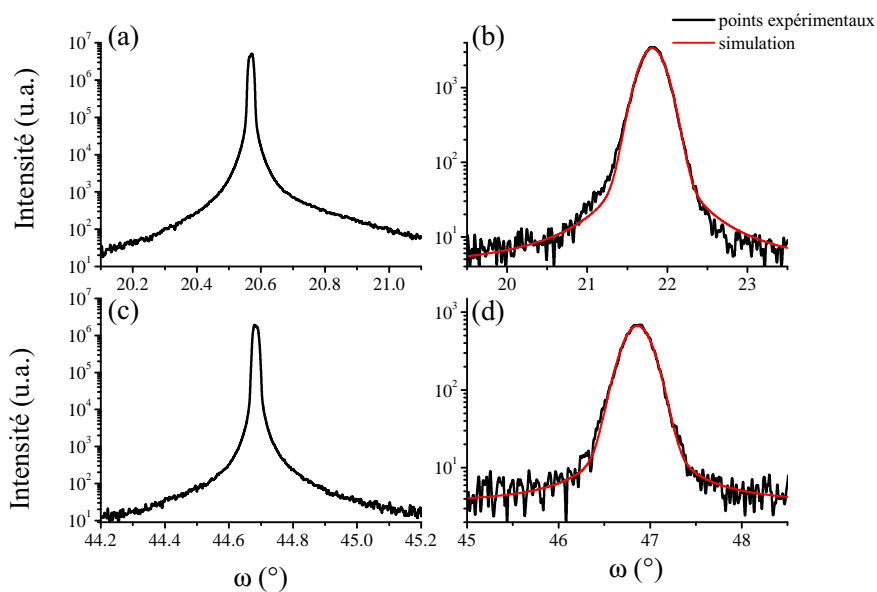


FIGURE 4.27 – Rocking curve du pic de diffraction (a) (111)_{TiO2}, (b) (111)_{VO2}, (c) (222)_{TiO2}, (d) (222)_{VO2} pour une couche mince de 100 nm de VO₂ déposée sur un substrat de TiO₂ orienté (111).

Cette valeur est inférieure à celle des rocking-curves réalisées sur des films de VO₂ déposés sur des substrats de TiO₂ orientés (001) (0.45°). On en déduit donc le film mince déposé sur TiO₂(111) présente moins de défauts que les films minces déposés sur TiO₂(001).

4.6.2 Transition structurale et électrique

4.6.2.1 Transition structurale

Des diffractogrammes $\theta - 2\theta$, aux faibles angles, ont été réalisés dans une gamme de température allant de 40°C à 100°C afin de caractériser la transition structurale de notre échantillon. La figure 4.28 représente l'ensemble de ces diagrammes. Deux pics de diffractions sont visibles lors de l'analyse en température pour des valeurs de 2θ allant de 40° à 43°. Le premier pic correspond à la diffraction du plan (111) de TiO₂. Le deuxième pic est associé au dépôt de VO₂.

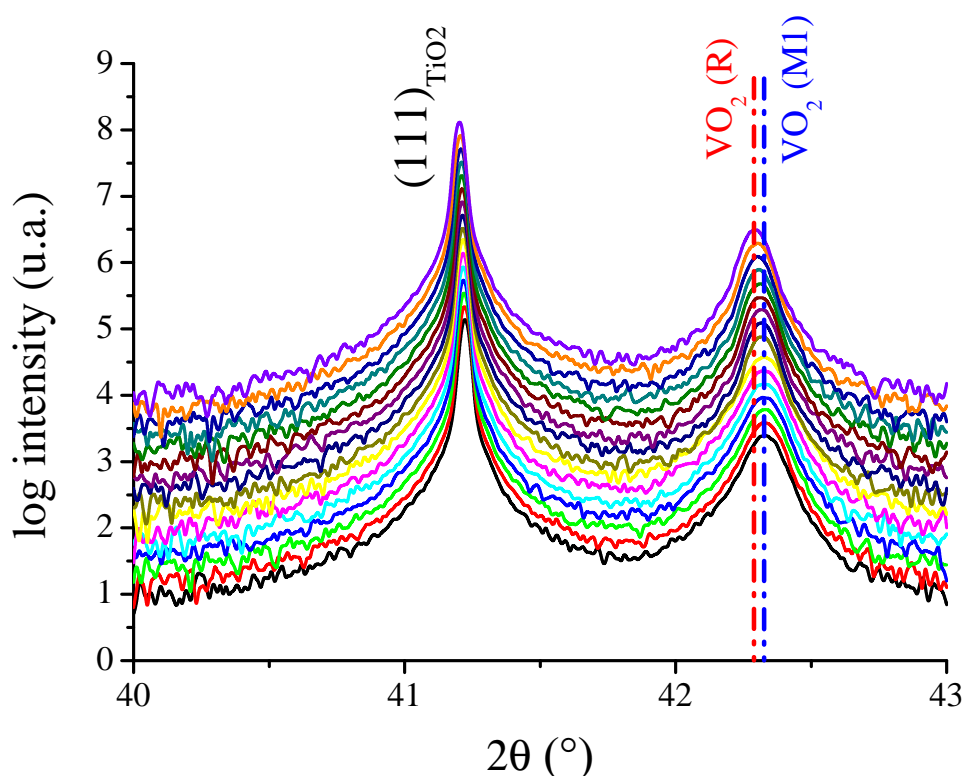


FIGURE 4.28 – Évolution des diagrammes θ - 2θ d'une couche mince de 100 nm de VO₂ en fonction de la température.

Si l'on s'intéresse à la position du pic de diffraction de VO₂, on remarque que la

position du pic pour les basses températures est différente de la position du pic à haute température. On en déduit donc que le pic à basse température correspond à la phase monoclinique M1 et le pic à haute température à la phase rutile de VO_2 .

Afin d'obtenir l'évolution des fractions volumiques des phases M1 et R, et étant donné la très forte superposition des pics des deux phases, ceux-ci ont été simulé à l'aide de deux fonctions pseudo-Voigts dont certains des paramètres ont été fixés (de façon analogue à la procédure suivie pour l'étude du système $\text{VO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$). En effet, la position du pic, la largeur à mi-hauteur et la forme du pic sont caractéristiques d'une phase donnée. Nous avons donc relevé les caractéristiques du pic de la phase M1 avant la transition et les caractéristiques de celui de la phase rutile après la transition. Pour chaque température, le pic de diffraction est simulé avec les deux fonctions associées aux phases de VO_2 , laissant varier uniquement l'aire des pics au cours de la simulation.

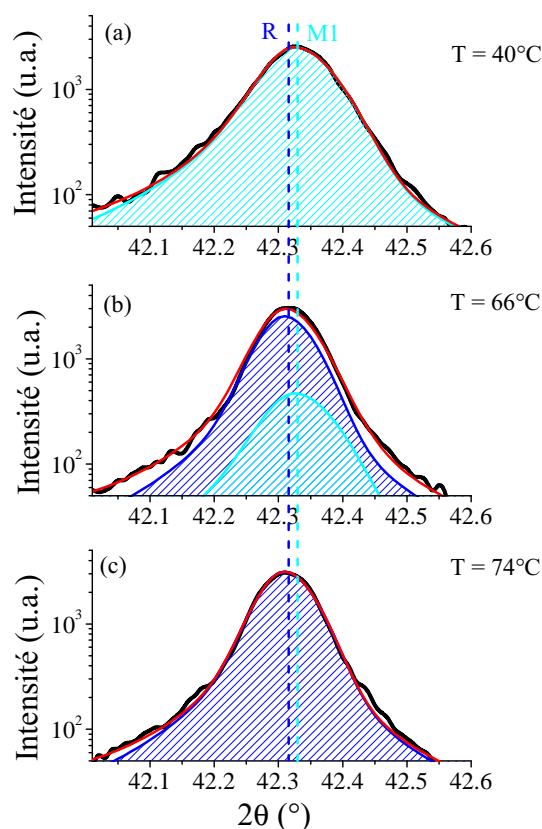


FIGURE 4.29 – Décomposition du pic de diffraction $(002)_{\text{VO}_2}$ (a) avant la transition, (b) pendant la transition et (c) après la transition de phase d'une couche mince de 100 nm de VO_2 déposée sur un substrat $\text{TiO}_2(111)$.

La figure 4.29 présente la décomposition (par simulation) du pic de diffraction

(002)_{VO₂} (a) avant la transition, (b) pendant la transition et (c) après la transition de phase d'une couche mince de 100 nm de VO₂ déposée sur un substrat TiO₂(111).

Comme précédemment, pour chaque température, la valeur de l'intensité des pics des phases M1 et R ($I_{M1}(T)$ et $I_R(T)$) est utilisée pour calculer les fractions volumiques de phase :

$$x_{M1}(T) = \frac{I_{M1}(T)}{I_{M1,max}} \quad (4.20)$$

$$x_R(T) = \frac{I_R(T)}{I_{R,max}} \quad (4.21)$$

avec $I_{M1,max}$ et $I_{R,max}$ les intensités intégrées maximales obtenues lors de la simulation des pics de diffraction des phases M1 et R.

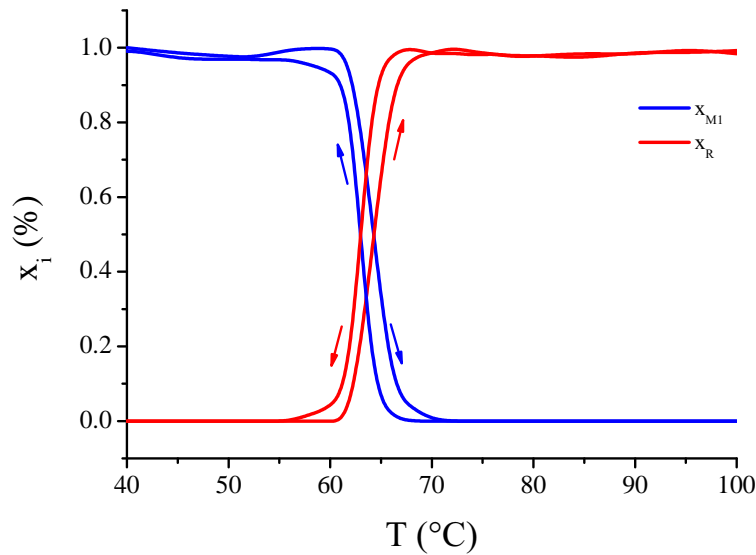


FIGURE 4.30 – Évolution des fractions volumiques des phases de VO₂ en fonction de la température pour un film mince de 100 nm déposé sur un substrat de TiO₂ orienté (111).

La figure 4.30 présente l'évolution des fractions volumiques des phases M1 et R obtenues pour une couche mince de 100 nm de VO₂ déposée sur un substrat de TiO₂ orienté (111). La courbe bleue correspond à l'évolution de la fraction volumique de la phase monoclinique et la courbe rouge correspond à l'évolution de la fraction volumique de la phase rutile de VO₂.

La dérivée de la courbe de l'évolution de la fraction volumique de la phase rutile

permet d'obtenir les valeurs des températures de transition lors de la montée et de la descente en température, nécessaire pour déterminer la température de transition structurale (T_{SPT}). Le film de 100 nm de VO₂ déposé sur un substrat TiO₂(111) présente une transition structurale à 63.6°C, soit pour des températures inférieures à la température de transition théorique de VO₂ (68°C).

4.6.2.2 Transition électrique

Mesure de la résistivité

La figure 4.31 montre l'évolution de la résistivité d'un film mince de 100 nm de VO₂ déposé sur un substrat TiO₂(111) en fonction de la température. La courbe rouge correspond aux valeurs obtenues durant la montée en température et la courbe bleue à celles obtenues durant le refroidissement de l'échantillon.

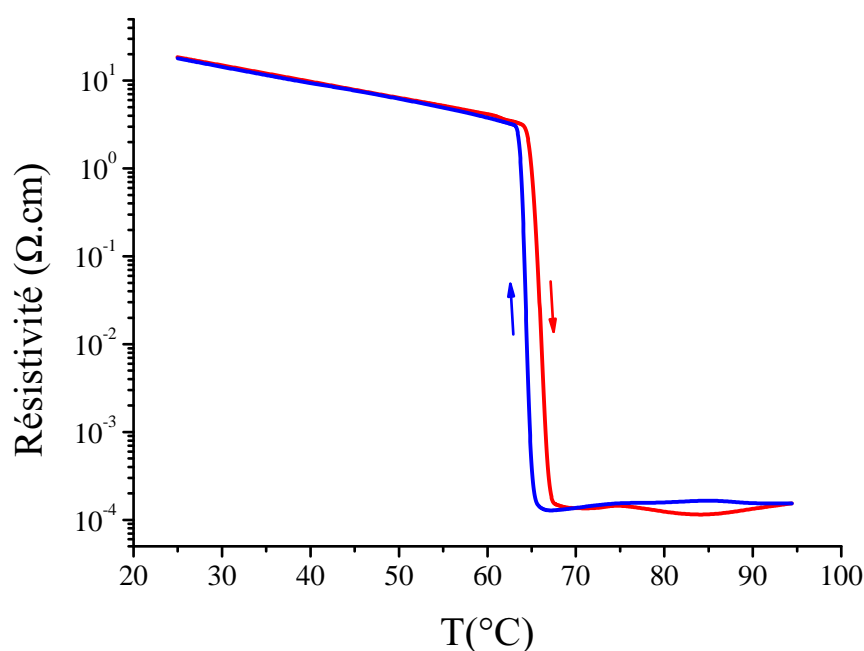


FIGURE 4.31 – Évolution de la résistivité d'un film mince de 100 nm de VO₂ déposé sur un substrat TiO₂(111) lors de la montée en température (courbe rouge) et de la descente en température (courbe bleue).

L'échantillon de 100 nm d'épaisseur possède une température de transition métal-isolant, T_{MIT} d'environ 64.8°C, valeur légèrement inférieure à celle de la transition théorique (68°C). Dans leurs travaux, J. Li et J. Dho indiquent que le film mince de

VO₂ déposé sur un substrat de TiO₂(111), par ablation laser, présente une transition métal-isolant à 42°C [151]. L'utilisation d'un substrat de TiO₂ orienté (111) diminue la température de transition. Le rapport de résistivité $\frac{\rho_{max}}{\rho_{min}}$ vaut 1.1×10^5 , soit plus de 5 ordres de grandeurs. La couche mince de 100 nm de VO₂ déposée sur TiO₂(111) présente de très bonnes propriétés électriques, proches de celles de VO₂ massif [41].

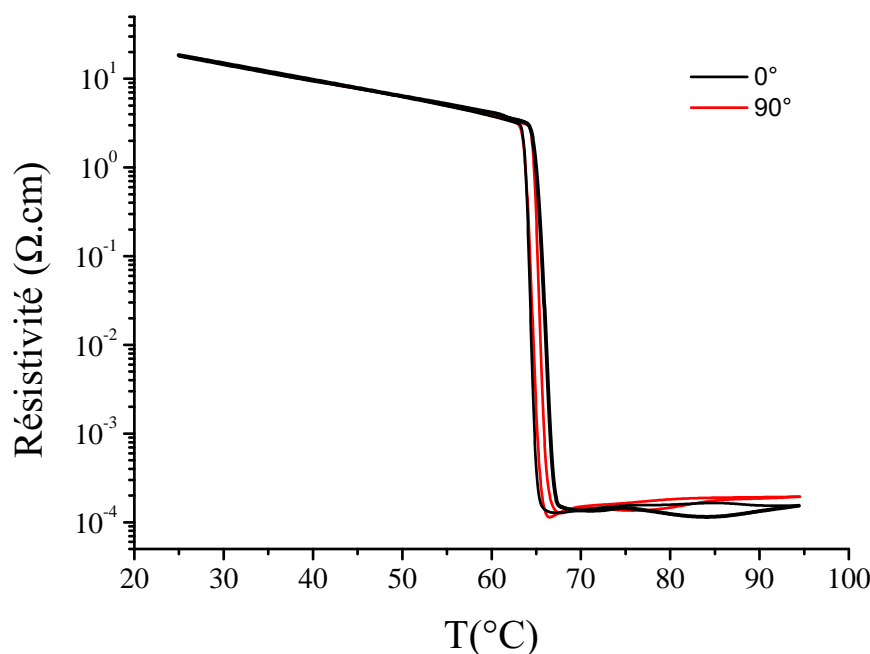


FIGURE 4.32 – Évolution de la résistivité d'un film mince de 100 nm de VO₂ déposé sur un substrat TiO₂(111) en fonction de la température. La courbe rouge correspond à une rotation de 90° de l'échantillon par rapport à la courbe noire.

Comme lors des analyses de la première partie de ce chapitre, pour des couches minces de VO₂ déposées sur des substrats TiO₂(001), nous avons vérifié la reproductibilité des expériences pour plusieurs orientations de l'échantillon. La figure 4.32 illustre les mesures obtenues pour une rotation de 90° autour de la normale à la surface. On constate que les mesures se superposent quasiment avec un décalage de 0.3°C. Les différentes mesures permettront d'estimer la précision des valeurs obtenues lors de l'analyse des caractéristiques de l'hystérésis.

Caractéristique courant-tension

La figure 4.33 montre, d'une part, les caractéristiques courant-tension, en mode tension, d'un motif de VO₂ et, d'autre part, l'évolution de la résistance du film de VO₂

en fonction de la température. Notons que le film mince présente un comportement similaire à celui observé précédemment. A 35°C , VO_2 est isolant entre 0 et 29 V, la caractéristique suit une loi de conduction de type Poole-Frankel [21]. Une fois la tension seuil atteinte (29 V), VO_2 passe dans son état métallique et pour des tensions supérieures à 29 V, sa caractéristique I-V obéit à une loi linéaire de type loi d'Ohm. Lors de la descente en tension, on observe la transition inverse, caractérisée par une chute brutale du courant. VO_2 passe alors d'un état métallique à un état isolant mais cette transition a lieu à une tension plus basse, environ 3.8 V, que l'on appelle tension de désactivation. Le décalage entre la tension seuil et la tension de désactivation traduit la présence du cycle d'hystérésis pour l'activation en tension.

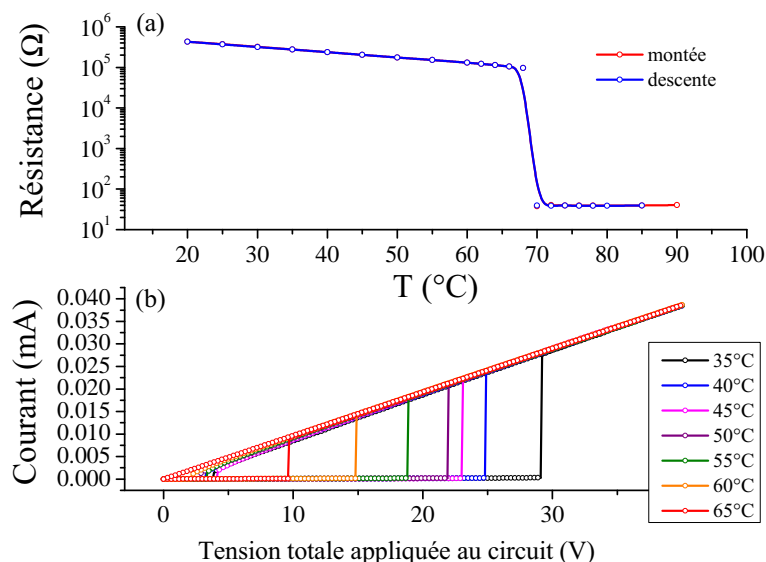


FIGURE 4.33 – (a) Évolution de la résistance en fonction de la température pour des motifs de VO_2 déposés sur un substrat de $\text{TiO}_2(111)$. (b) Caractéristiques I-V ($I=f(V_{\text{VO}_2})$), pour différentes valeurs de température, en utilisant le mode tension, d'un motif de VO_2 .

Lorsqu'on chauffe l'échantillon, et qu'on reproduit les mesures des caractéristiques courant-tension, la tension seuil diminue, passant de 29 V à 35°C à environ 9.7 V à 65°C . L'activation électrique de la transition de VO_2 est facilitée pour les températures les plus élevées. En effet, l'évolution de la résistance en fonction de la température pour cet échantillon (figure 4.33 (a)) indique que l'état métallique de VO_2 est atteint pour des températures supérieures à 70°C , ce qui signifie que la transition électrique métal-isolant ne peut plus être activée électriquement pour de telles températures.

4.7 Influence de l'épaisseur des films

4.7.1 Évolution des propriétés électriques

Cette partie du chapitre est dédiée à l'étude de l'influence de l'épaisseur des films minces sur la transition électrique et sur la transition structurale de VO₂. La variation de l'épaisseur des films modifie leur état de relaxation et donc leur état de déformation. Afin d'étudier ces variations, nous avons synthétisé des films de 15, 50 et 100 nm d'épaisseurs.

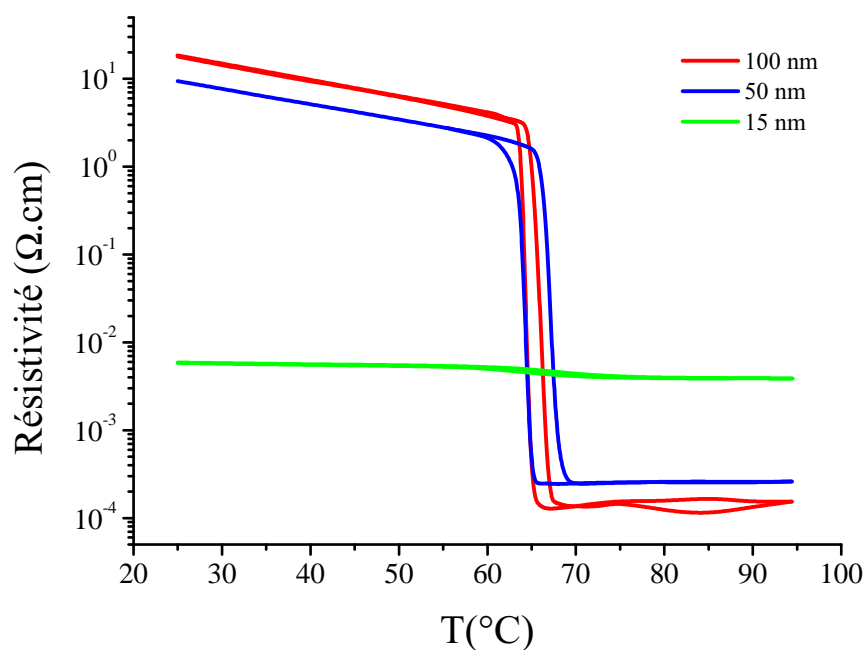


FIGURE 4.34 – Évolution de la résistivité en fonction de la température pour des films minces de 15 nm (courbe verte), 50 nm (courbe bleue) et 100 nm (courbe rouge) d'épaisseur.

La figure 4.34 présente l'évolution de la résistivité en fonction de la température pour des films minces de 15 nm (courbe verte), 50 nm (courbe bleue) et 100 nm d'épaisseur (courbe rouge). On remarque que contrairement à l'orientation (001) il y a ici une variation importante des propriétés électriques aux faibles épaisseurs engendrant une quasi disparition de la transition métal-isolant. La figure 4.35 présente l'évolution de la résistivité du film mince de 15 nm seul. Le film présente bel et bien une transition entre un état isolant et un état semi-conducteur fortement détérioré, et la dérivée seconde de ce cycle nous a permis de déterminer une température de transition métal-isolant pour le film de 15 nm.

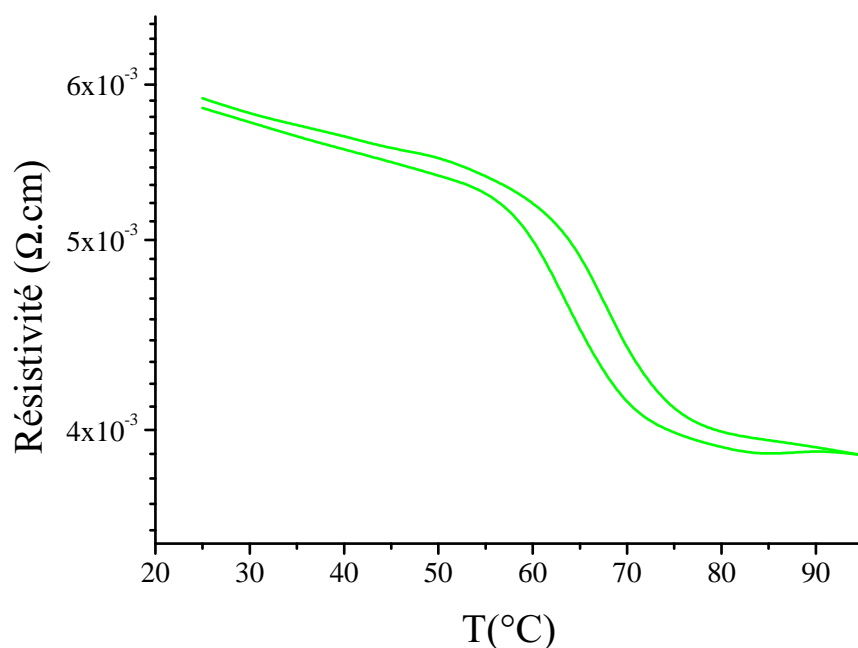


FIGURE 4.35 – Évolution de la résistivité en fonction de la température pour un film mince de 15 nm d'épaisseur de VO₂ déposé sur un substrat de TiO₂ orienté (111).

L'ensemble des caractéristiques des hystérésis sont rassemblées dans la figure 4.36. Lorsque l'épaisseur des films diminue, la température de transition métal-insulant augmente, passant de 65°C pour le film de 100 nm d'épaisseur à 66.5°C pour le film de 15 nm d'épaisseur.

La figure 4.36(b) montre également l'évolution de l'ouverture de l'hystérésis de résistivité obtenue lors des analyses en température. On constate que lorsque l'épaisseur des couches minces de VO₂ diminue, l'hystérésis s'ouvre de plus en plus, allant de 1.0°C pour le film de 100 nm à près de 5°C pour celui de 15 nm d'épaisseur. On peut remarquer que les couches minces de 100 nm et de 50 nm possèdent une ouverture d'hystérésis proche de celle de VO₂ massif (2°C) [73].

La dernière caractéristique présentée dans la figure 4.36(c) correspond à l'étalement de la transition métal-insulant. La transition métal-insulant du film de 15 nm d'épaisseur s'étale sur environ 18°C alors qu'elle est beaucoup plus abrupte pour les films de 50 nm et 100 nm d'épaisseur, respectivement de 6°C et de 3.5°C.

Les films de VO₂ déposés sur des substrats de TiO₂ orientés (111) semblent avoir le même comportements que les films de VO₂ déposés sur des substrats de TiO₂

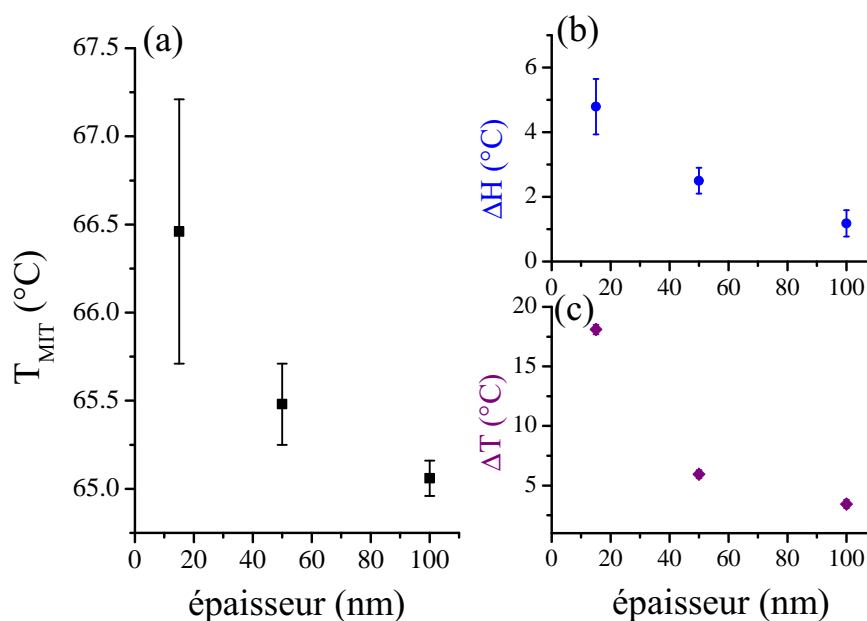


FIGURE 4.36 – Évolution de la température de transition (a), de l’ouverture de l’hystérésis (b) et de l’étalement de la transition (c) en fonction de l’épaisseur de couches minces de VO₂ déposées sur un substrat de TiO₂ orienté (111).

orientés (001). L’évolution de l’ouverture de l’hystérésis et de l’étalement de la transition métal-isolant sont très probablement dû à la présence de défauts à l’interface de la couche et du substrat.

4.7.2 Évolution des propriétés structurales

Le changement de phase au cours de la transition est également étudié pour les échantillons de 15, 50 et 100 nm d’épaisseur de VO₂ déposé sur un substrat TiO₂(111). La méthode mise en place pour l’échantillon de 100 nm a également été appliquée aux deux autres épaisseurs.

La figure 4.37 illustre la simulation effectuée pour le diagramme $\theta - 2\theta$, à 40°C du film mince de 15 nm d’épaisseur. Le pic diffraction (111)_{VO2} est très peu intense et très large, ce qui rend la simulation particulièrement délicate. Dans un premier temps, pour chaque température, nous n’avons utilisé qu’une seule fonction pseudo-Voigt pour simuler le pic de diffraction.

A température ambiante, le pic de diffraction (111)_{VO2} s’écrit (210)_{VO2,M} si on utilise

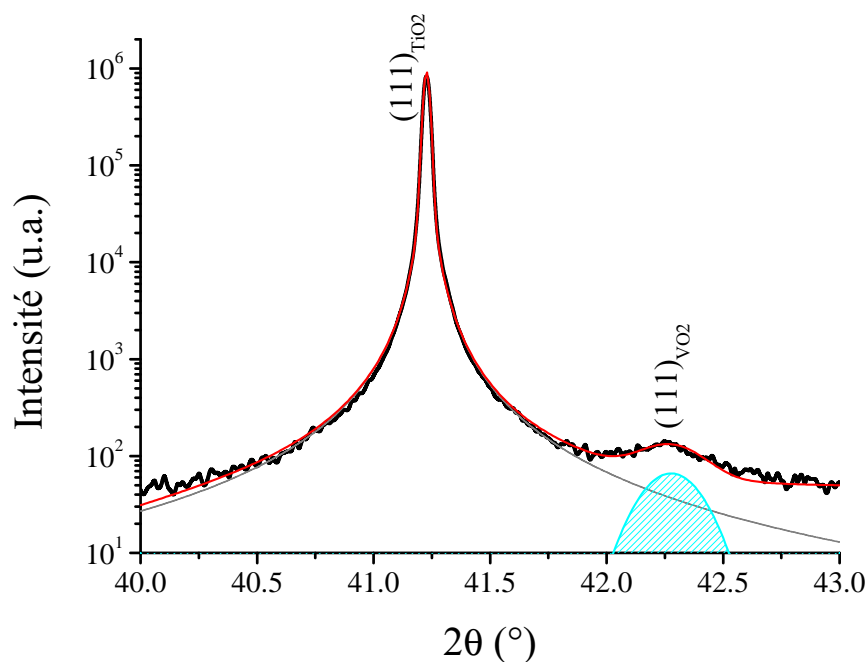


FIGURE 4.37 – Simulation (courbe en rouge) du diagramme $\theta - 2\theta$, à 40°C , d'une couche mince de 15 nm de VO_2 déposée sur un substrat de TiO_2 orienté (111).

les indices h, k, l associés à la phase monoclinique de VO_2 . Le facteur de structure de la phase monoclinique, $|F_{210}|$, vaut environ 35. Pour la phase haute température, le facteur de structure associé au pic $(111)_{\text{VO}_2}$ est d'environ 17. Le facteur de structure de VO_2 basse température est donc deux fois plus important que celui de VO_2 haute température. Lorsque le pic de diffraction du dioxyde de vanadium est simulé avec une seule pseudo-Voigt, l'évolution de l'aire du pic simulé doit donc varier au cours de la transition, réduisant presque de moitié.

La figure 4.38 présente les résultats obtenus lors de la simulation du pic de diffraction de VO_2 en fonction de la température pour les films minces de 15, 50 et 100 nm d'épaisseur. Pour le film mince de 15 nm d'épaisseur, l'intensité du pic simulé ne présente pas de variation claire entre 40°C et 100°C . La phase présente dans l'échantillon de 15 nm semble être la même entre ces deux températures. De plus, nous avons vu que sa résistivité ne varie que très peu avec la température (moins d'un ordre de grandeur). La couche mince de 15 nm de VO_2 ne semble donc pas présenter de transition de phase détectable alors qu'elle présente une faible transition métal-isolant.

La figure 4.39 présente l'évolution de la fraction volumique de la phase monoclinique

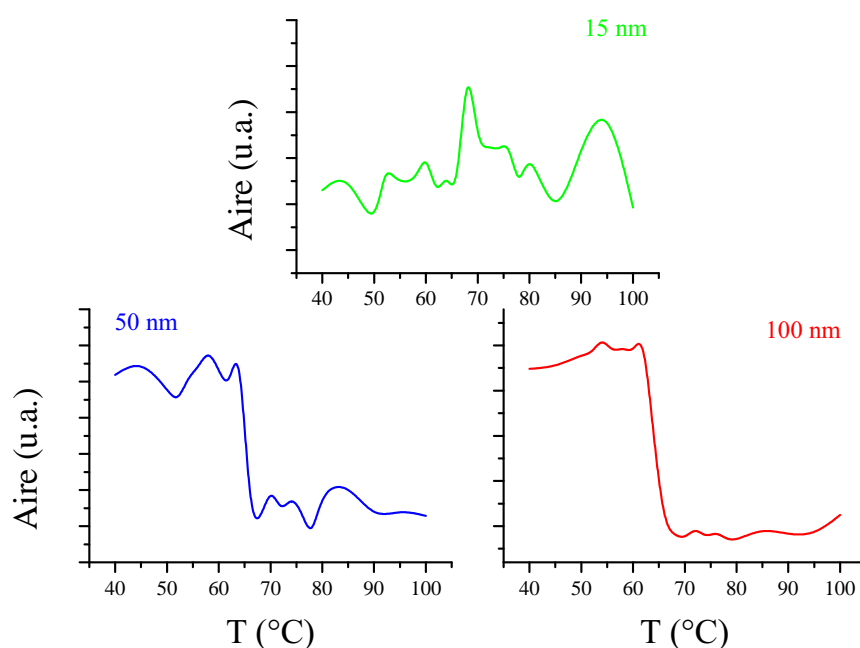


FIGURE 4.38 – Évolution de l’aire du pic de VO₂ lors de la simulation en fonction de la température.

M1 (figure 4.39(a)) et de la phase rutile (figure 4.39(b)) de VO₂ en fonction de la température pour des films minces de 50 nm (courbe bleue) et de 100 nm (courbe rouge) d’épaisseur. La dérivée première de ces courbes permet d’obtenir les températures de transition, les ouvertures des hystérésis ainsi que l’étalement de la transition. La figure 4.40 rassemble les valeurs obtenues pour chacun des échantillons.

La température de transition structurale, T_{SPT} , varie de 0.5°C entre les deux échantillons et tend à augmenter lorsque l’épaisseur du film diminue. L’évolution est identique à celle de la température de transition métal-isolant. On remarque également que l’hystérésis du film de 50 nm s’ouvre de plus d’un degré par rapport au film de 100 nm. Pour finir, l’étalement de la transition structurale du film de 50 nm d’épaisseur est plus important (6.5°C) que l’étalement de la transition du film de 100 nm d’épaisseur (5.9°C).

Les films de VO₂ déposés sur des substrats de TiO₂ orientés (111) semblent avoir le même comportements que les films de VO₂ déposés sur des substrats de TiO₂ orientés (001). L’évolution de l’ouverture de l’hystérésis et de l’étalement de la transition structurale sont probablement dû à la présence de défauts à l’interface de la couche et du substrat.

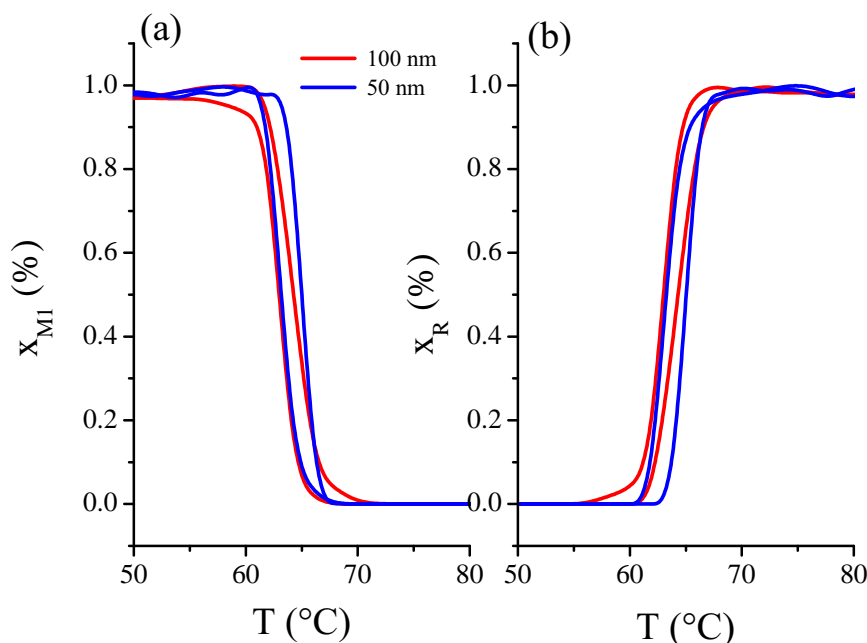


FIGURE 4.39 – Évolution de la fraction volumique (a) de la phase M1 de VO₂ et (b) de la phase rutile en fonction de la température pour des films minces de 50 nm (courbe bleue) et 100 nm (courbe rouge) d'épaisseur.

L'étude des états de déformation des films peut expliquer les propriétés électriques et structurales des échantillons. La partie suivante concerne la quantification de l'état de déformation des couches minces de VO₂ déposées sur des substrats de TiO₂ orientés (111).

4.8 État de déformation hors du plan

Pour les calculs de l'état de déformation hors du plan des films minces de VO₂, nous avons également pris comme référence les paramètres de maille de la phase rutile exprimés par D.B. Mc Whan *et al.* [24]. Les mesures et calculs sont effectués à 100°C afin de garantir que l'ensemble des couches de VO₂ soient dans la phase rutile.

De manière expérimentale, la déformation hors du plan (e_{zz}) est déterminée à partir des scans $\theta - 2\theta$ autour de la tache (111) de VO₂. La position du pic de diffraction est déterminée en utilisant la position du pic de diffraction de TiO₂ comme référence. La déformation hors du plan est calculée en utilisant la formule suivante :

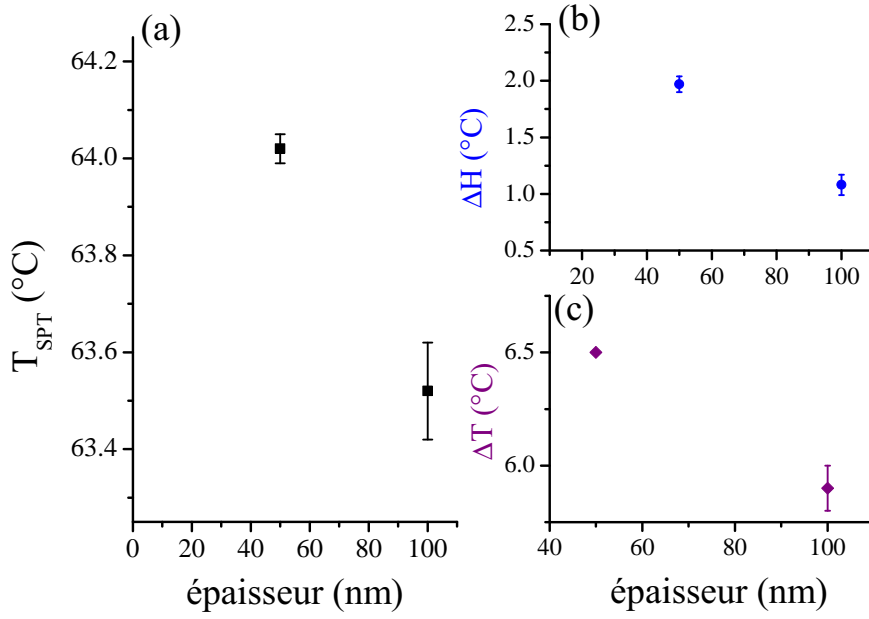


FIGURE 4.40 – Évolution de la température de transition structurale (a), de l’ouverture de l’hystérésis (b) et de l’étalement de la transition (c) en fonction de l’épaisseur de couches minces de VO₂ déposées sur un substrat de TiO₂ orienté (111).

$$e_{zz} = \frac{d_{111,exp}(VO_2) - d_{111,th}(VO_2)}{d_{111,th}(VO_2)} \times 100 \quad (4.22)$$

où $d_{111,exp}(VO_2)$ correspond à la distance interréticulaire expérimentale de VO₂ et $d_{111,th}(VO_2)$ à la distance interréticulaire théorique de VO₂.

La phase rutile de VO₂ cristallise dans une maille quadratique, la distance interréticulaire d’un plan (h, k, l) s’exprime :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.23)$$

avec a et c les paramètres de la maille rutile.

A 100°C, $d_{111,th}(VO_2)$ vaut 2.13533 Å . Pour chacune des épaisseurs des films minces, nous avons déterminé l’état de déformation hors du plan de VO₂. La figure 4.41 présente l’évolution de l’état de déformation hors du plan en fonction de l’épaisseur de couches minces de VO₂ déposées sur un substrat de TiO₂ orienté (111).

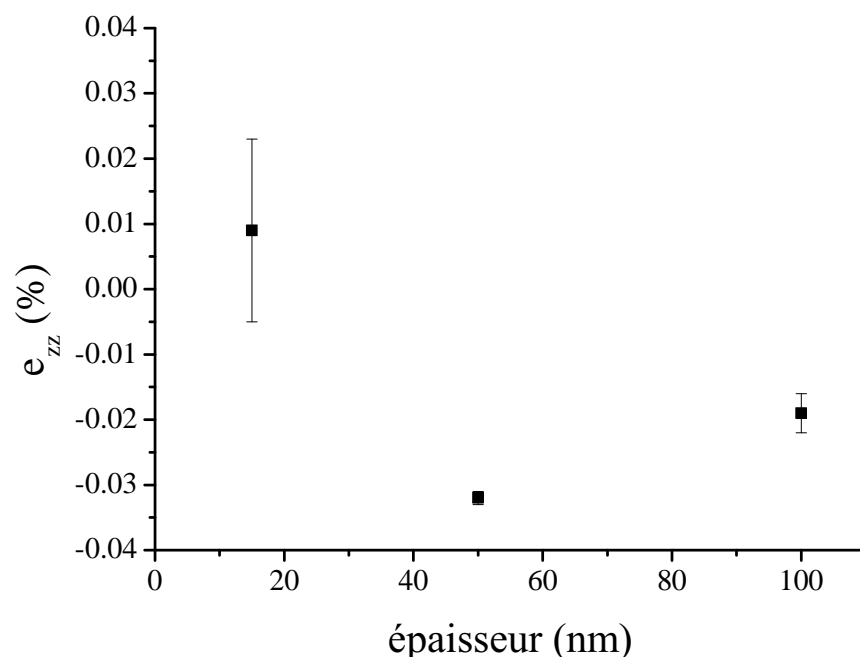


FIGURE 4.41 – Évolution de l'état de déformation hors du plan en fonction de l'épaisseur de couches minces de VO₂ déposées sur un substrat de TiO₂ orienté (111).

Lorsque l'épaisseur des couches minces augmente, la déformation hors du plan diminue. Les films de 50 nm et de 100 nm ont une valeur de déformation hors du plan semblable, ce qui explique le comportement similaire des films de 50 nm et de 100 nm de VO₂ lors de sa transition métal-isolant et lors de sa transition structurale.

Afin de savoir si l'ensemble des films de VO₂ déposés sur des substrats de TiO₂ sont sous contrainte, nous devons, dans un premier temps, déterminer le désaccord de réseau entre VO₂ et TiO₂ à la température de la détermination des états de déformation, soit 100°C, en utilisant la formule 4.19.

A 100°C, le désaccord de réseau dans le plan entre VO₂ et TiO₂ selon la direction [1-10] est de 0.932% et de 1.862% dans la direction [10-1]. La maille de VO₂ présente donc une déformation en tension dans le plan et une déformation en compression (de signe négatif) hors du plan. D'un point de vue expérimental (voir figure 4.41), nous obtenons une déformation en compression pour les films de 50 et 100 nm d'épaisseur mais le film de 15 nm de VO₂ montre une déformation hors du plan en tension. La déformation d'origine thermique peut être à l'origine d'un tel comportement.

Entre la température de dépôt (500°C) et la température de mesure, 100°C, le désaccord de coefficient de dilatation thermique, dans le plan de l'interface, pour des films de VO₂ déposés sur des substrats de TiO₂ orientés (111) est obtenu en utilisant la relation suivante :

$$e_{hkl,thermique} = (\alpha_{hkl}(VO_2) - \alpha_{hkl}(TiO_2)) \times \Delta T \times 100 \quad (4.24)$$

$$= \left(\frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}}(VO_2) - \frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}}(TiO_2) \right) \times 100 \quad (4.25)$$

$$\text{avec, } \frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}}(VO_2) = \frac{d_{hkl}^{500}(VO_2) - d_{hkl}^{100}(VO_2)}{d_{hkl}^{100}(VO_2)} \text{ et } \frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}}(TiO_2) = \frac{d_{hkl}^{500}(TiO_2) - d_{hkl}^{100}(TiO_2)}{d_{hkl}^{100}(TiO_2)}.$$

Le désaccord de coefficient de dilatation thermique, dans le plan de l'interface, pour des films de VO₂ déposés sur des substrats de TiO₂ orientés (111) vaut -0.143% dans la direction [1-10] et 0.347% dans la direction [10-1]. Globalement la maille de VO₂ présente une déformation d'origine thermique en tension dans le plan et donc une déformation en compression hors du plan. Le comportement du film de 15 nm d'épaisseur de VO₂ n'est donc pas en accord avec les valeurs présentées ci-dessous, puisqu'il présente une déformation en compression hors du plan. La non-stœchiométrie des couches minces déposées sur TiO₂ (111) peut expliquer l'état de déformation hors du plan de VO₂. En effet, la présence de lacunes d'oxygène au sein du réseau permet à la maille de VO₂ d'augmenter son paramètre de maille dans le plan de l'interface, au cours de la croissance. Comme dans le cas de l'orientation (001), ce mécanisme est très probable en raison de l'existence de plusieurs degrés d'oxydation du vanadium et que la formation de lacunes permet de relaxer les déformations épitaxiales.

Comme pour l'orientation (001), cet effet est surtout prononcé pour le film le plus mince, où la contribution de l'interface à la mesure du paramètre de maille est la plus grande. Pour les films les plus épais, on retrouve une déformation en compression selon la direction [111], en bon accord avec la déformation épitaxiale et la déformation thermique. Afin de tenter de rationaliser le comportement observé pour les transitions électriques et structurales, nous avons mesuré la déformation le long de l'axe c de VO₂ en phase rutile.

La figure 4.42 présente l'état de déformation de l'axe c de VO₂ à 100°C, obtenu à partir des diffractogrammes $\omega - 2\theta$ faisant apparaître les pics de diffraction (002)_{VO2} et (002)_{TiO2}. Du fait de l'orientation (111) des films minces, les plans (002) ne sont pas

accessibles en géométrie coplanaire conventionnelle. Ces plans ont donc été enregistrés en géométrie inclinée ("skew") où la normale à l'échantillon est inclinée de 41.83° dans la direction perpendiculaire au plan formé par les faisceaux incident et diffractés (41.83° étant l'angle entre les plans (002) et (111) dans la structure rutile).

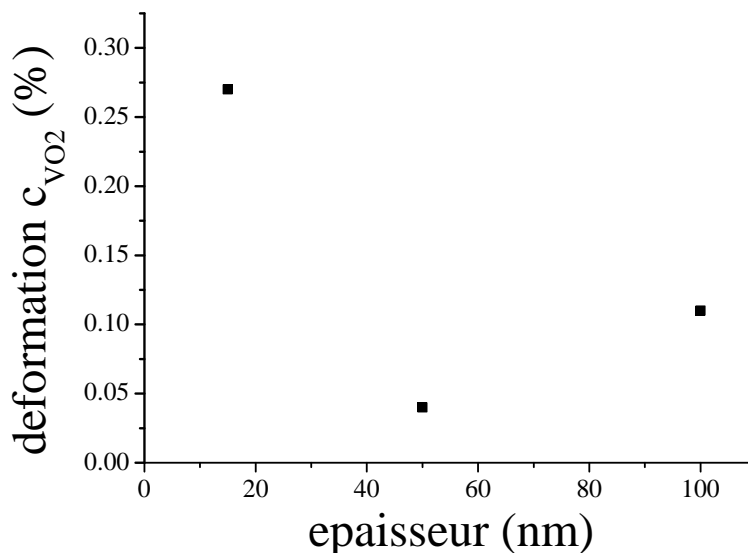


FIGURE 4.42 – Évolution de l'état de déformation de l'axe c_{VO_2} en fonction de l'épaisseur de couches minces de VO₂ déposées sur un substrat de TiO₂ orienté (111).

Quelle que soit l'épaisseur de la couche, la maille de VO₂ présente un axe c en tension, ce qui, au regard des résultats précédents, devrait se traduire par un décalage de la transition électrique métal-isolant et de la transition structurale vers les hautes températures. Or, c'est l'inverse qui est observé. Si, comme pour l'orientation (001), nous invoquons la présence de lacunes d'oxygène comme mécanisme de relaxation des contraintes, alors le comportement observé est cohérent avec celui observé précédemment où le décalage de la température de transition est induit pas la stœchiométrie des films. Néanmoins l'évolution relative de la température de transition électrique métal-isolant du film le plus épais au plus mince est bien cohérent avec une augmentation des déformations en tension.

4.9 Conclusion

La croissance des couches minces de VO₂ sur TiO₂ est caractérisée par un désaccord de réseau d'environ 1% avec une épaisseur critique de l'ordre de 4 nm, épaisseur à

partir de laquelle la couche relaxe l'énergie élastique via la création de dislocations provenant de la surface et glissant jusqu'à l'interface. L'analyse précise de l'origine des déformations au sein des couches minces de VO₂ a de plus permis de mettre en évidence un phénomène de relaxation par formation de lacunes d'oxygène au sein du réseau au cours de la croissance. Nous avons montré que, dans ce système, l'évolution des transitions électriques et structurales résulte donc de la compétition entre les déformations épitaxiales, les déformations d'origine thermiques et la présence de lacunes d'oxygène à l'interface entre la couche et le substrat.

Les propriétés électriques des films orientés (111) sont parmi les toutes meilleures observées à ce jour avec une transition présentant une hystérésis de 1°C, s'étalant sur seulement 3.5°C et, enfin, présentant un rapport de résistivité supérieur à 10⁵.

Conclusion générale

Ce travail de thèse concerne l'élaboration et la caractérisation structurale et physique (propriétés électriques) de films minces à base de matériaux "intelligents", dont les propriétés physiques peuvent être modifiées sous l'action d'une excitation externe (optique, électrique, thermique). Parmi cette catégorie de matériaux, nos études se sont portées sur le dioxyde de vanadium VO₂, dont la transition métal-isolant à 68°C est également accompagnée d'une transition structurale entre une phase monoclinique (isolante) et une phase rutile (métallique).

L'objectif principal de ce travail est de déterminer le rôle de la microstructure des films sur les transitions structurales et électriques. Pour cela, des films minces de VO₂ de plusieurs épaisseurs ont été déposés par évaporation par faisceau d'électrons et ablation laser, et ce, sur différents substrats (Al₂O₃ (0001), TiO₂ (001) et TiO₂ (111)). Le rôle du dopage en tungstène a également été étudié.

Concernant le dépôt de films minces par évaporation par canon d'électrons, les analyses structurales et électriques ont montré qu'une étape de recuit à 500°C est nécessaire pour l'obtention de films possédant de bonnes propriétés structurales (stœchiométrie nominale, faible mosaïcité) et de bonnes propriétés électriques avec un rapport de résistivité supérieur à quatre ordres de grandeurs au cours de la transition métal-isolant.

Dans le cas de la croissance sur saphir, le fort désaccord de réseau promet un mécanisme de croissance par coïncidence de domaines ce qui conduit, paradoxalement, à l'obtention de dépôts d'excellente qualité cristalline. Dans ce cas, la croissance se produit dans un état relaxé et l'essentiel des déformations est stocké au refroidissement du fait du désaccord de coefficients de dilatation. La déformation en tension appliquée le long de l'axe c de VO₂ conduit à une ouverture du gap et à une stabilisation de la phase isolante monoclinique. L'étude de la transition structurale a permis de mettre en évidence l'apparition d'une phase secondaire au cours de la transition, dont l'analyse Raman suggère qu'il s'agit de la phase monoclinique M2 de VO₂.

Les couches de VO₂ dopées au tungstène ont, quant à elles, été synthétisées via le procédé d'ablation laser à partir de deux cibles ; une cible de vanadium métallique et une cible d'oxyde de tungstène, WO₃. L'utilisation du tungstène comme élément dopant conduit à la réduction du gap, stabilisant ainsi la phase rutile de VO₂. Les mesures de la résistivité de VO₂ en fonction de la température ont mis en évidence la diminution de la température de transition métal-isolant lorsque le taux de dopage augmente au sein de la couche mince, passant d'environ 350 K pour le film non dopé à près de 251 K pour une

teneur de 1.5 % de tungstène.

La croissance sur TiO_2 (001) est caractérisée par un désaccord de réseau plus faible (1%) avec une épaisseur critique (critère de Matthews et Blakeslee) de l'ordre de 4 nm, épaisseur à partir de laquelle des dislocations de type 101 glissent jusqu'à l'interface en vue de relaxer l'énergie élastique. En plus de ces dislocations, une relaxation par formation de lacunes d'oxygènes (facilitée par les degrés d'oxydation multiples du vanadium) est également observée. L'analyse de cartographies de l'espace réciproque permet de conclure que l'évolution des transitions électriques et structurales résulte de la compétition entre les déformations épitaxiales, les déformations d'origines thermiques et la présence de lacunes d'oxygène à l'interface et leurs influences respectives sur les orbitales moléculaires de VO_2 .

La croissance des couches minces sur TiO_2 (111) est également caractérisée par un désaccord de réseau de l'ordre du pourcent. Les études structurales et électriques montrent une diminution de la température de transition lorsque l'épaisseur des couches minces augmente. Comme pour l'orientation (001) de TiO_2 , l'analyse de l'origine des déformations au sein des films minces a mis en évidence le phénomène de relaxation de la couche de VO_2 par formation de lacunes d'oxygène au sein du réseau au cours de la croissance. La présence des lacunes d'oxygène permet ainsi d'expliquer les valeurs de température de transition inférieures à la valeur de VO_2 massif (68°C).

Concernant les perspectives de ce travail, de nombreuses voies peuvent être explorées. Pour les couches minces déposées sur saphir, nous devons, d'une part, continuer de caractériser la phase secondaire formée au cours de la transition structurale et, d'autre part, caractériser l'interface, par exemple par Microscopie Électronique en Transmission, entre le film et le substrat afin de vérifier la présence de dislocations géométriques dues au mode de croissance par épitaxie de domaine.

En ce qui concerne les couches déposées sur des substrats de TiO_2 , il serait nécessaire de quantifier la concentration de lacunes d'oxygène, par XPS éventuellement, afin de relier l'évolution de la concentration à l'évolution des états de déformations au sein des films minces. De plus, la vérification par Microscopie Électronique en Transmission de la présence des dislocations et du système de glissement est également nécessaire.

Pour finir, côté application, il faudrait envisager des dispositifs plus complexes, que ceux mis en place pour les mesures courant-tension, tels que la réalisation de métamatériaux accordables dans le domaine THz.

Bibliographie

- [1] J. De Rosnay. Les matériaux intelligents. In *Conférence UTLS, CNAM*, 2000.
- [2] Z. Yang, C. Ko, and S. Ramanathan. Oxide electronics utilizing ultrafast metal-insulator transitions. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 41 :337, 2011.
- [3] H.V. Keer and J.M. Honig. Thermal studies on the high-temperature phase transition in V_3O_5 . *Mater. Res. Bull.*, 12 :277, 1977.
- [4] F.J. Morin. Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature. *Phys. Rev. Lett.*, 3 :34, 1959.
- [5] M. Marezio, D.B. McWhan, P.D. Dernier, and J.P. Remeika. Structural aspects of the metal-insulator transition in V_4O_7 . *J. Solid State Chem.*, 6 :419, 1973.
- [6] A. Corvisier. *Élaboration par pulvérisation magnétron réactive d'une couche thermochrome à base de dioxyde de vanadium. Application à la régulation passive de la température de panneaux solaires*. PhD thesis, Université de Lorraine, 2014.
- [7] A. Magnéli. The crystal structures of Mo_9O_{26} (β' -molybdenum oxide) and Mo_8O_{23} (β -molybdenum oxide). *Acta Chem. Scand.*, 2 :501, 1948.
- [8] U. Schwingenschlögl and V. Eyert. The vanadium magneli phases V_nO_{2n-1} . *Ann. Phys.*, 13 :475, 2004.
- [9] J. Zhou, Y. Gao, Z. Zhang, H. Luo, C. Cao, Z. Chen, L. Dai, and X. Liu. VO_2 thermochromic smart window for energy savings and generation. *Sci. Rep.*, 3 :3029, 2013.
- [10] M. J. Powell, R. Quesada-Cabrera, A. Taylor, D. Teixeira, I. Papakonstantinou, R. G. Palgrave, G. Sankar, and I. P. Parkin. Intelligent multifunctional VO_2 / SiO_2 / TiO_2 coatings for self-cleaning, energy-saving window panels. *Chem. Mater.*, 28 :1369, 2016.
- [11] Z. Chen, Y. Gao, L. Kang, J. Du, Z. Zhang, H. Luo, H. Miao, and G. Tan. VO_2 -based double-layered films for smart windows : Optical design, all-solution preparation and improved properties. *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells*, 95 :2677, 2011.
- [12] X. Yi, S. Chen, Y. Wang, B. Xiong, and H. Wang. VO_2 -based infrared microbolometer array. *Int. J. Infrared Millimeter Waves*, 23 :1699, 2002.
- [13] C. Chen, X. Yi, X. Zhao, and B. Xiong. Characterizations of VO_2 -based uncooled microbolometer linear array. *Sens. Actuator A-Phys.*, 90 :212, 2001.
- [14] M. A. Richardson and J. A. Coath. Infrared optical modulators for missile testing. *Opt. Laser Technol.*, 30 :137, 1998.
- [15] L. Jiang and W. N. Carr. Design, fabrication and testing of a micromachined thermo-optical light modulator based on a vanadium dioxide array. *J. Micromech. Microeng.*, 14 :833, 2004.

- [16] W. Wang, Y. Luo, D. Zhang, and F. Luo. Dynamic optical limiting experiments on vanadium dioxide and vanadium pentoxide thin films irradiated by a laser beam. *Appl. Opt.*, 45 :3378, 2006.
- [17] G. Guzman, F. Beteille, R. Morineau, and J. Livage. Electrical switching in VO₂ sol-gel films. *J. Mater. Chem.*, 6 :505, 1996.
- [18] G Stefanovich, A Pergament, and D Stefanovich. Electrical switching and mott transition in VO₂. *J. Phys. Condens. Matter*, 12 :8837, 2000.
- [19] H.-T. Kim, B.-G. Chae, D.-H. Youn, S. L. Maeng, G. Kim, K.-Y. Kang, and Y.-S. Lim. Mechanism and observation of mott transition in VO₂-based two- and three-terminal devices. *New J. Phys.*, 6 :52, 2004.
- [20] J. Givernaud. *Etude, conception et fabrication de dispositifs micro-ondes à base de matériaux intelligents type VO₂*. PhD thesis, Université de Limoges, Mars 2010.
- [21] J. Leroy. *Caractéristiques électriques non-linéaires de la transition isolant-métal du dioxyde de vanadium (VO₂); application à la conception de métamatériaux accordables dans le domaine térahertz*. PhD thesis, Université de Limoges, Novembre 2013.
- [22] A. Crunteanu, G. Humbert, J. Leroy, L. Huitema, J.-C. Orlianges, and A. Bessaudou. Tunable thz metamaterials based on phase-changed materials (VO₂) triggered by thermal and electrical stimuli. *Proc. SPIE*, 10103 :1H–9, 2017.
- [23] V. Eyert. The metal-insulator transitions of VO₂ : A band theoretical approach. *Ann. Phys.*, 11 :650, 2002.
- [24] D.B. McWhan, M. Marezio, J.P. Remeika, and P.D. Dernier. X-ray diffraction study of metallic VO₂. *Phys. Rev. B*, 10 :490, 1974.
- [25] D. Fu, K. Liu, T. Tao, K. Lo, C. Cheng, B. Liu, R. Zhang, H. A. Bechtel, and J. Wu. Comprehensive study of the metal-insulator transition in pulsed laser deposited epitaxial VO₂ thin films. *J. Appl. Phys.*, 113 :043707, 2013.
- [26] D. Kucharczyk and T. Niklewski. Accurate X-ray determination of the lattice parameters and the thermal expansion coefficients of VO₂ near the transition temperature. *J. Appl. Crystallogr.*, 12 :370, 1979.
- [27] A. Cavalleri, Th. Dekorsy, H. H. W. Chong, J. C. Kieffer, and R. W. Schoenlein. Evidence for a structurally-driven insulator-to-metal transition in VO₂ : A view from the ultrafast timescale. *Phys. Rev. B*, 70 :161102, 2004.
- [28] M. Liu, A.J. Sternbach, M. Wagner, T.V. Slusar, T. Kong, S.L. Bud'ko, S. Kittiwatanakul, M.M. Qazilbash, A. McLeod, Z. Fei, E. Abreu, J. Zhang, M. Goldflam, S. Dai, G-X. Ni, J. Lu, H.A. Bechtel, M.C. Martin, M.B. Raschke, R.D. Averitt, S.A. Wolf, H-T. Kim, P.C. Canfield, and D.N. Basov. Phase transition

- in bulk single crystals and thin film of VO₂ by nanoscale infrared spectroscopy and imaging. *Phys. Rev. B*, 91 :245155, 2015.
- [29] J.P. Pouget, H. Launois, T.M. Rice, P. Dernier, A. Glossard, G. Villeneuve, and P. Hagenmuller. Dimerization of a linear Heisenberg chain in the insulating phase of V_{1-x}Cr_xO₂. *Phys. Rev. B*, 10 :1801, 1974.
- [30] Ch. Leroux, G. Nihoul, and G. Van Tendeloo. From VO₂(B) to VO₂(R) : Theoretical structures of VO₂ polymorphs and in situ electron microscopy. *Phys. Rev. B*, 57 :5111, 1998.
- [31] D. Hagrman, J. Zubieta, C.J. Warren, L.M. Meyer, M.M.J. Tracy, and R.C. Haushalter. A New Polymorph of VO₂ Prepared by Soft Chemical Methods. *J. Solid State Chem.*, 138 :178, 1998.
- [32] J. Cao and J. Wu. Strain effects in low-dimensional transition metal oxides. *Mater. Sci. Eng. R*, 71 :35, 2011.
- [33] K. Okimura, T. Watanabe, and J. Sakai. Stress-induced VO₂ films with M2 monoclinic phase stable at room temperature grown by inductively coupled plasma-assisted reactive sputtering. *J. Appl. Phys.*, 111 :073514, 2012.
- [34] M. Marezio, B. McWhan, J.P. Remeika, and P.D. Dernier. Structural aspects of the Metal-Insulator transitions in Cr-Doped VO₂. *Phys. Rev. B*, 5 :2541, 1972.
- [35] G. Villeneuve, M. Drillon, J.C. Launay, E. Marquestaut, and P. Hagenmuller. Propriétés électriques des phases de basse température M1, T et M2 dans VO₂ dope au chrome et à l'aluminium. *Solid State Commun.*, 17 :657, 1975.
- [36] J. P. Pouget and H. Launois. Metal-insulator phase transition in VO₂. *J. Phys. Colloques*, 37 :C4-49, 1976.
- [37] G. Villeneuve, M. Drillon, and P. Hagenmuller. Contribution à l'étude structurale des phases V_{1-x}Cr_xO₂. *Mater. Res. Bull.*, 8 :1111, 1973.
- [38] F. Théobald, R. Cabala, and J. Bernard. Essai sur la structure de VO₂(B). *J. Solid State Chem.*, 17 :431, 1976.
- [39] F. Théobald. Étude hydrothermale du système VO₂ - VO₂, 5 - H₂O. *J. Less Common Met.*, 53 :55, 1977.
- [40] Y. Oka, Y. Takeshi, and N. Yamamoto. Structural phase transition of VO₂(B) to VO₂(A). *J. Mater. Chem.*, 1 :815, 1991.
- [41] M. Rini, Z. Hao, R. W. Schoenlein, C. Giannetti, F. Parmigiani, S. Fourmaux, J. C. Kieffer, A. Fujimori, M. Onoda, S. Wall, and A. Cavalleri. Optical switching in VO₂ films by below-gap excitation. *Appl. Phys. Lett.*, 92 :181904, 2008.
- [42] A. Pergament. Metal-insulator transition : the mott criterion and coherence length. *J. Phys. : Condens. Matter*, 15 :3217, 2003.

- [43] B.J. Kim, Y.W. Lee, S. Choi, J-W. Lim, S.J. Yun, and H-T. Kim. Microfilms x-ray diffraction study of VO₂ films : Separation between metal-insulator transition and structural phase transition. *Phys. Rev. B*, 77 :235401, 2008.
- [44] J. Sakai and M. Kurisu. Effect of pressure on the electric-field-induced resistance switching of VO₂ planar-type junctions. *Phys. Rev. B*, 78 :033106, 2008.
- [45] A. Cavalleri, Cs. Tóth, C. W. Siders, J. A. Squier, F. Ráksi, P. Forget, and J. C. Kieffer. Femtosecond structural dynamics in VO₂ during an ultrafast solid-solid phase transition. *Phys. Rev. Lett.*, 87 :237401, 2001.
- [46] S. Shin, S. Suga, M. Taniguchi, M. Fujisawa, H. Kanzaki, A. Fujimori, H. Daimon, Y. Ueda, K. Kosuge, and S. Kachi. Vacuum-ultraviolet reflectance and photoemission study of the metal-insulator phase transitions in VO₂, V₆O₁₃, and V₂O₃. *Phys. Rev. B*, 41 :4993, 1990.
- [47] N.B. Aetukuri, A.X. Gray, M. Drouard, M. Cossale, L. Gao, A.H. Reid, R. Kukreja, H. Ohlag, C.A. Jenkins, E. Arenholz, K.P. Roche, H.A. Dürr, M.G. Samant, and S.S.P. Parkin. Control of the metal-insulator transition in vanadium dioxide by modifying orbital occupancy. *Nature Phys.*, 10 :1038, 2013.
- [48] B. Hong, K. Hu, Z. Tao, J. Zhao, N. Pan, X. Wang, M. Lu, Y. Yang, Z. Luo, and C. Gao. Polymorph separation induced by angle distortion and electron delocalization effect via orbital modification in VO₂ epitaxial thin films. *Phys. Rev. B*, 95 :075433, 2017.
- [49] D. Ruzmetov, S. D. Senanayake, V. Narayanamurti, and S. Ramanathan. Correlation between metal-insulator transition characteristics and electronic structure changes in vanadium oxide thin films. *Phys. Rev. B*, 77 :195442, 2008.
- [50] J. Hubbard. Electron correlations in narrow energy bands. *Proc. R. Soc. A*, 276 :238, 1963.
- [51] N. F. Mott. Metal-insulator transition. *Rev. Mod. Phys.*, 40 :677, 1968.
- [52] R. Peierls. *Quantum theory of solids*. Oxford University Press, 1955.
- [53] J.B. Goodenough. The Two Components of the Crystallographic Transition in VO₂. *J. Solid State Chem.*, 3 :490, 1971.
- [54] L.H. Yeo, A. Srivastava, M.A. Majidi, R. Sutarto, F. HE, S.M. Poh, C. Diao, X. Yu, M. Motapothula, S. Saha, S. Ojha, D. Kandjilal, P.E. Trevisanutto, M.B.H. Breese, T. Venkatesan, and A. Rusydi. Anomalous spectral-weight transfers unravel oxygen screening and electronic correlations in the insulator-metal transition of VO₂. *Phys. Rev. B*, 91 :081112, 2015.
- [55] M. W. Haverkort, Z. Hu, A. Tanaka, W. Reichelt, S. V. Streltsov, M. A. Korotin, V. I. Anisimov, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, C. T. Chen, D. I. Khomskii, and L. H. Tjeng.

- Orbital-assisted metal-insulator transition in VO₂. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :196404, 2005.
- [56] A. Zylbersztein and N.F. Mott. Metal-insulator transition in vanadium dioxide. *Phys. Rev. B*, 11 :4383, 1975.
- [57] R.M. Wentzcovitch, W.W. Schulz, and P.B. Allen. VO₂ : Peierls or Mott-Hubbard ? A View from Band Theory. *Phys. Rev. Lett.*, 72 :3389, 1994.
- [58] C. Weber, D. D. O'Regan, N. D. M. Hine, M. C. Payne, G. Kotliar, and P. B. Littlewood. Vanadium dioxide : A peierls-mott insulator stable against disorder. *Phys. Rev. Lett.*, 108 :256402, 2012.
- [59] J. Laverock, L.F. Piper, A.R.H. Preston, B. Chen, J. McNutly, K.E. Smith, S. Kittiwatanakul, J.W. Lu, S.A. Wolf, P.-A. Glans, and J.-H. Guo. Strain dependence of bonding and hybridization across the metal-insulator transition of VO₂. *Phys. Rev. B*, 84 :081104, 2012.
- [60] C.N. Berglund and H. J. Guggenheim. Electronic properties of VO₂ near the semiconductor-metal transition. *Phys. Rev.*, 185 :1022, 1969.
- [61] Y. Muraoka and Z. Hiroi. Metal-insulator transition of VO₂ thin film grown on TiO₂ (001) and (110) substrates. *Appl. Phys. Lett.*, 80 :583, 2002.
- [62] H. Guo, K. Chan, Y. Oh, K. Wang, C. Dejoie, S.A. Syed Asif, O.L. Warren, Z.W. Shan, J. Wu, and A.M. Minor. Mechanics and Dynamics of the Strain-Induced M1 - M2 Structural Phase Transition in Individual VO₂ Nanowires. *Nano Lett.*, 11 :3207, 2011.
- [63] J.P. Pouget, H. Launois, J.P. D'Haenens, P. Merenda, and T.M. Rice. Electron localization induced by uniaxial stress in pure VO₂. *Phys. Rev. Lett.*, 35 :873, 1975.
- [64] J. Cao, W. Fan, H. Zheng, and J. Wu. Thermoelectric effect across the metal-insulator domain walls in VO₂ microbeams. *Nano Lett.*, 9 :4001, 2009.
- [65] Y. Zhao, J.H. Lee, Y. Zhu, M. Nazari, C. Chen, H. Wang, A. Bernussi, M. Holtz, and L. Fan. Structural, electrical, and terahertz transmission properties of VO₂ thin films grown on c-, r-, and m-plane sapphire substrates. *J. Appl. Phys.*, 111 :053533, 2012.
- [66] E. Abreu, M. Liu, J. Lu, K. G. West, S. Kittiwatanakul, W. Yin, S. A. Wolf, and R. D. Averitt. Thz spectroscopy of VO₂ epitaxial films : Controlling the anisotropic properties through strain engineering. *New J. Phys.*, 14 :083026, 2012.
- [67] H. Paik, J. A. Moyer, T. Spila, J. W. Tashman, J. A. Mundy, E. Freeman, N. Shukla, J. M. Lapano, R. Engel-Herbert, W. Zander, J. Schubert, D.A. Muller, S. Datta, P. Schiffer, and D. G. Schlom. Transport properties of ultra-thin VO₂ films on (001)

- TiO₂ grown by reactive molecular-beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.*, 107 :163101, 2015.
- [68] L.L. Fan, S. Chan, Z.L. Luo, Q.H. Liu, Y.F. Wu, L. Song, D.X. Ji, P. Wang, W.S. Chu, C. Gao, C.W. Zou, and Z.Y. Wu. Strain dynamics of ultrathin VO₂ film grown on TiO₂ (001) and the associated phase transition modulation. *Nano Lett.*, 14 :4036, 2014.
- [69] G. Xu, P. Jin, M. Tazawa, and K. Yoshimura. Thickness dependence of optical properties of VO₂ thin films epitaxially grown on sapphire (0001). *Appl. Surf. Sci.*, 244 :449, 2005.
- [70] C. Chen, Y. Zhu, Y. Zhao, J.W. Lee, H. Wang, A. Bernussi, M. Holtz, and Z. Fan. VO₂ multidomain heteroepitaxial growth and terahertz transmission modulation. *Appl. Phys. Lett.*, 97 :211905, 2010.
- [71] K. Okimura and J. Sakai. Changes in lattice parameters of VO₂ films grown on c-plane Al₂O₃ substrates across Metal-Insulator transition. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 48 :045504, 2009.
- [72] C. Chen, Y. Zhao, X. Pan, V. Kuryatkov, A. Bernussi, M. Holtz, and Z. Fan. Influence of defects on structural and electrical properties of VO₂ thin films. *J. Appl. Phys.*, 110 :023707, 2011.
- [73] X. Li, A. Gloter, H. Gu, X. Cao, P. Jin, and C. Colliex. Role of epitaxial microstructure, stress and twin boundaries in the metal-insulator transition mechanism in VO₂ / Al₂O₃ heterostructures. *Acta Mater.*, 61 :6443, 2013.
- [74] B. Lazavorits, K. Kim, K. Haule, and G. Kotliar. Effects of strain on the electronic structure of VO₂. *Phys. Rev. B*, 81 :115117, 2010.
- [75] J. Wu, Q. Gu, B.S. Guiton, N.P. de Leon, L. Ouyang, and H. Park. Strain-induced self organization of metal-insulator domains in single-crystalline VO₂ nanobeams. *Nano Lett.*, 6 :2313, 2006.
- [76] J. I. Sohn, H. J. Joo, D. Ahn, H. H. Lee, A. E. Porter, K. Kim, D. J. Kang, and M. E. Welland. Surface-stress-induced mott transition and nature of associated spatial phase transition in single crystalline VO₂ nanowires. *Nano Lett.*, 9 :3392, 2009.
- [77] B. G. Chae and H. T. Kim. Effects of w doping on the metal-insulator transition in vanadium dioxide film. *Phys. B : Cond. Mat.*, 405 :663, 2010.
- [78] K. L. Holman, T. M. McQueen, A. J. Williams, T. Klimczuk, P. W. Stephens, H. W. Zandbergen, Q. Xu, F. Ronning, and R. J. Cava. Insulator to correlated metal transition in V_{1-x}Mo_xO₂. *Phys. Rev. B*, 79 :245114, 2009.

- [79] L. Song, Y. Zhang, W. Huang, Q. Shi, D. Li, Y. Zhang, and Y. Xu. Preparation and thermochromic properties of ce-doped VO₂ films. *Mater. Res. Bull.*, 48 :2268, 2013.
- [80] Yi Wu, L. Fan, S. Chen, S. Chen, F. Chen, C. Zou, and Z. Wu. A novel route to realize controllable phases in an aluminum (Al³⁺) -doped VO₂ system and the metal-insulator transition modulation. *Mater. Lett.*, 127 :44, 2014.
- [81] A. Prodan, V. Marinković, and M. Prošek. The metal-semiconductor transition in Mo_xV_{1-x}O₂ crystals. *Mater. Res. Bull.*, 8 :551, 1973.
- [82] J. Leroy, A. Bessaudou, F. Cosset, and A. Crunteanu. Structural, electrical and optical properties of thermochromic VO₂ thin films obtained by reactive electron beam evaporation. *Thin Solid Films*, 520 :4823, 2012.
- [83] A. Crunteanu, M. Fabert, J. Cornette, M. Colas, J.-C. Orlianges, A. Bessaudou, and F. Cosset. Electric field-assisted metal insulator transition in vanadium dioxide (VO₂) thin films : optical switching behavior and anomalous far-infrared emissivity variation. *Proc. SPIE*, 9364 :93640, 2015.
- [84] F. C. Case. Influence of ion beam parameters on the electrical and optical properties of ionassisted reactively evaporated vanadium dioxide thin films. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 5 :1762, 1987.
- [85] J. F. De Natale, P. J. Hood, and A. B. Harker. Formation and characterization of grainoriented VO₂ thin films. *J. Appl. Phys.*, 66 :5844, 1989.
- [86] R. G. Mani and S. Ramanathan. Observation of a uniform temperature dependence in the electrical resistance across the structural phase transition in thin film vanadium oxide (VO₂). *Appl. Phys. Lett.*, 91 :062104, 2007.
- [87] R. E. Marvel, R. R. Harl, V. Craciun, B. R. Rogers, and R. F. Haglund Jr. Influence of deposition process and substrate on the phase transition of vanadium dioxide thin films. *Acta Mater.*, 91 :217, 2015.
- [88] E. Radue, E. Crisman, L. Wang, S Kittiwatanakul, J. Lu, S.A. Wolf, R. Wincheski, R.A. Lukaszew, and I. Novikova. Effect of a substrate-induced microstructure on the optical properties of the insulator-metal transition temperature in VO₂ thin films. *J. Appl. Phys.*, 113 :233104, 2013.
- [89] H. M. Smith and A. F. Turner. Vacuum deposited thin films using a ruby laser. *Appl. Opt.*, 4 :147, 1965.
- [90] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. MinLee, W. L. McLean, and M. Croft. Preparation of YBaCu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material. *Appl. Phys. Lett.*, 51 :619, 1987.

- [91] M. Alunovic, E. W. Kreutz, A. Voss, M. Aden, and H. Sung. Description of transfer and deposition during PLD of thin ceramic films. *ISIJ Int.*, 34 :507, 1994.
- [92] J. Nag and R. F. Haglund-Jr. Synthesis of vanadium dioxide thin films and nanoparticles. *J. Phys. : Condens. Matter*, 20 :264016, 2008.
- [93] T-W. Chiu, K. Tonooka, and N. Kikichi. Influence of oxygen pressure on the structural, electrical and optical properties of VO₂ thin films deposited on ZnO/glass substrates by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 518 :7441, 2010.
- [94] K. Martens, N. Aetukuri, J. Jeong, M. G. Samant, and S. S. P. Parkin. Improved metal-insulator-transition characteristics of ultrathin VO₂ epitaxial films by optimized surface preparation of rutile TiO₂ substrates. *Appl. Phys. Lett.*, 104 :081918, 2014.
- [95] Y. X. Guo, Y. F. Liu, C. W. Zou, Z. M. Qi, Y. Y. Wang, Y. Q. Xu, X. L. Wang, F. Zhang, and R. Zhou. Oxygen pressure induced structure, morphology and phase-transition for VO₂/c-sapphire films by PLD. *Appl. Phys. A*, 115 :1245, 2014.
- [96] F. Dumas-Bouchiat, C. Champeaux, A. Catherinot, A. Crunteanu, and P. Blondy. Rf-microwave switches based on reversible semiconductor-metal transition of VO₂ thin films synthesized by pulsed-laser deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 91 :223505, 2007.
- [97] M. C. Georgescu. *Elaboration de matériaux innovants appliqués à la conception de dispositifs hyperfréquences agiles*. PhD thesis, Université de Limoges, Octobre 2010.
- [98] M. Soltani, M. Chaker, E. Haddad, R. V. Kruzelecky, and D. Nikanpour. Optical switching of vanadium dioxide thin films deposited by reactive pulsed laser deposition. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 22 :859, 2004.
- [99] M. H. Grabow and G. H. Gilmer. Thin film growth modes, wetting and cluster nucleation. *Surf. Sci.*, 194 :333, 1988.
- [100] E. Bauer. Phänomenologische theorie der kristallabscheidung an oberflächen. i. *Z. Kristall.*, 110 :372, 1958.
- [101] A. Marty and S. Andrieu. Croissance et structure des couches minces. *J. Phys. IV Colloq.*, 06 :C7-3, 1996.
- [102] M. Birkholz and C. Genzel. *Residual Stress Analysis*, page 239. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
- [103] S. C. Jain, A. H. Harker, and R. A. Cowley. Misfit strain and misfit dislocations in lattice mismatched epitaxial layers and other systems. *Philos. Mag. A*, 75 :1461, 1997.
- [104] A. Trampert and K.H. Ploog. Heteroepitaxy of large-misfit systems : Role of coincidence lattice. *Cryst. Res. Technol.*, 35 :793, 2000.

- [105] J. Narayan and B. C. Larson. Domain epitaxy : A unified paradigm for thin film growth. *J. Appl. Phys.*, 93 :278, 2003.
- [106] B.E. Warren. *X-ray Diffraction*. Addison-wesley :New-York, 1969.
- [107] P. P. Ewald. Zur begründung der kristalloptik. *Ann. Phys.*, 359 :519, 1917.
- [108] F. Conchon. *Défauts et déformations au sein de couches d'oxydes épitaxiées : étude par diffraction des rayons X en haute-résolution*. PhD thesis, Université de Limoges, 2008.
- [109] M. A. Pick, K. Bickmann, E. Pofahl, K. Zvoll, and H. Wenzl. A new automatic triple-crystal X-ray diffractometer for the precision measurement of intensity distribution of Bragg diffraction and Huang scattering. *J. Appl. Crystallogr.*, 10 :450, 1977.
- [110] R. S. Krishnan and R. K. Shankar. Raman effect : History of the discovery. *J. Raman Spectrosc.*, 10 :1, 1981.
- [111] P. Larkin. Chapter 2 - basic principles. In *Infrared and Raman Spectroscopy*. Elsevier, 2011.
- [112] L. B. Valdes. Resistivity measurements on germanium for transistors. *Proc. IRE*, 42 :420, 1954.
- [113] F.M. Smits. Measurements of sheet resistivity with the four-point probe. *BSTJ*, 37 :711, 1958.
- [114] L.J. VanDerPauw. A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Res. Repts.*, 13 :1, 1958.
- [115] P. Zaumseil. High-resolution characterization of the forbidden Si 200 and Si 222 reflections. *J. Appl. Crystallogr.*, 48 :528, 2015.
- [116] L.L. Fan, Y.F. Wu, C. Si, G.Q. Pan, C.W. Zou, and Z.Y. Wu. Synchrotron radiation study of VO₂ crystal film epitaxial growth on sapphire substrate with intrinsic multi-domains. *Appl. Phys. Lett.*, 102 :011604, 2013.
- [117] F.J. Wong, Y. Zhou, and S. Ramanathan. Epitaxial variants of VO₂ thin films on complex oxide single crystal substrates with 3m surface symmetry. *J. Cryst. Growth*, 364 :74, 2013.
- [118] R. Molaie, R. Bayati, F. Wu, and J. Narayan. A microstructural approach toward the effect of thickness on semiconductor-to-metal transition characteristics of VO₂ epilayers. *J. Appl. Phys.*, 115 :164311, 2014.
- [119] A. Boule, F. Conchon, and R. Guinebretière. Reciprocal-space mapping of epitaxial thin films with crystallite size and shape polydispersity. *Acta Crystallogr. Sect. A*, 62 :11, 2006.

- [120] U. Pietsch, V. Holy, and V. Baumbach. *High-Resolution X-Ray Scattering : From Thin Films to Lateral Nanostructures*. Springer-Verlag New York, 2004.
- [121] A. Boulle, R. Guinebretière, and A. Dauger. Phenomenological analysis of heterogeneous strain fields in epitaxial thin films using x-ray scattering. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 38 :3907, 2005.
- [122] A. Boulle, R. Guinebretière, and A. Dauger. Highly localized strain fields due to planar defects in epitaxial SrBi₂Nb₂O₉ thin films. *J. Appl. Phys.*, 97 :073503, 2005.
- [123] A. Boulle and A. Debelle. Statistical nature of atomic disorder in irradiated crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 116 :245501, 2016.
- [124] A. Boulle, I. C. Infante, and N. Lemée. Diffuse X-ray scattering from 180° ferroelectric stripe domains : polarization-induced strain, period disorder and wall roughness. *J. Appl. Crystallogr.*, 49 :84, 2016.
- [125] C. H. Griffiths and H. K. Eastwood. Influence of stoichiometry on the metalsemiconductor transition in vanadium dioxide. *J. Appl. Phys.*, 45 :2201, 1974.
- [126] M. Zaghrioui, J. Sakai, N. H. Azhan, K. Su, and K. Okimura. Polarized raman scattering of large crystalline domains in VO₂ films on sapphire. *Vib. Spectrosc.*, 80 :79, 2015.
- [127] I. N. Goncharuk, A. V. Ilinskiy, O. E. Kvashenkina, and E. B. Shadrin. Electron-electron correlations in raman spectra of VO₂. *Phys. Solid State*, 55 :164, 2013.
- [128] P. Schilbe and D. Maurer. Lattice dynamics in VO₂ near the metal-insulator transition. *Mater. Sci. Eng. A*, 370 :449, 2004.
- [129] J. I. Sohn, H. J. Joo, K. S. Kim, H. W. Yang, A-R. Jang, D. Ahn, H. H. Lee, S.N. Cha, D. J. Kang, J. M. Kim, and M. E. Welland. Stress-induced domain dynamics and phase transitions in epitaxially grown VO₂ nanowires. *Nanotech.*, 23 :205707, 2012.
- [130] J. M. Atkin, S. Berweger, E.K. Chavez, M. B. Raschke, Ji. Cao, W. Fan, and J. Wu. Strain and temperature dependence of the insulating phases of VO₂ near the metal-insulator transition. *Phys. Rev. B*, 85 :020101, 2012.
- [131] C. Julien, G. A. Nazri, and O. Bergström. Raman scattering studies of microcrystalline V₆O₁₃. *Phys. Status Solidi (b)*, 201 :319, 1997.
- [132] J. Jeong, N. Aetukuri, T. Graf, T. D. Schladt, M. G. Samant, and S. S. P. Parkin. Suppression of metal-insulator transition in VO₂ by electric field-induced oxygen vacancy formation. *Science*, 339 :1402, 2013.
- [133] P. Zhang, K. Jiang, Q. Deng, Q. You, J. Zhang, J. Wu, Z. Hu, and J. Chu. Manipulations from oxygen partial pressure on the higher energy electronic

- transition and dielectric function of VO₂ films during a metal-insulator transition process. *J. Mater. Chem. C*, 3 :5033, 2015.
- [134] L. Chen, Y. Cui, S. Shi, B. Liu, H. Luo, and Y. Gao. First-principles study of the effect of oxygen vacancy and strain on the phase transition temperature of VO₂. *RSC Adv.*, 6 :86872, 2016.
- [135] K. V. K. Rao, S. V. N. Naidu, and L. Iyengar. Thermal expansion of tetragonal phase of VO₂. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 23 :1380, 1967.
- [136] H. W. Verleur, A. S. Barker, and C. N. Berglund. Optical properties of VO₂ between 0.25 and 5 eV. *Phys. Rev.*, 172 :788, 1968.
- [137] J.-C. Orlianges, J. Leroy, A. Crunteanu, R. Mayet, P. Carles, and C. Champeaux. Electrical and optical properties of vanadium dioxide containing gold nanoparticles deposited by pulsed laser deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 101 :133102, 2012.
- [138] Y.J. Chang, J.S. Yang, Y.S. Kim, D.H. Kim, and T.W. Noh. Sufilms versus bulk characterizations of electronic inhomogeneity in a VO₂ thin film. *Phys. Rev. B*, 76 :075118, 2007.
- [139] F. Conchon, A. Boule, R. Guinebretière, C. Girardot, S. Pignard, J. Kreisel, F. Weiss, E. Dooryhée, and J.-L. Hodeau. Effect of tensile and compressive strains on the transport properties of SmNiO₃ layers epitaxially grown on (001) SrTiO₃ and LaAlO₃ substrates. *Appl. Phys. Lett.*, 91 :192110, 2007.
- [140] J. Cao, Y. Gu, L.Q. Chan, D.F. Ogletree, K. Chan, N. Tamura, M. Kunz, C. Barrett, J. Seidel, and J. Wu. Extended mapping and exploration of the vanadium dioxide stress-temperature phase diagram. *Nano Lett.*, 10 :2667, 2010.
- [141] J.H. Park, J.M. Coy, T.S. Kasirga, C. Huang, Z. Fei, S. Hunter, and D.H. Cobden. Measurement of a solid-state triple point at the metal-insulator transition in VO₂. *Nature*, 500 :431, 2013.
- [142] K. Okimura, J. Sakai, and S. Rmanathan. In situ x-ray diffraction studies on epitaxial VO₂ films grown on c-Al₂O₃ during thermally induced insulator-metal transition. *J. Appl. Phys.*, 107 :063503, 2010.
- [143] S. R. Popuri, A. Artemenko, C. Labrugere, M. Miclau, A. Villesuzanne, and M. Pollet. VO₂ (a) : Reinvestigation of crystal structure, phase transition and crystal growth mechanisms. *J. Solid State Chem.*, 213 :79, 2014.
- [144] A. Chen, Z. Bi, W. Zhang, J. Jian, Q. Jia, and H. Wang. Textured metastable VO₂ (b) thin films on srtio₃ substrates with significantly enhanced conductivity. *Appl. Phys. Lett.*, 104 :071909, 2014.

- [145] H. Qiu, M. Yang, Y. Dong, H. Xu, B. Hong, Y. Gu, Y. Yang, C. Zou, Z. Luo, and C. Gao. The tetragonal-like to rutile structural phase transition in epitaxial VO₂/TiO₂ (001) thick films. *New J. Phys.*, 17 :113016, 2015.
- [146] Z. Tao, T.-R. T. Han, S. D. Mahanti, P. M. Duxbury, F. Yuan, C.-Y. Ruan, K. Wang, and J. Wu. Decoupling of structural and electronic phase transitions in VO₂. *Phys. Rev. Lett.*, 109 :166406, 2012.
- [147] H. Wen, L. Guo, E. Barnes, J.H. Lee, D.A. Walko, R.D. Schaller, J.A. Moyer, R. Misra, Y. Li, E.M. Dufresne, D.G. Schlom, V. Gopalan, and J.W. Freeland. Structural and electronic recovery pathways of a photoexcited ultrathin VO–2 film. *Phys. Rev. B*, 88 :165424, 2013.
- [148] M. Nazari, Y. Zhao, V. V. Kuryatkov, Z. Y. Fan, A. A. Bernussi, and M. Holtz. Temperature dependence of the optical properties of vo₂ deposited on sapphire with different orientations. *Phys. Rev. B*, 87 :035142, 2013.
- [149] R. Zaabi. *Films minces intelligents à propriétés commandables pour des applications électriques et optiques avancées : dopage du dioxyde de vanadium*. PhD thesis, Université de Limoges, 2015.
- [150] C. Tang, P. Georgopoulos, M.E. Fine, J.B. Cohen, M. Nygren, G.S. Knapp, and A. Aldred. Local atomic and electronic arrangements in W_xV_{1-x}O₂. *Phys. Rev. B*, 31 :1000, 1985.
- [151] J. Li and J. Dho. Characteristics of phase transition of VO₂ ffilm grown on TiO₂ substrates with different crystal orientations. *J. Cryst. Growth*, 404 :84, 2014.
- [152] T. Katase, K. Endo, and H. Ohta. Thermopower analysis of metal-insulator transition temperature modulations in vanadium dioxide thin ffilm with lattice distortion. *Phys. Rev. B*, 92 :035302, 2015.
- [153] T. Katase, K. Endo, and H. Ohta. Characterization of electronic structure around metal-insulator transition in V_{1-x}W_xO₂ thin films by thermopower measurement. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 123 :307, 2015.
- [154] Z. Mao, W. Wang, Y. Liu, L. Zhang, H. Xu, and Y. Zhong. Infrared stealth property based on semiconductor (M)-to-metallic (R) phase transition characteristics of W-doped VO₂ thin films coated on cotton fabrics. *Thin Solid Films*, 558 :208, 2014.
- [155] H. Asayesh-Ardakani, A. Nie, P.M. Marley, Y. Zhu, P.J. Phillips, S. Singh, F. Mashayek, G. Sambandamurthy, K-b. Law, R.F. Klie, S. Baerjee, G.M. Odegard, and R. Shahbazian-Yassar. Atomic origins of monoclinic-tetragonal (rutile) phase transition in doped VO₂ nanowires. *Nano Lett.*, 15 :7179, 2015.
- [156] Z. Peng, Y. Wang, Y. Du, D. Lu, and D. Sun. Phase transition and IR properties of tungsten-doped vanadium dioxide nanopowders. *J. Alloys Compd.*, 480 :537, 2009.

- [157] Y Wu et al. Decoupling the Lattice Distortion and Charge Doping Effects on the Phase Transition Behavior of VO₂ by Titanium (Ti⁴⁺) Doping. Technical report, Sci. Rep., 2015.
- [158] M. Rodriguez-Vega, M.T. Simons, E. Radue, S Kittiwatanakul, J. Lu, S.A. Wolf, R.A. Lukaszew, I. Novikova, and E. Rossi. Effect of inhomogeneities and substrate on the dynamics of the metal-insulator transition in VO₂ thin films. *Phys. Rev. B*, 92 :115420, 2015.
- [159] K. V. K Rao, S. V. N. Naidu, and L. Iyengar. Thermal expansion of rutile and anatase. *J. Am. Ceram. Soc.*, 53 :124, 1970.
- [160] M. Wang, L. Fan, J. Bian, D. Zhang, H. Liu, H. Sun, and Y. Luo. Room-temperature metal-insulator transition of MBE grown VO₂ film investigated by temperature dependent resistance and transmittance. *J. Mater. Sci. : Mater. Electron.*, 28 :1, 2017.
- [161] K. H. G. Ashbee, R. E. Smallman, and G. K. Williamson. Stacking faults and dislocations in titanium dioxide, with special reference to non-stoichiometry. *Proc. R. Soc. A*, 276 :542, 1963.
- [162] A. Sohn, T. Kanki, H. Tanaka, and D.-W. Kim. Visualization of local phase transition behaviors near dislocations in epitaxial VO₂/TiO₂ thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 107 :171603, 2015.
- [163] T.J. Huffman, P. Xu, A.J. Hollingshad, M.M. Qazilbash, L. Wang, R.A. Lukaszew, S. Kittiwatanakul, S. Lu, and S.A. Wolf. Modification of electronic structure in compressively strain vanadium dioxide films. *Phys. Rev. B*, 91 :205140, 2015.
- [164] H. R. Hoekstra, S. Siegel, and F. X. Gallagher. *Reaction of Platinum Dioxide with Some Metal Oxides*, chapter 4, page 39. Advances in Chemistry, 1971.
- [165] S. Westman. Note on a phase transition in VO₂. *Acta Chem. Scand.*, 1 :217, 1961.
- [166] S. V. Ovsyannikov, Y. G. Zainulin, N. I. Kadyrova, A. P. Tyutyunnik, A. S. Semenova, D. Kasinathan, A. A. Tsirlin, N.i Miyajima, and A. E. Karkin. New antiferromagnetic perovskite CaCo₃V₄O₁₂ prepared at high-pressure and high-temperature conditions. *Inorg. Chem.*, 52 :11703, 2013.
- [167] S. Kittiwatanakul, S. A. Wolf, and J. Lu. Large epitaxial bi-axial strain induces a mott-like phase transition in VO₂. *Appl. Phys. Lett.*, 105 :073112, 2014.
- [168] K. D. Rogers. An x-ray diffraction study of semiconductor and metallic vanadium dioxide. *Powder Diffr.*, 8 :240, 1993.
- [169] T. Reeswinkel, D. Music, and J.M. Schneider. Ab initio calculations of the structure and mechanical properties of vanadium oxides. *J. Phys. Condens. Matter*, 21 :145404, 2009.

- [170] H. Heinke, M.O. Möller, D. Hommel, and G. Landwehr. Relaxation and mosaicity profiles in epitaxial layers studied by high resolution X-ray diffraction. *J. Cryst. Growth*, 135 :41, 1994.
- [171] A Boulle, S Kilburger, P Di Bin, E Millon, C Di Bin, R Guinebretière, and A Bessaudou. Role of nanostructure on the optical waveguiding properties of epitaxial LiNbO₃ films. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 42 :145403, 2009.
- [172] K. Nagashima, T. Yanagida, H. Tanaka, and T. Kawai. Stress relaxation effect on transport properties of strained vanadium dioxide epitaxial thin films. *Phys. Rev. B*, 74 :172106, 2006.
- [173] L. L. Fan, S. Chen, Y. F. Wu, F. H. Chen, W. S. Chu, X. Chen, C. W. Zou, and Z. Y. Wu. Growth and phase transition characteristics of pure m-phase vo2 epitaxial film prepared by oxide molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.*, 103 :131914, 2013.
- [174] L L Fan, S Chen, G M Liao, Y L Chen, H Ren, and C W Zou. Comprehensive studies of interfacial strain and oxygen vacancy on metal–insulator transition of VO₂ film. *J. Phys. : Condens. Matter*, 28 :255002, 2016.
- [175] R. Basu, M. Sardar, S. Bera, P. Magudapathy, and S. Dhara. The role of 1-D finite size heisenberg chains in increasing the metal to insulator transition temperature in hole rich VO₂. *Nanoscale*, 9 :6537, 2017.

Table des figures

1.1	Quelques exemples des oxydes métalliques présentant une transition de phase métal-isolant [2].	11
1.2	Diagramme de phases vanadium-oxygène [6].	11
1.3	Domaines d'applications des oxydes à transition de phase métal-isolant [2].	14
1.4	Image d'un commutateur électrique à base de VO ₂ et son schéma électrique équivalent dans l'état isolant et métallique [21].	15
1.5	Structure rutile R de VO ₂ (atomes de vanadium en bleu, atomes d'oxygène en rouge) (a) dans le plan (\vec{b}, \vec{c}); (b) dans le plan (\vec{a}, \vec{b}).	16
1.6	Structure monoclinique M1 de VO ₂ (atomes de vanadium en bleu, atomes d'oxygène O1 en orange et O2 en rouge).	17
1.7	Diagramme de phase de V _{1-x} Cr _x O ₂ réalisé par J.P. Pouget [36].	19
1.8	Au dessus : Schéma de l'évolution de la résistivité en fonction de la température. En dessous : Schéma des différentes caractéristiques décrivant l'hystérésis électrique.	22
1.9	Diagramme de bandes électroniques de VO ₂ dans son état métallique (a) et isolant (b) [23].	23
1.10	Schéma des orbitales d de VO ₂ [49].	25
1.11	Schéma du mécanisme de Peierls.	26
1.12	Diagramme des phases de VO ₂ en fonction de la température, de la pression et des contraintes imposées au matériau [62].	28
2.1	Schéma du procédé de dépôt par évaporation à faisceau d'électrons.	35
2.2	Schéma du procédé de dépôt par ablation laser impulsif (PLD).	37
2.3	Photographie du système d'ablation laser utilisé au sein du SPCTS.	38
2.4	Les trois principaux modes de croissance d'une couche mince [99].	39
2.5	Accommodation du désaccord de maille entre la couche déposée et le substrat.	41
2.6	Représentation de la différence de chemin optique lorsque deux électrons séparés d'une distance \vec{r}_e diffusent.	43
2.7	Représentation de la sphère d'Ewald et du vecteur Q de diffusion. La zone blanche correspond à la zone visible en réflexion; les zones grisées sont accessibles en transmission.	47
2.8	Rocking-curve sur la raie (006) du saphir avec un monochromateur 4 réflexions (courbe noire) et un monochromateur 2 réflexions (courbe rouge) (a) en échelle logarithme et (b) en échelle linéaire.	47
2.9	Schéma d'un goniomètre de type cercle d'Euler.	48
2.10	Photographie du porte-échantillon vu de face (a) et vu de profil (b).	49
2.11	Photographie du four DHS1100 installé sur le porte-échantillon du diffractomètre.	49
2.12	Section transversale (a) et longitudinale (b) de l'espace réciproque [108].	50

2.13	Schéma expliquant le principe d'un ϕ -scan pour un cristal d'axe 4, dont le plan (111) est représenté en hachuré rouge.	51
2.14	Différents types de diffusion de la lumière par la matériau.	52
2.15	Spectre Raman obtenu sur une couche mince de 100 nm de VO ₂ à température ambiante.	53
2.16	Principe de mesure de la résistivité électrique avec les 4 pointes en ligne.	54
2.17	Échantillon de forme quelconque comportant quatre points de contact.	56
2.18	Échantillon en forme de disque plat dont les quatre contacts sont disposés de manière symétrique et orthogonale.	57
2.19	Schéma du circuit électrique utilisé lors des mesures I-V des films minces de VO ₂ (film et électrode vue de profil)	58
2.20	Caractéristiques I-V, à température ambiante, en utilisant le mode tension (a) et le mode courant (b) d'un motif de VO ₂ de 25 μ m de longueur sur 18 μ m de largeur avec une résistance en série de 500 Ω [21].	59
3.1	(a) Photographie d'un film mince de 100 nm de VO ₂ synthétisé par évaporation par canon à électron. (b) Cartographie de l'épaisseur du film mince déduite des mesures par ellipsométrie.	64
3.2	Diagramme θ - 2θ à température ambiante pour une couche mince de VO ₂ de 100 nm d'épaisseur déposée sur un substrat de saphir-c orienté (001).	64
3.3	Diagramme ϕ -scan, à température ambiante, d'une couche mince de VO ₂ de 100 nm d'épaisseur déposée sur un substrat de saphir-c orienté (001) enregistré sur les plans (220) de VO ₂ . Les lignes en pointillés rouges indiquent les positions des plans (104) du saphir.	65
3.4	(a) Schéma de la maille primitive ($\beta = 120^\circ$) de VO ₂ sur le plan $(h0l)_{VO_2}$. (b) Schéma du placement de la maille primitive de VO ₂ ($\beta = 120^\circ$) sur le plan plan $(hk0)_{Al_2O_3}$. (c) Schéma du placement de la maille primitive de VO ₂ ($\beta = 122.6^\circ$) sur le plan plan $(hk0)_{Al_2O_3}$	66
3.5	Schéma du mécanisme de coïncidence de domaines entre un film un substrat.	67
3.6	Diagrammes DRX $\theta - 2\theta$ de trois films de 100 nm d'épaisseur de VO ₂ déposés sur un substrat de saphir-c (courbe noire : type "synthèse simple", courbe rouge : type "recuits", courbe bleue : type "décharge"). Le pic signalé par "*" correspond à la diffraction des plans (009) du saphir.	69
3.7	Diagrammes $\theta - 2\theta$ de trois films de 100 nm d'épaisseur de VO ₂ déposés sur un substrat de saphir-c. Les points gris correspondent aux points expérimentaux, la simulation avec le modèle est représentée par les lignes continues noires : "synthèse simple", rouges : "recuits", bleues : "décharge".	71

3.8	Balayages de type ω de trois films de 100 nm d'épaisseur de VO ₂ déposés sur un substrat de saphir-c. Les points gris correspondent aux points expérimentaux, la simulation des courbes est faite selon le code couleur suivant (courbe noire : films de type "synthèse simple", courbe rouge : films de type "recuits", courbe bleue : films de type "décharge").	73
3.9	Spectres Raman d'un substrat de saphir-c et des films de VO ₂ déposés sur des substrats de saphir-c dans différentes conditions de synthèse (courbe noire : de type "synthèse simple", courbe rouge : de type "recuits", courbe bleue : de type "décharge").	76
3.10	Évolution de la résistivité électrique en fonction de la température pour chaque type de films minces de VO ₂ déposés sur un substrat de saphir-c (courbe noire : type "synthèse simple", courbe rouge : type "recuits", courbe bleue : type "décharge"). Les flèches grises indiquent les températures de transition métal-isolant.	77
3.11	Photographie des circuits obtenus après dépôt des électrodes par lithographie sur le film mince de 100 nm d'épaisseur de VO ₂ / saphir-c. . .	79
3.12	Schéma synthétique du circuit électrique permettant les mesures I-V. . . .	79
3.13	(a) Évolution de la résistance en fonction de la température pour des motifs de VO ₂ déposés sur un substrat de saphir-c. (b) Caractéristiques I-V ($I=f(V_{VO_2})$), pour différentes valeurs de température, en utilisant le mode tension, d'un motif de VO ₂	80
3.14	(a) Évolution des diagrammes DRX $\theta-2\theta$ d'une couche mince de 100 nm de VO ₂ déposée sur un substrat de saphir-c pour des températures comprises entre 50°C et 90°C. (b) Zoom sur la zone 39.4° - 40.3°.	81
3.15	Évolution de la position du pic de diffraction de VO ₂ en fonction de la température pour un film mince de 100 nm de VO ₂ déposé sur un substrat de saphir-c.	82
3.16	Simulation des pics des phases M1 (courbes bleues), Mx (courbes violettes) et R (courbes rouges) présentes dans le pic de diffraction $(020)_{VO_2}$ pour différentes température.	83
3.17	Évolution des fractions volumiques des phases M1 (courbe bleue), Mx (courbe violette) et R (courbe rouge) en fonction de la température pour un film mince de 100 nm de VO ₂ déposé sur un substrat de saphir orienté (001).	85

3.18	Dérivée du premier ordre de l'évolution de la fraction volumique de la phase rutile en fonction de la température dans le cas d'un film mince de 100 nm de VO ₂ déposé sur un substrat de saphir orienté (001). La courbe violette correspond à la montée en température et la courbe bleue à la descente en température.	86
3.19	Photographie de films minces de VO ₂ déposé sur un substrat de saphir orienté (001).	89
3.20	Évolution de la déformation hors du plan e_{zz} de films minces de VO ₂ déposé sur un substrat de saphir orienté (001) en fonction de l'épaisseur des films.	90
3.21	Évolution de la résistivité de films minces de VO ₂ déposé sur un substrat de saphir orienté (001) en fonction de la température.	92
3.22	Évolution de la température de transition métal-isolant (a), de l'ouverture de l'hystérésis (b) et de l'étalement de la transition métal-isolant (c) en fonction de la déformation hors du plan de couches minces de VO ₂ déposées sur des substrats de saphir orienté (001).	93
3.23	Évolution du diagramme de bandes de VO ₂ entre l'état libre de déformation et l'axe c_R en tension.	94
3.24	(a) Évolution de $\ln(\rho)$ en fonction de $1/T$. (b) Evolution de l'énergie d'activation, E_A , en fonction de la déformation hors du plan de couches minces de VO ₂ déposées sur des substrats de saphir orienté (001).	96
3.25	Évolution de la fraction volumique de la phase M1 en fonction de la température pour des films minces de VO ₂ déposé sur un substrat de saphir orienté (001) d'épaisseurs variable (25 nm : courbe verte, 50 nm : courbe bleue et 100 nm : courbe rouge).	97
3.26	Évolution de la température de transition structurale (a), de l'ouverture de l'hystérésis (b) et de l'étalement de la transition structurale (c) en fonction de la déformation hors du plan de couches minces de VO ₂ de différentes épaisseurs déposées sur des substrats de saphir orienté (001).	98
3.27	Évolution de la fraction volumique de phase intermédiaire Mx en fonction de la température pour des films minces de VO ₂ déposé sur un substrat de saphir orienté (001) de 50 nm d'épaisseur (courbe bleue) et de 200 nm d'épaisseur (courbe orange).	99
3.28	Spectres Raman d'un film mince de 100 nm de VO ₂ déposés sur des substrats de saphir-c au cours de la transition métal-isolant.	100
3.29	Diagrammes $\theta - 2\theta$ de films minces de VO ₂ dopés au tungstène (taux de dopage compris entre 0% et 2.3%) déposés sur des substrats de saphir-c.	104

3.30	Évolution du paramètre b de VO_2 en fonction du taux de dopage au tungstène (taux de dopage compris entre 0% et 2.3%) pour des films minces déposés sur des substrats de saphir-c.	105
3.31	Évolution de la résistivité électrique en fonction de la température de films minces de VO_2 dopés au tungstène (taux de dopage compris entre 0% et 2.3%) déposés sur des substrats de saphir-c.	105
3.32	Évolution de la température de transition métal-isolant (T_{MIT}^{up}), de l'étalement de la transition (ΔT) et de l'amplitude de la transition ($\frac{\rho_{max}}{\rho_{min}}$) de films minces de VO_2 dopés au tungstène (taux de dopage compris entre 0% et 2.3%) déposés sur des substrats de saphir-c.	106
3.33	Diagramme de bandes de VO_2 non dopé et dopé au tungstène dans l'état isolant.	107
3.34	Évolution de la position du pic de diffraction associé au VO_2 en fonction de la température pour des films minces de VO_2 dopés au tungstène (taux de dopage compris entre 0% et 0.8%) déposés sur des substrats de saphir-c.	109
3.35	Évolution des fractions volumiques de la phase monoclinique M1 et la phase rutile R en fonction de la température pour des films minces de VO_2 dopés au tungstène (taux de dopage compris entre 0% et 0.6%) déposés sur des substrats de saphir-c.	110
3.36	Évolution de la fraction volumique de la phase intermédiaire en fonction de la température pour des films minces de VO_2 dopés au tungstène (taux de dopage compris entre 0% et 0.6%) déposés sur des substrats de saphir-c.	111
4.1	Schéma de l'interface entre la phase rutile de VO_2 et le substrat de TiO_2 orienté (001).	118
4.2	Schéma du plan de glissement (plan hachuré en violet) et du vecteur de Burgers pour une maille rutile de VO_2	119
4.3	(a) Diagramme θ - 2θ d'une couche mince de VO_2 de 100 nm d'épaisseur déposée sur un substrat de TiO_2 orienté (001) (b) Zoom sur la zone 61° - 67°	120
4.4	ϕ -scan d'une couche mince de 100 nm de VO_2 sur substrat de TiO_2 (001) sur la tache de diffraction $(202)_{\text{VO}_2}$ (en rouge) et $(202)_{\text{TiO}_2}$ (en noir).	121
4.5	(a) Rocking curve du pic de diffraction $(002)_{\text{TiO}_2}$. (b) Rocking curve du pic de diffraction $(002)_{\text{VO}_2}$. Courbes expérimentales en noir, simulations en rouge.	122
4.6	Évolution des diagrammes θ - 2θ d'une couche mince de 100 nm de VO_2 lors de la montée de la température.	123

4.7	Diagramme θ - 2θ d'une couche mince de 100 nm de VO ₂ déposée sur un substrat de TiO ₂ orienté (001) (a) avant la transition, (b) pendant la transition et (c) après la transition structurale de VO ₂ . La courbe noire correspond aux points expérimentaux et la courbe rouge correspond à la simulation effectuée.	124
4.8	Évolution des fractions volumiques des phases de VO ₂ en fonction de la température, calculés lors d'un cycle de montée et de descente en température entre 35°C et 105°C, pour un film mince de 100 nm déposé sur un substrat TiO ₂ (001).	125
4.9	Dérivée de l'évolution de la fraction volumique de la phase rutile en fonction de la température pour une couche mince de 100 nm. La courbe violette correspond à la montée en température et la courbe bleue à la descente en température.	126
4.10	Évolution de la résistivité d'un film mince de 100 nm de VO ₂ déposé sur un substrat TiO ₂ (001) lors de la montée en température (courbe rouge) et de la descente en température (courbe bleue).	127
4.11	Évolution de la résistivité électrique d'un film mince de 100 nm de VO ₂ déposé sur un substrat TiO ₂ (001) en fonction de la température. La courbe violette correspond à une rotation de 90° du dispositif "quatre pointes" par rapport à la courbe rouge.	128
4.12	(a) Évolution de la résistance en fonction de la température pour des motifs de VO ₂ déposés sur un substrat de TiO ₂ (001). (b) Caractéristiques I-V (I=f(V _{VO2})), pour différentes valeurs de température, en utilisant le mode tension, d'un motif de VO ₂	129
4.13	Évolution de la résistivité électrique en fonction de la température pour des films minces de VO ₂ /TiO ₂ (001) de 15 nm (courbe verte) , 50 nm (courbe bleue) et 100 nm (courbe rouge) d'épaisseur.	130
4.14	Évolution de température de transition métal-isolant (a), de l'ouverture de l'hystérésis (b) et de l'étalement de la transition métal-isolant (c) en fonction de l'épaisseur de la couche de VO ₂ déposée sur un substrat de TiO ₂ orienté (001).	131
4.15	Évolution de la fraction de phase M1 (a) et de la fraction de phase rutile (b) en fonction de la température pour des films minces de 15 nm (courbe verte) , 50 nm (courbe bleue) et de 100 nm (courbe rouge).	132
4.16	Évolution de température de transition de phase structurale (a), de l'ouverture de l'hystérésis (b) et de l'étalement de la transition structurale (c) en fonction de l'épaisseur de la couche de VO ₂ déposée sur un substrat de TiO ₂ orienté (001).	133

4.17	Évolution de l'état de déformation hors du plan en fonction de l'épaisseur des couches minces de VO ₂ déposées sur un substrat de TiO ₂ orienté (001).	135
4.18	Positions des nœuds asymétriques de la couche et du substrat dans l'espace réciproque.	138
4.19	Cartographie de l'espace réciproque de la réflexion (202) _{TiO2} et de la réflexion (202) _{VO2} pour des films minces de 15, 50 et 100 nm de VO ₂ déposés sur un substrat de TiO ₂ orienté (001).	139
4.20	Évolution de la déformation élastique observée le long de l'axe a_{VO_2} d'après (a) la valeur moyenne des paramètres de maille de VO ₂ rutile, (b) S. Westman [165], (c) D. Kucharczyck <i>et al.</i> [26], (d) K.D. Rogers [168], (e) D.B. McWhan <i>et al.</i> [24], (f) M. Marezio <i>et al.</i> [34].	140
4.21	Évolution du diagramme de bandes de VO ₂ entre l'état libre de déformation et l'axe c_R en compression.	142
4.22	Évolution du paramètre a de VO ₂ libre de contrainte (a_b) en fonction de l'épaisseur du film mince de VO ₂ déposé sur un substrat de TiO ₂ orienté (001), d'après (a) la valeur moyenne des paramètres de maille de VO ₂ rutile, (b) S. Westman [165], (c) D. Kucharczyck <i>et al.</i> [26], (d) K.D. Rogers [168], (e) D.B. McWhan <i>et al.</i> [24], (f) M. Marezio <i>et al.</i> [34].	142
4.23	Diagrammes de bandes de VO ₂ isolant libre de contrainte (a) et en présence de lacunes d'oxygène (b).	143
4.24	Diagrammes de bandes de VO ₂ métallique libre de contrainte (a) et en présence de lacunes d'oxygène (b).	144
4.25	(a) Projection perpendiculaire au plan (111) de VO ₂ . (b) Projection perpendiculaire au plan (111) de TiO ₂	146
4.26	Diagramme θ - 2θ d'une couche mince de 100 nm de VO ₂ déposée sur un substrat de TiO ₂ orienté (111).	148
4.27	Rocking curve du pic de diffraction (a) (111) _{TiO2} , (b) (111) _{VO2} , (c) (222) _{TiO2} , (d) (222) _{VO2} pour une couche mince de 100 nm de VO ₂ déposée sur un substrat de TiO ₂ orienté (111).	148
4.28	Évolution des diagrammes θ - 2θ d'une couche mince de 100 nm de VO ₂ en fonction de la température.	149
4.29	Décomposition du pic de diffraction (002) _{VO2} (a) avant la transition, (b) pendant la transition et (c) après la transition de phase d'une couche mince de 100 nm de VO ₂ déposée sur un substrat TiO ₂ (111).	150
4.30	Évolution des fractions volumiques des phases de VO ₂ en fonction de la température pour un film mince de 100 nm déposé sur un substrat de TiO ₂ orienté (111).	151

4.31	Évolution de la résistivité d'un film mince de 100 nm de VO ₂ déposé sur un substrat TiO ₂ (111) lors de la montée en température (courbe rouge) et de la descente en température (courbe bleue).	152
4.32	Évolution de la résistivité d'un film mince de 100 nm de VO ₂ déposé sur un substrat TiO ₂ (111) en fonction de la température. La courbe rouge correspond à une rotation de 90° de l'échantillon par rapport à la courbe noire.	153
4.33	(a) Évolution de la résistance en fonction de la température pour des motifs de VO ₂ déposés sur un substrat de TiO ₂ (111). (b) Caractéristiques I-V (I=f(V _{VO2})), pour différentes valeurs de température, en utilisant le mode tension, d'un motif de VO ₂	154
4.34	Évolution de la résistivité en fonction de la température pour des films minces de 15 nm (courbe verte), 50 nm (courbe bleue) et 100 nm (courbe rouge) d'épaisseur.	155
4.35	Évolution de la résistivité en fonction de la température pour un film mince de 15 nm d'épaisseur de VO ₂ déposé sur un substrat de TiO ₂ orienté (111).	156
4.36	Évolution de la température de transition (a), de l'ouverture de l'hystérésis (b) et de l'étalement de la transition (c) en fonction de l'épaisseur de couches minces de VO ₂ déposées sur un substrat de TiO ₂ orienté (111).	157
4.37	Simulation (courbe en rouge) du diagramme $\theta - 2\theta$, à 40°C, d'une couche mince de 15 nm de VO ₂ déposée sur un substrat de TiO ₂ orienté (111).	158
4.38	Évolution de l'aire du pic de VO ₂ lors de la simulation en fonction de la température.	159
4.39	Évolution de la fraction volumique (a) de la phase M1 de VO ₂ et (b) de la phase rutile en fonction de la température pour des films minces de 50 nm (courbe bleue) et 100 nm (courbe rouge) d'épaisseur.	160
4.40	Évolution de la température de transition structurale (a), de l'ouverture de l'hystérésis (b) et de l'étalement de la transition (c) en fonction de l'épaisseur de couches minces de VO ₂ déposées sur un substrat de TiO ₂ orienté (111).	161
4.41	Évolution de l'état de déformation hors du plan en fonction de l'épaisseur de couches minces de VO ₂ déposées sur un substrat de TiO ₂ orienté (111).	162
4.42	Évolution de l'état de déformation de l'axe c_{VO_2} en fonction de l'épaisseur de couches minces de VO ₂ déposées sur un substrat de TiO ₂ orienté (111).	164

Liste des tableaux

1.1	Température des transitions de phases métal-isolant des différents oxydes de vanadium.	12
1.2	Paramètres de maille de la structure rutile de VO ₂ à 360K [24].	16
1.3	Paramètres de maille de la structure monoclinique M1 de VO ₂ [26].	18
1.4	Paramètres de maille de la structure monoclinique R(M1) de VO ₂	18
1.5	Paramètres de maille de la structure monoclinique R(M2) de VO ₂	20
1.6	Caractéristiques de la transition du dioxyde de vanadium en fonction du mécanisme de transition étudié.	26
2.1	Paramètres de dépôt des films minces de VO ₂	38
2.2	Facteurs correctifs C en fonction des dimensions de l'échantillon et des pointes [113].	55
3.1	Paramètres de maille hors du plan et déformation hors du plan pour les films minces obtenus à partir des différents types de synthèse.	70
3.2	Paramètres obtenus après la simulation des diagrammes $\theta - \theta$ pour chaque type de films minces.	72
3.3	Paramètres obtenus d'après la simulation des balayages de type ω -scans pour chaque type de films minces de VO ₂	74
3.4	Coefficients de dilatation thermiques de la phase M1 de VO ₂ , entre la température ambiante et la température de transition structurale, T_{SPT} , et coefficient de dilatation thermique moyen, entre la T_{SPT} et la température de dépôt, T_d , pour la phase rutile de VO ₂	91
3.5	Paramètres de dépôt des films minces de VO ₂	102
3.6	Noms des échantillons dopés synthétisés par ablation laser et caractéristiques de dépôts.	102
3.7	Taux de dopage molaire des différents échantillons.	103
3.8	Caractéristiques des hystérésis de l'évolution de la fraction volumique de la phase rutile de VO ₂	109
4.1	Coefficients thermiques moyens dans le domaine de température 25-500°C pour TiO ₂ et 87-500°C pour VO ₂	116
4.2	Paramètres de maille de TiO ₂ et de VO ₂ à 500°C.	117
4.3	Paramètres de maille de la phase rutile d'un cristal de VO ₂ présents dans la littérature obtenus pour une température T donnée.	136

Résumé

Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit concernent l'étude du rôle des déformations (épitaxiale et d'origine thermique) sur les transitions structurales et électriques du dioxyde de vanadium. A cet effet, nous avons synthétisé des films minces de VO₂ par évaporation à faisceau d'électrons et par ablation laser. La géométrie des déformations est contrôlée en modifiant, d'une part, la nature des substrats et, d'autre part, l'épaisseur des dépôts.

Dans le cas de la croissance sur des substrats de saphir (Al₂O₃) orientés (001), le fort désaccord de réseau entraîne une croissance par coïncidence de domaine, de sorte que les déformations résiduelles résultent exclusivement du désaccord de coefficient de dilatation entre la couche et le substrat. L'étude de la transition structurale par diffraction des rayons X et l'étude de la résistivité électrique via un dispositif 4 pointes ont montré que la déformation en tension selon l'axe c_R conduit à une augmentation de la température de transition ($> 68^\circ\text{C}$). L'apparition d'une phase intermédiaire a été mise en évidence au cours de l'étude structurale en température.

La croissance sur des substrats de TiO₂ orientés (001) et (111) est caractérisée par un désaccord de réseau de plus faible ($\sim 1\%$) avec une épaisseur critique de 4 nm, à partir de laquelle des dislocations sont créées en vue de relaxer l'énergie élastique. L'étude des transitions électriques et structurales a mis en évidence que l'évolution des transitions résulte d'une compétition entre les déformations épitaxiales, les déformations d'origine thermique et la présence de lacunes d'oxygène à l'interface.

Mots clés : transition métal-isolant, transition de phase structurale, dioxyde de vanadium, diffraction des rayons X.

Abstract

The research presented in this manuscript deals the study of the effect of strain (epitaxial or thermal) on the structural and the electrical transitions of vanadium dioxide. VO₂ thin films have been synthesized by e-beam deposition and Pulsed Laser Deposition methods. The strain geometry is controlled by modifying, on the one hand, the nature of the substrates and, on the other hand, the thickness of thin films.

In the case of (001) sapphire substrates (Al₂O₃), the important lattice mismatch leads to a domain matching epitaxial growth mechanism, so that the residual strain solely result from the film/substrate thermal expansion mismatch. The study of the structural phase transition, using X-ray diffraction, and the study of the metal-insulator transition, using a 4-probes device, showed that the tensile strain along the c_R axis leads to an increase of the transition temperature ($> 68^\circ\text{C}$). The appearance of an intermediate phase was demonstrated during the study of the structural phase transition.

Growth on (001)- and (111)-TiO₂ substrates is characterized by a weaker lattice mismatch ($\sim 1\%$), with a critical thickness of 4 nm, from which dislocations are created to relax the elastic energy. The study of electrical and structural transitions has shown that the evolution of transitions results from a competition between epitaxial distortion, thermal distortions and the presence of oxygen vacancies at the interface.

Keywords : metal-insulator transition, structural phase transition, vanadium dioxide, X-ray diffraction.