



Defence Research and  
Development Canada

Recherche et développement  
pour la défense Canada



# Étude du $\text{VO}_2$ déposé par pulvérisation magnétron RF comme matériau fonctionnel pour la commutation IR

*Suzanne Paradis  
RDDC Valcartier*

**Defence R&D Canada – Valcartier**

Note technique

DRDC Valcartier TN 2005-375

Février 2006

Canada



# **Étude du VO<sub>2</sub> déposé par pulvérisation magnétron RF comme matériau fonctionnel pour la commutation IR**

*Suzanne Paradis*  
RDDC Valcartier

**R & D pour la défense Canada - Valcartier**

Note technique

DRDC Valcartier TN 2005-375

2006-02-10

Auteure

---

Suzanne Paradis, ing. M.Sc

Approuvé par

---

Jean-Marc Garneau  
Chef de section SOP

Publication approuvée par

---

Gilles Bérubé  
Scientifique en chef

## Abstract

---

Thin film fabrication of vanadium dioxide ( $\text{VO}_2$ ) by magnetron radio frequency (RF) sputtering technique was investigated at the Micro-systems laboratory. This functional material shows a semiconductor/metal transition that is suited for applications that require IR transmission or reflection attenuation (infrared switch). A MOS structure (Metal/Oxide/Semiconductor) respectively for silicon/silicon oxide/ $\text{VO}_2$  was produced and experiments were conducted to verify the semiconductor/metal transition properties (optical and electrical) of the thin films produced herein. When subjected to a rise of temperature, the MOS structure showed a thermochromic transition phase with a transition temperature of about  $60^\circ\text{C}$  for the specimen tested. The corresponding observed decrease in resistance was 3 ranges of order as well as an optical transmission decrease in the far IR range (8-12 microns) down to about 5%. Electrochromic phase transition was briefly investigated by applying a pulsed voltage varying from 0 to 40V but results were not conclusive and need further investigation.

## Résumé

---

La préparation de couches minces de dioxyde de vanadium ( $\text{VO}_2$ ) par pulvérisation magnétron radio fréquence (RF) a été étudiée au laboratoire Micro-systèmes. Ce matériau fonctionnel possède une capacité de transition de phase semi-conducteur/ conducteur qui est recherchée lors d'applications requérant l'atténuation de la transmission ou de la réflexion infrarouge (IR). Une structure MOS (Métal/Oxyde/Semi-conducteur) de Silicium/oxyde de silicium / $\text{VO}_2$  a été produite et étudiée pour vérifier les changements de propriétés électriques et optiques lors de la transition de phase. Lorsque soumise à une hausse de température, la structure MOS montre une transition de phase thermochrome à une température de transition d'environ  $60^\circ\text{C}$ . Une baisse en résistance d'environ trois ordres de grandeur est observée de même qu'une diminution de la transmission optique pour l'infrarouge lointain (8-12 microns) jusqu'à 5%. L'obtention d'une transition de phase en mode électrochrome a été brièvement étudiée en utilisant une tension pulsée entre 0 et 40V mais les résultats ne sont pas concluants et nécessitent des études plus approfondies.

## Executive summary

---

The aim of this note is to put together all the relevant information needed for the deposition of vanadium dioxide ( $\text{VO}_2$ ) thin film using the technique of magnetron plasma RF sputtering available at the Micro-Systems laboratory. This study was conducted under the project TIF 15EZ01 “Miniature spectrometer for chemical bacteriologic agent standoff detection”.

$\text{VO}_2$  has the capacity to undergo a phase transition from semiconductor to conductor that makes it one of the most promising smart materials. Indeed, this transition occurs in a very short time: of the order of millisecond or nanosecond depending if the transition occurs in thermochromic or electrochromic mode. The phase transition induces significant changes of the electrical and optical properties and this, up to the far infrared (8-12 microns). Military systems could be well suited by this material for improved performance. In electro-optic systems, IR switches could advantageously replace mechanical switches; in a situation of counter-defeat these switches could protect sensors of a surveillance system or even be a functional component used to modify the retro-reflexion.

As a first step we will define the terms electrochromic and thermochromic, then we will tackle the specific properties of the transition of  $\text{VO}_2$ . The recent developments done to modify these properties will be discussed next. Some military applications using  $\text{VO}_2$  will be briefly overviewed.

As a second step we will look in more details the sputtering procedure of  $\text{VO}_2$ . The general principles of sputtering will be seen and then we will detail experimental techniques used to measure the phase transition and the corresponding changes in infrared transmission in thermochromic and electrochromic mode.

Finally, properties of samples produced at the Micro-System laboratory will be given as well as future work needed to improve further the phase transition performance.

## Sommaire

---

L'objectif de cette note est de rassembler l'information pertinente pour la fabrication de couche mince de dioxyde de vanadium ( $\text{VO}_2$ ) à l'aide de la technique de pulvérisation magnétron radio fréquence (RF) utilisée au laboratoire Micro-Systèmes. Cette étude sur la fabrication du  $\text{VO}_2$  a été faite dans le cadre du projet FIT 15EZ01 « Spectromètre miniature pour la détection à distance d'agents chimiques et bactériologiques ».

Le  $\text{VO}_2$  ayant une capacité de transition de phase semi-conducteur/conducteur exceptionnelle, il fait parti des matériaux dits « intelligents » les plus prometteurs. En effet, cette transition de phase s'effectue dans un laps de temps très court, de l'ordre du milliseconde ou nanoseconde, selon qu'elle s'effectue en mode thermochromique ou électrochromique. Le changement de phase induit des changements significatifs des propriétés électriques et optiques et ce, jusque dans l'infrarouge lointain (8-12 microns). Les systèmes militaires pourraient donc y trouver leur compte dans l'amélioration de leurs performances. Des commutateurs IR dans des systèmes électro-optiques peuvent remplacer très avantageusement des commutateurs mécaniques; dans une situation de contre-mesure ces commutateurs peuvent également protéger un capteur du système de surveillance ou encore jouer le rôle de composante anti-réflexion.

Dans un premier temps, nous introduirons les termes électrochrome et thermochrome, puis nous aborderons les propriétés de transition particulières au  $\text{VO}_2$ . Nous discuterons ensuite des avancements récents faits pour moduler ces propriétés ainsi que l'utilisation potentielle du  $\text{VO}_2$  pour quelques applications militaires.

Dans un deuxième temps, nous regarderons de plus près le mode de fabrication du  $\text{VO}_2$  par pulvérisation. Nous débiterons en revoyant brièvement les principes généraux de la technique de pulvérisation. Ensuite, nous détaillerons plus spécifiquement les techniques expérimentales utilisées pour mesurer la transition de phase et les changements de transmission infra rouge (IR) en mode thermochromique et électrochromique.

Finalement, nous présenterons les propriétés des couches minces de  $\text{VO}_2$  produites au laboratoire Micro-Systèmes ainsi qu'un aperçu des travaux à venir pour améliorer les performances de transition.

# Table des matières

Abstract.....	i
Résumé .....	ii
Executive summary .....	iii
Sommaire.....	iv
Table des matières .....	v
Liste des figures.....	vii
Remerciements .....	ix
1. Introduction .....	1
1.1 Définitions .....	1
1.2 VO <sub>2</sub> .....	2
1.3 Avancements récents.....	3
1.4 Applications militaires.....	4
2. Dépôt par pulvérisation cathodique <sup>extraits tirés de [--]</sup> .....	6
2.1 Description générale.....	6
2.2 Principe physique .....	6
2.3 Pulvérisation simple ou réactive.....	8
2.4 Distance entre les électrodes.....	8
2.5 Pulvérisation cathodique à haute fréquence (RF).....	9
2.6 Effet magnétron .....	10
3. Techniques expérimentales.....	12
3.1 Pulvérisation.....	13
3.2 Transition semi-conducteur/conducteur .....	15
3.3 Mesures de transmission IR.....	15
3.3.1 En mode thermochromique .....	16
3.3.2 En mode électrochromique.....	16

4.	Résultats .....	18
4.1	Épaisseur de la couche mince.....	18
4.2	Transmission IR en mode thermo-chromique.....	19
4.3	Transmission IR en mode électrochromique.....	20
5.	Conclusion et travaux à venir .....	21
6.	Références .....	22
	Annexe A : Préparation des échantillons de Si/SiO <sub>2</sub> .....	24
	Annexe B : Pulvérisation de VO <sub>2</sub> .....	26
	Annexe C : Caractéristiques du pulvérisateur CORONA VACUUM COATERS.....	29
	Distribution list.....	31

## Liste des figures

---

- Figure 1: Changement de structure cristalline lors de la transition du VO<sub>2</sub> de l'état semi-conducteur (monoclinique) à métallique (tétragonale)..... 2
- Figure 2 : Schéma du principe de la pulvérisation cathodique : Des ions d'argon Ar<sup>+</sup> du plasma sont accélérés dans le champ électrique de la cible (le « self bias »), portée à une tension négative par rapport à celle du plasma. Les particules pulvérisées vont diffusées dans toute l'enceinte. Un certain nombre d'entre elles sont recueillies sur le substrat, placé en face de la cible, et sur lequel elles forment une couche mince. .... 7
- Figure 3 : Nuage luminescent d'un plasma simple d'argon : les électrons accélérés provoquent par collision inélastique l'excitation des atomes d'Ar et ces atomes excités émettent un rayonnement lumineux : la "luminescence cathodique" Le plasma est la base de la pulvérisation cathodique..... 8
- Figure 4 : Cible de Vanadium après plusieurs heures d'utilisation. Le sillon annulaire est visible. Le plasma est concentré dans la zone où le champ magnétique est le plus intense, il se forme donc une zone luminescente circulaire de forme annulaire. Ceci occasionne, après plusieurs heures de fonctionnement, une profonde déflexion à l'aplomb de l'anneau luminescent..... 9
- Figures 5 & 6 : La technique dite de pulvérisation par magnétron consiste à confiner les électrons dans un champ magnétique près de la surface de la cible. Cette technique permet de multiplier les densités de courant, par un facteur supérieur à 10..... 10
- Figure 7 : Résultat final de l'assemblage multicouche « MOS » où l'on voit les électrodes d'Al sur le dessus. .... 13
- Figure 8 : Système Corona Vacuum Coater ancien modèle et vue à droite de l'enceinte à vide.13
- Figure 9a & b : Vue général du montage pour la mesure de la T<sub>t</sub> thermochromique : l'échantillon est montée sur une plaquette métallique sur laquelle un thermocouple est fixé. Le tout est déposé sur une table chauffante. La distance entre les deux sondes est fixe et constante (1cm). L'enregistrement de la résistance et de la température se fait automatiquement. b) détail du montage montrant les sondes sur un échantillon. .... 15
- Figure 10: Porte-échantillon chauffant pour les tests de transmission en mode thermochromique ..... 16
- Figure 11 : Pour les tests électrochromiques, le porte échantillon est un laminé sur lequel est soudé un fil qui relie le laminé aux électrodes d'Al sur le VO<sub>2</sub> ( avec une époxy conductrice d'Ag). La tension négative est appliquée sur ces doigts d'Al. Les électrodes d'Al situées du côté du Si sont en contact avec les coussinets métalliques fixés sur le laminé. La tension positive est appliquée de ce côté. L'échantillon est tenu en place par

une fenêtre de Plexiglass ayant une ouverture. Un champ électrique est ainsi appliqué aux bornes du VO<sub>2</sub> et la couche isolante SiO<sub>2</sub> empêche la circulation d'un courant. .... 17

Figure 12 : Pour une puissance RF fixe de 52 W, nous obtenons un taux de déposition linéaire d'environ 6nm/min. L'épaisseur peut donc être facilement contrôlée avec le temps de déposition. Nos échantillons utilisés dans cette étude ont été produits à 1500WMIN, pour une épaisseur d'environ 170nm..... 18

Figure 13 : Courbes montrant la variation de résistance électrique pour des échantillons de VO<sub>2</sub> d'épaisseur variable..... 19

Figure 14 : À gauche on voit l'échantillon VO<sub>2</sub> à la température de la pièce. À droite, le même échantillon à 85°C. .... 19

Figure 15: Ces courbes ont été obtenues en chauffant l'échantillon de 170nm jusqu'à 100°C. .20

## Remerciements

---

J'aimerais remercier monsieur Philips Laou pour son soutien constant et ses conseils judicieux lors de la rédaction de ce document. Mes remerciements vont également à messieurs David Alain et Louis Durand respectivement pour l'aide précieuse lors des manipulations de fabrication et de caractérisation entourant le VO<sub>2</sub> et la compilation des informations à l'Annexe C. Finalement, je tiens à remercier mon collègue Philippe Mérel pour ses avis et son aide lors des problèmes rencontrés en pulvérisation.

Intentionnellement en blanc.

# 1. Introduction

---

Les matériaux dits fonctionnels sont des matériaux utilisés pour leur excellente capacité à remplir une fonction spécifique en tant que composante dans une structure. Ces matériaux sont très utiles pour les applications civiles et militaires. Le VO<sub>2</sub> fait parti de cette famille de matériau.

Dans cette section, nous donnerons la définition des termes électrochrome et thermochrome. Nous aborderons ensuite les propriétés de transition particulières au VO<sub>2</sub> et discuterons des avancements récents faits pour moduler ces propriétés. L'utilisation potentielle du VO<sub>2</sub> pour quelques applications militaires sera ensuite discutée.

## 1.1 Définitions

Les termes électrochrome et thermochrome désignent tous les deux les matériaux qui changent leurs propriétés optiques (par exemple la transmission) ou électriques (ex. la résistivité) de façon réversible. C'est une transition d'état semi-conducteur à conducteur.

Dans le cas des électrochromes, ce changement de propriétés survient lorsque le matériau gagne ou perd des électrons (autrement dit, lors d'un changement d'état d'oxydoréduction); sous l'effet d'un champ électrique, par implantation ionique ou encore photo excitation.

C'est en 1704 à Berlin que fut découvert par Diesbach [1-2-3-4] le premier matériau électrochrome: le bleu de Prusse (ferrocyanure ferrique), premier pigment artificiel produit par réaction de la potasse sur du sulfate de fer et utilisé abondamment dans l'industrie de la coloration jusqu'au siècle dernier. Le bleu de Prusse est un précipité qui se forme par des réactions d'oxydoréduction entre le cyanure et le fer, en milieu aqueux.

À l'origine, ce terme électrochrome fut donc utilisé pour désigner les matériaux qui changeaient de couleur par le gain ou le retrait d'électrons. Bien que la « coloration » fasse référence au spectre du visible, l'électrochromisme décrit également les changements dénotés au-delà du visible. (Ceux dans l'infra rouge étant particulièrement d'intérêt pour les militaires).

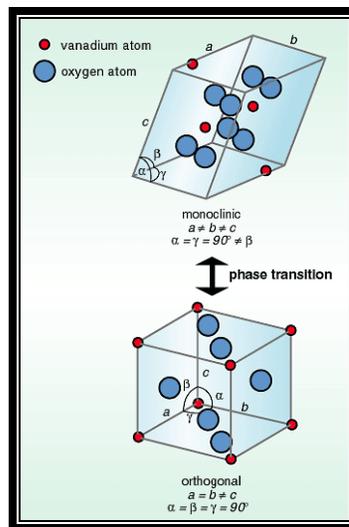
Le terme thermochrome quant à lui désigne les matériaux qui présentent un changement de propriétés réversible sous l'influence de la température. La température à laquelle s'effectuent ces changements est appelée température de transition, T<sub>t</sub>.

## 1.2 VO<sub>2</sub>

À cause de leur structure électronique particulière\* [5], ce sont les oxydes des métaux de transition (les 30 éléments chimiques de numéro atomique 21 à 30, 39 à 48, et 71 à 80 du tableau périodique) qui permettent d'observer l'électrochromisme et le thermochromisme. Parmi eux, les oxydes de W ont été parmi les plus étudiés au siècle dernier. [6]

Puis en 1959, Morin [7] caractérise pour la première fois le comportement thermochromique des oxydes de vanadium. Ce dernier est un métal avec une valence variable permettant la formation de plusieurs types d'oxydes : VO, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>, VO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Le V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est un isolant alors que le VO est métallique [8].

Morin découvre que les oxydes intermédiaires du vanadium subissent une transition d'état semi-conducteur à métallique à des T<sub>1</sub> qui varient d'un oxyde à l'autre. Le plus spectaculaire étant le VO<sub>2</sub> qui passe d'une phase semi-conductrice à une phase métallique à une température près de l'ambiante soit 341 K (68°C). La Figure 1 illustre le changement de phase cristalline du VO<sub>2</sub>. En comparaison, le VO a une T<sub>1</sub> de 126 K (-147°C), le V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 140K (-133°C).



**Figure 1: Changement de structure cristalline lors de la transition du VO<sub>2</sub> de l'état semi-conducteur (monoclinique) à métallique (tétraogonale).**

\* À l'exception du cuivre et du chrome, les métaux de transition ont deux électrons dans leur orbitale extérieure s, même les éléments avec une orbitale 3d incomplète. Ceci est inhabituel car normalement les orbitales plus basses sont remplies avant les orbitales extérieure, mais dans ce cas les orbitales s des éléments des métaux de transition sont à un niveau d'énergie plus faible que les orbitales d. Comme les atomes sont toujours dans leur état énergétique le plus stable, les orbitales s sont remplies d'abord. Cette façon inhabituelle de remplir les orbitales donne la capacité des électrons de la couche d de se délocaliser dans le réseau métallique.

Le très grand intérêt du VO<sub>2</sub> tient aussi au fait que la transition de phase s'accompagne d'un changement très prononcé des propriétés optiques et électriques. La transmission dans l'infrarouge IR passe de 80% (état semi-conducteur) à près de 0% (état métallique) de même que la conductivité et la réflectivité augmentent substantiellement à l'état métallique.

La possibilité de pouvoir moduler les propriétés de transmission optique, de résistivité, et de réflexion dans l'IR, et ce de façon passive (autonome), a encouragé le développement de plusieurs applications industrielles. Pour n'en nommer que quelques-unes, soulignons: l'industrie automobile (vitres anti-reflet), le domaine du bâtiment (fenêtre qui bloque les rayons IR lors des journées ensoleillées pour garder les pièces au frais) et de l'aérospatiale (changer l'émissivité des surfaces en fonction de la température afin de garder constante la température à l'intérieur des engins spatiaux qui font face à des températures extrêmes) [9-10-11-12].

### 1.3 Avancements récents

Il est indispensable, pour certaines applications, de diminuer la température de transition. Récemment, des chercheurs ont démontré qu'il était possible de faire varier la température de transition en incorporant dans la structure du VO<sub>2</sub> des éléments dopants. Lorsque l'on veut produire un excès d'électrons (des donneurs), on dit que c'est un dopage de type N (négatif). Les cations de grande valence (Nb<sup>5+</sup>, Ta<sup>5+</sup>, Mo<sup>6+</sup>, W<sup>6+</sup>)<sup>\*</sup> agissent comme des donneurs. La T<sub>t</sub> du VO<sub>2</sub> diminue lorsqu'ainsi dopé. En contre partie, les cations de basse valence (Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>) agissent comme des accepteurs d'électrons (ou trou) et font augmenter la T<sub>t</sub> [13-14-15]. On dit de ce dopage qu'il est de type P (positif).

L'intérêt d'avoir des donneurs d'électrons dans la structure semi-conductrice du VO<sub>2</sub> est qu'en augmentant la concentration des électrons, le niveau de Fermi<sup>†</sup>, se rapproche du bas de la bande de conduction (au lieu d'être au milieu de la bande interdite) facilitant ainsi le passage de l'état semi-conducteur à métallique. On peut ainsi mieux adapter la température de transition en fonction de besoins particuliers.

La concentration critique d'électrons permettant d'avoir une transition est décrite selon le critère de Mott

$$(n_c)^{1/3} r_c = 0.25 \quad \text{où } r_c \text{ est le rayon atomique de Bohr}$$

---

<sup>\*</sup> Pour être donneur d'électron, l'élément choisi doit être sensiblement de même dimension atomique que l'atome hôte afin de s'intégrer dans le réseau cristallin. Cet atome formera le même type de liaisons, mais comme il a plus d'électrons périphériques que son hôte, au moins un de ses électrons ne pourra participer aux liaisons covalentes du cristal. Cet électron est de trop. Il est de ce fait très peu solidaire de son noyau. Il se libérera facilement sous l'influence de l'énergie thermique ou d'un champ électrique.

<sup>†</sup>En physique du solide, il existe un diagramme représentant la théorie des bandes d'énergie où le niveau de Fermi caractérise l'énergie où l'on peut trouver des électrons dans un solide parfait (sans défaut) à la température du zéro absolu. Le positionnement du niveau de Fermi dans ce diagramme va déterminer dans quelle catégorie le matériau doit être classé (isolant, conducteur ou semi-conducteur).

La densité critique d'électrons pour le VO<sub>2</sub> est estimée à 10<sup>18</sup> électrons/cm<sup>3</sup>.

Une concentration aux alentours de 2% atomique de dopant W serait suffisante pour atteindre cette densité critique et permettre de faire diminuer la T<sub>t</sub> à 36°C [16] et même à 15°C [17]. Ces baisses de T<sub>t</sub> affectent aussi l'ensemble des propriétés IR du VO<sub>2</sub>.

D'autres chercheurs [18-19-20] soutiennent être en mesure de faire subir la transition semi-conducteur/métallique en appliquant un champ électrique aux bornes du VO<sub>2</sub>. Selon ces chercheurs, cette transition serait purement électronique, et ne nécessiterait aucune augmentation de température du VO<sub>2</sub>. L'effet électrostatique du champ électrique déplacerait les électrons d'un même côté et permettrait d'atteindre la densité critique. Dans une configuration de type MOS (Metal Oxide Semiconductor) avec Si/SiO<sub>2</sub>/VO<sub>2</sub>, la densité critique pourrait être obtenue si on applique la polarité négative de la tension sur le VO<sub>2</sub> et celle positive sur le Si. La densité accrue d'électrons augmenterait le niveau de Fermi. Dans ces études par contre, il n'est pas démontré que ces chercheurs ont réussi à bien isoler l'effet thermochromique. Autrement dit, la transition observée pourrait être le résultat de l'effet combiné électrochromique et thermochromique.

Un avantage non négligeable pour cette transition activée électriquement, c'est que la vitesse de transition est très rapide (nanoseconde) [21] au lieu de milliseconde pour la transition due à l'effet thermique.

## 1.4 Applications militaires

L'utilisation du VO<sub>2</sub> pour des applications militaires est pertinente dans les cas suivants :

- Commutateur IR

Les commutateurs IR sont des composantes importantes de plusieurs systèmes électro-optique (EO). Pour certains systèmes, il faut utiliser ces commutateurs pour avoir une meilleure performance et moins de bruit. La plupart du temps, ces commutateurs sont mécaniques. Les commutateurs IR utilisant le VO<sub>2</sub> ont l'avantage par rapport aux commutateurs mécaniques traditionnels, de prendre peu de place dans la structure, d'être légers et d'être moins vulnérable aux bris et à l'usure.

- Protection de système de surveillance électro-optique (EO)

Un système EO peut être endommagé s'il est éclairé par un laser haute puissance lors d'un scénario de contre-mesure. Si l'on place un commutateur VO<sub>2</sub> devant le capteur du système EO, le mode d'opération imagerie du système EO ne sera pas affecté puisque la transmission est très élevée lorsque le VO<sub>2</sub> est gardé dans son état semi-conducteur.

Toutefois, si la présence d'un laser ennemi pointant sur le système EO est détectée, le VO<sub>2</sub> pourra protéger ce dernier en passant à la phase métallique activée électrochromique. À l'état métallique, le VO<sub>2</sub>

bloque le rayonnement. Lorsque le rayonnement ennemi disparaît, le VO<sub>2</sub> retourne à son état semi-conducteur (par activation électrochromique) pour continuer la surveillance.

- Diminution de la rétro-réflexion

Tous les systèmes EO peuvent être localisés par l'effet de rétro-réflexion ou « Cat's eye effect ». L'idée est la suivante : on balaie un faisceau laser au milieu du terrain d'opération. Si le faisceau entre dans l'angle de champ de vue d'un système de surveillance optique, le faisceau sera focalisé à la surface du capteur et réfléchi dans la même direction que le faisceau laser incident. La détection du faisceau qui revient (rétro réfléchi) donne alors la position du système EO interrogé.

Avec un commutateur VO<sub>2</sub>, le faisceau incident pourrait être arrêté avant le capteur. Le faisceau réfléchi ne retournera pas dans la direction incidente.

- Modification de la signature IR ou Discrétion InfraRouge Adaptative (DIRA)

La discrétion d'un objet peut être définie par sa ressemblance avec le fond, tous deux perçus par un même système d'observation au travers d'un milieu et en un point donné. Il s'agit donc d'une chaîne complexe qui peut être rompue par la modification d'un seul de ses maillons. Il suffit par exemple que l'objet se déplace pour que le fond perçu par l'observateur change de nature et que par conséquent la discrétion de l'objet soit altérée. Un changement du système d'observation pourra engendrer le même effet comme par exemple par un basculement des ondes radar vers une détection IR.

Un matériau pourra donc d'autant mieux contribuer à la furtivité de l'objet qu'il recouvre, qu'il sera capable d'adapter l'une de ses propriétés à son environnement et au(x) système(s) d'observation. Le dioxyde de vanadium thermochrome ou électrochrome peut donc être utilisé dans ce contexte puisqu'il peut contribuer à la modification de la signature IR d'un objet en changeant significativement ses propriétés optiques dans de courts délais.

## 2. Dépôt par pulvérisation cathodique extraits tirés de [22-23-24]

---

La production de VO<sub>2</sub> peut se faire de plusieurs façons. Des techniques aussi variées que l'évaporation, la pulvérisation, l'électrodéposition, l'ablation laser et procédé sol-gel sont utilisées pour produire des couches minces de VO<sub>2</sub>.

Au laboratoire Micro-Systèmes, c'est la technique de pulvérisation cathodique par magnétron radio fréquence (RF) qui est disponible et qui est utilisée comme technique de dépôt.

Les prochains paragraphes s'attarderont donc à décrire le principe général de cette technique.

### 2.1 Description générale

Une enceinte (ou chambre) à vide permettant d'obtenir une pression résiduelle inférieure à 10<sup>-3</sup>Torr\* est utilisée. À l'intérieur de la chambre sont disposées deux électrodes planes, distante de quelques centimètres. La cible (le matériau à pulvériser) est fixée sur l'électrode refroidie (la cathode) qu'on porte à une tension DC ou AC. La deuxième électrode (l'anode) est disposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques centimètres. L'anode sert de porte substrat, elle est généralement maintenue à la masse.

De façon simplifiée, on peut décrire le procédé de déposition par pulvérisation, comme étant le suivant :

- des ions sont générés et dirigés vers la cible.
- ces ions vont pulvériser les atomes de la cible.
- les atomes éjectés vont diffuser vers le substrat et une partie de ces atomes se condensera à la surface du substrat pour former une couche mince.

### 2.2 Principe physique

La clé pour la déposition par pulvérisation est d'obtenir un plasma (gaz partiellement ionisé contenant des ions, des électrons et des particules neutres).

Après avoir fait le vide dans l'enceinte, on laisse remonter la pression jusqu'à environ 10<sup>-1</sup> ou 10<sup>-2</sup> Torr en introduisant un gaz résiduel, typiquement de l'argon, et en gardant un pompage dynamique pour maintenir une circulation de gaz. En appliquant un champ électrique entre les deux électrodes, on provoque l'ionisation de l'argon (on libère un électron). L'électron libre est accéléré par le champ électrique et des collisions entre cet électron libre et les atomes d'argon ont lieu.

Certaines de ces collisions sont inélastiques<sup>†</sup> et conduisent à l'émission d'un photon en lumière visible (Figure 3). D'autres collisions inélastiques dont l'énergie transférée est

---

\* Remarque : l'unité de mesure légale de pression est le pascal (Pa). Les unités pratiques en mesure du vide sont encore le torr (Torr) et le millibar (mbar). On a la correspondance : 1 Torr = 1,33 mbar = 133 Pa

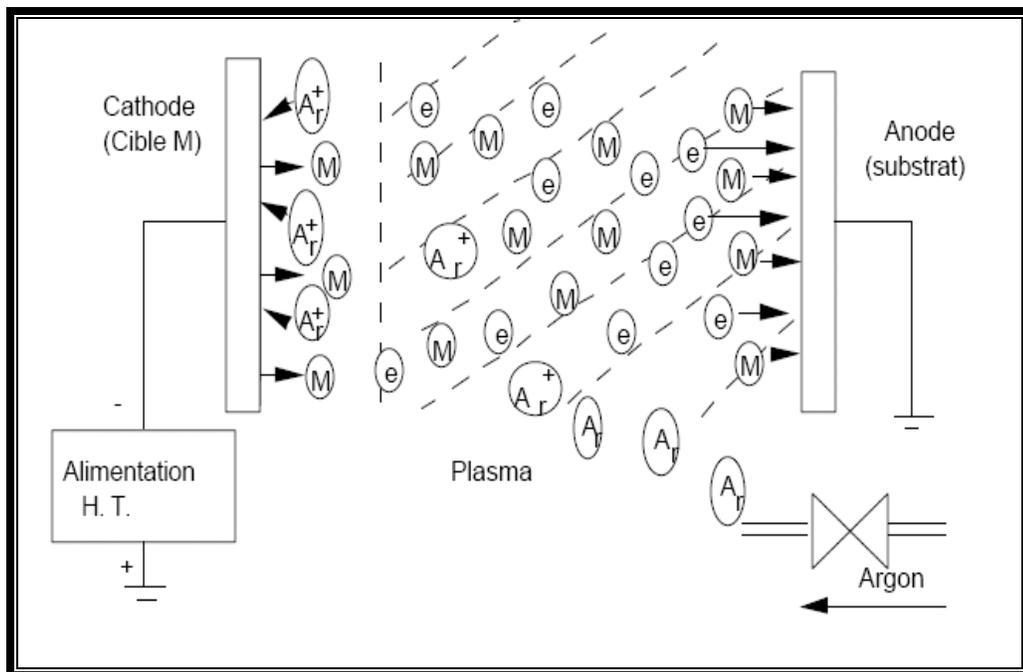
† Transfert partiel d'énergie

supérieure à l'énergie d'ionisation provoquent une réaction d'émission d'électrons en cascade qui permet de maintenir le plasma.

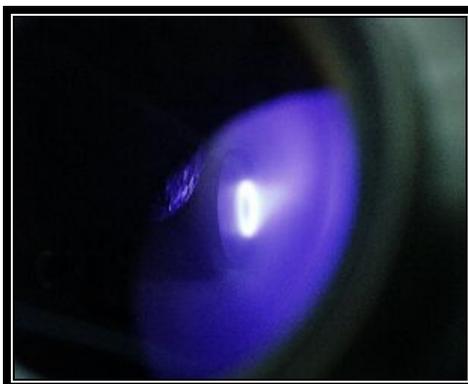
Un courant électrique s'établit entre les deux électrodes : le gaz résiduel Ar est devenu conducteur, il contient alors :

- des électrons libres, qui sont attirés par l'anode (le substrat),
- des ions positifs qui sont attirés par la cible (cathode).

Les ions positifs (d'énergie suffisante) provoquent quant à eux le délogement mécanique d'atomes de la cible, lesquels sont éjectés et se condensent en partie sur le substrat. (Figure 2)



**Figure 2 : Schéma du principe de la pulvérisation cathodique : Des ions d'argon  $Ar^+$  du plasma sont accélérés dans le champ électrique de la cible (le « self bias »), portée à une tension négative par rapport à celle du plasma. Les particules pulvérisées vont diffusées dans toute l'enceinte. Un certain nombre d'entre elles sont recueillies sur le substrat, placé en face de la cible, et sur lequel elles forment une couche mince.**



**Figure 3 : Nuage luminescent d'un plasma simple d'argon : les électrons accélérés provoquent par collision inélastique l'excitation des atomes d'Ar et ces atomes excités émettent un rayonnement lumineux : la "luminescence cathodique" Le plasma est la base de la pulvérisation cathodique.**

## **2.3 Pulvérisation simple ou réactive**

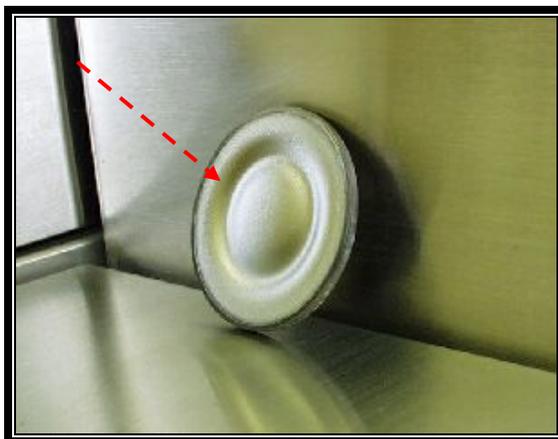
En pulvérisation cathodique, nous distinguons la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive. Dans la pulvérisation simple l'atmosphère du plasma est chimiquement neutre, c'est-à-dire qu'après avoir produit le vide de  $10^{-6}$  Torr, on injecte le gaz d'argon pur pour créer le plasma.

Dans le cas de la pulvérisation cathodique réactive l'atmosphère du plasma est réactive, c'est-à-dire que l'on introduit un certain pourcentage de gaz actif dans l'argon, par exemple de l'oxygène  $O_2$  ou de l'azote  $N_2$ . Dans chacun de ces cas, la cible peut être constituée d'un élément simple ou bien d'un composé.

## **2.4 Distance entre les électrodes**

La distance entre les électrodes doit être optimisée. En effet, si la distance est trop grande, le plasma est concentré au centre de ces deux électrodes ; cela provoque le bombardement exclusif du centre de la cathode. Si la distance est trop petite, le plasma est dispersé, ce qui provoque un bombardement sélectif du bord de la cathode ; dans ces deux cas, l'homogénéité du film est mauvaise.

Pour que la majorité des atomes de la cible se déposent sur le substrat, il faut que le substrat soit placé typiquement de 5 à 10 cm. Dans tous les cas, il faut prévoir le refroidissement de la cathode car la dissipation d'énergie résultant de l'impact des ions peut provoquer la fusion de celle-ci.



**Figure 4 : Cible de Vanadium après plusieurs heures d'utilisation. Le sillon annulaire est visible. Le plasma est concentré dans la zone où le champ magnétique est le plus intense, il se forme donc une zone lumineuse circulaire de forme annulaire. Ceci occasionne, après plusieurs heures de fonctionnement, une profonde déflexion à l'aplomb de l'anneau lumineux.**

## 2.5 Pulvérisation cathodique à haute fréquence (RF)

L'avantage essentiel du procédé RF est de permettre la pulvérisation de n'importe quel matériau, qu'il soit conducteur ou isolant, car dans des systèmes à courant continu les charges électriques des ions bombardant la cible s'accumulent à sa surface. Elles y créent un champ électrique qui repousse les ions du plasma, ce qui a pour effet de réduire considérablement l'efficacité de la pulvérisation.

En effet, un électron est extrait de la cathode (cible) chaque fois qu'un ion incident est neutralisé. Les électrons consommés ne sont pas remplacés et la surface de la cathode se charge alors progressivement positivement jusqu'à éteindre le plasma en 1 à 10  $\mu$ s. Le dispositif haute fréquence présente la même structure que la pulvérisation DC mais, on remplace le champ électrique continu entre les électrodes par un champ électrique alternatif à haute fréquence de l'ordre du mégahertz (13.56 MHz). Mais pour qu'un tel procédé fonctionne, il faut que :

1. les électrons perdus par la surface isolante soient périodiquement régénérés  
 Cette condition est réalisée en régime établi, lorsque la charge positive accumulée à la surface de la cible lors de l'alternance négative est remplacée par des électrons incidents lors de l'alternance positive.
2. La décharge soit continûment maintenue durant toute une période de la forme d'onde AC

Cette condition est vérifiée si la fréquence est supérieure à 1 MHz. Dans ce cas, une période est plus courte que le temps nécessaire pour charger l'isolant et éteindre la décharge (temps de 1 à 10  $\mu$ s). La plupart des plasma sont générés à 13.56MHz (fréquence réservée aux équipements industriels).

3. Une configuration de champ électrique soit créée dans la chambre permettant aux ions d'énergie suffisante de bombarder et pulvériser l'isolant de la cible.

Pour vérifier cette condition, un champ électrique doit exister en face de la cible pour accélérer les ions avec une énergie suffisante pour pulvériser le matériau de la cible. Un tel champ électrique est produit dans les systèmes RF par un phénomène appelé « auto polarisant » ou « self-bias ».

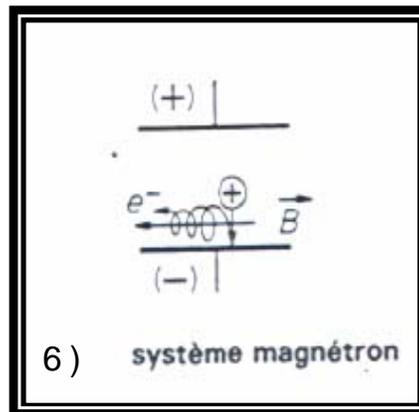
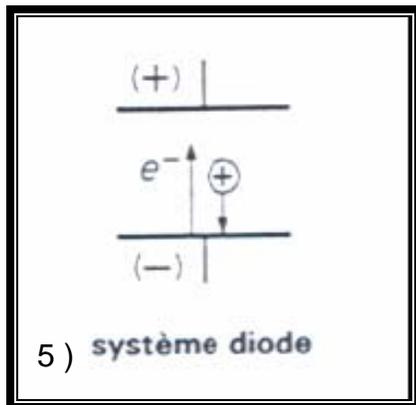
4. La pulvérisation dans la chambre doit se produire essentiellement au niveau de la cible, le moins possible sur les autres surfaces.

Cette condition est remplie si la surface de la cible montée sur une électrode est petite par rapport à la surface de l'autre électrode, des murs de la chambre et du porte-substrat ayant un point commun avec la masse du générateur RF.

## 2.6 Effet magnétron

Dans les deux cas de pulvérisation DC et RF, une grande partie des électrons secondaires émis par la cible ne causent pas d'ionisation d'atome d'argon. Ils finissent par être collectés par l'anode, les substrats, etc. en provoquant un échauffement non désiré.

La limite basse de la pression du gaz de pulvérisation est imposée par cette nécessité pour le faisceau d'électrons éjectés de la cathode de provoquer suffisamment de collisions avec les atomes du gaz pour maintenir le plasma avant d'atteindre l'anode. Cette pression est typiquement 2mTorr (3Pa).



**Figures 5 & 6 : La technique dite de pulvérisation par magnétron consiste à confiner les électrons dans un champ magnétique près de la surface de la cible. Cette technique permet de multiplier les densités de courant, par un facteur supérieur à 10.**

Si on superpose au champ électrique un champ magnétique  $B$ , perpendiculairement à celui-ci, les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ magnétique,

augmentant considérablement les chances d'ioniser une molécule de gaz au voisinage de la cathode.

Toutes les collisions ne vont pas générer une ionisation, mais la densité d'ions est fortement augmentée avec un magnétron. La limite basse de la pression est diminuée à 0.08 mTorr (0.1 Pa) pour le système utilisant un magnétron. Avec cette pression plus basse, les particules pulvérisées conservent la plupart de leur énergie cinétique jusqu'au substrat. La qualité de la structure du film déposé et la vitesse de dépôt s'en trouvent alors améliorées.

### 3. Techniques expérimentales

---

Les informations données dans cette section concernent la fabrication et les caractéristiques des couches minces de VO<sub>2</sub> faites au laboratoire Micro Systèmes. La configuration choisie pour les tests est celle du MOS (Metal Oxide Semiconductor) où la partie métallique est le Si (moyennement dopé, se comportant comme un métal), l'oxyde est le SiO<sub>2</sub> et le semi-conducteur est le VO<sub>2</sub>. Les mesures électro-optiques peuvent se faire dans l'IR à longueur d'onde longue (8 à 12 μm) puisque le Si et le SiO<sub>2</sub> mince (épaisseur < 0.1 μm) ont tous les deux une bonne transmission à ces longueurs d'onde. Noter qu'un Si très fortement dopé bloquerait la transmission.

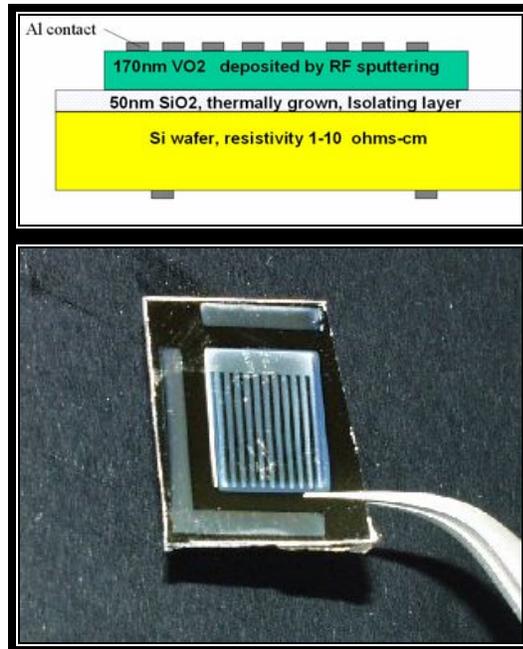
Pour la caractérisation en mode électrochromique, l'application d'une tension aux bornes du VO<sub>2</sub> est nécessaire; cependant il ne faut pas induire de courant qui pourrait chauffer l'échantillon. La couche SiO<sub>2</sub> a pour rôle ici de bloquer le courant.

La préparation d'échantillon est la suivante :

#### **Étapes à suivre...**

1. Oxydation thermique du Si (type n, dopé au phosphore, orientation <100>, résistivité 1-10Ω-cm). Épaisseur résultante de 0.05μm. *Voir Annexe A pour détail de la préparation.*
2. Dépôt de VO<sub>2</sub> polycristallin par pulvérisation réactive RF magnétron
3. Mesure d'épaisseur du VO<sub>2</sub> par profilage ou éllipsométrie.
4. Dépôt d'Al par pulvérisation. Un masque est utilisé pour le dessous et le dessus. L'Al sert de contact électrique. *Cette étape est nécessaire seulement pour les échantillons des tests électrochromiques.*
5. Mesure de la température de transition thermochromique à l'aide de la technique de résistance deux pointes.
6. Mesure de la transmission IR par spectroscopie dans des conditions de température variable ou de tension AC/DC.

Semi conducteur  
Oxyde  
Métal



*Figure 7 : Résultat final de l'assemblage multicouche « MOS » où l'on voit les électrodes d'Al sur le dessus.*

### 3.1 Pulvérisation

Deux appareils de pulvérisation sont utilisés au laboratoire Micro Systèmes pour la formation de couches minces. Ce sont des pulvérisateurs cathodiques de marque CORONA VACUUM COATERS. Le modèle le plus ancien est celui utilisé pour la déposition de  $\text{VO}_2$ . Les deux appareils peuvent générer un plasma en mode DC ou RF. Pour la déposition de  $\text{VO}_2$ , c'est le



*Figure 8 : Système Corona Vacuum Coater ancien modèle et vue à droite de l'enceinte à vide.*

mode radio fréquence qui utilisé. Nous utilisons une cible de vanadium pur à 99.7%. La procédure détaillée de pulvérisation ainsi que les caractéristiques de cet appareil sont respectivement en Annexe B et C.

Le composé stœchiométrique VO<sub>2</sub> est difficile à obtenir car la pression partielle d'oxygène dans la chambre doit être méticuleusement contrôlée. Le diagramme de phase vanadium-oxygène [25] montre qu'une très légère variation du pourcentage d'oxygène en solution solide dans le vanadium conduit à des stœchiométries très différentes. Étant donné la très faible quantité d'oxygène qui entre dans la chambre, la pression partielle d'oxygène est un facteur critique. La quantité de gaz résiduels, comme la vapeur d'eau qui est un des contaminants les plus nuisibles à la déposition, peut faire une différence énorme dans la stœchiométrie de la phase déposée.

Avec le pulvérisateur utilisé, il a été établi que notre meilleur vide dans la chambre est autour de  $5 \times 10^{-6}$  Torr et que le faible débit d'oxygène utilisé (0.6 SCCM\*) fait monter la pression à  $5 \times 10^{-5}$  Torr. Il y a donc une part de gaz résiduel pour dix parts d'O<sub>2</sub>. Il est critique de toujours débiter l'entrée des gaz une fois seulement que le vide a atteint  $5 \times 10^{-6}$  Torr.

Les deux débitmètres utilisés ont été calibrés avec de l'O<sub>2</sub> chez le fournisseur. Un facteur de correction de 1.4 (fourni par le manufacturier) doit donc être appliqué pour celui servant à faire entrer l'argon. Le rapport des débits est de 1.12% O<sub>2</sub>.

L'échantillon est chauffé car la température est aussi un facteur important à respecter pour obtenir la bonne stœchiométrie.

Nous avons remarqué que pour obtenir de bons résultats, il importe de sortir l'échantillon de la chambre sous vide le plus rapidement possible après la déposition. On ne le laisse pas refroidir sur le porte-échantillon dans la chambre sous vide car le porte-échantillon prend trop de temps à refroidir.

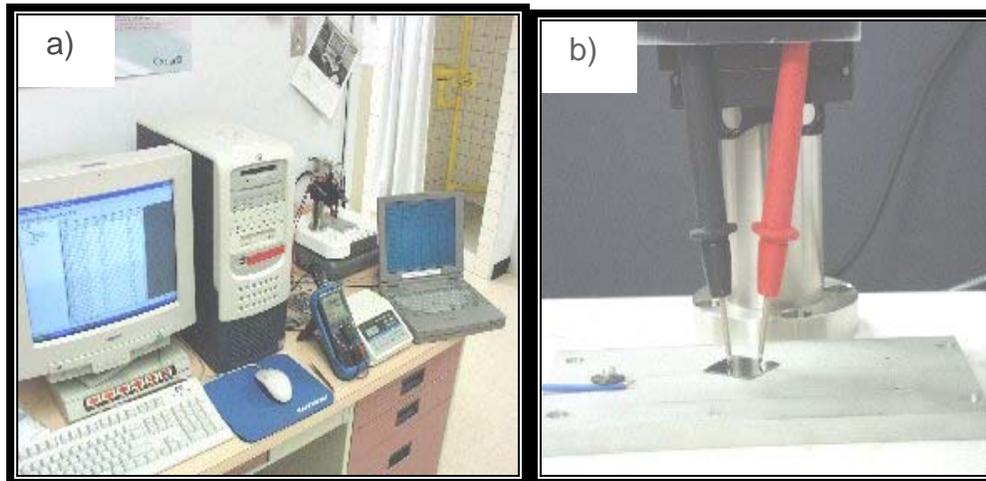
Après la déposition, les mesures d'épaisseur de nos échantillons ont été prises au profilomètre Dektak 3030 et à l'ellipsomètre SOPRA.

---

\* SCCM= Standard Cubic Centimeters per Minute

### 3.2 Transition semi-conducteur/conducteur

Une fois la déposition de VO<sub>2</sub> complétée, la vérification de la qualité du VO<sub>2</sub> se fait en mesurant la température de transition, T<sub>t</sub>. La courbe thermochromique du substrat est obtenue avec la méthode deux pointes (Figure 9).



**Figure 9a & b : Vue général du montage pour la mesure de la T<sub>t</sub> thermochromique :l'échantillon est montée sur une plaquette métallique sur laquelle un thermocouple est fixé. Le tout est déposé sur une table chauffante. La distance entre les deux sondes est fixe et constante (1cm). L'enregistrement de la résistance et de la température se fait automatiquement. b) détail du montage montrant les sondes sur un échantillon.**

### 3.3 Mesures de transmission IR

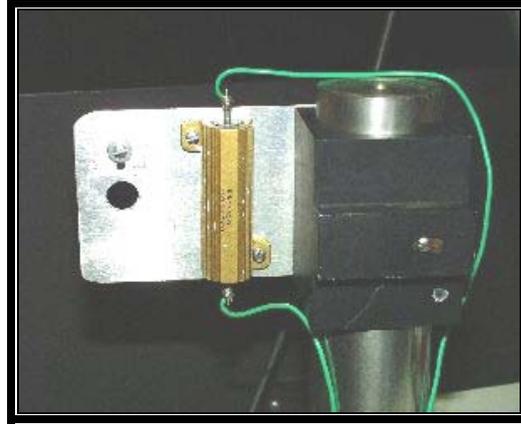
Les mesures de transmission dans l'IR (8-12μm) se font à l'aide :

- d'un corps noir servant de source lumineuse et d'un générateur DC Keithly pour chauffer le corps noir
- d'un détecteur MCT (Mercury-Cadmium-Telluride) (2-12μm) refroidi à l'azote liquide et son pré amplificateur
- d'un monochromateur SpectraPro 300i
- d'un modulateur de fréquence (« chopper ») pour moduler la fréquence du signal source en la transformant en AC; autrement il y a trop de bruit.
- d'un amplificateur Lock-in
- du logiciel RDCARD Spectracard

Un échantillon de référence de Si/SiO<sub>2</sub> est utilisé pour fin de comparaison des intensités reçues.

### 3.3.1 En mode thermochromique

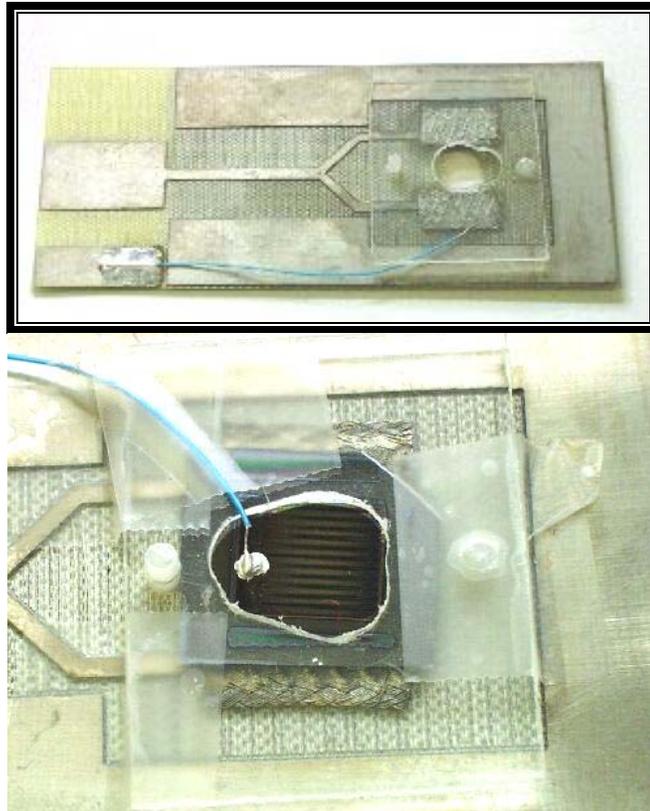
L'échantillon est monté sur une plaque métallique sur laquelle une ouverture a été faite pour laisser passer le rayonnement IR transmis par l'échantillon. L'augmentation de température de l'échantillon est assurée par la circulation du courant dans une résistance fixée sur la plaque métallique (Figure 10).



*Figure 10: Porte-échantillon chauffant pour les tests de transmission en mode thermochromique*

### 3.3.2 En mode électrochromique

Pour les mesures de transition électrochromique, la transition semi-conducteur/métal escomptée doit provenir uniquement de l'effet électronique et non thermochromique. Pour ce faire, il faut absolument s'assurer que l'échantillon n'augmentera pas sa température interne au-delà de la  $T_i$ . C'est pour cette raison qu'une tension appliquée en mode DC est contre-indiquée à cause de l'échauffement par effet Joule qui s'effectue très rapidement. Une source AC doit être utilisée. Le signal doit en plus être réduit (pulsé) à 10% « duty cycle » faute de quoi l'échantillon chauffera par effet joule dès que le « duty cycle » atteint 50 %. Tel que décrit dans la section 3.1, la polarité positive a été appliquée aux bornes du Si et celle négative aux bornes du VO<sub>2</sub>.



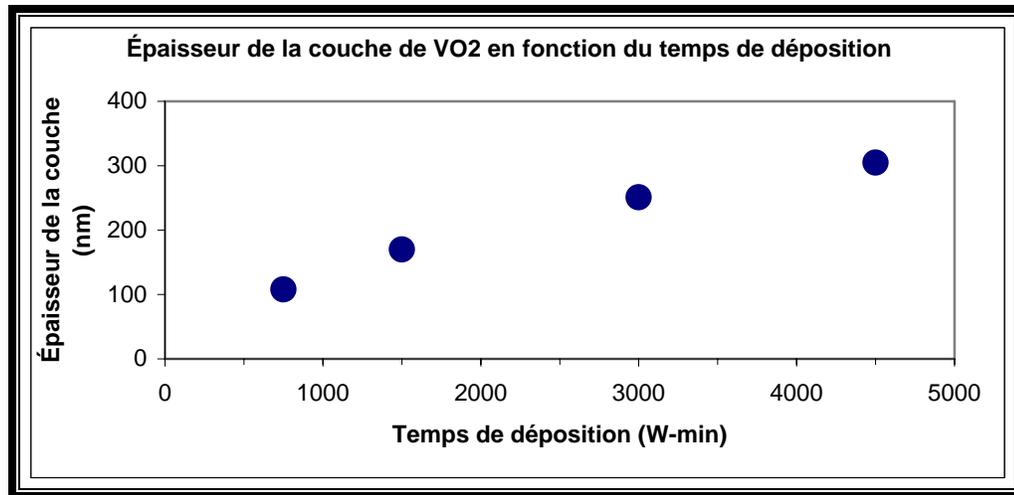
**Figure 11 : Pour les tests électrochromiques, le porte échantillon est un laminé sur lequel est soudé un fil qui relie le laminé aux électrodes d'Al sur le VO<sub>2</sub> ( avec une époxy conductrice d'Ag). La tension négative est appliquée sur ces doigts d'Al. Les électrodes d'Al situées du côté du Si sont en contact avec les coussinets métalliques fixés sur le laminé. La tension positive est appliquée de ce côté. L'échantillon est tenu en place par une fenêtre de Plexiglass ayant une ouverture. Un champ électrique est ainsi appliqué aux bornes du VO<sub>2</sub> et la couche isolante SiO<sub>2</sub> empêche la circulation d'un courant.**

## 4. Résultats

Une centaine d'échantillons ont été préparés pour optimiser la procédure de déposition de VO<sub>2</sub>. Les résultats présentés ici sont ceux ayant permis d'obtenir une déposition qui soit de qualité suffisante pour permettre une transition semi-conducteur/conducteur.

### 4.1 Épaisseur de la couche mince

La Figure 12 montre que le temps de déposition et l'épaisseur de la couche VO<sub>2</sub> sont reliés de façon linéaire. L'épaisseur optimum de la couche mince de VO<sub>2</sub> en vue d'obtenir une bonne transmission IR a été étudiée [26] et se situe autour de 120-130nm. Typiquement, nos échantillons utilisés pour les tests de caractérisation EO, sont légèrement plus épais: les mesures d'épaisseur prises au profilomètre Dektak 3030 et à l'ellipsomètre SOPRA sont d'environ 170-185nm.



**Figure 12 :** Pour une puissance RF fixe de 52 W, nous obtenons un taux de déposition linéaire d'environ 6nm/min. L'épaisseur peut donc être facilement contrôlée avec le temps de déposition. Nos échantillons utilisés dans cette étude ont été produits à 1500WMIN, pour une épaisseur d'environ 170nm.

La Figure 13 montre que la  $T_t$  des échantillons varie de 60 à 72 °C, selon l'épaisseur de l'échantillon. Rappelons que la  $T_t$  du VO<sub>2</sub> pur, citée dans la littérature, est de 68 °C et la pente de la transition est très abrupte.

L'échantillon de 170 nm est représentatif de ceux que nous avons utilisés pour tous nos tests EO. Sa  $T_t$  est de 60°C et on observe que la résistance initiale de cet échantillon de VO<sub>2</sub> chute de deux décades lorsque la température de transition est atteinte et que la phase devient métallique.

La  $T_t$  d'un échantillon est influencée par la stœchiométrie des oxydes de la couche mince ainsi que son degré de cristallisation et sa densité. Pendant la déposition, l'échantillon subit un traitement thermique puisqu'il est chauffé à ~ 500°C. Plus le temps de déposition est long, plus l'échantillon est épais, dense et cristallin. Cela influence la  $T_t$ , le changement de

résistivité et la pente plus ou moins abrupte de la transition. La Figure 14 montre l'aspect de l'échantillon selon qu'il est en phase semi-conducteur ou métallique.

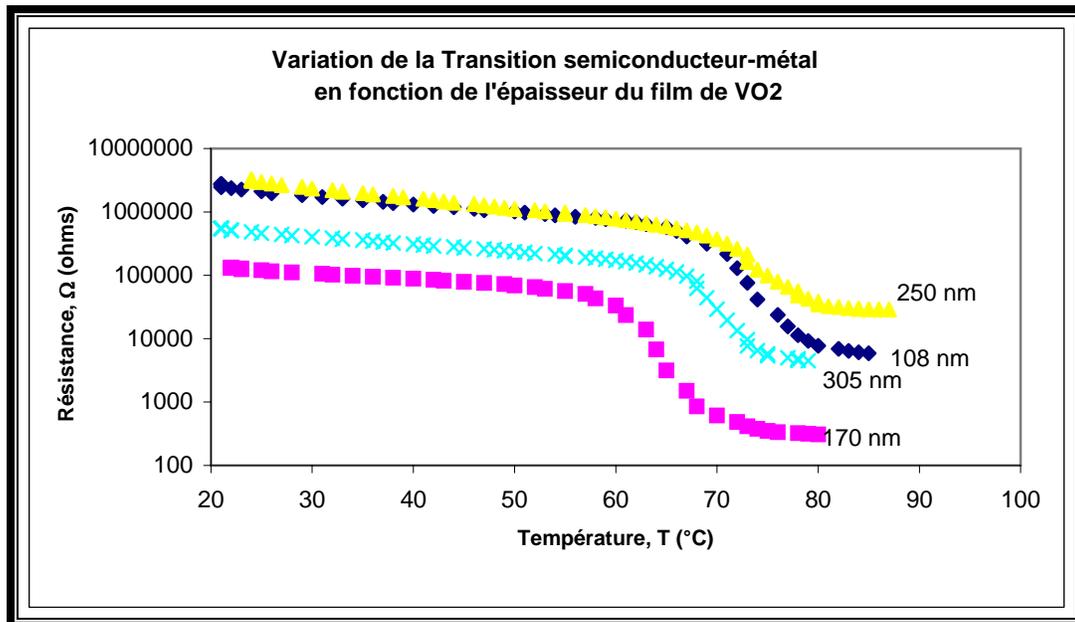


Figure 13 : Courbes montrant la variation de résistance électrique pour des échantillons de VO<sub>2</sub> d'épaisseur variable.

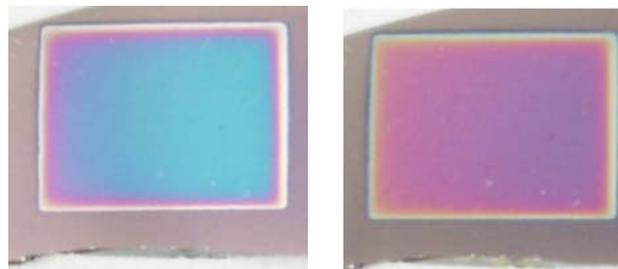


Figure 14 : À gauche on voit l'échantillon VO<sub>2</sub> à la température de la pièce. À droite, le même échantillon à 85°C.

## 4.2 Transmission IR en mode thermochromique

La Figure 15 montre la transmission IR de la couche VO<sub>2</sub> d'un échantillon de 170nm. Les résultats obtenus montre en général une transmission élevée (~95%) en phase semi-conducteur pour les longueurs d'onde entre 8 et 12µm. La transmission chute à moins de 5% lorsque le VO<sub>2</sub> devient métallique.

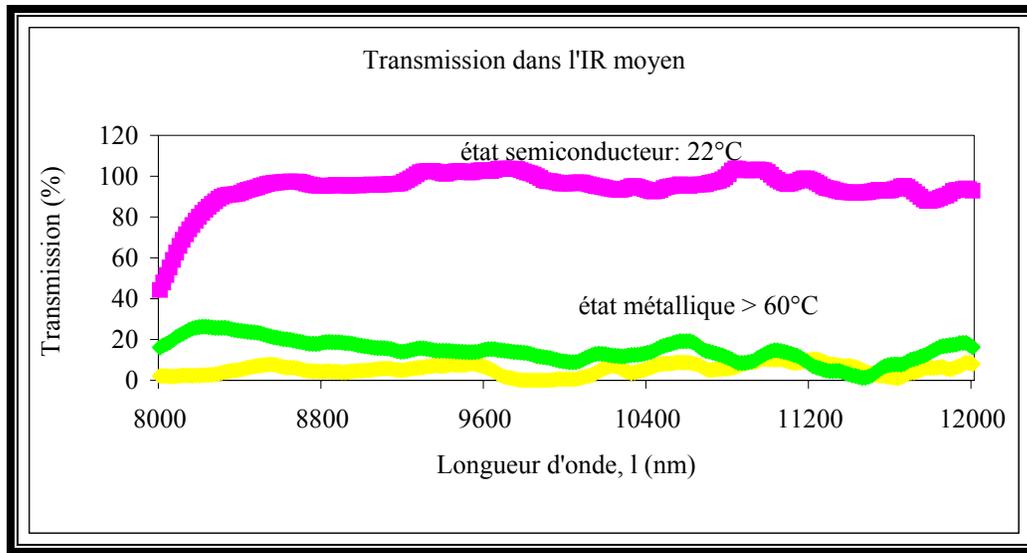


Figure 15: Ces courbes ont été obtenues en chauffant l'échantillon de 170nm jusqu'à 100°C. .

### 4.3 Transmission IR en mode électrochromique

Lorsqu'une tension AC pulsée de 10% variant de 0 à 40V fut appliquée aux bornes du VO<sub>2</sub>, la température du substrat est restée sous la T<sub>i</sub> mais aucune transition semi-conducteur-conducteur n'a pu être observée.

Nous avons vu à la section 1.3 qu'il devrait être possible de moduler la transition en dopant le VO<sub>2</sub>. Par ailleurs, un autre effet intéressant se produit lors du dopage d'un semi-conducteur, c'est la diminution de la charge d'espace. Cette région est caractérisée par la séparation des charges positives d'un côté et celles négatives de l'autre lorsque soumise à une tension.

Dans une analyse préliminaire, nous avons calculé la dimension de la charge d'espace du VO<sub>2</sub> non dopé, en utilisant les paramètres suivants: constante diélectrique, concentration intrinsèque, etc. ; elle est d'environ 1 μm. Or, nous avons vu que nos échantillons VO<sub>2</sub> ont une épaisseur ~ 0.2 μm, donc insuffisante pour créer l'accumulation d'électrons dans la couche mince sous tension. Avec du VO<sub>2</sub> légèrement dopé, donnant une densité d'électrons de 8×10<sup>15</sup>/cm<sup>3</sup>, la charge d'espace va diminuer à 0.05μm, permettant l'accumulation de la densité critique d'électrons lorsque le VO<sub>2</sub> est mis sous tension. Le dopage du VO<sub>2</sub> sera considéré lors de notre prochaine étude.

## 5. Conclusion et travaux à venir

---

Dans cette étude, notre objectif était de réussir à obtenir une déposition de VO<sub>2</sub> qui soit de qualité suffisante pour présenter une transition semi-conducteur/conducteur qui se rapproche le plus du VO<sub>2</sub> pur. Avec les échantillons de 170nm, nous avons réussi à obtenir une T<sub>1</sub> de 60°C en mode thermochromique. Cette température diffère un peu du VO<sub>2</sub> pur qui est de 68°C.

Notre tentative pour induire une transition de phase en utilisant un champ électrique permettant une commutation rapide par effet électrostatique, n'a pas été concluante. Aucune transition n'a été observée; l'effet électrostatique seul n'a donc pas permis d'atteindre le niveau de densité critique d'électrons du VO<sub>2</sub> avec la configuration MOS choisie.

Pour parvenir à ce niveau critique, plusieurs avenues sont possibles mais c'est celle du dopage du VO<sub>2</sub> avec le W que nous privilégions et sur laquelle nous travaillons actuellement.

## 6. Références

---

- 1 <http://painting.about.com/cs/colourtheory/a/prussianblue.htm>
- 2 [http://www.sewanee.edu/chem/Chem&Art/Detail\\_Pages/Pigments/Prussian\\_Blue](http://www.sewanee.edu/chem/Chem&Art/Detail_Pages/Pigments/Prussian_Blue)
- 3 [http://www.materialstoday.com/pdfs\\_7\\_3/lampert.pdf](http://www.materialstoday.com/pdfs_7_3/lampert.pdf)
- 4 Paint Café : Histoire : Le bleu de Prusse
- 5 [http://fr.wikipedia.org/wiki/M%C3%A9taux\\_de\\_transition](http://fr.wikipedia.org/wiki/M%C3%A9taux_de_transition)
- 6 Handbook of inorganic electrochromic materials, p.19.
- 7 F.J. Morin, Oxides which show a metal-to-insulator transition at the Neel temperature, *Physical Review Letters*, 3 (1959), 34-36.
- 8 F.A. Chudnovskii, D.O. Kikalov, A.L. Pergament, G.B. Stefanovich, Electrical transport properties and switching in vanadium anodic oxides:effect of laser irradiation, *Physica.status.solidi. A, Applied research* 172 (1999) 391-395.
- 9 Roman Kruzelecky, Emile Haddad, Wes Jamroz, Mohamed Soltani, Mohamed Chaker, Darius Nikanpour, Xin Xian Jiang, Passive dynamically-variable thin-film smart radiator device, *Society of automotive engineers* (2003).
- 10 [http://www.materialstoday.com/pdfs\\_7\\_3/lampert.pdf](http://www.materialstoday.com/pdfs_7_3/lampert.pdf)
- 11 <http://www.solgel.com/articles/August00/thermo/Guzman.htm>
- 12 [http://www.diva-portal.org/diva/getDocument?urn\\_nbn\\_se\\_uu\\_diva-3917-1\\_\\_fulltext.pdf](http://www.diva-portal.org/diva/getDocument?urn_nbn_se_uu_diva-3917-1__fulltext.pdf)
- 13 F. Béteille, R. Morineau, J. Livage, M. Nagano. Switching properties of V1-xTixO2 thin films deposited from alkoxides, *Materials research bulletin* 32(8) (1997) 1109-1117.
- 14 Roman Kruzelecky, Emile Haddad, Wes Jamroz, Mohamed Soltani, Mohamed Chaker, Darius Nikanpour, Xin Xian Jiang, Passive dynamically-variable thin-film smart radiator device, *Society of automotive engineers* (2003).
- 15 Xu Shi-Qing, Ma Hong-Ping, Dai Shi-Xun, Jiang Zhong-Hong, Switching properties and phase transition mechanism of Mo6+-doped vanadium dioxide thin film, *Chin.phys.lett.* 20(1) (2003), 148-150.
- 16 M. Soltani, M. Chaker, E.Haddad, R.V. Kruzelecky, J. Margot, Effects of Ti-W codoping on the optical and electrical switching of vanadium dioxide thin films grown by a reactive pulsed laser deposition, *Applied Physics Letters* Vol 85 (11) (2004) 1958-1960.
- 17 J.C. Lee, G.V. Jorgenson and R.J. Lin, Thermochromic materials Research for Optical switching, *SPIE* vol. 692 (1986) 2-7.
- 18 M. Soltani, M. Chaker, E.Haddad, R.V. Kruzelecky, J. Margot, Effects of Ti-W codoping on the optical and electrical switching of vanadium dioxide thin films grown by a reactive pulsed laser deposition, *Applied Physics Letters* Vol 85 (11) (2004) 1958-1960.
- 19 G. Stefanovich, A. Pergament, D. Stefanovich, Electrical switching and Mott transition in VO2, *J. Physics:condens. Matter* 12 (2000), 8837-8845.
- 20 Feliks Chudnovskiy, Serge Luryi, Boris Spivak, Switching device based on first-order metal-insulator transition induced by external electric field, Future trends in microelectronics: the nano millennium, Ed. S.Luryi, J.M. Xu, A. Zaslavsky, Wiley Interscience, (2002) 148-155.
- 21 G. Stefanovich, A. Pergament, D. Stefanovich, Electrical switching and Mott transition in VO2, *J. Physics:condens. Matter* 12 (2000), 8837-8845
- 22 <http://www.librecours.org/documents/4/402.pdf>
- 23 [http://www.lps.u-psud.fr/Utilisateurs/pesty/PDF/ymj02\\_ch1.pdf](http://www.lps.u-psud.fr/Utilisateurs/pesty/PDF/ymj02_ch1.pdf)
- 24 <http://cmi.epfl.ch/thinfilms/introduction>
- 25 J.F. De natale, Thin film optical switching materials, *Mat.Res. Soc. Symp. Proc.* Vol 374 (1995) 87-97.

- 
- 26 F. Guinneton, L. Sauques, J-C. Valmalette, F. Cros, J-R Gavarri, Optimized infrared switching properties in thermochromic vanadium dioxide thin films : role of deposition process and microstructure, *Thin solid films* , 446 (2004) 287-295.

## **Annexe A : Préparation des échantillons de Si/SiO<sub>2</sub>**

Les échantillons de silicium doivent d'abord être coupés en morceaux de 2x2 cm à l'aide du gabarit préparé à cet effet.

- **Étape 1 : Élimination de l'oxyde naturelle du silicium...**

1. Laver les échantillons de Si avec la solution Buffer HF (toujours mettre dans un bécher de plastique) en tenant avec les pinces et en agitant 20 secs.
2. Rincer à l'eau.
3. Rincer à l'acétone.
4. Rincer à l'eau.
5. Faites sécher sur le « spinner ».

Si le nettoyage est bien fait, l'eau perlera sur le wafer. On remet ensuite la solution usée de buffer HF dans la bouteille d'origine.

- **Étape 2 : Croissance du SiO<sub>2</sub> sur les deux faces ...**

1. Prendre les contenants semi-cylindriques de céramique comme support et y déposer les échantillons préalablement nettoyés.
2. Cuisson au four Lindberg (salle EO) des échantillons à 1000°C durant 1 heure. La recette a été programmée et prévoit une montée progressive, environ une heure, de la température. Ceci pour éviter les chocs thermiques trop grands.
3. Après la cuisson. Les échantillons sont laissés dans le four pour le refroidissement graduel.

L'épaisseur obtenue du SiO<sub>2</sub> est d'environ 700Ång.

- **Étape 3 : Élimination du SiO<sub>2</sub> sur une des faces du wafer...**

1. Laver l'échantillon de Si à l'acétone 10 sec, puis rincer à l'eau.
2. Sécher sur "spinner"
3. Déposer un minimum de 6 gouttes de résine sur l'échantillon et le faire "spinner" pendant au moins 25 secondes en augmentant graduellement la vitesse jusqu'à 5000 tr/min
4. Grande précaution quant à la prise de l'échantillon avec les pinces pour ne pas laisser de marque

5. Cuisson au four (sous la hotte) à 90°C pour 30 minutes

• **Étape 4: Après la cuisson de la résine :**

1. Mettre l'échantillon (toucher le moins possible l'échantillon avec les pinces) directement dans le bécher rempli de Buffered HF solution (BHF) 16 minutes sans agitation mécanique.
2. Sortir l'échantillon en pinçant les bords délicatement et rincer à l'eau, puis à l'acétone, pour ôter la résine, puis une dernière fois à l'eau.

## Annexe B : Pulvérisation de VO<sub>2</sub>

---

### Avant d'entrer dans la salle blanche il faut...

1. Ouvrir les gaz d'argon et oxygène haute pureté ( pression 25 psi).
2. Ouvrir la valve d'eau principale reliée au « vieux système » sur le mur extérieur, derrière le microscope électronique à balayage.
3. Dans l'anti chambre, revêtir sarrau, filet pour la tête, gants et couvre-soulier.

### Dans la salle blanche, pulvérisateur Corona, modèle ancien ...

1. Ouvrir la valve d'eau située au mur à l'arrière de l'instrument. *S'assurer que l'eau circule bien dans tous les conduits*
2. Mettre le système de déposition à « On » bouton à l'avant de l'appareil.
3. Dévisser le serre joint qui retient la porte de l'enceinte fermée.
4. Appuyer sur le bouton «Up/Down », la porte s'ouvrira lentement.
5. Retirer (si elle est là) la plaque porte-échantillon en dévissant la vis et en la tirant doucement sur la tige d'entraînement.
6. Ôter le papier d'aluminium qui recouvre l'anode de vanadium. S'assurer que le branchement pour le courant à l'arrière de l'appareil est bien fait sur l'anode qui sera utilisée.
7. Mettre le substrat sur le porte échantillon muni d'un dispositif de chauffage et changer la tige d'entraînement (si applicable).
8. Insérer le porte-échantillon chauffant à 5 cm de la cathode (cible).
9. Brancher le fil pour l'alimentation en courant du porte-échantillon et la prise pour le thermocouple dans le fond à droite de la chambre de pulvérisation. *S'assurer que les fils du thermocouple n'encombreront pas le mouvement du porte échantillon.*
10. Le logiciel DREV se débarre en tapant *Bismuth*.
11. « Bonjour » apparaîtra. Double cliquer dessus. Si jamais le logiciel n'affiche pas tous les paramètres (ex. Manometer) c'est qu'il faut fermer le logiciel et repartir l'ordinateur.
12. Faire un «reset » de la position de l'échantillon lorsque vis à vis de l'anode. Faire ensuite une rotation de +120° entre la surface de l'émetteur et l'échantillon pour les fins de nettoyage de l'anode par pré-pulvérisation. *Surveiller le mouvement du porte échantillon car si une erreur de valeur est entrée, le porte échantillon pourrait entrer en collision avec la tige détecteur. Faire TURN OFF pour arrêter le mouvement.*
13. Fermer la porte à l'aide des boutons « Close door ». La porte ne se refermera pas complètement. Pour finir de la fermer, il faut appuyer sur les boutons « Door lock ».

14. Partir la pompe primaire mécanique bouton « Vacuum Power On », en mode de pompage médium (il faut appuyer sur le bouton XX jusqu'à ce que la lumière verte s'allume).
15. Quand l'indicateur de la jauge de la pompe mécanique est complètement à droite dans la zone verte, on peut ouvrir la valve d'étranglement pour ne plus limiter le débit de sortie des gaz. On tourne lentement et complètement la valve d'étranglement.
16. Lorsque le vide atteint 0.4 mTorr (lire dans le logiciel sous Manomètre), mettre la pompe Meissner au Fréon (Polycold) en fonction « Cool ».
17. Commencer le chauffage du porte échantillon en ajustant la roulette à 60 pour avoir 500°C (voir courbe de calibrage) à la valeur appropriée (voir courbe de calibrage), le mode *Manuel* et le levier « Heater breaker » en position « On ». Attendre au minimum 20 minutes que la température se stabilise.
18. Si désiré, faire la purge des gaz. Faire une purge à l'argon en ouvrant le robinet d'argon près du débitmètre et en laissant entrer 10 SCCM dans le logiciel. Attendre que la valeur passe de 10 à 0 dans le logiciel et refermer l'azote dans le logiciel et aussi avec la valve. Faire de même avec les autres gaz utilisés s'il y a lieu.
19. Ouvrir la jauge à pression ionique. Et attendre que la lecture soit  $5 \times 10^{-6}$  Torr sur la jauge (45 minutes).
20. Ajuster à l'aide du petit tournevis la jauge mécanique (située sur le module électronique) « Adjust » puis avec l'ajustement fin « Fine ». La valeur indiquée doit être de l'ordre de grandeur de  $10^{-6}$ . *Attention car la jauge est en Torr, il faut mettre sur l'échelle mTorr et X 1000 la valeur lue pour l'avoir en microTorr.*
21. Entrer les paramètres suivants dans le logiciel :
  3. Power-RF set point= 52W
  4. Wminclock= 1500WMin
  5. Argon= 37.8 SCCM O<sub>2</sub>=0.6 SCCM
  6. Toggle= 5° (facultatif)
22. Fermer la jauge ionique.
23. Ouvrir d'abord l'Ar avec le levier.
24. Faire entrer le gaz avec le logiciel.
25. Tourner très lentement la valve d'étranglement jusqu'à l'obtention d'une pression d'au moins 15mTorr. Sinon le plasma ne pourra se créer
26. Mettre à « On » l'émetteur de radio fréquence (RF) à l'aide du logiciel. Si le plasma ne veut pas partir, augmenter la pression et réessayer. Une fois le plasma démarré, retourner à la pression désirée.
27. Laisser 2 minutes pour faire le nettoyage de l'anode sous Ar seulement.
28. Entrer ensuite l'O<sub>2</sub> dans le logiciel et en ouvrant les valves.



-120° sens de  
l'aiguille

29. Ajuster de nouveau la pression à 10 mTorr s'il y a lieu.
30. Faire faire la rotation de l'échantillon à -120°.
31. Start « Toggling » si désiré
32. Vérifier par le hublot si l'échantillon est à la bonne position et le plasma est mauve..
33. Dans le logiciel, activer « Start RF Wminclock »

### **Après la déposition...**

1. Arrêter le « Toggling »
2. Fermer le chauffage du porte-échantillon « Heater breaker » sur l'appareil..
3. Fermer les gaz dans le logiciel puis avec les valves.
4. Fermer la valve d'étranglement.
5. Mettre la pompe Freon à « Defrost »
6. Lorsque le manomètre indique 2 mT(après être d'abord montée jusqu'à 50-70 mTorr, elle redescendra à 2 mTorr, , mettre la pompe Freon à « Standby » et « off ».
7. On ferme la pompe mécanique et on attend que la pompe ne fasse plus de bruit.
8. On ouvre la valve de ventilation sur le dessus de la chambre de pulvérisation.
9. Ouvrir la porte
10. Fermer la valve de ventilation
11. Refermer la porte et ne pas oublier de mettre le serre-joint sur la porte.
12. Fermer le système « off » et fermer l'eau.

**De retour à l'extérieur de la salle blanche...** Ne pas oublier de refermer les gaz et la valve d'eau principale.



## **Annexe C : Caractéristiques du pulvérisateur CORONA VACUUM COATERS**

---

1. Enceinte pour le vide
  - Diamètre 22'' interne, profondeur 12,5'' fabriqué en acier inoxydable d'une épaisseur de 3/32''.
2. Portes échantillons
  - Plaque circulaire rotative de 22" en aluminium 3/16"
  - Porte échantillon rotatif chauffant, diamètre de 4'' température maximale de 650°C.
3. Magnétrons
  - 2 magnétrons circulaires de 2'' Angstrom modèle ONYX-2 refroidis à l'eau. Puissance admissible de 1000 Watts en mode DC et de 600 Watts en mode RF.
  - 1 magnétron circulaire de 4'' U.S. Gun modèle II refroidit à l'eau. Puissance admissible de 2000 Watts en mode DC et de 1000 Watts en mode RF.
4. Alimentations des magnétrons
  - 1 alimentation DC Advanced Energy MDX-1K d'une puissance maximale de 1000 Watts.
  - 1 alimentation RF à 3.56Mhz Advanced Energy de 600 Watts combinée à un contrôleur RF Advanced Energy modèle ATX-600.
5. Système de pompage
  - Une pompe primaire à palettes Pfeiffer Balzers modèle DUO16B d'une capacité de 20m<sup>3</sup>/h.
  - Une pompe secondaire de type turbo moléculaire Pfeiffer Balzers modèle TPH510 d'une capacité de 500 l/s est montée en série avec la pompe primaire. L'entrée de cette pompe est munie d'une valve d'étranglement afin de contrôler le débit d'admission des gaz au besoin.
  - Une trappe Meissner pour piéger les molécules d'eau. Système de refroidissement cryogénique Polycold modèle PCF-20011ST.
  - Vide limite dans la chambre  $7 \times 10^{-7}$  Torr.
6. Jauges à pression du vide
  - Deux jauges à thermocouples Varian modèle 0531 d'une échelle de 1 à  $1 \times 10^{-3}$  Torr transmettent la lecture du vide primaire.
  - Une jauge Ionique Varian modèle 0563-K2466 d'une échelle de  $1 \times 10^{-3}$  à  $2 \times 10^{-10}$  Torr ainsi qu'une jauge à diaphragme capacitif Vacuum General modèle CMH-01S05 d'une échelle de  $1 \times 10^{-3}$  à  $1 \times 10^{-6}$  Torr acheminent la lecture du vide secondaire que l'on retrouve à l'intérieur de l'enceinte de déposition.
7. Gaz et débitmètres

- Les gaz admissibles couramment utilisés sont l'Argon, l'Oxygène et l'Azote.
- Débits disponibles exprimés en sccm pour chaque gaz.
  - Argon : minimum 0,8 maximum 240 Précision 1%
  - Azote : minimum 0,8 maximum 240 précision 1%
  - Oxygène : minimum 0,6 maximum 165 Précision 1%

#### 8. Accessoires

- Spectromètre Scientech modèle 9040 utilisé pour déterminer l'épaisseur de la déposition en cours sur l'échantillon.

#### 9. Mode d'opération

- Un ordinateur muni de cartes de contrôle et d'un programme de déposition dédié à ce système permet de régler les paramètres de déposition. Ce même programme permet également d'effectuer la déposition de façon automatique i.e., il coupera l'alimentation des magnétons lorsque le temps de déposition sera écoulé.

## Liste de distribution

---

### DISTRIBUTION INTERNE

1 – Directeur général

1 – Chef de section/ SOp

3 – Bibliothèque

1 – S. Paradis (auteure)

1 – P. Laou

### DISTRIBUTION EXTERNE

1 – DRDKIM (fichier PDF)

Intentionnellement en blanc.

UNCLASSIFIED  
 SECURITY CLASSIFICATION OF FORM  
 (Highest Classification of Title, Abstract, Keywords)

<b>DOCUMENT CONTROL DATA</b>		
1. ORIGINATOR (name and address) Defence R&D Canada Valcartier 2459 Pie-XI Blvd. North Val-Bélair, QC G3J 1X8	2. SECURITY CLASSIFICATION (Including special warning terms if applicable) Unclassified	
3. TITLE (Its classification should be indicated by the appropriate abbreviation (S, C, R or U)) Étude du VO2 déposé par pulvérisation magnétron RF comme matériau fonctionnel pour la commutation IR		
4. AUTHORS (Last name, first name, middle initial. If military, show rank, e.g. Doe, Maj. John E.) S. Paradis		
5. DATE OF PUBLICATION (month and year) 2006	6a. NO. OF PAGES 41	6b. NO. OF REFERENCES 26
7. DESCRIPTIVE NOTES (the category of the document, e.g. technical report, technical note or memorandum. Give the inclusive dates when a specific reporting period is covered.) Technical Note		
8. SPONSORING ACTIVITY (name and address)		
9a. PROJECT OR GRANT NO. (Please specify whether project or grant) 15EA03	9b. CONTRACT NO.	
10a. ORIGINATOR'S DOCUMENT NUMBER TN 2005-375	10b. OTHER DOCUMENT NOS <p style="text-align: center;">N/A</p>	
11. DOCUMENT AVAILABILITY (any limitations on further dissemination of the document, other than those imposed by security classification)		
<input checked="" type="checkbox"/> Unlimited distribution <input type="checkbox"/> Restricted to contractors in approved countries (specify) <input type="checkbox"/> Restricted to Canadian contractors (with need-to-know) <input type="checkbox"/> Restricted to Government (with need-to-know) <input type="checkbox"/> Restricted to Defense departments <input type="checkbox"/> Others		
12. DOCUMENT ANNOUNCEMENT (any limitation to the bibliographic announcement of this document. This will normally correspond to the Document Availability (11). However, where further distribution (beyond the audience specified in 11) is possible, a wider announcement audience may be selected.)		

UNCLASSIFIED  
 SECURITY CLASSIFICATION OF FORM  
 (Highest Classification of Title, Abstract, Keywords)

UNCLASSIFIED  
SECURITY CLASSIFICATION OF FORM  
(Highest Classification of Title, Abstract, Keywords)

13. ABSTRACT (a brief and factual summary of the document. It may also appear elsewhere in the body of the document itself. It is highly desirable that the abstract of classified documents be unclassified. Each paragraph of the abstract shall begin with an indication of the security classification of the information in the paragraph (unless the document itself is unclassified) represented as (S), (C), (R), or (U). It is not necessary to include here abstracts in both official languages unless the text is bilingual).

La préparation de couches minces de dioxyde de vanadium (VO<sub>2</sub>) par pulvérisation magnétron radio fréquence (RF) a été étudiée au laboratoire Micro-systèmes. Ce matériau fonctionnel possède une capacité de transition de phase semi-conducteur/ conducteur qui est recherchée lors d'application requérant l'atténuation de la transmission ou de la réflexion infrarouge (IR). Une structure MOS (Métal/Oxyde/Semi-conducteur) de Silicium/oxyde de silicium /VO<sub>2</sub> a été produite et étudiée pour vérifier les changements de propriétés électriques et optiques lors de la transition de phase. Lorsque soumise à une hausse de température, la structure MOS montre une transition de phase thermochrome à une température de transition d'environ 60°C. Une baisse en résistance d'environ trois ordres de grandeur est observée de même qu'une diminution de la transmission optique pour l'infrarouge lointain (8-12 microns) jusqu'à 5%. L'obtention d'une transition de phase en mode électrochrome a été brièvement étudiée en utilisant une tension pulsée entre 0 et 40V mais les résultats ne sont pas concluants et nécessitent des études plus approfondies.

14. KEYWORDS, DESCRIPTORS or IDENTIFIERS (technically meaningful terms or short phrases that characterize a document and could be helpful in cataloguing the document. They should be selected so that no security classification is required. Identifiers, such as equipment model designation, trade name, military project code name, geographic location may also be included. If possible keywords should be selected from a published thesaurus, e.g. Thesaurus of Engineering and Scientific Terms (TEST) and that thesaurus-identified. If it is not possible to select indexing terms which are Unclassified, the classification of each should be indicated as with the title.)

Thermochromique, électrochromique, dioxyde de vanadium, matériaux fonctionnels, commutateur IR

UNCLASSIFIED  
SECURITY CLASSIFICATION OF FORM  
(Highest Classification of Title, Abstract, Keywords)



## **Defence R&D Canada**

Canada's leader in defence  
and national security R&D

## **R & D pour la défense Canada**

Chef de file au Canada en R & D  
pour la défense et la sécurité nationale



[WWW.drdc-rddc.gc.ca](http://WWW.drdc-rddc.gc.ca)