



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE SAAD DAHLEB BLIDA



Direction générale de la Recherche Scientifique et du développement Technologique
Centre de Développement des Technologies Avancées

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Physique

Spécialité Nano physique

ÉTUDE DE L'EFFET DU COURANT DE POLARISATION SUR LA SENSIBILITÉ THERMIQUE DES COUCHES MINCES D'OXYDE DE VANADIUM

Soutenu par : Amel OTMANI et Romaiassa OGAB, Le 17/07/2023

Présenté devant les membres du jury :

Directeur de recherche : Rachid BELKADA

DR CRTSE Alger

Président

Dr. Abdelkader HASSEIN-BEY

MCB USDB

Examineur

Dr. Slimane LAFANE

MRA CDTA Alger

Promoteur/Co-promoteur

Année universitaire : 2022/2023

مخلص

مع الطلب المتزايد على إيجاد أداء جديد للمواد المراد استخدامها كأغشية رقيقة نشطة في الأجهزة التكنولوجية، ولا سيما المستشعرات الحرارية، درسنا تأثير تيار التحيز على الخصائص المقاومة للحرارة لأفلام أكسيد الفناديوم الرقيقة المترسبة عن طريق التبخر الحراري تحت الفراغ وبعد أن خضعت لعملية ما بعد التلدين تظهر دراستنا أن وقت التلدين يؤثر على التركيب البلوري ومورفولوجيا السطح للطبقات. إن الطبقات التي وضعت متعددة الأطوار و تظهر تنافس بينها.

تُظهر خصائص I/V نظامين للتوصيل الكهربائي مما يؤدي إلى زيادة في المقاومة ومعامل درجة حرارة المقاومة (TCR) عند تيار عتبة يعتمد على وقت التلدين. وبالتالي، في درجة حرارة الغرفة، تُظهر الطبقة التي خضعت لتلدين لمدة 10 دقائق حلاً وسطاً أفضل بين TCR والمقاومة، أي TCR بقيمة $-1.9\%/^{\circ}C$ ومقاومة قدرها $1.6 \Omega cm$ لاستقطاب عند $1 \mu A$ و TCR بقيمة $-4\%/^{\circ}C$ ومقاومة قدرها $5 \Omega cm$ أو $5 \mu m$ في السنتمتر لانحياز قدره 100 ميكرو أمبير. تظهر هذه النتائج الاهتمام بتيار الانحياز عند استخدام أكسيد الفناديوم كطبقة نشطة في أجهزة الاستشعار الحرارية.

الكلمات المفتاحية: مستشعر درجة الحرارة: التعريف، أنواع مستشعرات درجة الحرارة، الثرمستورات ذات الأغشية الرقيقة، العوامل الحرجة: TCR ، المقاومة، مواد الثرمستور، أكسيد الفناديوم: التعريف، استراتيجيات تحسين العوامل الحرجة.

Résumé

Avec la demande croissante de trouver de nouvelles performances des matériaux destinés à être utilisés comme couches minces actives dans des dispositifs technologiques notamment de capteurs thermiques, nous avons étudié l'effet du courant de polarisation sur les propriétés thermorésistive des couches minces d'oxyde de vanadium déposées par évaporation thermique sous vide et ayant subi un post-recuit. Notre étude montre que le temps de recuit affecte la structure cristalline et la morphologie de surface des couches. Les couches déposées sont polyphasiques et présentent une compétition de phase.

Les caractéristiques I-V montrent deux régimes de conduction électrique donnant lieu à une augmentation de la résistivité et du coefficient de température de la résistance (TCR) à un courant seuil qui dépend du temps de recuit. Ainsi à température ambiante, la couche ayant subi un recuit de 10 min montre un meilleur compromis entre le TCR et la résistivité, à savoir un TCR de $-1,9\%/^{\circ}C$ et une résistivité de $1,6 \Omega cm$ pour une polarisation à $1 \mu A$ et un TCR de $-4\%/^{\circ}C$ et une résistivité de $5 \Omega cm$ pour une polarisation de $100 \mu A$. Ces résultats montrent l'intérêt à accorder au courant de polarisation lorsque l'oxyde de vanadium est utilisé comme couche active dans les capteurs thermiques.

Les mots clés : Capteur de température : définition, Types des capteurs de température, Thermistances à couche mince, Facteurs critiques : TCR, résistivité, Matériaux pour thermistance, Oxyde de vanadium : définition, Stratégies pour améliorer les facteurs critiques.

Abstract

With the growing demand to find new performances of materials intended to be used as active thin layers in technological devices including thermal sensors, we studied the effect of bias current on the thermoresistive properties of vanadium oxide thin layers deposited by thermal evaporation under vacuum and having undergone post-annealing. Our study shows that the annealing time affects the crystalline structure and surface morphology of the layers. The deposited layers are multiphasic and show phase competition. The I-V characteristics show two electrical conduction regimes giving rise to an increase of in the resistivity and temperature coefficient of resistance (TCR) at a threshold current that depends on the annealing time. Thus at room temperature, the layer having undergone an annealing treatment of 10 min shows better performances, namely a TCR of $-1.9\%/^{\circ}\text{C}$ and a resistivity of $1.6 \Omega\text{cm}$ for a bias of $1 \mu\text{A}$ and a TCR of $-4\%/^{\circ}\text{C}$ and a resistivity of $5 \Omega\text{cm}$ for a bias of $100 \mu\text{A}$. These results show the interest to give to the bias current when vanadium oxide is used as an active layer in thermal sensors.

Keywords: Temperature sensor: definition, Types of temperature sensors, Thin film thermistors, Critical factors: TCR, resistivity, Thermistor materials, Vanadium oxide: definition, Strategies to improve critical factors

Remerciements

Tout d'abord, nous remercions Allah de nous avoir donné tous et surtout la force, la santé et la patience pour faire ce travail.

Nous tenons à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de notre stage et qui nous ont aidées lors de la rédaction de ce mémoire.

Nous voudrions dans un premier temps remercier, notre encadreur Monsieur Slimane LAFANE, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter notre réflexion.

Nous remercions également toute l'équipe pédagogique de l'université de Saad Dahlab Blida 1 et les intervenants professionnels responsables de notre formation Master et nos parents, pour leur soutien constant et leurs encouragements.

Nous remercions aussi les membres du Jury, Dr Rachid Belkada et Dr Abdelkader Hassen-Bey pour avoir accepté d'expertiser ce mémoire.

Dédicace

A ma maman qui m'a soutenu et qui a toujours été là pour moi.

A mon père qui m'a encouragé durant ces années d'études.

*A mes frères Adlane ,Okba , Fouad , Youcef et Ishak ,ma sœur Houda, mes grands-parents et
Ceux qui ont partagé avec moi tous les moments d'émotion lors de la réalisation de ce travail. Ils
m'ont chaleureusement supporté et encouragé tout au long de mon parcours.*

*A toutes mes amies et mes proches qui m'ont toujours encouragé et qui me donnent de l'amour
et de la vivacité.*

A tous ceux que j'aime et m'aime

Amel OTMANI

Dédicace,

A mes chers parents, et Lala Meriem pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études.

A mes chères sœurs Nor, Fedwa, Marwa et Sousou pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral,

A mon cher frère Youcef, pour leur appui et leur encouragement.

A toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire.

Romaissa OGAB

Table des matières

ملخص

Résumé

Abstract

Remerciement

Dédicace

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Les mots clé

Introduction général 1

CHAPITRE I: Etude bibliographique

I.1. Définition d'un capteur 3

I.2. Classification des capteurs3

I.3. Paramètres importants d'un capteur4

I.4. Capteurs de température4

I.4.1 Les thermocouples4

I.4.2 Les thermomètres à résistance5

I.4.3 Les thermistances6

I.5. Thermistances à couches minces et dispositifs technologiques7

I.5.1 Facteurs critiques8

I.5.2 Matériaux pour thermistances9

I.5.3 L'oxyde de vanadium10

I.5.4 Travaux antérieurs et objectifs13

CHAPITRE II: Technique d'élaboration et caractérisation des couches minces

II.1 Introduction14

II.2 Evaporation thermique sous vide14

II.3 Technique de caractérisation des couches minces16

II.3.1. Diffraction des rayons-X16

II.3.2. Microscopie à force atomique18

II.3.3 Profilomètre à contact20

II.3.4. Analyse électrique par la méthode des 4 pointes21

CHAPITRE III: Résultats et discussion

III.1 Homogénéité d'épaisseur et de résistivité des couches minces22

III.2 Etude structurale par diffraction des rayons X22

III.3 Analyse microstructurale par microscopie à force atomique.....23

III.4 Etude des propriétés électriques25

III.5 Effet du temps de recuit sur la sensibilité thermique (TCR).....27

III.6 Effet du courant de polarisation sur le TCR30

Conclusion général35

Références37

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure I.1: Principe de Fonctionnement des capteurs | 3 |
| Figure I.2: Constitution d'un thermocouple | 5 |
| Figure I.3: Constitution d'une RTD..... | 5 |
| Figure I.4 : Variation de la résistance en fonction de la température pour les thermistances CTP et CTN..... | 6 |
| Figure I.5: (a) Représentation schématique du biocapteur et de ses composants de base basée sur le mécanisme de détection de l'analyte dont l'effet thermique [14]. (b) Schéma d'une caméra infrarouge avec microbolomètres..... | 8 |
| Figure I.6: Diagramme d'équilibre du système V-O | 11 |
| Figure I.7: Résistivité en fonction de la température d'une couche mince de VO ₂ déposée sur un substrat en saphir | 12 |
| Figure II.1: Schéma de principe du dispositif expérimental de la technique d'évaporation thermique | 14 |
| Figure II.2: Photographie du dispositif d'évaporation thermique sous vide | 15 |
| Figure II.3: Photographie de la poudre de vanadium et de la microbalance | 15 |
| Figure II.4: Photographie du dispositif de recuit..... | 16 |
| Figure II.5: Schéma représentant la Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance | 17 |
| Figure II.6: Photographie du dispositif de DRX au plateau technique USTHB | 18 |
| Figure II.7: Principe de fonctionnement de l'AFM | 19 |
| Figure II.8: Photographie du dispositif de l'AFM du plateau technique de l'USTHB ... | 19 |
| Figure II.9: Principe de fonctionnement de profilomètre | 20 |
| Figure II.10: Photographie du dispositif de profilomètre plateau technique USTHB ... | 20 |
| Figure II.11: Configuration de la technique des 4 pointes..... | 21 |
| Figure II.12: Photographie du dispositif à 4 pointes..... | 21 |
| Figure III.1 diffractogramme des couches des oxydes de vanadium avec un recuit a 400 | 23 |
| Figure III.2: Micrographie AFM des couches minces d'oxyde de vanadium recuites à différents temps | 24 |
| Figure III.3 caractéristiques I-V des couches sans recuit et recuites a 5, 10, 15, 20 min montrant deux régimes de conduction électriques (régime 1 et régime 2) | 25 |
| Figure III.4: Effet du temps de recuit sur le courant et la tension seuil du passage du régime 1 au régime 2 de conduction | 26 |

Figure III.5: Effet du temps de recuit sur la résistivité des couches dans les deux régimes de conduction27

Figure III.6: Effet de la température sur la résistance des couches. La ligne continue montre une approximation par une fonction de type Arrhenius28

Figure III.7: Effet de la température sur le TCR pour différents temps de recuit.29

Figure III.8: Effet du temps de recuit sur le TCR à température ambiante (25°C)..... 29

Figure III.9: TCR en fonction de la résistivité à température ambiante (25°C) 30

Figure III.10: Effet du courant de polarisation sur l'évolution de la tension en fonction de la température31

Figure III.11: Effet du courant de polarisation sur l'évolution du TCR en fonction de la température32

Figure III.12: Effet du courant de polarisation sur le TCR à température ambiante.....33

Liste des tableaux

Tableau I. 1: Températures de transition en fonction de la stœchiométrie du système V-O.....12

Tableau III.1: TCR, résistivité et température de fonctionnement en relation avec le courant de polarisation24

Liste des abréviations

RTD: détecteur de température et de résistance

CTP: thermistance a coefficient de température positive

CTN: thermistance à coefficient de température négative

TCR: Coefficient de température de résistance

DRX: Diffraction des Rayons X

AFM: microscopie à force atomique

CDTA: centre de développement de technologies avancées

USTHB: université des sciences et des technologies houari Boumediene

Introduction générale

Les capteurs thermiques possèdent un important potentiel d'implantation dans le domaine industriel. Le principe de base de ces capteurs se repose sur une variété de propriétés physiques dont les propriétés thermo-résistives. L'effet thermo-résistif fait référence au changement de la résistance électrique avec variation de la température. Il présente de nombreux avantages en termes de simplicité de conception et de mise en œuvre [1]. À ce jour, un certain nombre de matériaux de détection thermique ont été utilisés pour développer des capteurs thermiques, y compris des métaux et des semi-conducteurs. Parmi ces derniers, l'oxyde de vanadium est couramment utilisé de la faite de ces excellentes propriétés thermo-résistives dont un coefficient de résistance thermique (TCR) élevé [2]. Cependant, d'autres matériaux comme les oxydes métalliques non-stœchiométriques ou encore les matériaux à base de carbone comme le graphène et les nanotubes de Carbone émergent pour concurrencer l'oxyde de vanadium [3]. De récents travaux de recherche ont montré la possibilité d'améliorer les performances des capteurs thermiques en améliorant les propriétés thermorésistifs de l'oxyde de vanadium [4]. Cela est rendu possible grâce à la richesse de l'oxyde de vanadium en terme de phases stables le long de la variation de sa stœchiométrie (rapport V/O), mais aussi grâce à sa transition de phase isolant-métal dont la température de transition dépend du rapport (V/O) et couvrant un large intervalle de température. Ainsi et dans l'objectif d'accéder à de nouvelle performances des propriétés thermorésistifs de l'oxyde de vanadium, nous proposons le présent travail qui est basé sur l'élaboration et la caractérisation suturale et thermoélectrique de couches minces d'oxyde de vanadium déposées par la technique d'évaporation thermique sous vide suivi d'un traitement thermique. Nous prêtons un intérêt particulier à l'effet conjoint du temps de recuit et du courant de polarisation sur l'évolution du TCR et de la résistivité des couches en relation avec les propriétés structurales. L'objectif principal étant de trouver les conditions adéquates d'élaboration et de polarisation afin d'arriver à un bon compromis entre le TCR et la résistivité. Ces deux paramètres sont étroitement liés par l'énergie d'activation de la conductivité électrique. Un TCR élevé indique systématiquement une résistivité élevée. Cette dernière induit un bruit électronique élevé qui limite les performances du capteur.

Le mémoire est structuré en trois chapitres:

- Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique. Nous donnons un aperçu général sur les capteurs et nous enchainons sur les capteurs thermiques. Un intérêt particulier est donné aux capteurs thermiques à base de thermistance en couche mince en exposons les facteurs critique pour la réalisation de ces thermistances pour les dispositifs technologiques. Par la suite, nous présentons une revue de littérature sur les Matériaux utilisés pour la fabrication des thermistances en couches minces et notre motivation à continuer nos recherches sur l'oxyde de vanadium.
- Le deuxième chapitre est consacré au procédé de fabrication de nos couches minces et aux méthodes utilisées pour la caractérisation de ces couches.

Dans le troisième chapitre, nous regroupons les résultats obtenus ainsi que leur discussion. Finalement, nous finirons notre manuscrit par une conclusion générale

CHAPITRE I:

Etude bibliographique

I.1. Définition d'un capteur

Un capteur est un dispositif qui permet de transformer une grandeur physique à un signal électrique (figure I.1). Ce dernier peut se diviser en 2 bloques:

- 1- Le corps d'épreuve qui permet de transformer la grandeur physique à une 2ème grandeur physique qui peut se transformer à un signal électrique.
- 2- Le transducteur qui est un dispositif qui convertit une forme d'énergie à une autre [5]. exemple : Thermistance, potentiomètre, thermocouple, etc.

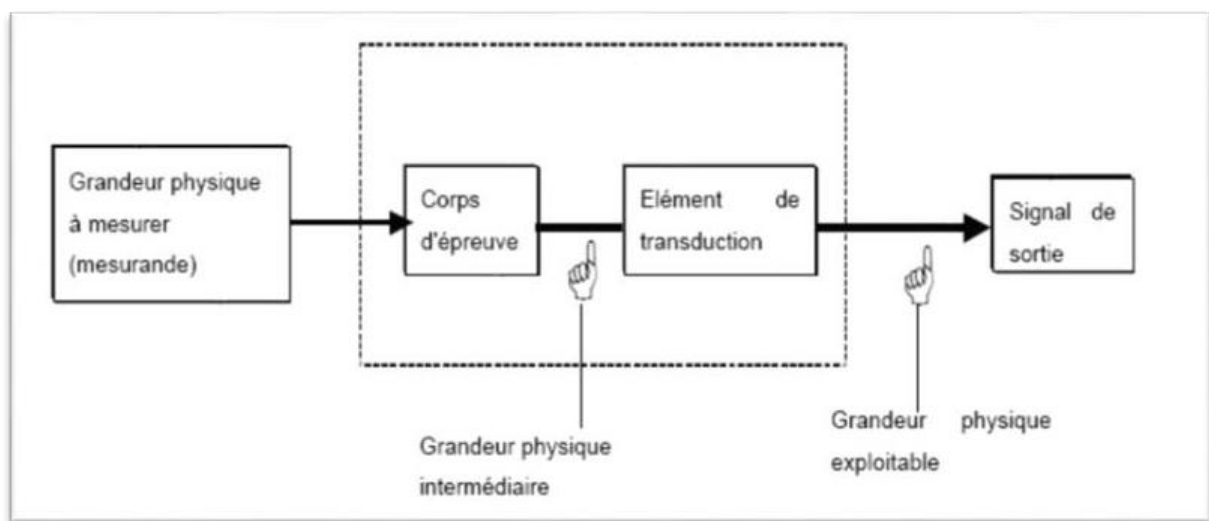


Figure I.1: Principe de Fonctionnement des capteurs [6]

I.2. Classification des capteurs

On peut faire la classification des capteurs selon [6]:

A- le signal de sortie. On trouve :

- 1- Capteur analogique : son signal de sortie est analogique c'est à dire qui prend plusieurs valeurs.
- 2- Capteurs logique : son signal de sortie est logique (1,0).
- 3- Capteurs numériques : son signal de sortie est numérique qui a une valeur finie.

B- leur principe de fonctionnement, On trouve :

- 1- Capteurs passifs : qui n'a pas besoin d'une alimentation qu'ils se composent a un capteur résistif, capteur inductif, capteur capacitif.
- 2- Capteurs actifs : qui nécessitent d'une alimentation (polarisation) tel que les transistors.

C-leur principe de traduction du mesurande :

- 1- capteur résistif
- 2- capteur à effet Hall

I.3. Paramètres importants d'un capteur

Les paramètres les plus importants d'un capteur sont la sensibilité et la linéarité [7]. La sensibilité est définie par le rapport entre la variation de la mesure et celle du mesurande, alors que la linéarité d'un capteur caractérise son aptitude à délivrer une mesure dont la valeur est proportionnelle à celle du mesurande. Si un capteur est linéaire, sa sensibilité est constante sur toute l'étendue de mesure ce qui est un avantage en termes de précision de la mesure et de la simplicité dans la conception des circuits et mise en œuvre [9]. Dans le cas d'un capteur non linéaire, la sensibilité doit être calculée pour chaque valeur du mesurande (point de fonctionnement).

Il existe d'autres paramètres importants d'un capteur qui sont:

- La gamme dynamique
- L'impédance de sortie
- Le courant de sortie s'il y a lieu
- La tension ou courant d'excitations il y a lieu
- Le temps de réponse
- La répétabilité
- La durabilité
- La sensibilité au bruit
- Les Dimensions physiques
- L'Auto-calibration
- L'endroit d'utilisation
- Le coût

I.4. Capteurs de température

La température est la grandeur environnementale la plus souvent mesurée. Cela est attendu puisque la plupart des systèmes physiques, électroniques, chimiques, mécaniques et biologiques sont affectés par la température. Cette dernière est mesurée par des capteurs de différents types. Les capteurs les plus courants sont les thermocouples, les capteurs de température à résistance (RTD) et les thermistances [10].

I.4.1 Les thermocouples

Les thermocouples sont des capteurs composés de deux métaux différents à leur extrémité de détection. Une tension est créée lorsqu'il existe un gradient de

température entre l'élément de capteur chaud et la jonction de référence froide. Le changement de tension peut être rapporté comme une température grâce à l'effet Seebeck. Ce dernier est un phénomène dans lequel une différence de température entre deux conducteurs électriques ou semi-conducteurs différents produit une différence de tension entre les deux substances [11]. La figure I.2 décrit la construction d'un thermocouple.

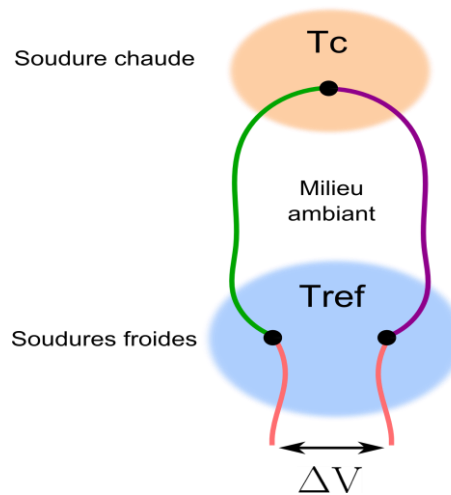


Figure I.2: Constitution d'un thermocouple[12]

I.4.2 Les thermomètres à résistance

Les thermomètres à résistance sont également connus sous le nom de détecteurs de température à résistance, ou RTD. Ils sont généralement constitués d'un seul métal pur. Chaque métal a une résistance électrique qui est fonction de la température. Les thermomètres à résistance les plus précis sont ceux qui utilisent des métaux qui ont une relation très linéaire avec la température, comme le platine. En utilisant la relation entre la résistance électrique et la température, lorsque la résistance du métal est mesurée, une température peut être calculée [13]. La figure I.3 décrit la construction d'un type de thermomètre à résistance.

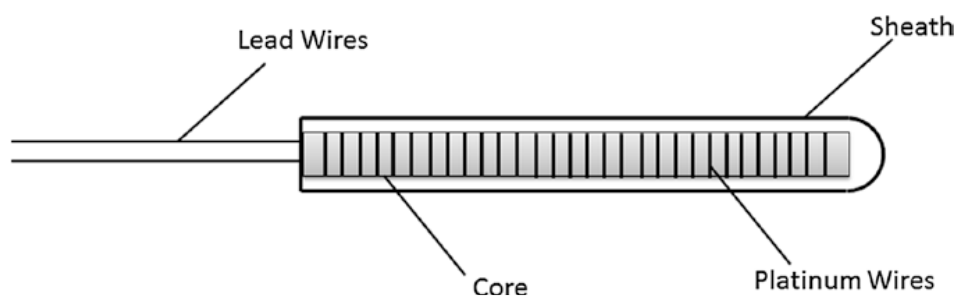


Figure I.3: Constitution d'une RTD [13]

I.4.3 Les thermistances

Une thermistance est un type spécifique de thermomètre à résistance. Les thermistances sont constituées de fils métalliques connectés à une base en céramique constituée de plusieurs semi-conducteurs d'oxyde frittés [12]. Comme les autres thermomètres à résistance, la variation de température peut être calculée à partir de la variation de résistance. Mais contrairement aux thermomètres à résistance traditionnels, la relation n'est pas très linéaire. Ainsi, la plage de température dans laquelle les thermistances peuvent être utilisées est petite par rapport aux thermomètres à résistance traditionnels. Mais les thermistances ont l'avantage d'être de petite taille, peu coûteuses et très sensibles aux changements de température, elles peuvent donc être idéales pour une utilisation dans de nombreuses applications électroniques [13].

Il existe 2 types de thermistances :

a) CTP (thermistance a coefficient de température positive): c'est une résistance qui varie positivement avec la température c'est à dire lorsque la température augmente la résistance augmente aussi (figure 4).

b) CTN (thermistance à coefficient de température négative) : c'est une résistance qui varie négativement avec la température c'est à dire : si la température augmente la résistance diminue (figure I.4). Les capteurs CTN occupent une position respectée sur le marché, car ils offrent la meilleure sensibilité et précision et un temps de réponse rapide au prix le plus bas [14, 15]. Par contre, ils souffrent d'une plage de températures de fonctionnement limitée et d'une résistance non linéaire par rapport à la réponse en température [15].

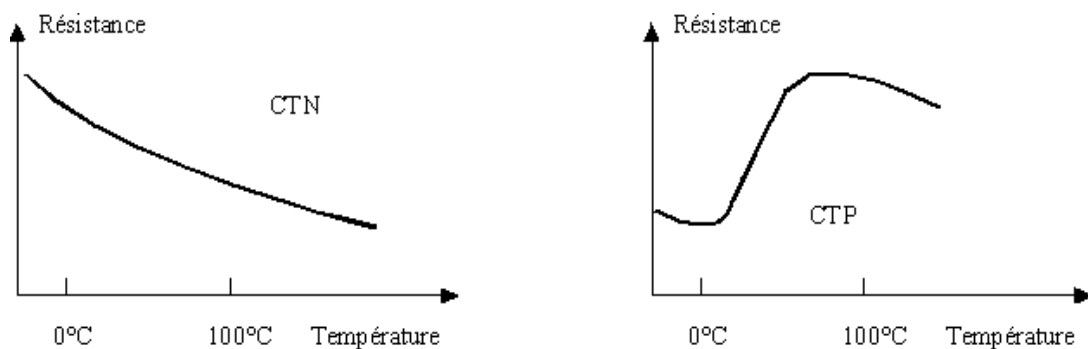
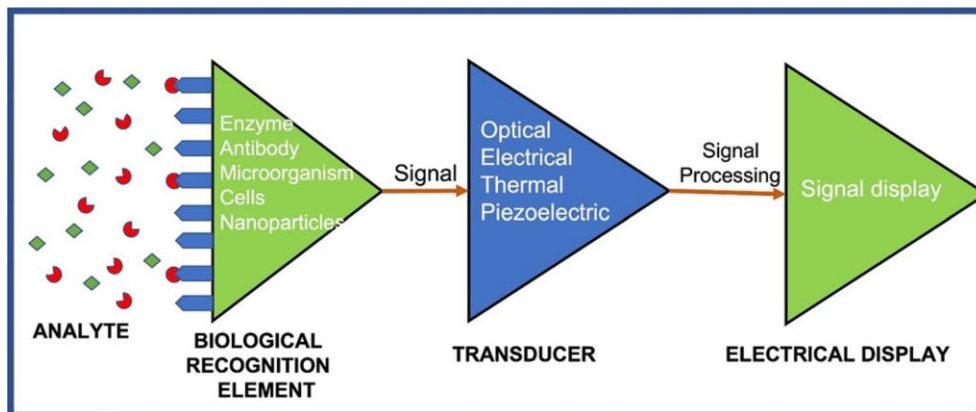


Figure I.4: Variation de la résistance en fonction de la température pour les thermistances CTP et CTN [15]

I.5. Thermistances à couches minces et dispositifs technologiques

Les capteurs à couches minces ont suscité un grand intérêt en raison de leur faible consommation de matériaux précieux et de leur productivité élevée grâce à la haute technologie existante utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs. De plus, les capteurs basés sur la technologie des couches minces présentent des avantages par rapport aux capteurs en matériaux massifs, par exemple, ils ont une sensibilité élevée, une stabilité et de petites dimensions qui peuvent être produites avec une reproductibilité élevée et à faible coût [14]. Dans ce contexte, il est de plus en plus important de développer des capteurs basés sur des couches minces pour la nouvelle génération d'appareils technologiques. Généralement, ces appareils sont basées sur un changement de température qui est provoqué soit par un contact direct avec une source de chaleur, l'appareil est appelé thermomètre dans ce cas, ou le changement de température résulte de l'effet d'absorption du rayonnement IR, le dispositif est appelé bolomètre [16]. Nous illustrons sur la figure I.5 le principe de fonctionnement d'une détection thermique par contact direct et une détection induite par absorption du rayonnement IR, respectivement, dans les cas d'un biocapteur thermique et d'un microbolomètre. Le biocapteur thermique détecte l'analyte ciblé présent dans les échantillons sur la base de la réaction de l'analyte avec l'élément de détection biologique et conduisent finalement à un changement de température. Les changements de température correspondent à la quantité d'analyte présente dans l'échantillon et sont détectées par des transducteurs qui doivent être des thermistances [17]. Dans le cas des microbolomètres, un matériau absorbeur se réchauffe sous la radiation infrarouge. Ce dernier chauffe un matériau actif ayant un grand changement de résistance en fonction de la température (thermistance). Un courant passe à travers le matériau actif et détecte le changement de résistance. Il est primordial que le matériau actif soit isolé thermiquement du circuit de lecture qui génère de la chaleur, les matériaux absorbants et actifs sont disposés dans une membrane suspendue. Le contact électrique entre le matériau actif et le circuit de lecture est assurée par les piliers de la membrane. Les bolomètres doivent être encapsulés sous vide afin d'éviter le transport thermique entre les pixels et avec le circuit de lecture.

a)



b)

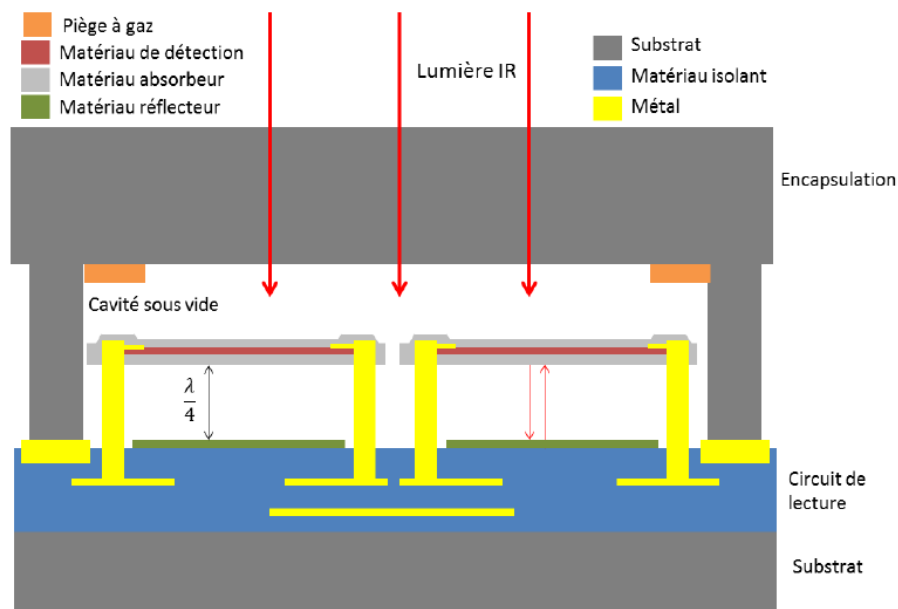


Figure I.5: (a) Représentation schématique du biocapteur et de ses composants de base basée sur le mécanisme de détection de l'analyte dont l'effet thermique [17]. (b) Schéma d'une caméra infrarouge avec microbolomètres [18].

I.5.1 Facteurs critiques

Pour la réalisation de thermistances à couches minces, il est nécessaire de développer des matériaux de thermistance pouvant répondre aux normes requises en termes de propriétés des matériaux et de procédé de synthèse. Il existe plusieurs facteurs critiques pour les matériaux de thermistance. Premièrement, le coefficient de température de résistance (TCR) qui est la mesure du changement de résistance

électrique de toute substance par degré de changement de température doit être grand pour une sensibilité élevée. Le TCR est défini comme suite:

$$TCR = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \times 100 (\%)$$

Où R et T représentent respectivement la résistance électrique et la température absolue. Deuxièmement, la résistivité électrique doit être faible ($< 10 \Omega\text{cm}$) pour réduire le bruit et la consommation d'énergie. Au fur et à mesure que la résistance électrique de la couche de thermistance augmente, le bruit devient dominant pour réduire le rapport signal sur bruit (S/B). De plus, la dissipation de puissance peut être supprimée lorsque la résistance est faible. En général, il existe une relation défavorable entre le TCR et la résistivité électrique, c'est-à-dire que les matériaux avec un TCR élevé ont également une résistivité électrique élevée. Troisièmement, il existe une marge de température ($< \sim 350^\circ \text{C}$) du processus de croissance pour l'intégration des couches de thermistance sur le circuit intégré de lecture ROIC. Par conséquent, le processus de dépôt de la couche de thermistance doit être conçu sous cette limitation. Quatrièmement, la couche de thermistance doit être fiable à des températures élevées. Enfin, le processus doit être adapté à l'industrie en termes de reproductibilité [19].

I.5.2 Matériaux pour thermistances

Les matériaux de thermistance indépendamment de ses applications peuvent être largement classés en trois catégories, à savoir les métaux (titane et platine), les semi-conducteurs (Si, Ge et SiC) et les oxyde semi-conducteurs (oxydes mono et multi-composants). Chaque catégorie de matériau a ses propres avantages et inconvénients. Les semi-conducteurs à oxyde appartiennent généralement à la catégorie d'oxydes de métaux de transition qui présentent des avantages spécifiques tels que, processus plus simple et rentable, et la possibilité d'adaptation des propriétés électriques à savoir la résistivité électrique et le TCR. Aussi, l'utilisation des oxydes métalliques dans les dispositifs MEMS pour la détection de température et du rayonnement infrarouge a encore élargi la portée des investigations [20]. Par ailleurs, une revue de littérature a montré un TCR supérieur pour des thermistances à base d'oxyde métallique [21]. En conséquence, ces derniers ont attiré l'attention de divers investigateurs [20]. Dans le cas particulier des microbolomètres, les matériaux à base de, silicium, oxydes de vanadium, titane, et nickel, métaux, et graphène et nanotube de carbone, ont suscité un

intérêt particulier; respectivement, des TCR à température ambiante de $-4.21\%/K$, $-3.26\%/K$, $-3.6\%/K$, $-5.62\%/K$, $-0.67\%/K$ et $-6.5\%/K$ ont été rapportés [22]. Dans cette dernière référence, les oxydes métalliques non-stœchiométriques comme le TiO_{2-x} qui présente un bon compromis entre son TCR et sa résistivité qui aboutissent à une bonne responsivité et un faible bruit, ont été proposées pour remplacer les matériaux traditionnels à savoir le silicium et l'oxyde de vanadium utilisés dans la technologie actuelle des microbolomètres. Cette suggestion étant justifiée pour le silicium dont une forte demande conduit à une crise du silicium, les récentes recherches sur le VO_x montrent une large modulation de ses propriétés qui conduisent à des performances grandissantes. Ainsi, des couches minces d'oxyde de vanadium à TCR élevé de $-6,5\%/K$ et une faible résistivité de $1\ \Omega cm$ ont été atteints par croissance des phases mixtes nanostructurées de VO_2 et V_2O_3 [23]. Les couches ont été déposées par pulvérisation ionique réactive suivi d'un recuit à $360^\circ C$. Comparant avec des couches minces de VO_x commun sans recuit, une amélioration significative des performances du microbolomètre a été rapportée. Chen et al. [24] ont montré qu'à travers un processus d'optimisation, des couches minces de VO_2 (B) ont montré un TCR de $-7\%/K$. Par conséquent, les TCR des couches d'oxydes de vanadium ainsi obtenus sont largement supérieurs aux TCR généralement rapportés pour ce matériau et qui sont compris entre $-2\%/K$ et $-3\%/K$ [22], ce qui motive d'entreprendre de nouvelles investigations afin d'accéder à de nouvelles performances.

I.5.3 L'oxyde de vanadium

Le vanadium est un métal de transition dur, gris argenté, ductile et malléable. Son numéro atomique 23 a une structure électronique de $[Ar] 3d^3 4s^2$ qui lui confère des valences multiples entre +2 et +5 et donc une grande variété d'oxydes [25].

L'oxyde de vanadium, comme tous les oxydes de métaux de transition, possède un grand nombre de phases stables avec des états d'oxydation différents. Les principaux oxydes sont VO , VO_2 , V_2O_3 et V_2O_5 , avec des états de valence respectivement V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} et V^{5+} . Il existe également une variété d'oxydes de valence mixte. La phase Wadsley mélange les états de valence V^{4+} et V^{5+} , tandis que la phase Magnéli mélange les états de valence V^{3+} et V^{4+} [18]. La figure 6 montre le diagramme d'équilibre du système V-O. Ce diagramme montre bien la complexité d'élaborer des phases pures

d'oxyde de vanadium avec la présence de ces phases aux faibles écarts stœchiométriques.

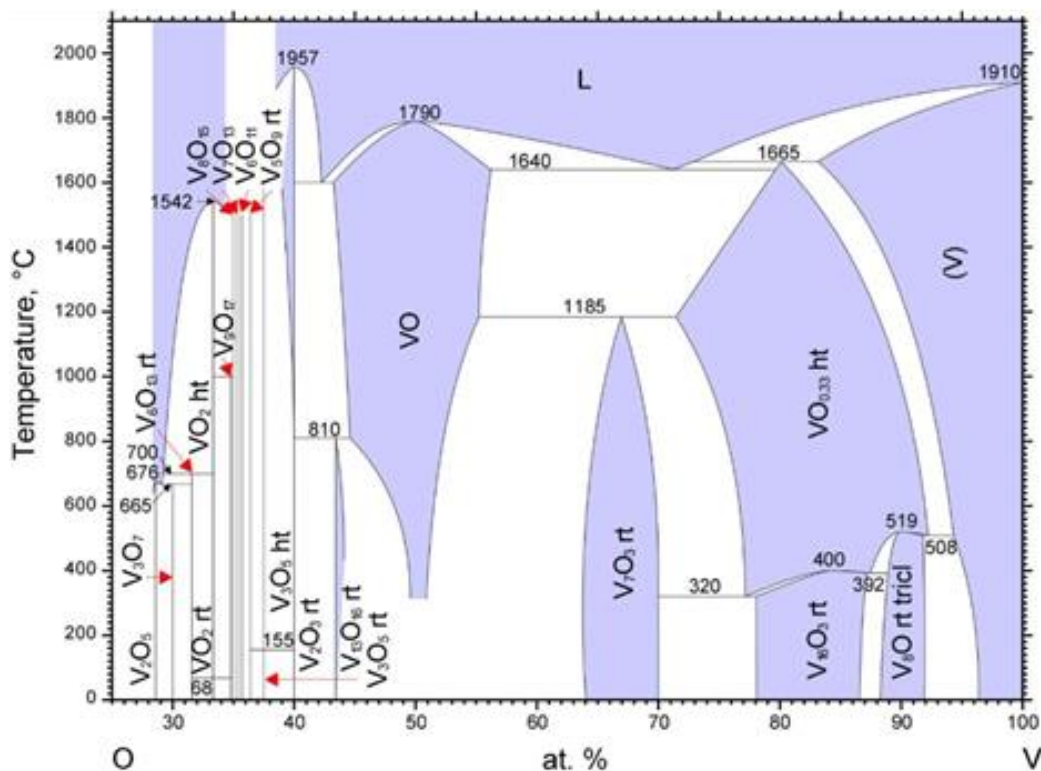


Figure I.6 : Diagramme d'équilibre du système V-O [17]

La phase à grand TCR est située dans la région la plus comprimée du diagramme et contient entre 25 % et 40 % de vanadium. [18]

L'autre particularité de l'oxyde de vanadium est que ses phases subissent presque toutes une transition de phase isolant-métal à une température donnée qui se disperse sur un large intervalle de températures (voir tableau I.1). Un exemple de la transition isolant-métal du VO₂ est illustré sur la figure I.7. Cette particularité offre à l'oxyde de vanadium une sensibilité thermique extrême proche de la température de transition.

Tableau I.1: Températures de transition en fonction de la stœchiométrie du système V-O [26].

| Oxydes | Température de transition (°C) |
|--------------------------------|--------------------------------|
| VO | -148 |
| V ₂ O ₃ | -113 |
| V ₂ O ₅ | 257 |
| VO ₂ | 68 |
| V ₃ O ₅ | 157 |
| V ₄ O ₇ | -23 |
| V ₅ O ₉ | -138 |
| V ₆ O ₁₁ | -103 |
| V ₈ O ₁₅ | -203 |
| V ₆ O ₁₃ | -123 |

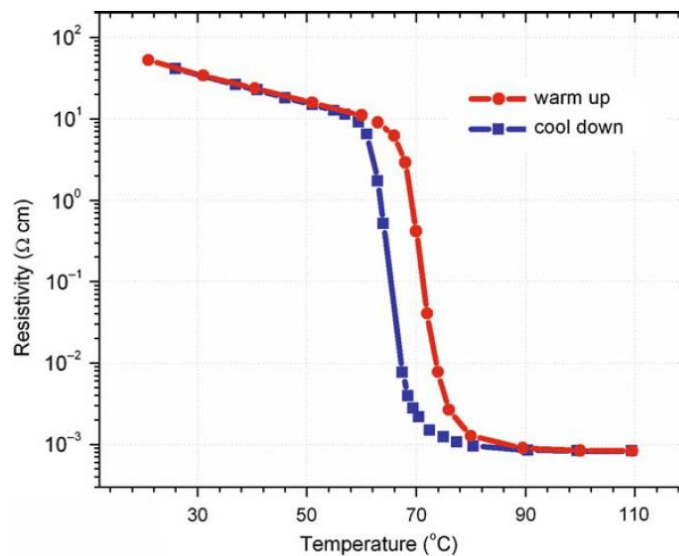


Figure I.7: Résistivité en fonction de la température d'une couche mince de VO₂ déposée sur un substrat en saphir [27]

La possibilité de trouver des phases d'oxyde de vanadium dans un écart stœchiométrique faible ainsi que la transition de phase isolant-métal offre l'opportunité de moduler le TCR et la résistivité de ces matériaux sur de larges intervalles.

I.5.4 Travaux antérieurs et objectifs

Dans des travaux antérieurs [28], des couches nanocomposites optimisées de V_4O_9 et VO_2 déposées par évaporation thermique et suivi d'un recuit à 500°C pendant 5 min ont montré un meilleur compromis entre le TCR et la résistivité pour des valeurs successives de $-2\%/K$ et $11 \Omega\text{cm}$. Afin de réduire encore la résistivité, une étude en fonction de l'épaisseur a été menée [29]. Dans l'intervalle 55 – 190 nm, alors que le TCR n'a pas montré de variation en fonction de l'épaisseur, la résistivité a été fortement affectée. Ainsi un TCR de $-2\%/K$ et une résistivité de $3.6 \Omega\text{cm}$ ont été obtenus pour une épaisseur de 190 nm et une température et un temps de recuit de 400°C et 5min, respectivement. Par ailleurs, un effet du courant de polarisation sur la résistivité et le TCR a été observé. En utilisant un courant approprié, la couche à 190 nm d'épaisseur "comme déposée" (sans recuit) a montré un TCR de $-9\%/K$, mais pour une résistivité assez élevée de $30 \Omega\text{cm}$. Ainsi et dans la suite du précédent travail, dans le présent, nous proposons une étude du TCR et de la résistivité en fonction du courant de polarisation pour des couches d'oxyde de vanadium déposées par évaporation thermique sous vide et ayant subi des traitements thermiques à différents temps. L'objectif principal étant d'accéder à une nouvelle performance en termes de dualité TCR – résistivité contrôlée par courant de polarisation. L'autre objectif concerne une tentative de comprendre les mécanismes physiques responsables de l'effet du courant de polarisation. Pour atteindre ces objectifs, nous avons suivi la démarche suivante:

- Elaboration des couches minces dans les conditions de la référence [29] suivi d'un traitement thermique à différents temps.
- Caractérisation structurale, morphologique et électrique des couches.
- Etudier l'effet conjoint du recuit et du courant de polarisation sur la résistivité et le TCR des couches.
- Confrontation de nos résultats à ceux de la littérature.
- Conclure sur le protocole de synthèse et l'intérêt du courant de polarisation.

CHAPITRE II :

Technique d'élaboration et
caractérisation des couches minces

II.1 Introduction

Dans ce chapitre, en premier temps nous exposons la technique d'élaboration que nous avons utilisée pour nos couches minces. Ensuite, nous présentons les différentes méthodes de caractérisations que nous avons utilisé, à savoir la profilométrie, la Diffraction des Rayons X (DRX), la microscopie à force atomique (AFM) et finalement la technique des 4 pointes, pour connaître les propriétés microstructurales et électriques de nos couches

II.2 Evaporation thermique sous vide

L'évaporation sous vide est une technique capable de générer des vapeurs de divers matériaux, de transporter ces vapeurs sous un bon vide (pression comprise entre 10^{-4} et 10^{-10} mbar) et de les déposer en couches minces sur un substrat (figure II.1). Dans notre cas, l'évaporation a été produite par effet joule en passant un courant fort dans le creuset qui porte la poudre à évaporer. Notre dispositif expérimental est présenté dans la figure II.2.

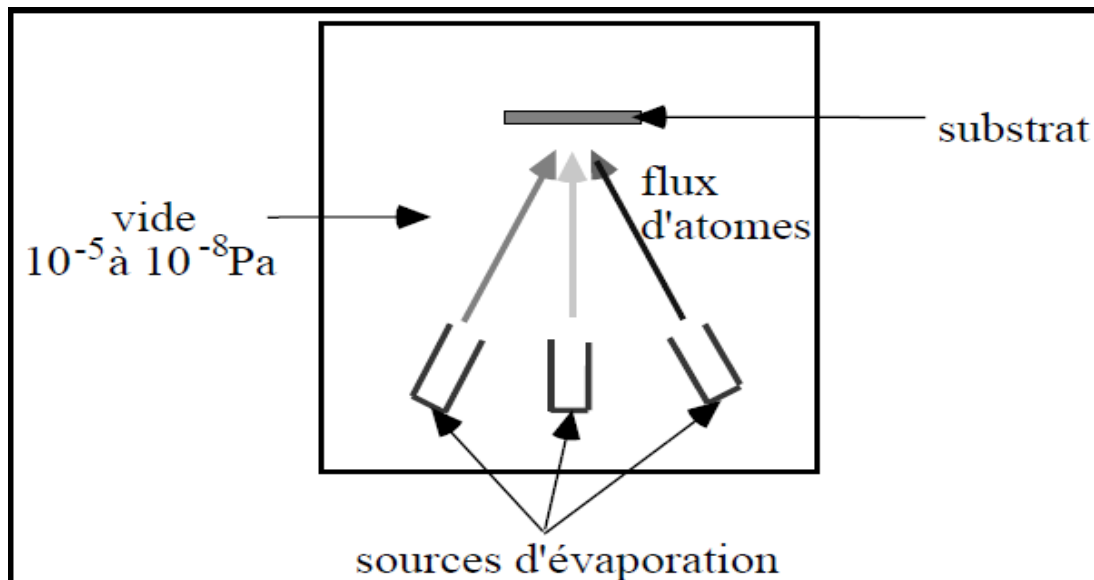


Figure II.1: Schéma de principe du dispositif expérimental de la technique d'évaporation thermique [30]



Figure II.2 : Photographie du dispositif d'évaporation thermique sous vide au CDTA.

Pour déposer nos couches, nous avons procédé comme suite :

D'abord nous avons pesé la poudre de pentoxyde de vanadium en utilisant une microbalance (figure II.3). La masse utilisée est de 70 mg pour obtenir l'épaisseur recherchée à savoir 190 nm.



Figure II.3 : Photographie de la poudre de vanadium et de la microbalance au CDTA.

Par la suite, on nettoie les substrats en verre à l'éthanol et ensuite à l'acétone dans un bain à ultrason pendant 5 min. Une fois séchés, les substrats sont placés dans la

chambre à vide à une distance de 11 cm du creuset. L'évaporation est produite une fois un vide de 10^{-5} mbar est atteint. Les couches ainsi déposées ont subies un traitement thermique à une température de 400 °C et à différents temps de recuit de 5, 10, 15, 20 et 25 min. Le dispositif du recuit est présenté sur la figure II.4



Figure II.4: Four du dispositif de recuit au CDTA.

II.3 Technique de caractérisation des couches minces

II.3.1. Diffraction des rayons-X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique analytique non destructive polyvalente utilisée pour analyser les propriétés physiques telles que la composition des phases et la structure cristalline. Les matériaux élaborés peuvent être monophasés ou multiphasés et peuvent contenir des composants cristallins et non cristallins (amorphe).

La diffraction des rayons X est le résultat de l'interférence constructive entre les rayons X diffractés d'un échantillon cristallin (figure II.5). La longueur d'onde des rayons X utilisés est du même ordre de grandeur que la distance entre les atomes dans un réseau cristallin. Il en résulte une figure de diffraction qui peut être analysée de différentes manières, la plus populaire étant l'application de la célèbre loi de Bragg

$$(n\lambda = 2d \sin \theta),$$

Avec :

d : est la distance inter réticulaire, c'est à dire distance entre deux plans cristallographiques.

θ : l'angle d'incidence et donc l'angle de réflexion par rapport à ces plans.

λ : la longueur d'onde des photons X incidents.

n : l'ordre de diffraction (nombre entier).

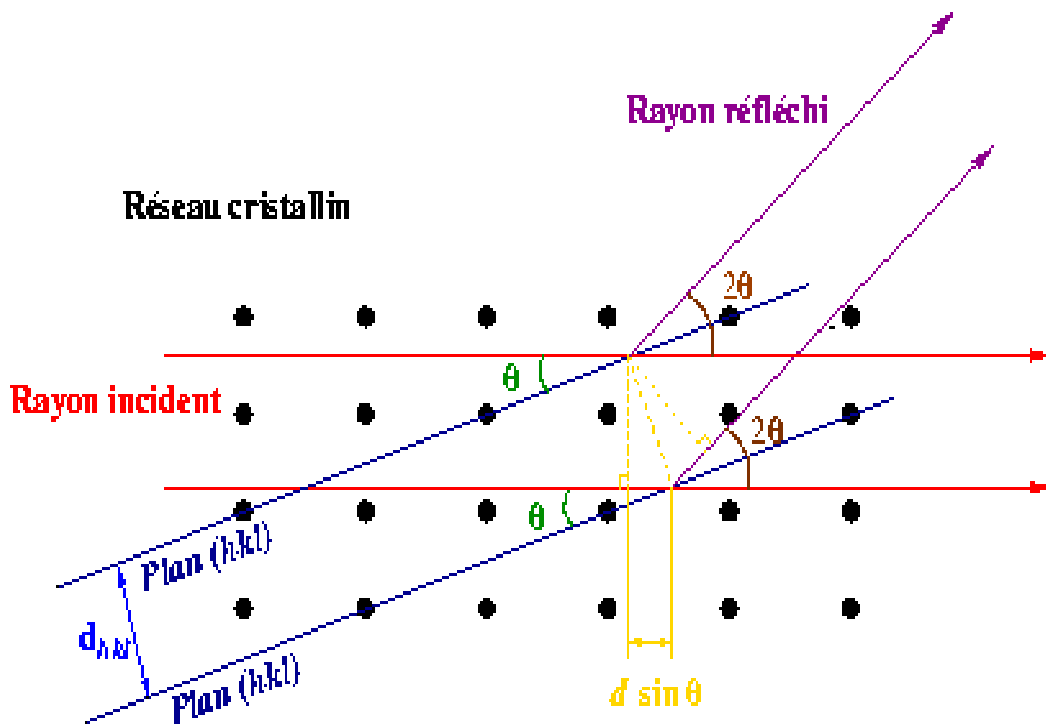


Figure II.5: Schéma représentant la Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d [31].

Un instrument à rayons X contient trois éléments principaux : une source de rayons X, un porte-échantillon et un détecteur DRX. Les rayons X produits par la source éclairent l'échantillon. Ils sont ensuite diffractés par la phase de l'échantillon et pénètrent dans le détecteur. En déplaçant le tube ou l'échantillon et le détecteur pour modifier l'angle de diffraction (2θ), l'angle entre le faisceau incident et diffracté), l'intensité est mesurée et les données de diffraction sont enregistrées. Selon la géométrie du diffractomètre et le type d'échantillon, l'angle entre le faisceau incident et l'échantillon peut être fixe ou variable et est généralement associé à l'angle du faisceau diffracté. Pour l'analyse de

nos échantillons, nous avons utilisés le diffractomètre du plateau technique de l'USTHB (figure II.6).



Figure II.6: Photographie du dispositif de DRX au plateau technique USTHB

II.3.2. Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM) permet d'étudier les surfaces qui ne conduisent pas le courant électrique. La détection de relief se fait à l'aide d'un faisceau laser qui est réfléchi sur un levier supportant une pointe. L'AFM permet une visualisation de l'échantillon avec une résolution de surface de 10 nm. Pour effectuer une mesure, l'utilisateur déplace un cantilever avec une pointe (sonde) à l'extrémité proche de la surface de l'échantillon d'une distance de quelques nanomètres. Pour maintenir une force constante entre la pointe et l'échantillon (déformation constante du cantilever), l'AFM fournit une rétroaction au scanner piézoélectrique pendant le balayage. Le déplacement renvoyé au scanner piézoélectrique est mesuré pour obtenir le déplacement dans l'axe z, qui est la structure de la surface (figure II.7) [32]. La microstructure de nos échantillons a été analysée par le dispositif AFM du plateau technique de l'USTHB présentée sur la figure II.8.

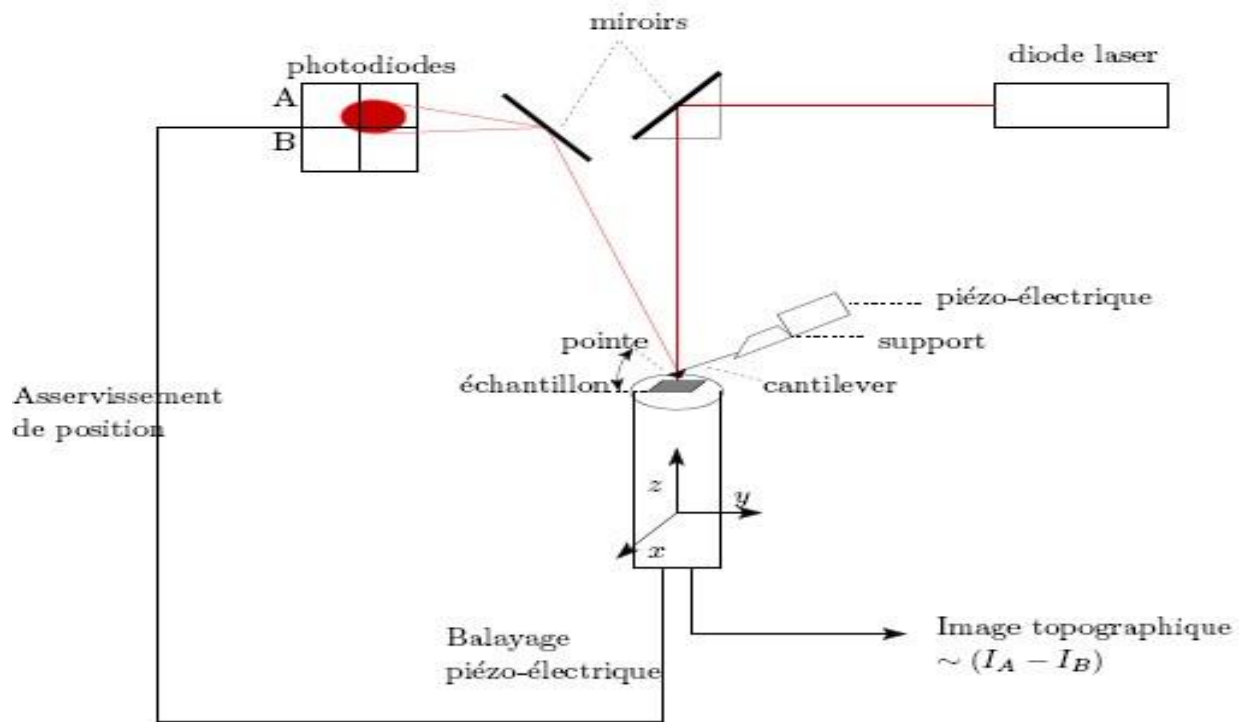


Figure II.7: Principe de fonctionnement de l'AFM [32]



Figure II.8: Photographie du dispositif de l'AFM du plateau technique de l'USTHB

. II.3.3 Profilomètre à contact

Un profilomètre est un appareil servant à mesurer la hauteur de contours ou de marches, l'asymétrie ou encore la rugosité d'une surface donnée. L'objectif est de déterminer les différences de niveau et donc les épaisseurs dans le cas des couches minces.

Le principe du modèle à contact consiste à déplacer un stylet ou une pointe (parfois un diamant) sur la surface dans un mouvement de balayage dans la direction Z (figure II.9). En fonction de la fragilité du matériau à analyser, la force d'appui de cette pointe est réglable et reste constante tout au long d'une même séquence. Cette technique d'évaluation des paramètres géométriques au moyen de profilomètre à contact est largement utilisée dans l'industrie optique, sur les semi-conducteurs, en biologie, en mécanique ou en sciences des matériaux [30]

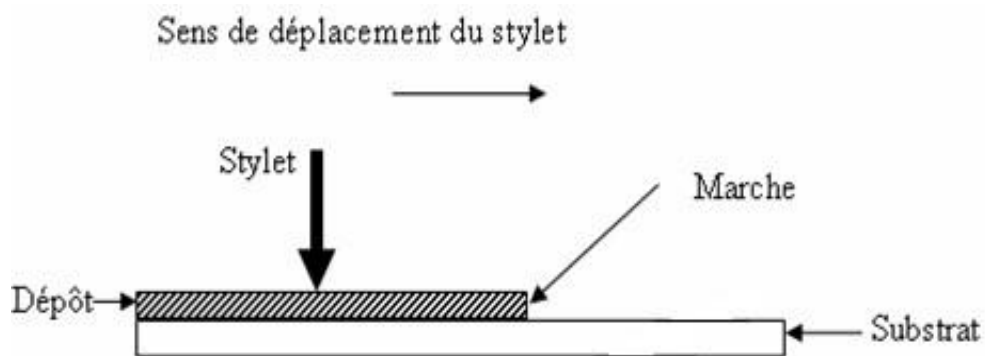


Figure II.9 : Principe de mesure par profilomètre [30]

Pour nos mesures d'épaisseur, nous avons utilisé le profilomètre du plateau technique de l'USTHB (figure II.10).



Figure II.10: Photographie du dispositif de profilomètre plateau technique USTHB

II.3.4. Analyse électrique par la méthode des 4 points

La méthode à 4 points est largement utilisée pour mesurer la résistance électrique des couches minces. L'avantage principal de cette technique est de s'affranchir des résistances de contact. Ainsi, la résistance mesurée est propre au matériau étudié. Le principe de fonctionnement repose sur l'isolation du courant injecté de la tension mesurée. Le courant (I) est envoyé par un générateur de courant entre les pointes 1 et 4, tandis que la tension (V) est mesurée entre les pointes 2 et 3. La résistance (R) ainsi que la résistivité (ρ) sont données par les relations suivantes [35]:

$$R = \frac{\pi V}{\ln 2 I} \text{ et } \rho = R \cdot ep$$

ep : étant l'épaisseur de la couche.

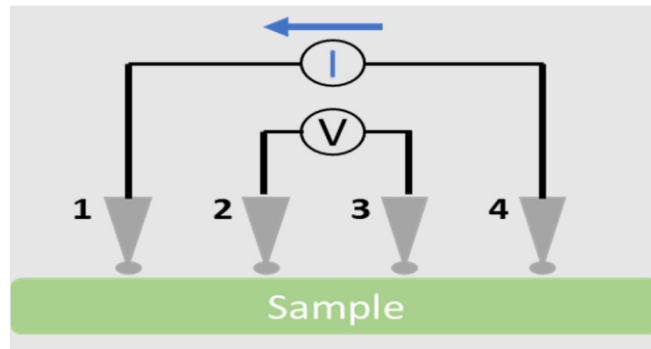


Figure II.11 : Configuration de la technique des 4 pointes [35]

Dans notre cas, nous avons utilisé le dispositif affiché sur la figure II.12 qui est constitué des 04 pointes reliées à un source-mètre. Afin de faire les mesures de la résistance de nos couches mince en fonction de la température, les échantillons sont chauffés par une résistance chauffante dont la température est contrôlé par un contrôleur de température programmable.



Figure II.12: Photographie du dispositif à 4 pointes au CDTA

CHAPITRE III :

Résultats et discussion

III.1 Homogénéité d'épaisseur et de résistivité des couches minces

Les couches minces de VOx ont été déposées sur des lames en verre de $3 \times 1.5 \text{ cm}^2$. En comptabilisant l'écart entre les lames, une surface de $10 \times 3 \text{ cm}^2$ a été utilisée pour déposer sur 5 lames à la fois. L'épaisseur mesurée sur les différentes lames varie entre 170 et 186 nm et la résistance varie entre 1.34 et 1.75 Ωcm . Ainsi, l'évaporation thermique permet d'élaborer des couches d'une bonne homogénéité sur des surfaces assez importantes d'où la possibilité d'une industrialisation de cette technique de dépôt. D'autre part, cela montre que les différents dépôts que nous avons utilisés ont les mêmes propriétés de départ avant de passer à l'étape du recuit.

III.2 Etude structurale par diffraction des rayons X

La figure (III-1) montre les résultats de l'investigation structurale par rayons X en configuration rasante des couches minces avant et après un recuit à différents temps de 5 à 25 min. Les couches déposées montrent une compétition de phase dans leur structure cristalline. Alors que la couche n'ayant pas subi de recuit ne montre aucune structure cristalline (état amorphe), les couches déposées à plus de 10 min montrent une meilleure structure cristalline en comparant l'intensité des pics de diffraction. Le pic positionné à $2\theta = 12.05^\circ$ domine les diffractogrammes des couches recuites jusqu'à 15 min. A 20 min de recuit, un pic de presque même intensité situé à 15° apparaît en compagnie d'autres pics situés à 13.6° , 15.35° , 25.85° . A 25 min de recuit, un pic à 25.5° domine le diffractogramme. Une tentative d'identification [16] des pics précédents nous mène aux phases et orientation suivantes : V_4O_9 (011) du pic à 25.85° et $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ (011) du pic à 25.5° . Actuellement, les autres pics n'ont pas été identifiés. D'après l'identification précédente, en augmentant le temps de recuit l'état de valence de vanadium augmente en relation avec le processus d'oxydation.

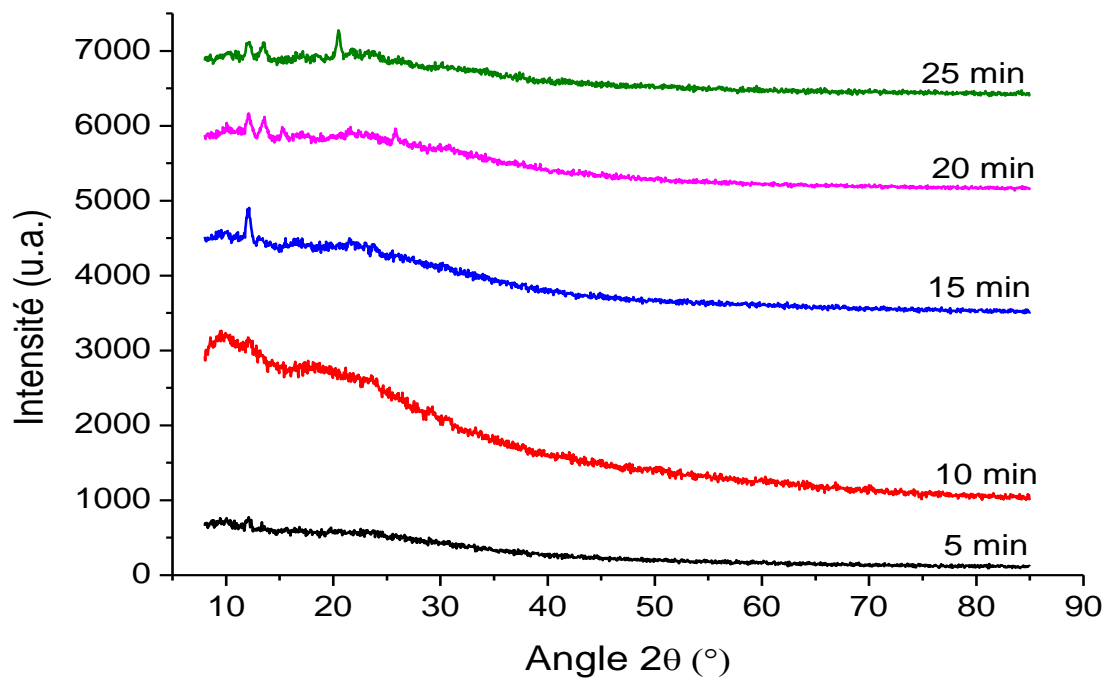


Figure III.1: Diffractogramme des couches des oxydes de vanadium avec un temps de recuit différent et une température de recuit de 400°C de recuit à 400°C.

III.3 Analyse microstructurale par microscopie à force atomique

Les micrographies prises à l'AFM montrent une forme de grain de type colonnaire dont la taille n'évolue pas trop en fonction du temps de recuit. De même pour la rugosité de surface (R_q) qui se situe entre 7 et 10 nm (figure III.2). La couche n'ayant pas subi de recuit ne montre aucune forme particulière de grains et sa rugosité de surface est la plus faible (4nm). Cela montre l'aspect amorphe de cette couche comme indique par la DRX. Alors que la couche recuite à 15 min montre une microstructure plus développée. Par ailleurs, certaines micrographies comme celle de 5 min de recuit montrent des grains en forme de nano-bâtonnets allongés le long de la surface. Cet aspect indique généralement la présence de plusieurs phases cristallines [35].

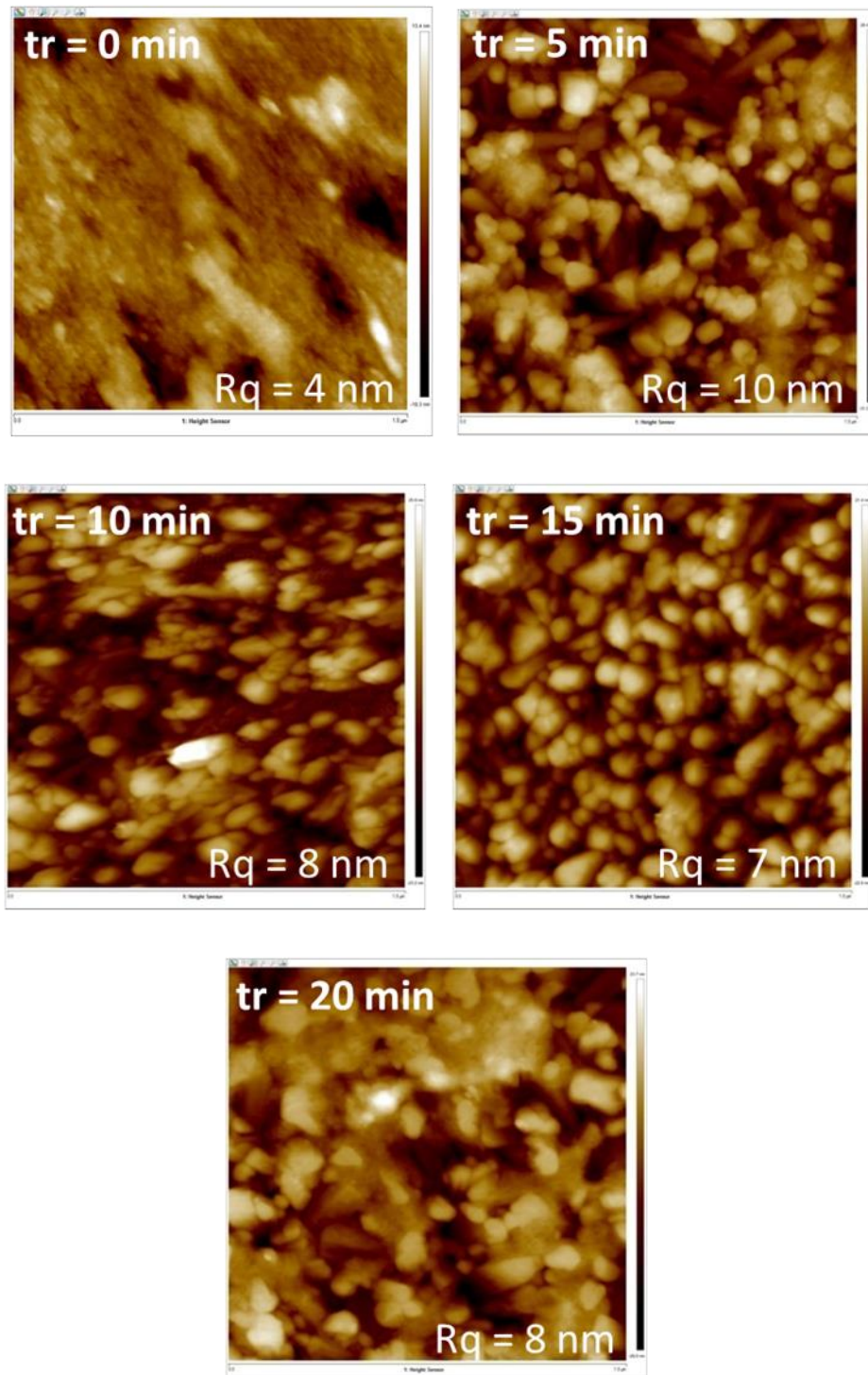


Figure III.2: Micrographie AFM des couches minces d'oxyde de vanadium recuites à différents temps.

III.4 Etude des propriétés électriques

Afin d'accéder à la résistivité de nos couches, nous avons effectué des mesures courant-tension (I-V). Les résultats de ces mesures sont montrés sur la figure III-3.

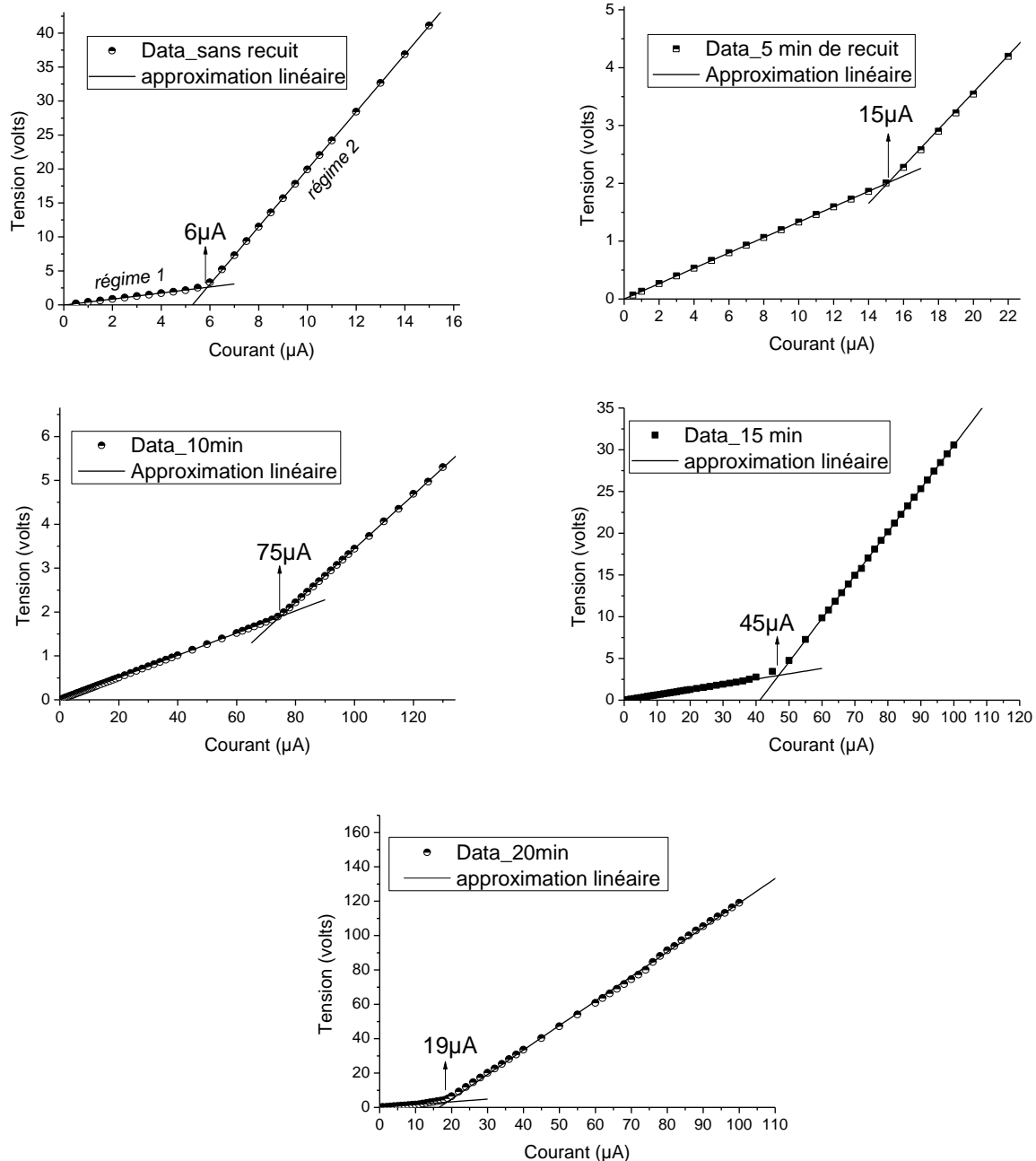


Figure III.3 : Caractéristiques I-V des couches sans recuit et recuites à 5, 10, 15, 20 min montrant deux régimes de conduction électrique (régime 1 et régime 2)

Toutes les caractéristiques I-V présentent deux régimes linéaires de conduction qui ont été déjà observé dans un précédent travail [29]. Ainsi donc, deux résistances se

présentent dans des intervalles de courant qui dépendent du temps de recuit. Tout d'abord, nous présentons sur la figure III.4 l'évolution des courants et tensions seuil qui correspondent aux passages du premier au deuxième régime de conduction en fonction du temps de recuit. La couche recuite à 10 min montre un seuil le plus élevé en courant (le plus faible en tension). Il est à remarquer que la tension seuil n'évalue pas trop comparativement au courant. Nous supposons que cet aspect est contrôlé par les nano-phases présentes dans nos couches. Dans certaines régions, l'imagerie AFM montre un sort de voile constitué de nano-grains au-dessus de grains principaux observable sur les couches à 5 et 20 min de recuit, par agrandissement des images. Il a été rapporté que l'activation de la conduction dans les nanomatériaux nécessite une tension seuil [36]. Ainsi le passage entre les deux régimes dans notre cas est induit par l'activation de la conduction dans les nano-grains qui présentent des résistivités élevées quand leur dimension diminue [37]. Cela explique à la fois la présence des deux régimes et l'augmentation de la résistivité de nos couches dans le deuxième régime. Les résistivités des 2 régimes sont présentées sur la figure III.5. Il est à remarquer qu'un temps de recuit de 10 min est suffisant pour obtenir de faibles résistivités, à savoir 1.6 et 4.9 Ωcm , et ce dans les deux régimes de conduction, respectivement. En cohérence avec les propriétés cristallines et microstructurales, l'amélioration de ces deux propriétés diminue la résistivité pour des temps de recuit dans l'intervalle 5 – 15 min. Pour des temps de recuit plus élevés, le niveau d'oxydation du vanadium fait augmenter la résistivité.

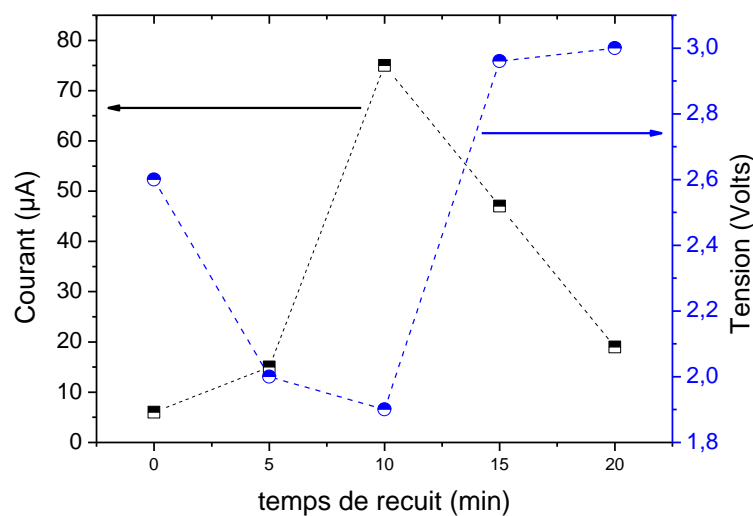


Figure III.4 : Effet du temps de recuit sur le courant et la tension seuil du passage du régime 1 au régime 2 de conduction.

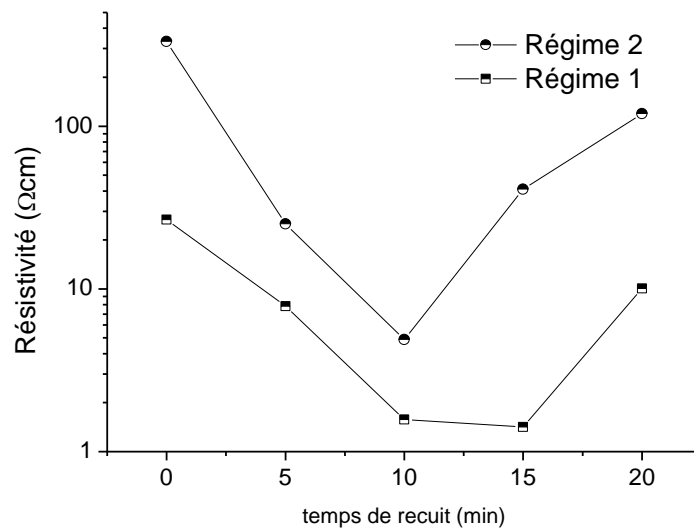


Figure III.5 : Effet du temps de recuit sur la résistivité des couches dans les deux régimes de conduction.

III.5 Effet du temps de recuit sur la sensibilité thermique (TCR)

La figure III.6 montre les résultats des mesures de la résistance des couches en fonction de la température ($R-T$) dans l'intervalle 20 – 100°C. Pour effectuer ces mesures, nous avons fixé le courant de polarisation à 1 μA et nous avons mesuré la tension en fonction de la température pour déduire la résistance. Nous notons qu'un courant de polarisation de 1 μA situe la conductivité électrique de toutes les couches dans le régime 1. Les courbes ($R-T$) montrent une décroissance de la résistance quand la température augmente, ce qui est un comportement typique des semi-conducteurs. D'ailleurs, les points expérimentaux sont parfaitement décrits par une fonction de type Arrhenius où $R = R_0 \exp(E_a/K_b T)$ avec R_0 une constante, K_b , la constante de Boltzmann et E_a , l'énergie d'activation des porteurs, qui est bien connue pour décrire la conductivité électrique dans les semi-conducteurs. Le calcul du TCR repose sur les données issues de la fonction d'Arrhenius et y est présenté sur la figure III.7.

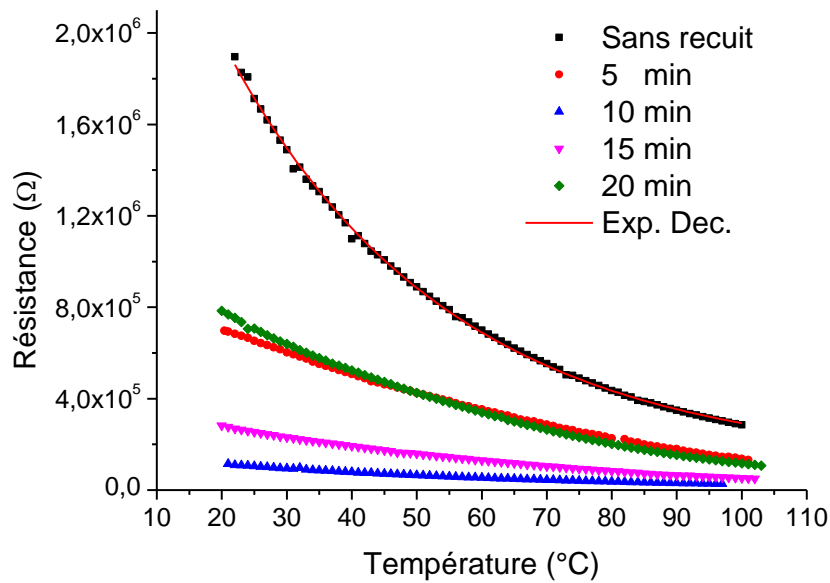


Figure III.6: Effet de la température sur la résistance des couches. La ligne continue montre une approximation par une fonction de type Arrhenius.

La figure III.7 montre que le TCR est plutôt stable dans l'intervalle de température de fonctionnement proche de l'ambiante, 20 – 50°C. A température ambiante (25°C), le TCR ne montre pas une forte sensibilité au temps de recuit, par contre il montre une sensibilité au recuit. Alors que le TCR est de 2.7%/°C pour la couche non recuit, il chute à 1.62 %/°C pour un recuit de 5 min pour se stabiliser ensuite autour de 1.9 %/°C dans l'intervalle de recuit 10 – 20 min (voir figure III.8). Enfin, afin de trouver le meilleur compromis entre le TCR et la résistivité, nous avons tracé ces deux paramètres sur une même courbe (figure III.9). Cette dernière figure montre qu'un recuit de 10 min donne un meilleur compromis pour un TCR de 1.9%/°C et une résistivité de 1.6%/°C. La couche sans recuit montre le plus élevé des TCR mais pour une forte résistivité de 26.6 Ωcm.

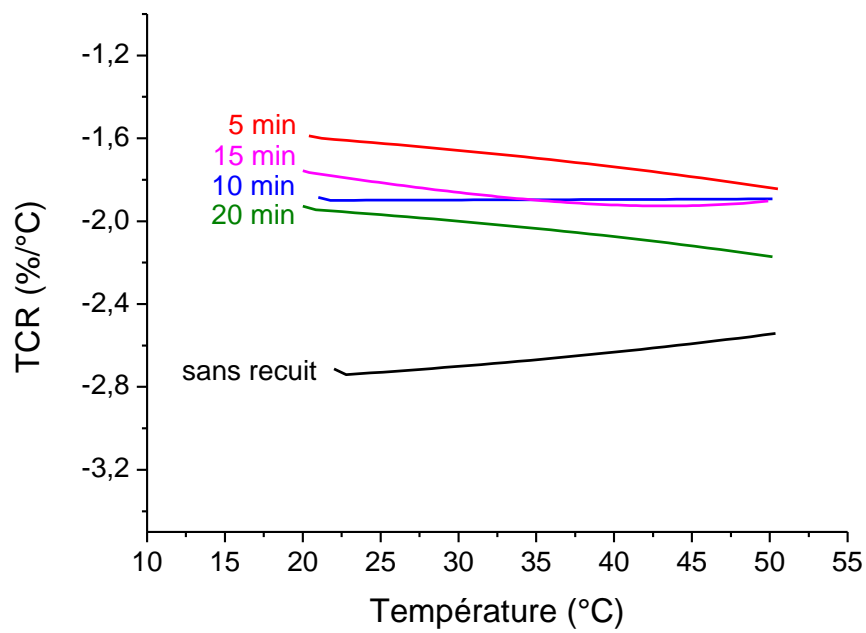


Figure III.7 : Effet de la température sur le TCR pour différents temps de recuit.

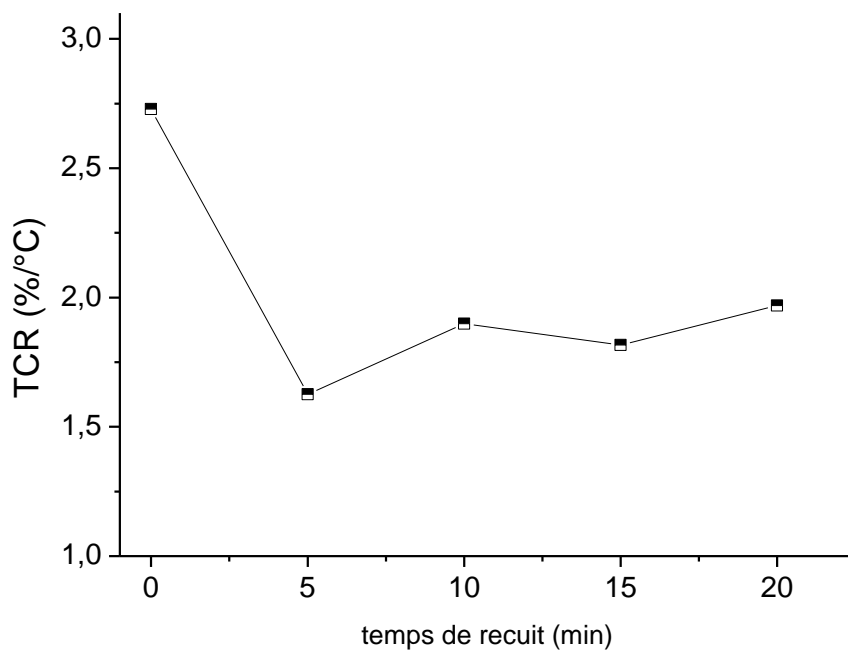


Figure III.8 : Effet du temps de recuit sur le TCR à température ambiante (25°C).

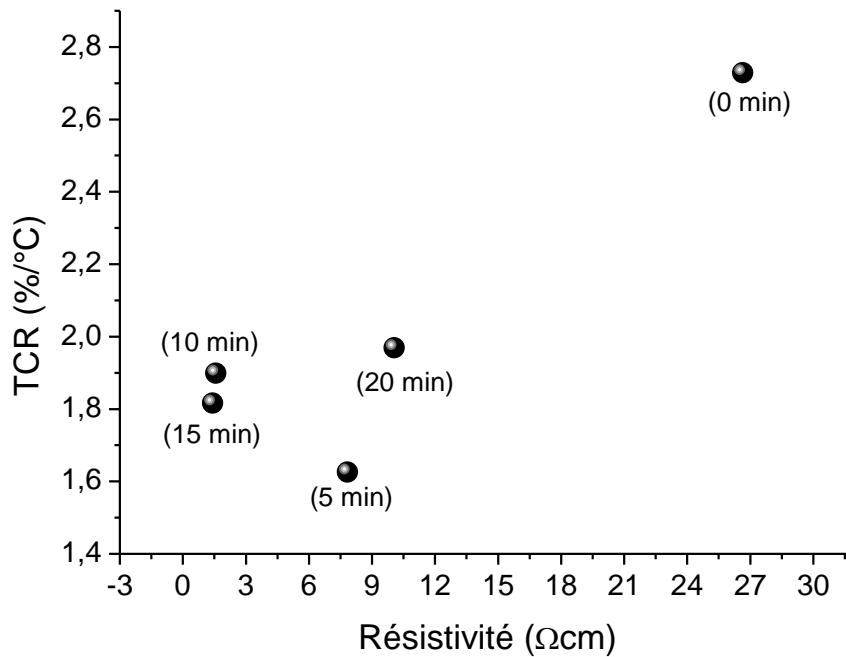


Figure III.9 : TCR en fonction de la résistivité à température ambiante (25°C).

III.6 Effet du courant de polarisation sur le TCR

Pour étudier l'effet du courant de polarisation, nous avons sélectionné des courants différents du premier et deuxième régime. Aussi, nous avons sélectionné deux couches, celle non recuite et celle recuite à 10 min pour sa faible résistivité. L'effet du courant de polarisation sur l'évolution de la tension en fonction de la température est montré sur la figure III.10. Nous constatons que dans le premier régime de conduction, le courant de polarisation n'affecte pas cette évolution. La résistance qui n'est pas montré ici montre un même comportement. Contrairement, les courants du deuxième régime induisent un double comportement à la tension. Aux faibles températures, la tension chute rapidement pour retrouver par la suite le même comportement que celui d'une polarisation par des courants du premier régime. Ce changement de comportement se produit à des températures seuils qui augmentent quand le courant augmente. Ce constat est valable pour les deux couches sélectionnées.

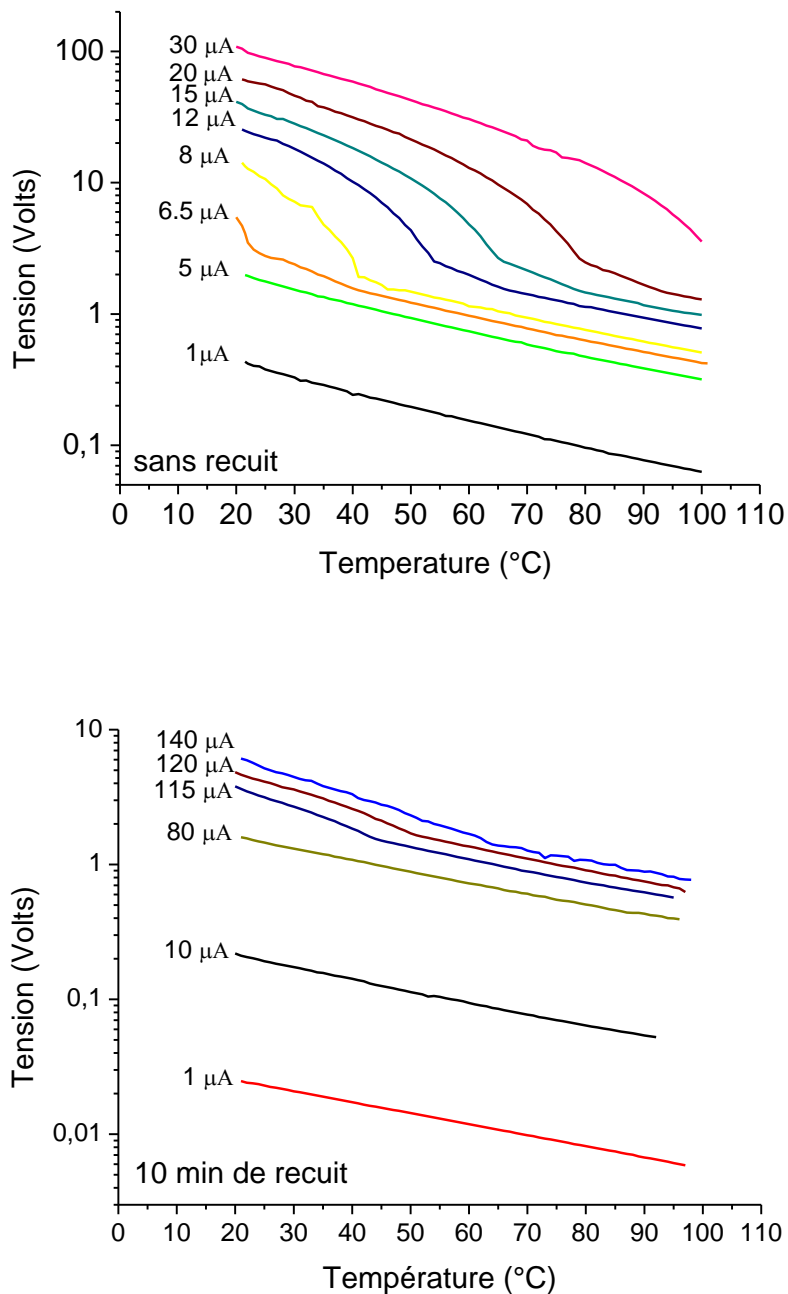


Figure III.10 : Effet du courant de polarisation sur l'évolution de la tension en fonction de la température.

A partir des données de la figure III.10, nous avons mesuré le TCR qui est présenté sur la figure III.11. Ainsi, un même TCR a été mesuré dans l'intervalle des courants appartenant au premier régime de conduction. Les courants appartenant au deuxième régime affectent sensiblement le TCR qui dépend aussi de la température. Nous mesurons un maximum de TCR de $-14.7 \text{ } \%/^{\circ}\text{C}$ à 41°C pour la couche non recuit polarisée à $8 \text{ } \mu\text{A}$ et $-4.9 \text{ } \%/^{\circ}\text{C}$ pour la couche à 10 min de recuit, à 50°C de température et $140 \text{ } \mu\text{A}$ de polarisation. A température ambiante, la figure III.12 montre qu'un maximum de TCR est obtenu pour les courants seuils qui marquent le passage du

premier régime de conduction au deuxième régime. En conséquence, la couche recuit à 10 min montre un meilleur compromis TCR – résistivité pour des valeurs de $-3.8\%/^{\circ}\text{C}$ et $4.9\ \Omega\text{cm}$, respectivement, mais pour un courant assez élevée de $100\ \mu\text{A}$. Alors que la couche non-recuite a montré un TCR de $-6.8\%/^{\circ}\text{C}$ pour une résistivité de $331.5\ \Omega\text{cm}$ et pour un courant de polarisation de $8\ \mu\text{A}$.

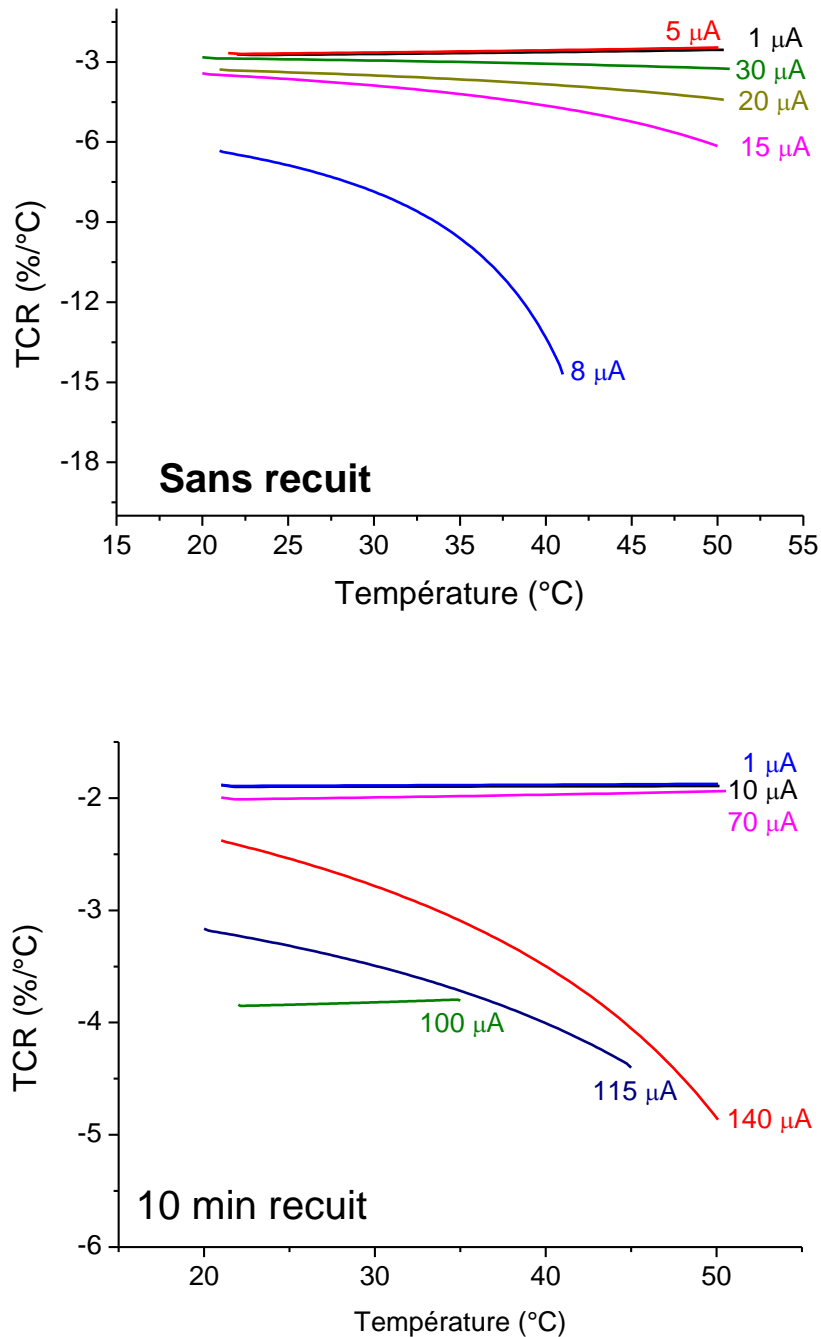


Figure III.11 : Effet du courant de polarisation sur l'évolution du TCR en fonction de la température

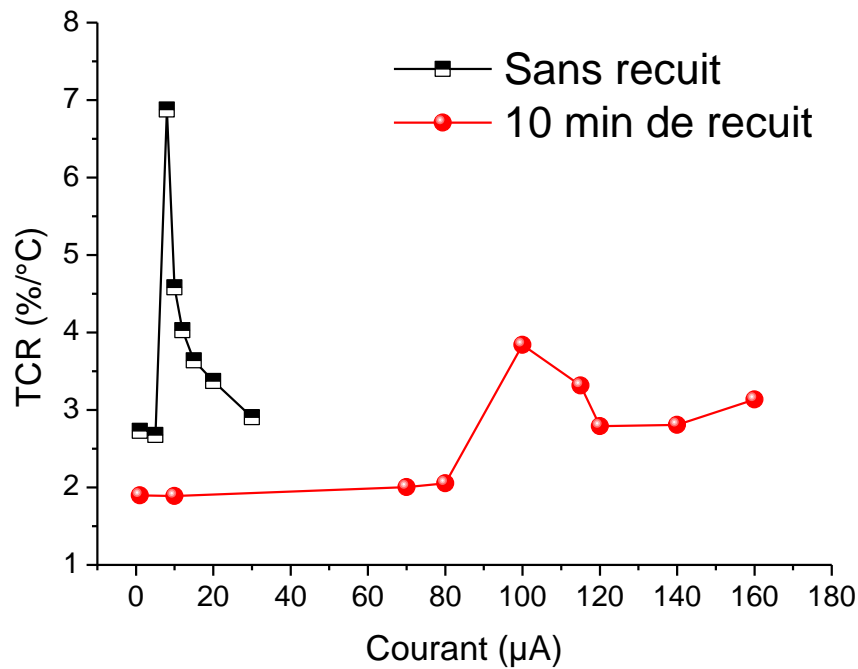


Figure III.12 : Effet du courant de polarisation sur le TCR à température ambiante.

Dans le tableau III.1, nous récapitulons nos résultats obtenus concernant le TCR, la résistivité et la température de fonctionnement en relation avec les courants de polarisation. Nous constatons que pour des paramètres de fonctionnement ordinaires, i.e. température ambiante et $1 \mu\text{A}$ de polarisation, de faibles résistivités ($<10 \Omega\text{cm}$) sont obtenus pour un TCR de $\sim -2\%/^{\circ}\text{C}$, communément rapportés [20]. Une amélioration du TCR nécessite un courant de polarisation et une température de fonctionnement élevés. Ici, nous obtenons une résistivité de $0.24 \Omega\text{cm}$ pour un TCR de $\sim -5\%/^{\circ}\text{C}$, mais à 50°C et $140 \mu\text{A}$ de température de fonctionnement et courant de polarisation, respectivement. En comparant avec les travaux antérieurs de la référence [29], dans ce travail, nous avons encore diminué la résistivité par un facteur de 2 tout en conservant un même TCR, par effet de prolongation du temps de recuit.

Tableau III.1 : TCR, résistivité et température de fonctionnement en relation avec le courant de polarisation.

| -TCR (%/°C) | ρ (Ωcm) | Température de fonctionnement (°) | Courant de polarisation (μA) |
|-------------|------------------------------|-----------------------------------|---|
| 1.9 | 1.6 | 25 | 1 |
| 1.8 | 1.4 | 25 | 1 |
| 2 | 10 | 25 | 1 |
| 1.6 | 7.8 | 25 | 1 |
| 2.7 | 26.6 | 25 | 1 |
| 3.8 | 4.9 | 25 | 100 |
| 6.8 | 331.5 | 25 | 8 |
| 14.7 | 4.4 | 41 | 8 |
| 4.9 | 0.24 | 50 | 140 |

Conclusion générale

En conclusion, nous avons étudié l'effet du courant de polarisation sur les propriétés thermo- résistifs, à savoir le TCR et la résistivité, des couches minces d'oxyde de vanadium déposées par évaporation thermique sous vide en vue de les intégrer dans des capteurs thermiques comme couches actives. L'objectif principale était de trouver les conditions optimales en terme de protocole de synthèse et de polarisation pour obtenir des TCR aussi élevés que possible conjointement avec des résistivités aussi faibles que possible. En terme de protocole de synthèse, nous avons étudié l'effet du recuit dans l'intervalle de temps 5 – 25 min et pour une température de 400°C. Nos résultats indiquent que jusqu'à 15 min de recuit le temps du recuit agit principalement sur la cristallinité. Au-delà de 15 min, le temps de recuit induit une compétition de phases VO_x dont le niveau d'oxydation semble augmentée en augmentant le temps de recuit. Le temps de recuit semble aussi agir faiblement sur la microstructure. Dans l'intervalle 5 – 20 min de recuit, la couche recuite à 15 min semble avoir une microstructure plus développée en bonne accord avec la cristallinité.

L'étude électrique a montré deux régimes de conduction avec une évolution linéaire des caractéristiques I-V donnant deux résistivités différentes à nos couches dans des intervalles de courant qui évoluent en fonction du temps de recuit. Notre analyse nous laisse conclure que ce comportement de la conductivité électrique est le résultat de la présence de phases nanométriques dont la conduction est activée à des tensions seuils. L'activation de la conduction électrique dans les phases nanométriques augmente la résistivité de nos couches. Ainsi, un recuit de 10 min est suffisant pour obtenir de faibles résistivités et ce dans les deux régimes de conduction. En cohérence avec les propriétés cristallines et microstructurales, l'amélioration de ces deux propriétés diminue la résistivité pour des temps de recuit dans l'intervalle 5 – 15 min. Pour des temps de recuit plus élevés, le niveau d'oxydation du vanadium fait augmenter la résistivité.

Contrairement à la résistivité, l'étude thermorésistive à 1μA de polarisation (courant commun à toutes les couches dans le premier régime de conduction) a montré que le TCR n'est pas trop affecté par le temps de recuit. Le TCR mesuré varie entre -1.6 et -1.9 %/°C. La couche n'ayant pas subie de recuit a montré un TCR élevé de -2.7 %/°C pour une résistivité qui est aussi élevée, 26.6 Ωcm. Par contre, la couche recuite à 10

min a montré le meilleur compromis TCR – résistivité pour des valeurs de $-1.9\%/^{\circ}\text{C}$ et $1.6 \Omega\text{cm}$, respectivement.

Pour étudier l'effet du courant de polarisation, plusieurs courants du premier et deuxième régime ont été sélectionnés. Nous avons constaté que polariser par des courants du premier régime n'affecte pas le TCR. Contrairement, le TCR est largement modulable par les courants du deuxième régime. En comparant la couche n'ayant pas subi de recuit à celle recuite à 10 min, cette dernière a montré un meilleur compromis TCR – résistivité pour des valeurs de $-3.8\%/^{\circ}\text{C}$ et $4.9 \Omega\text{cm}$, respectivement, pour un courant assez élevée de $100\mu\text{A}$. Alors que la couche non-recuite a montré un TCR de $-6.8\%/^{\circ}\text{C}$ pour une résistivité de $331.5 \Omega\text{cm}$ et pour un courant de polarisation de $8 \mu\text{A}$. Ainsi, dans le deuxième régime de conduction, un gain en TCR nécessite des courants élevés. Ces courants sont encore plus élevés si la résistivité est faible. Notons que la température de mesure affecte aussi le TCR. Nous avons mesuré un TCR de $-14.7 \%/^{\circ}\text{C}$ à 41°C pour la couches non recuite polarisée à $8 \mu\text{A}$, alors que la couche recuite à 10 min a montré un maximum de TCR ($-4.9 \%/^{\circ}\text{C}$) à 50°C et pour $140\mu\text{A}$ de polarisation. Ainsi, nous concluons que dans le deuxième régime de conduction, un gain en TCR et en conductivité se produit au détriment des courants et températures de fonctionnement élevés à utiliser.

Finalement, notre étude a montré qu'en plus des paramètres traditionnels considérés pour l'optimisation des propriétés thermo-résistifs des couches d'oxyde de vanadium destinées pour les capteurs thermiques, le courant de polarisation devrait être un paramètre très important à considérer.

A long terme, il est souhaitable de compléter l'étude avec des temps de recuit de 5, 15 et 20 min et ce dans le deuxième régime de conduction. Etudier d'autres oxydes métalliques pourrait aussi consolider notre étude.

Références

- [1] Thermoresistive Effect for Advanced Thermal Sensors: Fundamentals, Design Considerations, and Applications, A. Qamar, P. Woodfield, N. T. Nguyen, D. V. Dao, T. Dinh, H. P. Phan, *J. Microelectromechanical Systems*, 1057-7157 (2017).
- [2] Sol-gel deposition and characterization of vanadium pentoxide thinfilms with high TCR, S. V. Graylia, G. W. Leach, B. Bahreyni, *Sensors and Actuators A*, 279, 630–637 (2018).
- [3] Advancements of uncooled infrared microbolometer materials: A review, P.V. K. Yadav, I. Yadav, B. Ajitha, A. Rajasekar, S. Gupta, Y. A. K. Reddy, *Sensors and Actuators: A. Physical* 342, 113611 (2022).
- [4] Annealing temperature effect on the temperature coefficient of resistance for vanadium oxide (VOx) thin films as bolometer materials, *Jpn. J. Appl. Phys.* 62 (2023)] Sensing performance of sub-100-nm vanadium oxide films for room temperature thermal detection applications, E. A. Scott, M. K. Singh, J. P. Barber, Ch. M. Rost, S. Ivanov, J. Watt, D. Pete, P. Sharma, T. M. Lu, C. T. Harris, *Appl. Phys. Lett.* 121, 203505 (2022).
- [5] Bahoumina, P. (2018). Développement d'une plateforme de détection de gaz, utilisant un capteur différentiel flexible imprimé à transducteurs micro-ondes et matériaux composites carbonés (Doctoral dissertation, Université de Bordeaux).
- [6] NEBBAD, Mounir et LAKHDARI, Abdelhamid. Conception et réalisation d'un système de pilotage d'un robot mobile à base d'un micro-contrôleur 80C51. Thèse de doctorat. Univ M'sila.
- [7] YAZID, TOUAHRI. Effet des paramètres géométrique et dopage sur la sensibilité d'un détecteur de température. 2022.
- [8] JOUY, Augustin. Concept et développement d'un magnétomètre spintronique: application à la navigation magnéto-inertielle et à la mesure des couples de transfert de spin. 2018. Thèse de doctorat. Université Paris-Saclay (ComUE).
- [9] Thermoresistive Effect for Advanced Thermal Sensors: Fundamentals, Design Considerations, and Applications.

- [10] Temperature Sensors based on Semiconducting Oxides: An Overview
- [11] THERMAL SENSORS BASED ON THE SEEBECK EFFECT
- [12] Victor Lafont. Étude expérimentale et modélisation multiphysique d'un liner aéroacoustique soumis à des gradients thermiques. Physique [physics]. Institut Supérieur de l'Aéronautique et de l'Espace, 2022. Français. NNT : . tel-04136576
- [13] Thermal Sensors Principles and Applications for Semiconductor Industries, Chandra Mohan Jha, Springer New York Heidelberg Dordrecht London, 2015.
- [14] Negative Temperature Coefficient Resistance (NTCR) Ceramic Thermistors: An Industrial Perspective, A. Feteira, J. Am. Ceram. Soc., 92, 967–983 (2009).
- [15] High Performance of Metallic Thin Films for Resistance Temperature Devices with Antimicrobial Properties, A. L. R. Souza, M. A. Correa, F. Bohn, H. Castro, M. M. Fernandes, F. Vaz, A. Ferreira, Sensors 22, 7665 (2022).
- [16] THIN FILM THERMAL DEVICE APPLICATIONS, K. L. CHOPRA AND D. K. PANDYA, Thin Solid Films, 50 81-98 (1978).
- [17] Recent advancement in development and modification of nanofibrous matrix for the application in sensing and remediation of water pollutants, D. Khurana, S. Sadashiva, B. Dey, K. P. Guruprasad, S. N. Bhat, B. N. Singh, Applied Nanoscience (2023).
- [18] MICROSTRUCTURE ET PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DE L'OXYDE DE VANADIUM POUR LES MICROBOLOMÈTRES, CATHERINE CADIEUX, MEMOIRE DE MAITRISE EN SCIENCE APPLIQUEES, UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL (2014)
- [19] Selective growth and texturing of VO₂(B) thin films for high-temperature microbolometers, T.H. Kila, H.J. Choia, G. Leec, B. H. Lee, S. Y. Junga, R. Ninga, Ch. Parkb, S. O. Wonc, H. J. Changc, W. J. Choie, S. H. Baek, Journal of the European Ceramic Society 40, 5582–5588(2020).
- [20] Structural and electrical properties of mixed oxides of manganese and vanadium: A new semiconductor oxide thermistor material, G. M. Gouda, C.L. Nagendra, Sensors and Actuators A 155, 263–271(2009).

- [21] The Thermal Resistance Performance of WTi Alloy-Thin-Film Temperature Sensors Prepared by Magnetron Sputtering, Z. Wu, Y. Zhang, Q. Wang, K. H. Kim, S. H. Kwon, *Appl. Sci.*, 13, 4747 (2023).
- [22] Advancements of uncooled infrared microbolometer materials: A review, P.V. K. Yadav, I. Yadav, B. Ajitha, A. Rajasekar, S. Gupta, Y. A. K. Reddy, *Sensors and Actuators: A. Physical* 342, 113611(2022).
- [23] Nanostructured vanadium oxide thin film with high TCR at room temperature for microbolometer, B. Wang, J. Lai, H. Li, H. Hu, S. Chen, *Infrared Physics & Technology* 57 8–13 (2013).
- [24] Characterization of nanostructured VO₂ thin films grown by magnetron controlled sputtering deposition and post annealing method, S. Chen, J. Lai, J. Dai, H. Ma, H. Wang, X. Yi, *OPTICS EXPRESS*; 17, 24154 (2009).
- [25] Elaboration de l'oxyde de vanadium V₂O₅ par APCVD: Application photovoltaïque, FERHATI Fariza, mémoire de magister, UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI TIZI-OUZOU (2011).
- [26] J. Givernaud, Etude, conception et fabrication de dispositifs micro-ondes à base de matériaux intelligents type VO₂, Limoges, 2010.
- [27] Infrared reflectance and photoemission spectroscopy studies across the phase transition boundary in thin film vanadium dioxide, D. Ruzmetov, K.T. Zawilski, S.D. Senanayake, V. Narayanamurti, S. Ramanathan, *J. Physy-Condens. Mat.* 20, 465204(2008).
- [28] THERMAL ANNEALING EFFECT ON THERMAL EVAPORATED VANADIUM OXIDES THIN FILM, BERROUANE Wassila, BENHENNI Imen, memoire de Master en Nanophysique, Université Saad Dahleb 1 (2019).
- [29] THICKNESS EFFECT ON POST-ANNEALED VANADIUM OXIDE THIN FILMS DEPOSITED BY THERMAL EVAPORATION TECHNIQUE, FERHI SANAA, BOUCHELAREM MANEL, memoire de Master en Nanophysique, Université Saad Dahleb 1 (2020).
- [30] CHERRAD, Ounissa. Élaboration sous vide et investigations de propriétés physiques de films minces ferromagnétiques de Permalloy. 2023. Thèse de doctorat.

- [31] عبد الله, بن تركي, عبد الحميد, *et al.* Exploitation et utilisation de l'énergie solaire pour préparer des couches minces d'oxyde de nickel dopé avec l'aluminium par spray pyrolyse. 2020.
- [32] JRIBI, Samar. Réactivité électrochimique et fonctionnalisation de surface de films minces de nitrure de carbone amorphe: vers l'élaboration de sondes mixtes AFM-électrochimiques. 2012. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie.
- [33] Jérôme Garnier. Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques. Sciences de l'ingénieur [physics]. Arts et Métiers ParisTech, 2009. Français. (NNT : 2009ENAM0030). (pastel-00005629)
- [34] Sheet Resistance Measurements of Conductive Thin Films: A Comparison of Techniques, M. Naftaly, S. Das, J. Gallop, K. Pan, F. Alkhalil, D. Kariyapperuma, S. Constant, C. Ramsdale, L. Hao, *Electronics*, 10, 960(2021).
- [35] Ablation laser de cibles composites: Application aux matériaux à transition de phase Isolant-métal, Thèse de doctorat, LAFANE slimane, USTHB, 2018.
- [36] Coulomb Blockade Effect in Well-Arranged 2D Arrays of Palladium Nano-Islands for Hydrogen Detection at Room Temperature: A Modeling Study, M. Khaje, H. Sedghi , Hadi Goudarzi, M. T. Ahmadi, S. S. R. Koloor, M. Petru, *Nanomaterials* 10, 835 (2020).
- [37] Electrical conductivity of semiconducting nanoparticules, a. Sachin , B.K Pandy, R.L Jaiscual, *Physica B* 646 , 414279 (2022).