

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République algérienne démocratique et populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
جامعة سعد دحلب البلدية 1
Université Saad Dahleb Blida 1



Faculté des sciences
Département de physique

Mémoire de fin d'étude
Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique

Option : **Physique des rayonnements**

Thème :

***Etude théorique et expérimentale de la caractérisation
d'oxyde de vanadium en couches minces par
spectroscopie Raman***

Présenté par :

Belamine Abderrahmane

Soutenu le 27/ 10/ 2020 devant le jury composé de :

M ^{me} Ouir Souad	MCB	USDB1	Président
M ^r Rekik Brahim	MCA	USDB1	Examineur
M ^r Mouzali Aziz	MCB	USDB1	Encadreur
M ^r Yazid Khereddine	MRA	CDTA	Co-encadreur

Remerciements

Je voudrais dans un premier temps remercier, mon encadreur Mr Mouzali Aziz, enseignant-chercheur à l'USDBI, pour sa patience, sa disponibilité et ses judicieux conseils, qui ont grandement contribué à la rédaction et la réalisation de ce mémoire.

Je remercie Mr Khereddine Yazid pour m'avoir accueilli dans son laboratoire du CDTA et permis d'effectuer mon stage pratique et pour toutes les explications qu'il m'a apportées lors de mes séjours au CDTA.

Je remercie également les membres de jury, Mme Ouir Souad et Mr Rekik Brahim qui ont m'ont fait l'honneur d'accepter d'examiner mon travail de mémoire master.

Je remercie mes parents, pour leur soutien constant, leurs encouragements et tous les sacrifices qu'ils m'ont consenti depuis toujours.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance aux personnes qui m'ont aidé d'une manière ou une autre durant la réalisation de ce travail.



Dédicace

Je dédie ce travail en signe de respect et de reconnaissance:

- ❖ *A mon père et ma très chère mère pour leurs affections et leur amour Que dieu les garde et les protège.*
- ❖ *À mes frères et sœurs.*
- ❖ *A mes très chers amis et Camarades.*
- ❖ *Sans oublier tous les professeurs que ce soit du primaire, du moyen, du secondaire ou de l'enseignement supérieur.*

BELAMINE Abderrahmane

ملخص

الهدف من هذا العمل هو توصيف الطبقات الرقيقة من أكسيد الفناديوم باستخدام التحليل الطيفي لرامان. تكمن أهمية هذه المادة في خواصها الضوئية والكهربائية التي تعتمد على درجة الحرارة. في الواقع ، تحت 68 درجة مئوية يتصرف أكسيد الفناديوم مثل شبه موصل شفاف لإشعاع الأشعة تحت الحمراء وفوق درجة الحرارة هذه يصبح معدناً ويمنع انتقال هذا الإشعاع . يسمح انتقال الطور هذا استعمال أكسيد الفناديوم كطلاء للملتقطات الحرارية الشمسية مع التحكم في درجة الحرارة. لذلك من المفيد إجراء بحوث لتحديد معاملات انجاز الأغشية الرقيقة التي تعمل على تحسين تباين خصائصها. يستخدم التحليل الطيفي لرامان لتوصيف المواد من خلال دراسة التحولات الاهتزازية التي توفر معلومات عن الروابط الكيميائية و المتناظرات الجزيئية. تكمن التقنية في إسقاط إشعاع على العينة بليزر مناسب و تحليل الطيف المتناثر لاستنتاج خصائص المادة وربطها بمعاملات تحضيرها مثل سمك الطبقات الرقيقة.

Résumé

L'objet de ce travail est la caractérisation de couches minces d'oxyde de vanadium VO_2 à l'aide de la spectroscopie Raman. L'intérêt de ce matériau réside dans ses propriétés optiques et électriques qui sont fonction de la température. En effet, en dessous de $68\text{ }^\circ\text{C}$ il se comporte comme un semi-conducteur transparent au rayonnement IR et au-dessus de cette température il devient métallique et empêche la transmission de ce rayonnement. Cette transition de phase permet l'utilisation du VO_2 comme revêtement pour des capteurs solaires thermiques avec régulation de température. Il est donc bénéfique de faire des recherches afin de déterminer les paramètres d'élaboration des couches minces de VO_2 qui optimise la variation de ses propriétés. La spectroscopie Raman permet de caractériser les matériaux par l'étude de leurs transitions vibrationnelles qui donne des informations sur les liaisons chimiques et les symétries moléculaires. La technique consiste à irradier l'échantillon par un laser adéquat et d'analyser le spectre diffusé afin de déduire ses propriétés et les relier aux paramètres de son élaboration tel que l'épaisseur des couches minces.

Abstract

The object of this work is the characterization of thin films of vanadium oxide VO₂ using Raman spectroscopy. The interest of this material lies in its optical and electrical properties which are a function of temperature. Indeed, below 68 ° C it behaves like a semiconductor transparent to IR radiation and above this temperature it becomes metallic and prevents the transmission of this radiation. This phase transition allows the use of VO₂ as a coating for solar thermal collectors with temperature control. It is therefore beneficial to do research in order to determine the parameters for the development of thin films of VO₂ which optimize the variation of its properties. Raman spectroscopy is used to characterize materials by studying their vibrational transitions which provides information on chemical bonds and molecular symmetries. The technique consists of irradiating the sample with a suitable laser and analyzing the scattered spectrum in order to deduce its properties and relate them to the parameters of its elaboration such as the thickness of thin layers.

Remerciements	i
Dédicace	ii
Résumé	iii
Sommaire	v
Liste de figure Page	vii
List de tableaux	ix
Introduction générale	1

CHAPITRE I : Etat de l'art

I1. Le dioxyde de vanadium	2
I1.1 Le vanadium et ses différents oxydes	2
I1.2 Caractéristiques générales du VO ₂	2
I1.3 Diagramme de phases V-O	3
I1.4 Structures cristallographiques de VO ₂	3
I1.5 Structure de bande	6
I1.6 Propriétés physiques du VO ₂	7
I2. Le VO ₂ en couche mince ou nanomatériau	8
I2.1 Méthodes de synthèse	8
I2.2 Domaines d'applications	9
I2.3 Dopage	10
I3. L'oxyde de zinc	11
I3.1 Propriétés structurales du ZnO	11
I3.2 Propriétés électriques du ZnO	12
I3.3 Propriétés optiques du ZnO	14
I3.4 Propriétés physiques de l'oxyde de zinc	14
I3.5 Différents types de défauts dans le ZnO	15

CHAPITRE II: La spectroscopie Raman

II1. Introduction	16
II2. Effet Raman	16
II3. Principe de la spectroscopie Raman	17

II4. Avantages et inconvénients de la spectroscopie Raman-----	19
II5. Dispositif expérimental -----	19

CHAPITRE III : Résultat et discussion

III1. Introduction-----	21
III2. Echantillons -----	21
III3. Spectres mesures par Laser Visible-----	22
III3.1 ÉchantillonS21: ZnO (100nm) VO ₂ (125nm) -----	22
IV3.2 ÉchantillonS22: ZnO (50nm) VO ₂ (125nm)-----	23
III3.3 Échantillon S24: ZnO (50nm) VO ₂ (83nm)-----	24
III3.4 Échantillon S25: ZnO (50nm) VO ₂ (286nm) -----	25
III4. Valeurs et intensités des raies-----	25
III4.1 Echantillon S21 -----	25
III4.2 Echantillon S22 -----	26
III4.3 Echantillon S24 -----	27
III4.4Echantillon S25 -----	29
III5. Discussions -----	30
III5.1Échantillon S21 -----	30
III5.2 Échantillon S22 -----	30
III5.3 Échantillon S24 -----	30
III5.4 Échantillon S25 -----	30
III5.5 Résumé bibliographique de quelques travaux sur le VO ₂ -----	31
III5.6 Influence du ZnO sur les vibrations du VO ₂ dans nos spectres-----	35
CONCLUSION -----	37
ANNEXE -----	38
Bibiographie-----	50

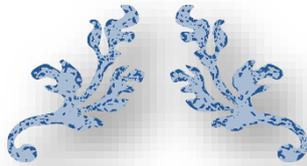
Figure I.1: Quelques oxydes de vanadium présentant une transition isolant-métal [1].....	2
Figure I.2: Diagramme de phases vanadium-oxygène. [1].....	3
Figure I.3: Structure monoclinique M1 basse température notée VO ₂ (M1).....	4
Figure I.4: Structure monoclinique base centrée basse température notée VO ₂ (M2).....	4
Figure I.5: Diagramme pression-température du composé VO ₂	5
Figure I.6: Diagramme de phases VO ₂ en fonction de la teneur en chrome et de la température.....	5
Figure I.7: Structure rutile haute température notée VO ₂ (R).....	6
Figure I.8: Evolution de la résistance carrée du dioxyde de vanadium en fonction de la température (réalisée sur des couches minces synthétisées avec différentes températures d'oxydation), cycle de température (montée-descente faisant apparaître une hystérésis).	7
Figure I.9: Transmittance T(λ) d'un film de dioxyde de vanadium à 20 et 90 °C. En bleu : couche mince de VO ₂ , En rouge : couche mince de VO ₂ avec une couche anti- réflexion de SiO ₂	8
Figure I.10: Emissivité mesurée par thermométrie infrarouge (à une longueur d'onde donnée) d'un film de VO ₂ déposé sur un substrat d'aluminium, de quartz et de.....	8
Figure I.11: (a) Photographie du film de dioxyde de vanadium sur une plaque de verre.....	10
Figure I.12: Maille primitive de la phase Würtzite du ZnO.....	12
Figure I.13: Structure des bandes d'énergie de ZnO.	13
Figure II.1: Représentation schématique des diffusions Rayleigh et Raman.	17
Figure II.2: le principe de l'effet Raman.	18
Figure II.3: Les raies des différentes diffusions d'un spectre Raman.	18
Figure II.4: Schéma de principe du spectromètre Raman.....	20
Figure II.5: Spectromètre Raman du CDTA.....	20
Figure III.1: spectres Raman dans échantillon S21 avec variation du temps d'acquisition et la puissance constante 10%.	22
Figure III.2 : spectres Raman dans échantillon S21 avec variation du la puissance et temps d'acquisition constante (80s).....	22

Figure III.3 : spectres Raman dans échantillon S22 avec variation du temps d'acquisition et la puissance constante 10%.....	23
Figure III.4 : spectres Raman dans échantillon S22 avec variation du la puissance et temps d'acquisition constante (80s).....	23
Figure III.5 : spectres Raman dans échantillon S22 avec variation du temps d'acquisition et la puissance constante 10%.....	24
Figure III.6 : spectres Raman dans échantillon S24 avec variation du la puissance et temps d'acquisition constante (80s).....	24
Figure III.7 : spectres Raman dans échantillon S25 avec variation du temps d'acquisition et la puissance constante 10%.....	25
Figure III.8 : spectres Raman dans échantillon S24 avec variation du la puissance et temps d'acquisition constante (80s).....	25
Figure III.9 : Diffusion Raman dans VO ₂ polymorphe : a) VO ₂ (M1), b) VO ₂ (R), c) VO ₂ (B), d) VO ₂ (A) mesuré à 30°C, e) VO ₂ (A) mesuré à 220°C [15].	31
Figure III.10 : Spectres Raman dans des films VO ₂ (M1) avec deux dopages [15].....	32
Figure III.11 : Spectres Raman dans des films VO ₂ et V ₂ O ₅ sans dopage[15].	33
Figure III.12 : Raies des vibrations Raman dans VO ₂ dopé au th1 et th2 [17].	34
Figure III.13 :spectres Raman avec la différent épaisseur de VO ₂ et ZnO.....	36

List de tableaux

Page

Tableau I.1: Propriétés générales des composantes du VO ₂	2
Tableau I.2: Température de transition des différents oxydes de Vanadium.	2
Tableau I.3: Différentes propriétés du ZnO.....	11
Tableau I.4: Propriétés physiques de l'oxyde de zinc sous la forme würtzite.....	15
Tableau III.1: Nombre d'onde et intensité des pics de l'échantillon S21.	26
Tableau III.2: Nombre d'onde et intensité des pics de l'échantillon S22.	26
Tableau III.3: Nombre d'onde et intensité des pics de l'échantillon S24.	27
Tableau III.4: Nombre d'onde et intensité des pics de l'échantillon S25.	29
Tableau III.5: Raies des vibrations Ag et Bg dans VO ₂ (M1)[15].	32
Tableau III.6: Raies des vibrations Raman dans des films VO ₂ (M1) avec deux dopages [15].	32
Tableau III.7: Raies des vibrations Raman dans VO ₂ pur et avec d'autres matériaux [15]...	33
Tableau III.8: Raies des vibrations Raman dans VO ₂ pur en fonction de la température [16].	33
Tableau III.9: Raies des modes de vibrations Raman dans VO ₂ dopé au th ₁ et th ₂ [17].....	34
Tableau III.10: Intensité des principaux pics (t=80s, p=10%) mesurés au CDTA.	35



INTRODUCTION GÉNÉRALE

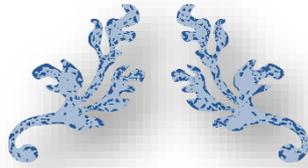


Introduction générale

Le vanadium est un métal de transition avec plusieurs degrés d'oxydation. On dépose des couches minces de vanadium qu'on oxyde par la suite en dioxyde de vanadium. Les films ainsi fabriqués sont étudiés par des techniques de caractérisation optique, électrique, structurale et surfacique. Le dioxyde de vanadium VO₂ fait partie des matériaux thermo chromés dont les propriétés optiques et électriques sont fonction de la température. Il possède une transition thermo chromée réversible à une température de 68°C en dessous de laquelle il présente un caractère semi-conducteur et une faible émissivité dans le rayonnement IR dont il est transparent. Au-dessus de 68°C, il présente des propriétés métalliques, possède une émissivité élevée dans l'IR dont il n'est plus transparent. En conséquence de ces variations de propriétés optiques, on utilise le VO₂ comme revêtement pour des capteurs solaires thermiques avec régulation de la température. Il est donc intéressant de déterminer les paramètres qui permettent d'élaborer une couche mince de VO₂ homogène sur de larges surfaces de substrat avec une variation optimale de l'émissivité liée à l'effet thermo chromé.

Le dopage des oxydes de métaux semi-conducteurs introduit des améliorations dans leurs propriétés structurales, optiques, électriques et magnétiques qui permettent leur utilisation dans des dispositifs senseurs et piézoélectriques, photovoltaïques, électro-optiques et micro électromécaniques. Parmi les dopants, l'oxyde de zinc ZnO un matériau multifonction qui possède un large intervalle de bande (3.37eV), une structure hexagonale semi-conducteur type n, une haute mobilité électronique, des constantes piézoélectriques et coefficients optiques non linéaires élevés, une résistance aux radiations et une biocompatibilité. Il est convenable pour les dispositifs optoélectroniques à basses longueurs d'onde et constitue une alternative aux films d'oxyde d'étain ou d'indium-étain du fait de sa stabilité en couches minces car il conserve mieux ses propriétés optiques et électrique à haute température. Actuellement, on cherche à doter les dispositifs photoniques en films d'oxyde purs ou mélangés tels que CuO, Al₂O₃, CdO, NiO, SnO₂... En optimisant leur gap et leur activation d'énergie.

Le présent travail fait l'objet de la caractérisation des couches minces de VO₂ déposées sur le ZnO par la spectroscopie Raman. Il est divisé en trois parties : Après une introduction générale, une présentation de l'oxyde de vanadium et de l'oxyde de zinc est donnée au chapitre I. Le chapitre II s'étalera sur la spectroscopie Raman. Le chapitre III sera consacré aux résultats et leurs interprétations et sera suivi par la conclusion et enfin la bibliographie.



CHAPITRE I :

L'état de l'art



II. Le dioxyde de vanadium

II.1 Le vanadium et ses différents oxydes

L'utilisation du vanadium est justifiée par ses propriétés mais aussi par sa relative abondance sur terre, le tableau I.1 et résume certaines de ces propriétés. Il possède une large gamme d'oxydes montrés sur le tableau I.2 et figure I.1 allant des oxydes métalliques (V_7O_{13}) aux oxydes isolants (V_2O_5) en passant par un groupe d'oxydes qui transitent d'un état à un autre selon des températures variant de 70 à 430K.[1]

Tableau I.1: Propriétés générales des composantes du VO_2

Symbole chimique	Nombre atomique	Masse molaire	Config Electronique
V	23	50.94g/mol	$3d^34s^2$
O	8	15.99g/mol	$2s^22p^4$

Tableau I.2: Température de transition des différents oxydes de Vanadium

Oxyde	Température de transition (T_c) (°C)
V_3O_5	157
VO_2	68
V_4O_7	-23
V_6O_{11}	-96
V_2O_3	-108
V_5O_9	-138
VO	-147
V_8O_{15}	-203

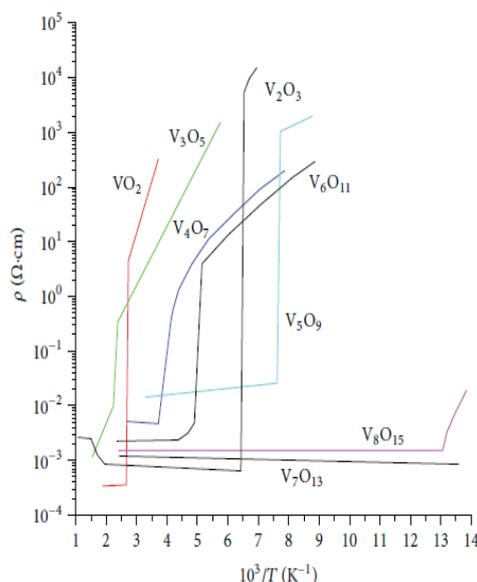


Figure I.1: Quelques oxydes de vanadium présentant une transition isolant-métal [1]

II.2 Caractéristiques générales du VO_2

L'intérêt pour le VO_2 réside en particulier dans le changement brutal de ses propriétés optiques et électriques qui suit la modification de sa structure en fonction de la température. Sa température de transition à l'état pur est 68 °C mais varie selon le dopage effectué sur lui. A basse température il a une structure monoclinique et se comporte comme un semi-

conducteur, à température supérieure à 68 °C sa structure devient quadratique et il se comporte comme un métal. En couche mince, il sert de filtre optique car en dessous de 68 °C il est transparent aux rayonnements IR mais au-dessus il les arrête. Cette transition de phase pourrait s'expliquer par une forte corrélation électronique ou un couplage électron réseau.

11.3 Diagramme de phases V-O

Comme mentionné précédemment, il existe de nombreux oxydes de vanadium allant du degré d'oxydation +II à +V. De ce fait, le diagramme de phases V-O est complexe (voir figure I.2) et possède de nombreuses phases dont les domaines sont parfois très étroits et donc potentiellement difficiles à produire. Cette multitude de composés intermédiaires impose un contrôle de la stœchiométrie très précis lors de l'élaboration d'un oxyde de vanadium afin d'obtenir la phase visée. Lorsqu'il s'agit de réaliser des couches minces de dioxyde de vanadium, il faut maintenir la quantité d'oxygène entre $1,98 < x < 2,02$ afin d'obtenir uniquement la phase monoclinique $\text{VO}_2(\text{M1})$. En cas de non-maîtrise de la quantité d'oxygène, il se produit des sous ou suroxydes qui peuvent être classés en deux grandes familles : les phases de Magnelli de type $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ et les phases de type $\text{V}_n\text{O}_{2n+1}$.

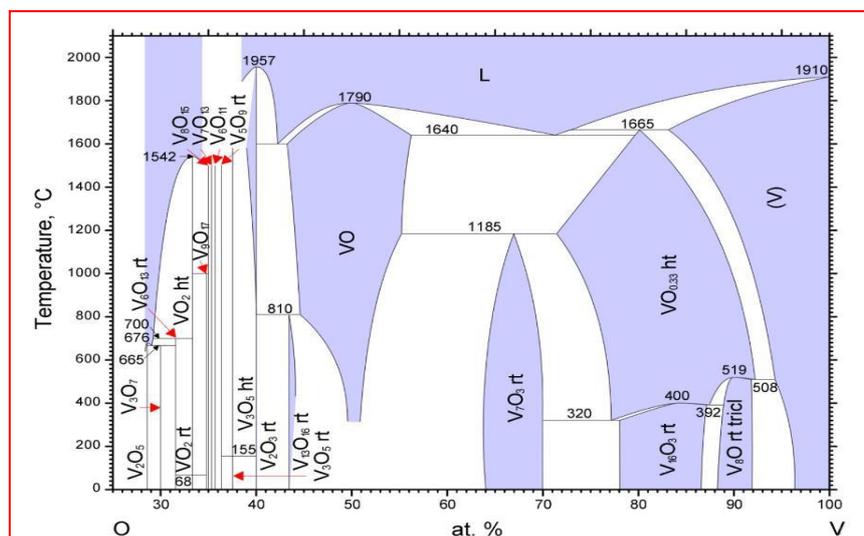


Figure I.2: Diagramme de phases vanadium-oxygène. [1]

11.4 Structures cristallographiques de VO2

Le dioxyde de vanadium présente de nombreuses formes cristallines parmi lesquelles les phases M1. Les domaines de stabilité des polymorphes du VO_2 sont fonction de la température, de la pression et de la composition chimique. Sous la pression atmosphérique et à 68 °C, le VO_2 subit une transformation de phase. A basse température (inférieure à 68°C), le

dioxyde de vanadium est dans sa phase monoclinique notée VO₂(M1), appartenant au groupes d'espace P21/c et dont les paramètres de maille de la structure cristalline valent :

$$a_{M1} = 2c_R = 0,57517\text{nm}, b_{M1} = 0,45378\text{nm}, c_{M1} = a_R - c_R = 0,53825\text{nm} \text{ et } \beta_{M1} = 122.646^\circ.$$

Les paramètres de maille a_R et c_R correspondent respectivement aux paramètres a et c de la maille quadratique.

Cette structure est caractérisée par des atomes de vanadium formant des liaisons en «zigzag» par paires le long de l'axe a_{M1} de la maille (voir figure I.3). Une autre caractéristique de cette structure est l'alternance de liaisons V-V courtes (2,613 Å) et longues (3,176 Å), cette alternance est à l'origine du « zigzag » des atomes de vanadium. Dans sa phase VO₂(M1), le dioxyde de vanadium présente un caractère semi-conducteur, transparent aux rayonnements infrarouges.

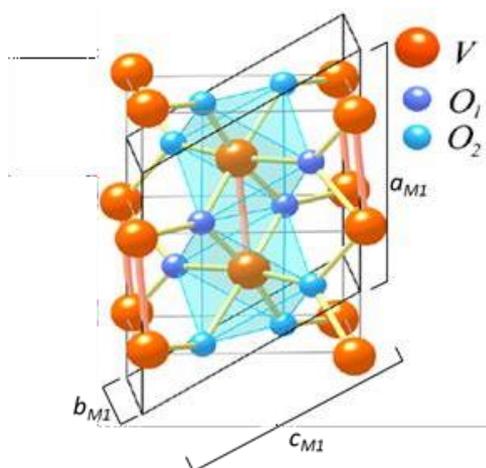


Figure I. 3: Structure monoclinique M1 basse température notée VO₂(M1).[1]

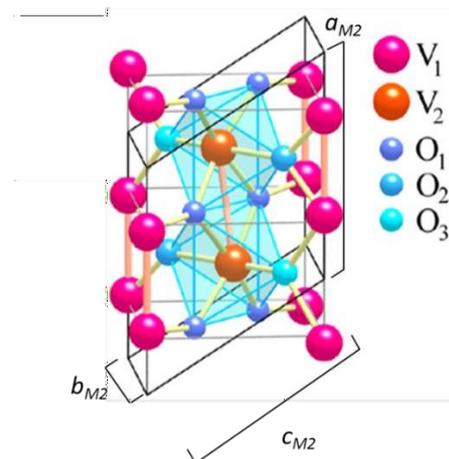


Figure I.4: Structure monoclinique base centrée basse température notée VO₂(M2).[1]

Une autre forme cristallographique du dioxyde de vanadium, présentée dans la figure I.4, peut être formée à basse température, ils 'agit de la phase monoclinique base centrée notée VO₂(M2) appartenant au groupe d'espace C2/m. Les paramètres de mailles de cette nouvelle structure sont: $a_{M2} = 0,90664\text{nm}$, $b_{M2} = 0,57970\text{nm}$, $c_{M2} = 0,45255\text{nm}$ et $M2 = 91.88^\circ$.

Cette phase est généralement obtenue lorsque des contraintes sont appliquées lors de la croissance du film (voir figure I.5) ou encore lorsque le dioxyde de vanadium est dopé avec certains éléments tels que le chrome (voir figure I.6), le titane ou encore l'aluminium.

La phase VO₂(M2) reprend la structure monoclinique VO₂ (M1), mais la moitié des chaînes en « zigzag » de liaisons métalliques V-V sont alignées et restent frustrées (*quenching*) le long de l'axe a_{M2} (voir figure I.4). Les contraintes suppriment les décalages des atomes métalliques formant les chaînes en «zigzag» en les forçant à s'aligner le long de l'axe a_{M2} , modifiant ainsi l'angle β . En revanche, les chaînes du centre de maille conservent leur alignement en «zigzag».

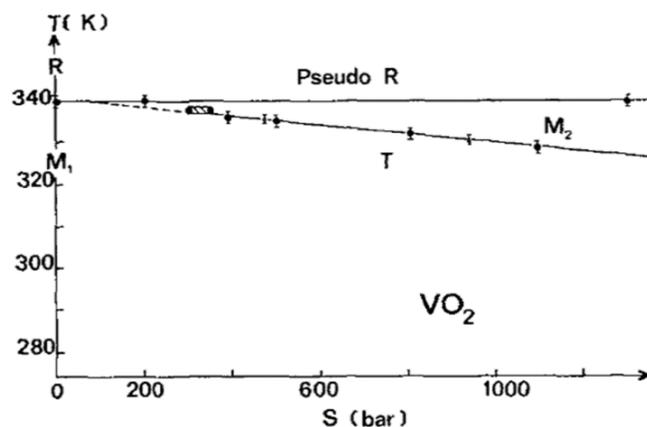


Figure I.5: Diagramme pression-température du composé VO₂. [1]

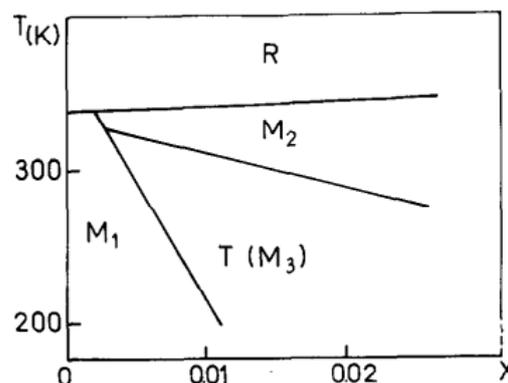


Figure I.6: Diagramme de phases VO₂ en fonction de la teneur en chrome et de la température. [1]

Dans cette structure cristallographique, il existe deux types de liaisons métalliques différentes en fonction des atomes de vanadium dans la maille. Ceux-ci peuvent être alignés deux à deux ou non. Cette différence entraîne l'existence de deux distances interatomiques vanadium-vanadium différentes $V_1-V_1=2,538\text{\AA}$ pour la liaison la plus courte (atomes alignés) et $V_2-V_2=2,933\text{\AA}$ pour la liaison la plus longue (atomes en « zigzag »).

Une phase dite de transition notée VO₂(M3) peut aussi faire son apparition avec un dopage par certains cations (type Cr³⁺). Elle est cristallographiquement différente de la phase monoclinique M1. Cette nouvelle phase s'apparente à une structure rutile, cependant les distorsions sont différentes. Cette phase fut dans un premier temps reportée comme possédant une structure s'approchant de la phase M2 mais cet arrangement n'explique pas la susceptibilité magnétique de la phase M3.

Au-dessus de 68°C, la transition de phases s'opère et VO₂(M) prend la structure quadratique de type rutile haute température notée VO₂(R) (voir figure I.7) et possède les paramètres de mailles suivants : $a_R = b_R = 4,5546\text{\AA}$ et $c_R = 2,8528\text{\AA}$. Cette structure cristalline appartient au groupe d'espace P4₂/mnm. Dans cette structure, les atomes de

vanadium de valence +IV sont entourés de 6 atomes d'oxygène de valence -II, les atomes d'oxygène et l'atome de vanadium forment alors un octaèdre VO_6 . Les atomes de vanadium se trouvent au centre et aux sommets de la maille. Dans sa phase VO_2 (R), le dioxyde de vanadium présente un caractère métallique, opaque aux rayonnements infrarouges.

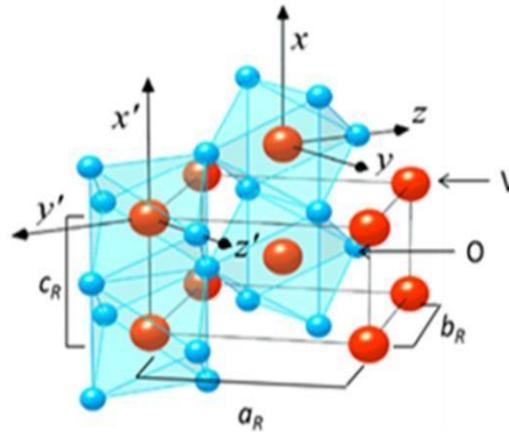


Figure I.7: Structure rutile haute température notée $VO_2(R)$. [1]

11.5 Structure de bande

Au voisinage de 68 °C, le changement de structure du VO_2 s'accompagne d'une modification de la structure de bande de ce composé. Pour l'état semi-conducteur de VO_2 à basse température, il existe un gap compris entre 0,6 à 0,7 eV qui est la conséquence de l'existence de liaisons V-V inclinées dans la structure basse température. Ces liaisons ne permettent pas le recouvrement des orbitales, ce qui explique le caractère semi-conducteur du dioxyde de vanadium dans sa phase basse température $VO_2(M1)$. En revanche, lorsque la température excède la valeur critique de transition, le dioxyde de vanadium cristallise dans la structure de type rutile. Dans cette phase, le réalignement des atomes de vanadium entraîne également un réalignement des octaèdres VO_6 . Cette modification a pour conséquence la disparition du gap et explique le caractère métallique de la phase à haute température. Dans cette structure, les électrons de la bande de valence peuvent se déplacer dans la bande de conduction (du fait du recouvrement de celle-ci), ce qui a pour conséquence l'apparition de paires électron-trou. Cette apparition de porteurs de charges explique la diminution de la résistivité du matériau ainsi que les modifications des propriétés optiques telles que l'augmentation de la réflectance ou encore la diminution de la transmittance.

11.6 Propriétés physiques du VO₂

Du fait du changement de structure de bande décrit dans le paragraphe précédent, la transition métal-isolant à 68 °C s'accompagne d'un brusque changement des propriétés électriques du matériau. En-dessous de la température de transition, le dioxyde de vanadium sous sa forme monoclinique présente un comportement isolant. Lorsque la température critique est dépassée, le dioxyde de vanadium se trouve alors sous sa forme rutil et présente un comportement métallique. Cette modification entraîne un changement de résistivité de plusieurs ordres de grandeur (voir figure I.8).

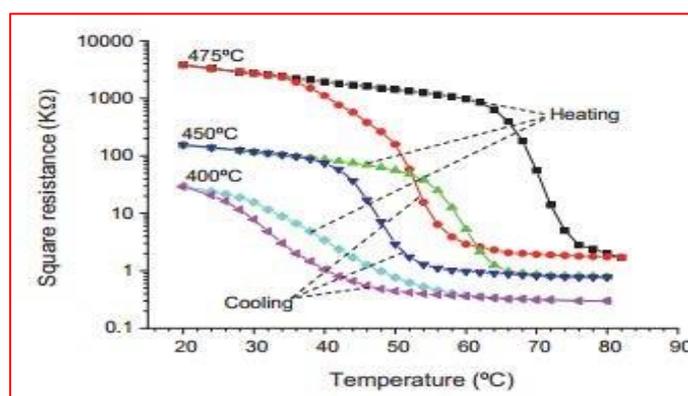


Figure I.8: Evolution de la résistance carrée du dioxyde de vanadium en fonction de la température (réalisée sur des couches minces synthétisées avec différentes températures d'oxydation), cycle de température (montée-descente faisant apparaître une hystérésis). [1]

Une autre variation importante se produit cette fois au niveau des propriétés optiques du dioxyde de vanadium. En effet, comme les propriétés électriques et optiques sont liées, une modification de la réflectance, de la transmittance (voir figure I.9) et de l'émissivité (voir figure I.10) est observée en fonction de la température. Comme le montre la figure I.9, la modification des propriétés optiques lors de la transition se produit exclusivement dans le domaine de l'infrarouge. Dans le domaine visible, les propriétés optiques du VO₂ restent quasiment inchangées, ce qui présente un intérêt pour certaines applications pratiques. En effet, le dioxyde de vanadium permet d'obtenir une modification de l'émissivité, tout en conservant sa couleur bleu-violet. Pour rappel, la couleur des panneaux solaires est contrôlée, ce qui autorise l'utilisation du VO₂ comme absorbeur du rayonnement solaire car il ne change pas de teinte au cours de la transition.

La transition dans le VO₂ est réversible dite du premier ordre car la dérivée première par rapport à une des variables thermodynamiques de l'enthalpie libre est discontinue. Le système se trouve dans un mélange de phases et présente alors une hystérésis. A basse température, le

dioxyde de vanadium se trouve sous sa forme monoclinique $VO_2(M1)$, à la montée de la température, on observe la germination de la phase haute température $VO_2(R)$. Si la température diminue, on observe aussi la germination de la phase basse température mais à une température différente. Cette différence de température de transition est à l'origine du cycle d'hystérésis présent dans ce matériau.

La figure I.8 illustre ce qui précède, on y observe le cycle d'hystérésis obtenu par mesure de la résistivité lors d'un cycle chauffage-refroidissement. Cette hystérésis sera étudiée par la suite en fonction de plusieurs paramètres tels que la taille des grains, la quantité de dopant ou les différents recuits de recristallisation.

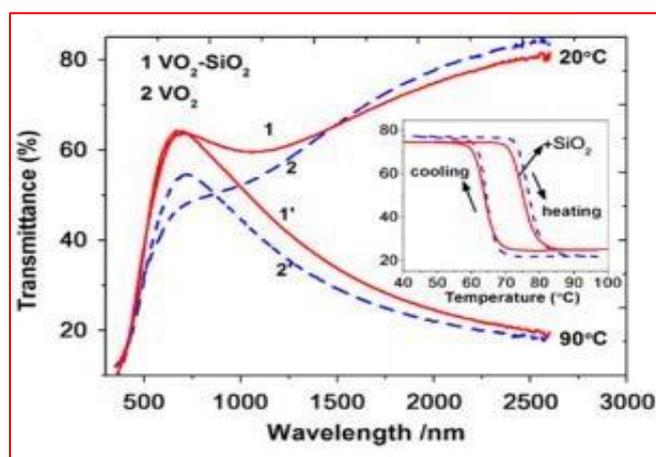


Figure I.9: Transmittance $T(\lambda)$ d'un film de dioxyde de vanadium à 20 et 90 °C. En bleu : couche mince de VO_2 , En rouge : couche mince de VO_2 avec une couche anti-réflexion de SiO_2 [1]

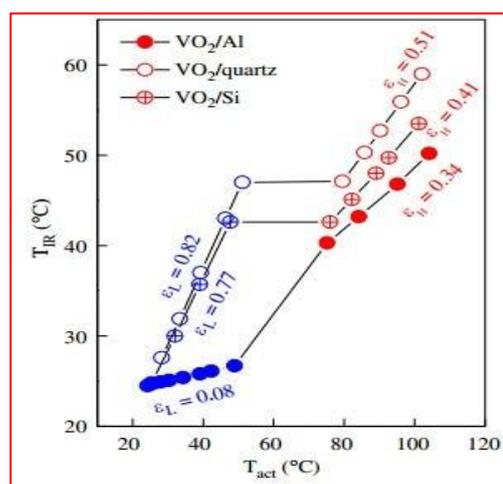


Figure I.10: Emissivité mesurée par thermométrie infrarouge (à une longueur d'onde donnée) d'un film de VO_2 déposé sur un substrat d'aluminium, de quartz et de Silicium en fonction de la température [1]

I2. Le VO_2 en couche mince ou nanomatériau

I2.1 Méthodes de synthèse

De nombreuses techniques ont été utilisées pour réaliser des films minces de dioxyde de vanadium, comme la méthode sol-gel. Dans ce mode d'élaboration, la couche mince de dioxyde de vanadium est obtenue par mélange d'une poudre métallique contenant du vanadium ainsi que de l'eau oxygénée. La solution obtenue est alors chauffée afin d'obtenir un gel. Ce gel est ensuite déposé sur un substrat et recuit dans un four (généralement sous vide) à des températures relativement élevées (de l'ordre de 800°C).

Des couches de dioxyde de vanadium ont également été obtenues par CVD. Dans cette

méthode, on utilise un mélange de plusieurs précurseurs gazeux tel qu'un gaz contenant du vanadium (aV in Csli_4) et de la vapeur d'eau. En optimisant les différents flux de précurseurs et la température de dépôt, on parvient à déposer une couche de VO_2 du type M1. On peut aussi élaborer des couches minces de VO_2 par PLD. Dans cette méthode, un laser pulsé vient ablater une cible de vanadium et créer une vapeur de vanadium dans une atmosphère réactive. Cette méthode permet d'obtenir des couches minces de dioxyde de vanadium épitaxies et permet également une très bonne maîtrise de la stœchiométrie en oxygène des dépôts. Il existe de nombreuses autres techniques d'élaboration de couches minces de dioxyde de vanadium comme le spin enrobage, la MBE, l'implantation ionique, la réduction de V_2O_5 en VO_2 , etc... La dernière grande famille de techniques d'élaboration est la pulvérisation cathodique. Dans ce cas on élabore des couches minces de dioxyde de vanadium par pulvérisation cathodique en atmosphère réactive d'une cible de vanadium en présence d'oxygène. Le but est d'obtenir des couches de VO_2 monoclinique avec une méthode simple et rapide, permettant une application industrielle future. L'intérêt de cette méthode est de pouvoir produire des couches homogènes à grande échelle plus facilement qu'avec la pulvérisation cathodique réactive. En effet, il est relativement compliqué d'obtenir une pression d'oxygène constante dans une machine industrielle de grande taille. A cela s'ajoute le gain de temps. Il est bien plus rapide d'obtenir une couche de 200 nm de vanadium métallique suivi d'un recuit (de quelques minutes) plutôt que de produire un film de VO_2 par PVD réactive.

12.2 Domaines d'applications

Le dioxyde de vanadium est actuellement étudié pour de nombreuses applications nécessitant des matériaux thermo-chromés. Le vanadium est peu onéreux et présent en grande quantité sur terre, ce qui en fait un choix intéressant dans de nombreux domaines et plus particulièrement le domaine énergétique. Un dopage au tungstène permet une forte diminution de la température de transition (aux alentours de 15 °C), avec un inconvénient optique qui est une baisse de transmittance à cause de ce dopage. Une transition à la température ambiante permet d'envisager des revêtements auto-adaptatifs pour les fenêtres «smart glass» (voir figure I.11). Un revêtement de $\text{V (1-x)W}_x\text{O}_3$ permet l'entrée du rayonnement infrarouge solaire dans une pièce, mais si la température monte, la transition de phase se produit et le VO_2 adopte un comportement métallique entraînant une baisse de 20% de la transmission. Ces revêtements sont donc d'excellents candidats pour la régulation thermique des constructions.

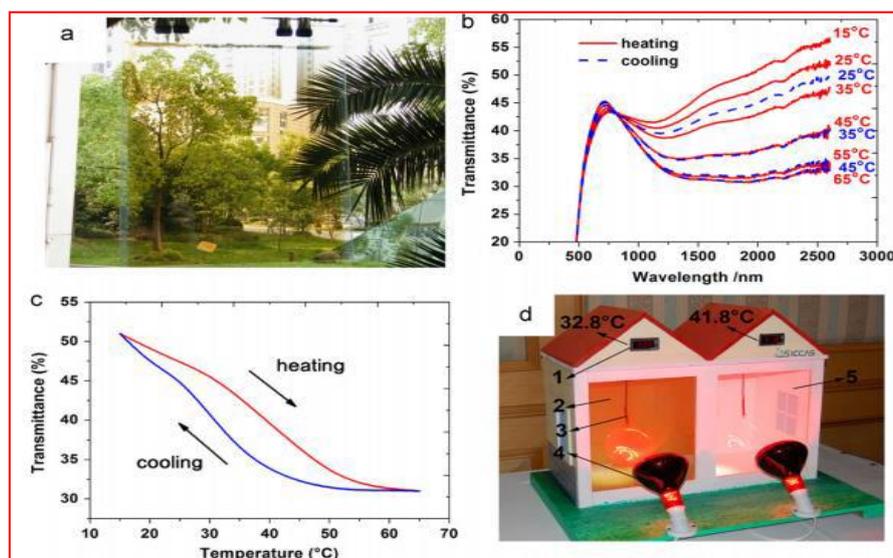


Figure I.11:(a) Photographie du film de dioxyde de vanadium sur une plaque de verre.
 (b) Variation de la transmittance en fonction de la température.
 (c) Courbe d'hystérésis du revêtement.
 (d) Prototype permettant la mise en évidence de la diminution de la température de la pièce équipée de fenêtre recouverte de dioxyde de vanadium.[1]

Le dioxyde de vanadium a également été étudié pour des applications spatiales. Le cadre de ces recherches consiste à mettre au point un revêtement intelligent auto-adaptatif permettant la régulation thermique des satellites pour protéger l'électronique embarquée qui est soumise à de fortes variations thermiques (vents solaires). D'autres applications sont possibles pour le VO_2 comme des commutateurs électriques, des détecteurs à gaz, des capteurs de contrainte, des modulateurs de lumière, etc....

12.3 Dopage

Les propriétés optiques (réflectance, transmittance, émissivité), électriques et la température de transition peuvent être modifiées dans le cas du VO_2 avec un dopage par divers éléments. Pour comprendre l'effet du dopage dans le dioxyde de vanadium, il faut s'intéresser plus particulièrement au modèle théorique de Mott-Hubbard qui prévoit la transition d'un système dans un état semi-conducteur vers un état métallique due aux interactions électroniques. Ce type de système est appelé matériau corrélé. Pour rappel, dans ce modèle, seule la répulsion coulombienne entre les électrons et le transfert de charges sont pris en compte. A basse température, les électrons sont fortement localisés ce qui freine leur déplacement, on observe alors un état isolant. L'augmentation de la température entraîne une diminution de la corrélation ce qui a pour conséquence de rendre possible la conduction des électrons dans le matériau qui acquiert alors des propriétés métalliques.

13. L'oxyde de zinc

Ces dernières années, l'oxyde de zinc est devenu un sujet de recherche intéressant. Les caractéristiques intéressantes du ZnO (Tableau I.3) pour des applications optoélectroniques sont définies par une large bande gap de 3.37 eV (à 300K) lui permettant d'être transparent à la lumière visible, une grande énergie excitonique (60 meV). De plus, le ZnO est non-toxique, peu cher et abondant sur la Terre. Vu les caractéristiques mentionnées ci-dessus, entre autres, les propriétés optiques, électriques et piézoélectriques, le ZnO est devenu un candidat prometteur pour diverses applications telles que : les écrans d'affichages, les détecteurs de gaz, les diodes laser, les cellules solaires photovoltaïques [2-3].

Tableau I.3: Différentes propriétés du ZnO.

Propriétés	Paramètres
Structure cristalline	würtzite
Group d'espace	P6 _{3mc}
Paramètre de maille à 300 K	a=3.249 Å c=5.2042 Å
Densité volumique à 300K	5.675 g/cm ³
Gap optique à 300K	3.37 eV
Energie de liaison d'exciton	60 meV
Indice de réfraction	2.008

13.1 Propriétés structurales du ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO) que l'on trouve dans la nature est connu sous le nom de *Zincite*. Il se cristallise généralement selon la phase hexagonale compacte B4 (Würtzite). Cependant il peut être synthétisé selon la phase cubique B3 (Blende) lorsqu'il est déposé sur certains substrats desymétrie cubique. L'application d'une grande pression hydrostatique (10-15 GPa) au ZnO de structure Würtzite, le transforme en phase B1 (Rock-Salt) qui est métastable.

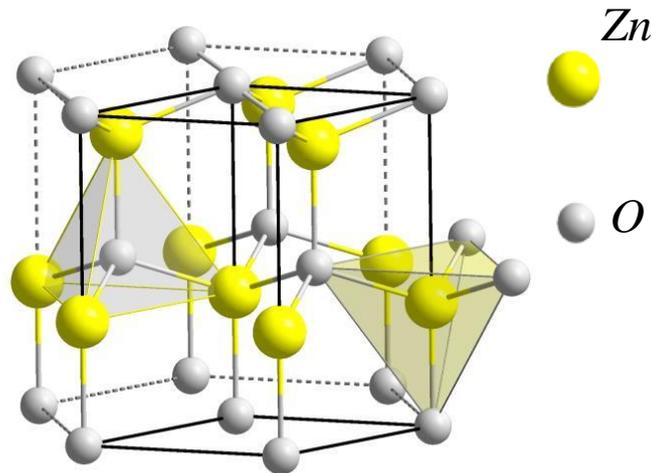


Figure I.12: Maille primitive de la phase Würtzite du ZnO.

Toutefois, les cristaux de ZnO se cristallisent généralement dans la structure würtzite avec le groupe d'espace $P6_3mc$ [7]. Cette structure est constituée d'une interpénétration de mailles hexagonales séparées le long de l'axe C par la coordonnée u définie par :

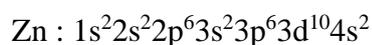
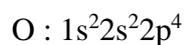
$$u = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3a^2}$$

La maille prismatique est constituée de 4 atomes dont les coordonnées sont :

$$O^{2-} : (0; 0; 0); (2/3; 1/3; 1/2) \text{ et } Zn^{2+} : (0; 0; 3/8); (2/3; 1/3; 7/8).$$

13.2 Propriétés électriques du ZnO

Les structures électroniques de l'oxygène et du zinc sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO.

La figure I-5 illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Il existe en réalité six bandes Γ résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc.

13.3 Propriétés optiques du ZnO

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le domaine du visible grâce à son large *gap*, ce qui lui permet d'être classé parmi les oxydes transparents conducteurs TCO (*transparent conductive oxide*) lorsqu'il est dopé.

Les propriétés optiques des couches minces dépendent fortement de la méthode d'élaboration, la qualité des couches, le traitement thermique appliqué, le type et la concentration du dopant.

Par exemple, un dopage des couches minces de ZnO à l'aluminium donne lieu à un décalage du *gap* optique lorsque la concentration du dopant augmente. M. Sahal et al [9] ont montré que le *gap* augmente de 3.22 eV pour des couches de ZnO non dopées à 3.44 eV pour celles dopées par l'Al à une concentration de 3%.

Le ZnO fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents et présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultraviolets. L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction est égal à 2 [10]. Sous forme de couche mince, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction du ZnO en couche mince varie entre 1,90 et 2,20 [11]. Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons.

En ce qui concerne la transmission des films de ZnO, elle est en moyenne supérieure à 80% dans le visible et sensiblement indépendante de l'épaisseur. Par ailleurs, à partir de la transmission, on peut calculer l'absorption pour en déduire le *gap* optique (E_g).

13.4 Propriétés physiques de l'oxyde de zinc

Différentes propriétés physiques de l'oxyde de zinc à structure hexagonale [12] sont regroupées dans le tableau I.4.

Tableau I.4: Propriétés physiques de l'oxyde de zinc sous la forme würtzite.

Propriétés	Paramètres
Paramètres de maille à 300 K:	$a_0 = 0,32495 \text{ nm}$ $c_0 = 0,52069 \text{ nm}$ $c_0 / a_0 = 1,602$ (1,633 pour la structure hexagonale idéale)
Masse volumique	$5,606 \text{ g cm}^{-3}$
Phase stable à 300 K	würtzite
Point de fusion	1975°C
Conductivité thermique	$1-1,2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Coefficient d'expansion linéaire ($^\circ\text{C}$)	$a_0 : 6,5 \cdot 10^{-6}$, $c_0 : 3,0 \cdot 10^{-6}$
Constante diélectrique statique	8,656
Indice de réfraction	2,008-2,029
Energie de la bande interdite (gap)	3,4 eV (direct)
Concentration de porteurs intrinsèques	$< 10^6 \text{ cm}^{-3}$
Energie de liaison des excitons	60 meV
Masse effective de l'électron	0.24
Mobilité Hall de l'électron à 300K pour une conductivité de type n faible	$200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Masse effective du trou	0.59
Mobilité Hall du trou à 300 K pour une conductivité de type p faible	$5 - 50 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$

13.5 Différents types de défauts dans le ZnO

Les défauts présents dans le ZnO dépendent de la méthode de croissance et des conditions d'élaboration de ce matériau. On pourra énumérer les défauts suivants:

- ❖ défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étrangers).
- ❖ défauts linéaires (dislocations et sous joint de grains).
- ❖ défauts plans (macles, joints de grains).

Il existe d'autres types de défauts d'ordre thermique (Phonon) ou électrique (électrons, trous, excitons,.....).



CHAPITRE II:

La spectroscopie Raman



III. Introduction

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction entre un faisceau de lumière monochromatique et l'échantillon. Elle est rapide et surtout sensible de l'ordre des courtes distances, ce qui permet d'obtenir des informations différentes et complémentaires des autres techniques de diffraction. Le principe de la diffusion Raman a été découvert en 1928 par le physicien Sir Chandrasekhra Venkata Raman, prix Nobel en 1930. Il était le premier à déterminer expérimentalement un nouveau type de rayonnement secondaire lors de l'interaction entre la lumière et la matière, appelé depuis la diffusion Raman. La spectroscopie Raman permet de détecter de très faibles variations structurales dans le matériau étudié en fonction d'un paramètre externe tel que la température, la pression, la contrainte,....etc. Cela fait d'elle un outil idéal pour l'étude des transitions vibrationnelles, à partir d'un processus de diffusion de la lumière dans différentes phases structurales.

II2. Effet Raman

Lorsqu'on irradie un matériau d'une lumière monochromatique de fréquence ν_0 , une partie de la lumière ayant pénétré le matériau est réémise, au lieu d'être simplement transmise ou absorbée. Le processus de réémission est appelé « diffusion » et la lumière réémise est appelée « lumière diffusée » (Figure II.1). La diffusion de la lumière est le résultat de l'interaction, élastique ou inélastique, entre les molécules (ou la structure atomique) du matériau et la lumière incidente. La majorité de cette diffusion se fait de manière élastique (diffusion de Rayleigh) où la lumière diffusée possède la même fréquence ν_0 que la lumière incidente. En langage quantique, un atome absorbe un photon de fréquence ν_0 et réémet un autre photon à la même fréquence ν_0 . Cependant, une très faible proportion (1 sur 10^7) de la lumière diffusée a des fréquences différentes de ν_0 . Cette diffusion inélastique, prédite par Smekal en 1923¹, fut observée pour la première fois par l'Indien Raman dans les liquides et, indépendamment, par les Russes Landsberg et Mandelstamm dans les cristaux, et porte le nom « effet ou diffusion Raman ». L'intensité de cette lumière, considérée en fonction de sa fréquence (ou nombre d'ondes), constitue le spectre Raman du matériau.

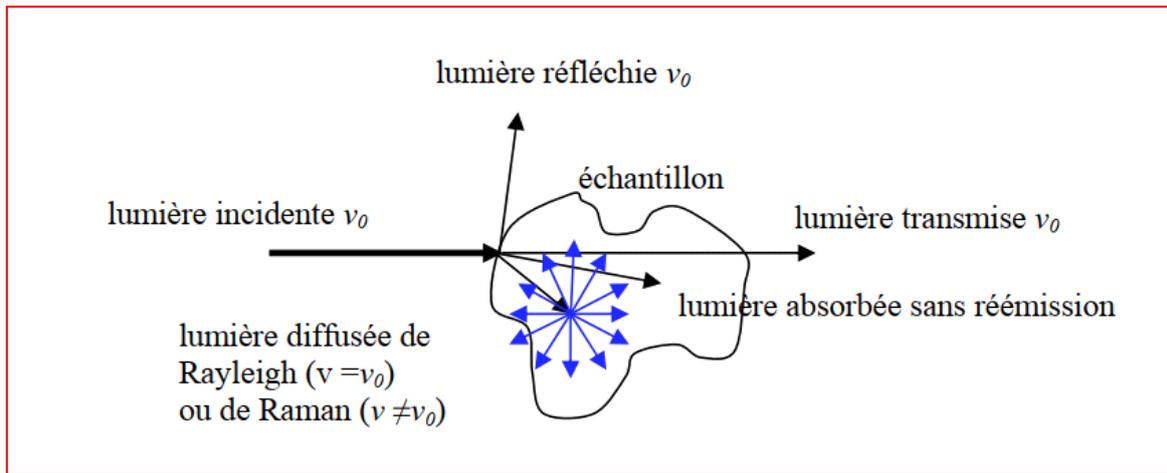


Figure II.1: Représentation schématique des diffusions Rayleigh et Raman. [13]

II.3. Principe de la spectroscopie Raman

L'analyse par spectroscopie Raman se fait en irradiant le matériau étudié avec une lumière monochromatique, issue d'un laser, d'énergie $E_0 = h\nu_0$ (h la constante de Planck et ν_0 la fréquence du rayonnement) et en analysant la lumière diffusée. Les photons incidents sont transmis, réfléchis ou absorbés et une faible partie de ces photons est diffusée. Il existe deux types de diffusion de la lumière (figure II.2) :

- Diffusion de la lumière à la même longueur d'onde que la radiation incidente, appelée diffusion Rayleigh ou élastique.
- Diffusion avec changement de fréquence, appelée diffusion ou inélastique. Deux cas sont possibles dans ce type de diffusion :
 - ✓ Dans le cas où le photon est diffusé avec une fréquence ($\nu_0 - \Delta\nu$) inférieure à celle du photon incident ν_0 , on parle de raie Stokes.
 - ✓ Dans le cas contraire, où le photon est diffusé avec une fréquence ($\nu_0 + \Delta\nu$), supérieure à celle du photon incident ν_0 , on parle alors de raie anti-Stokes.

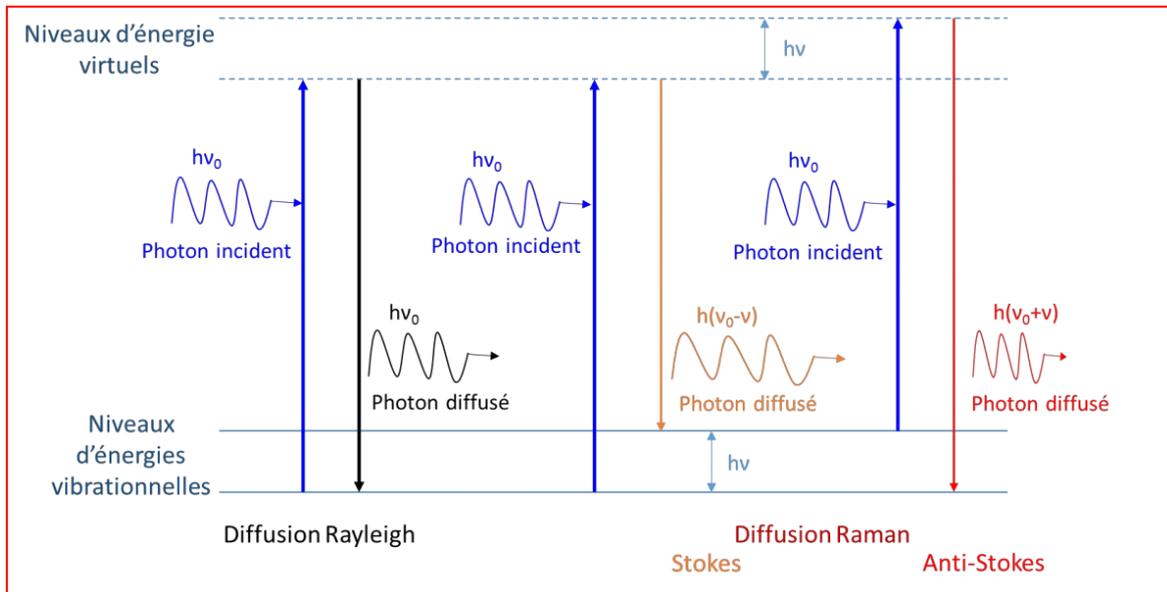


Figure II.2: le principe de l'effet Raman. [13]

La différence d'énergie observée entre le photon incident et le photon diffusé est caractéristique du matériau étudié. Les spectres Raman ne sont pas représentés en fonction de la longueur d'onde (nm) mais en fonction du déplacement Raman (en cm^{-1}). Le déplacement Raman correspond à la valeur du nombre d'onde $\sigma = \sigma_i - \sigma_d$ associé à la différence d'énergie entre l'excitation et la diffusion. Cet effet se traduit par des raies de diffusion montrées sur la figure II.3 :

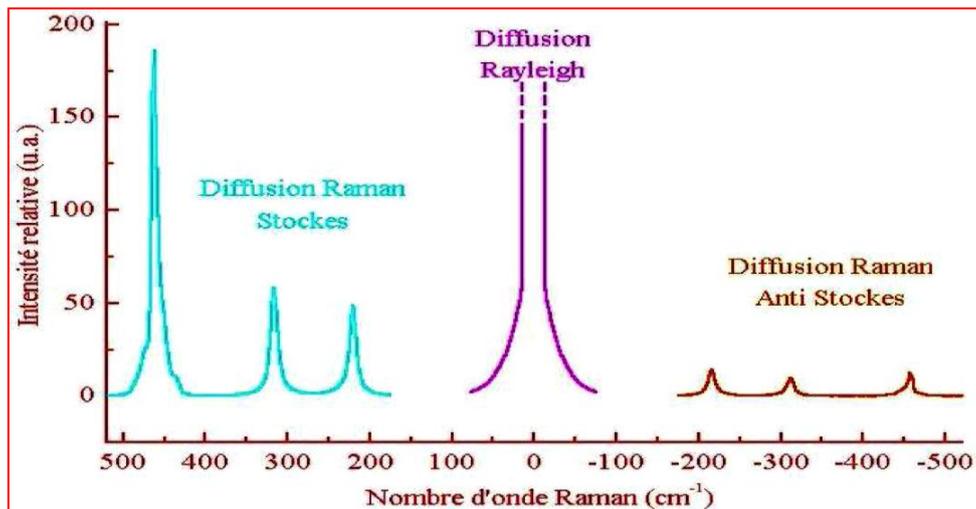


Figure II.3: Les raies des différentes diffusions d'un spectre Raman. [13]

Cette figure montre que l'intensité des raies Stokes est plus importante (\sim d'un facteur 1000) que celles des raies anti-Stokes, par conséquent elles sont généralement les plus étudiées dans les spectres Raman. La spectroscopie Raman met en jeu les états d'énergies vibrationnels et rotationnels d'une molécule et donne des renseignements sur les propriétés structurales des composés comme la nature et l'environnement des atomes, la distance interatomique, la symétrie, la constante de force, la structure cristalline....etc. Un spectre Raman est donc une empreinte vibrationnelle et rotationnelle du composé analysé au niveau moléculaire et/ou cristallin. Il se présente comme un ensemble de raies d'intensité variable dont les positions correspondent aux fréquences de vibrations existantes dans la molécule et dont l'observation est permise par les règles de sélection de la symétrie moléculaire.

II4. Avantages et inconvénients de la spectroscopie Raman

La spectroscopie de diffusion Raman est une méthode de choix pour la mesure des différents paramètres au sein d'un matériau donné car le spectre Raman permet d'obtenir plusieurs informations. Les points forts de cette méthode sont la rapidité de mesure, du fait que les échantillons ne nécessitent pas ou peu de préparation et le temps de mesure est très court. De plus, l'analyse réalisée est non destructive ce qui permet d'insérer la sonde Raman directement dans le milieu de l'échantillon, dans une chaîne de mesure ou encore dans un environnement biologique sans occasionner de dégradation du matériau et son environnement. Le principal inconvénient de cette méthode est la faible intensité du signal Raman (0,01%) d'où la nécessité d'irradier intensément le matériau pour avoir un signal exploitable. Un autre inconvénient est le phénomène de fluorescence qui est proportionnel à l'intensité de la source et qui peut "noyer" le signal Raman beaucoup plus faible. Il faut donc choisir le bon laser afin d'obtenir un signal Raman suffisamment intense qui ne soit pas parasité par la fluorescence.

II5. Dispositif expérimental

D'après la théorie présentée dans le chapitre I, il faut une analyse spectrale de la lumière diffusée par le matériau pour obtenir son spectre grâce au spectromètre Raman qui comprend :

- Une source laser focalisée sur l'échantillon à analyser par une optique appropriée.
- Une optique de collection de la lumière diffusée.
- Un dispositif d'analyse spectrale (spectrographe, réseau de diffraction...).
- Un détecteur de rayonnement.
- Un système électronique d'acquisition et de traitement du signal.

Le schéma de principe d'un spectromètre Raman travaillant en rétrodiffusion est le suivant :

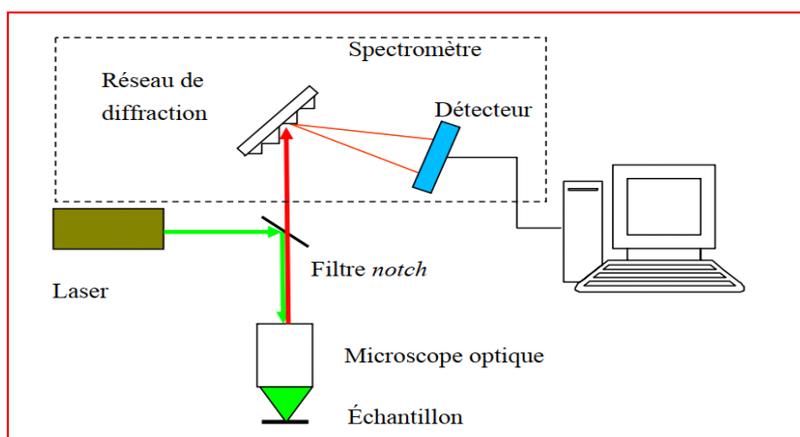
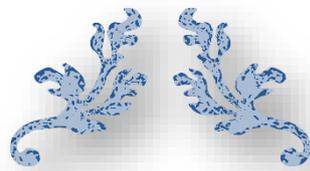


Figure II.4: Schéma de principe du spectromètre Raman.[13]

Le laser est focalisé sur la zone souhaitée de l'échantillon par un microscope optique classique, utilisé pour la collection du signal Raman avec un filtre «notch» coupe bande à la fréquence de la raie laser excitatrice pour éliminer la diffusion Rayleigh. Le signal débarrassé de cette dernière est dispersé par le réseau de diffraction, puis le plus souvent mesuré par un détecteur CCD (charge coupled device), et finalement traité par l'ordinateur. Les spectres Raman sont enregistrés sur le spectroscope LabRAM HR Evolution du CDTA, laboratoire de cristallographie, avec trois lasers de longueur d'onde différente (IR, UV, VIS), (Figure II.5).



Figure II.5: Spectromètre Raman du CDTA.



CHAPITRE III :

Résultat Et Discussion



III.1. Introduction

Les analyses Raman ont été effectuées au sein du CDTA (Centre de Développement des Technologies Avancées), par Mr Khereddine Yazid chercheur au CDTA. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Raman (LabRAM Evolution) de la société HORIBA-Scientific. La source de lumière monochromatique provient de trois lasers (IR, VIS, UV,) de longueurs d'onde 785nm, 633nm et 325nm respectivement. Nous avons pris soin de travailler à faible puissance laser sur l'échantillon (17 mW), afin d'éviter de faire transiter le VO₂ en le chauffant localement avec le faisceau laser. Nous avons également utilisé quatre échantillons différents de films minces: ZnO (100nm) VO₂ (125nm), ZnO (50nm) VO₂ (125nm), ZnO (50nm) VO₂ (83nm), ZnO (50nm) VO₂ (286nm). Le dépôt de VO₂ par différentes quantités de ZnO induit l'apparition de différentes phases en fonction de l'intensité. C'est pourquoi les échantillons ont été analysés par cette technique.

III.2. Echantillons

Nous avons 4 échantillons d'oxyde de vanadium VO₂ dopés au Zinc ZnO :

1-ZnO (100nm) VO₂ (125nm) 2-ZnO (50nm) VO₂ (125nm)
3-ZnO (50nm) VO₂ (83nm) 4-ZnO (50nm) VO₂ (286nm)

Les légendes indiquent les éléments suivants :

- **S21, S22, S24, S25** : Echantillon
- **633 nm** : Type de laser (633nm pour Visible_ 785nm pour IR _ 325 pour UV)
- **17 mW** : La Puissance du laser.
- **1800 Traits/mm** : Nombre de traits par unité de longueur.
- **Hole 300**: Ouverture du trou (convertir la cible par un grossissement mini ou maximum).
- **x100vis**: Agrandissement d'objectif.
- **7s ou 80s** : Temps d'acquisition.
- **acc2s** : L'acquisition de plusieurs accumulations de données et leur moyennage améliorant la qualité du spectre.

III.3. Spectres mesures par Laser Visible

III.3.1 Échantillon S21: ZnO (100nm) VO₂ (125nm)

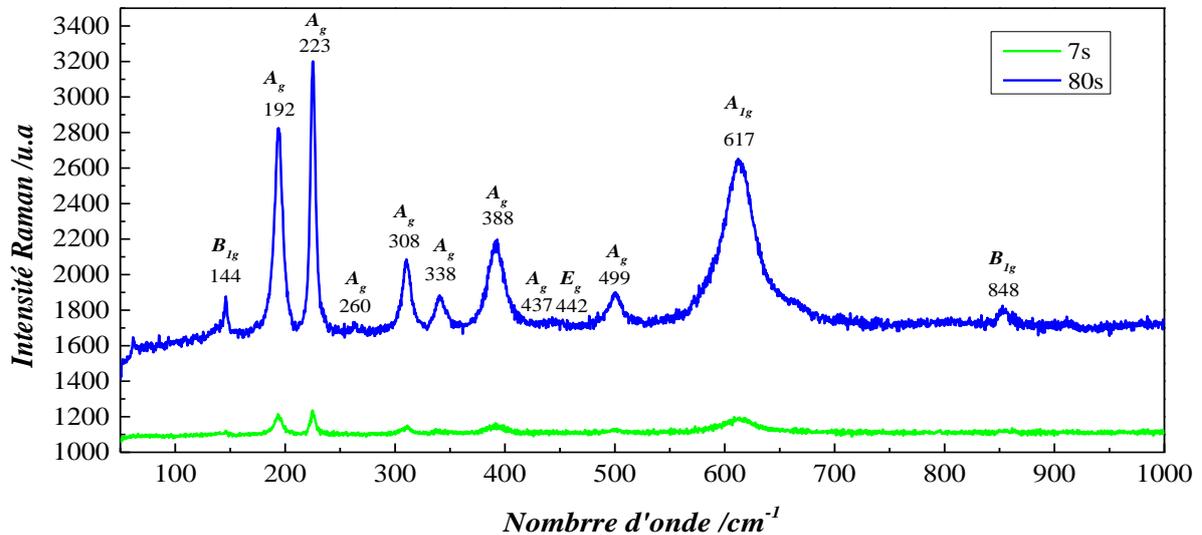


Figure III.1: spectres Raman dans échantillon S21 avec variation du temps d'acquisition et la puissance constante 10%.

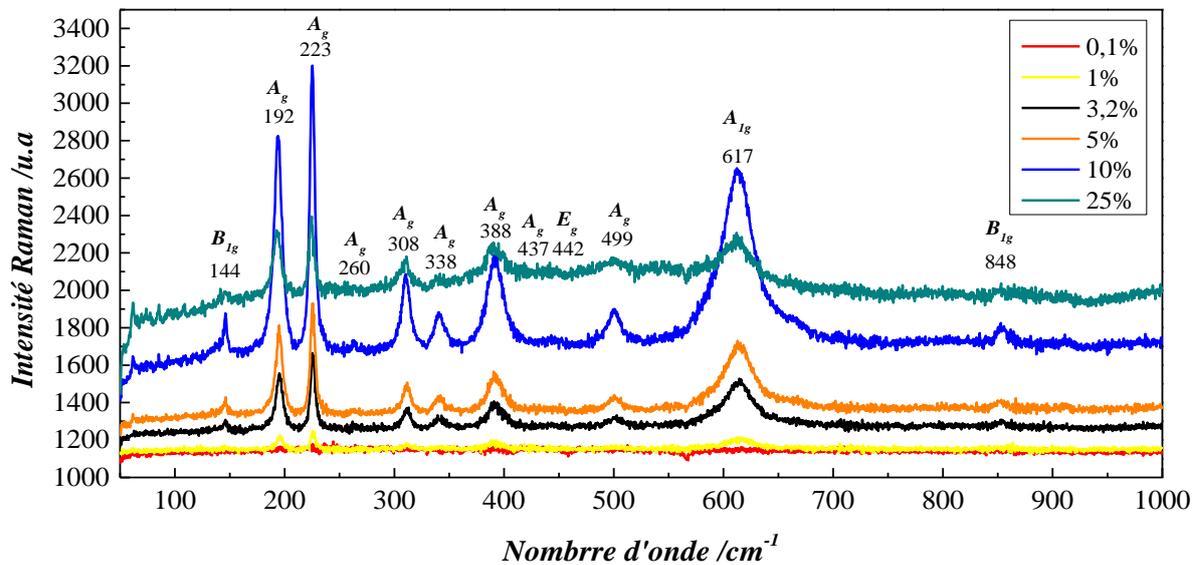


Figure III. 2 : spectres Raman dans échantillon S21 avec variation du la puissance et temps d'acquisition constante (80s).

Les Figure III.1 et III.2 montrent l'évolution de l'intensité Raman pour l'échantillon S21 en fonction respectivement du temps d'acquisition et de la puissance Laser. On voit que le meilleur spectre est obtenu avec un temps d'acquisition de 80s et une puissance laser de 10%. En effet, ce temps et cette puissance donnent des intensités assez élevées et des pics clairement visibles alors qu'une puissance de 25% rend le spectre inexploitable pour ce temps

d'acquisition malgré des intensités plus élevées mais des pics peu visibles. En conséquence, on pense qu'il est préférable de préserver le bon fonctionnement et la durée de vie du dispositif expérimental en évitant d'aller vers des puissances plus grandes qui imposent des temps d'acquisition trop élevés avec le risque de détériorer les échantillons.

IV3.2 Échantillon S22: ZnO (50nm) VO₂ (125nm)

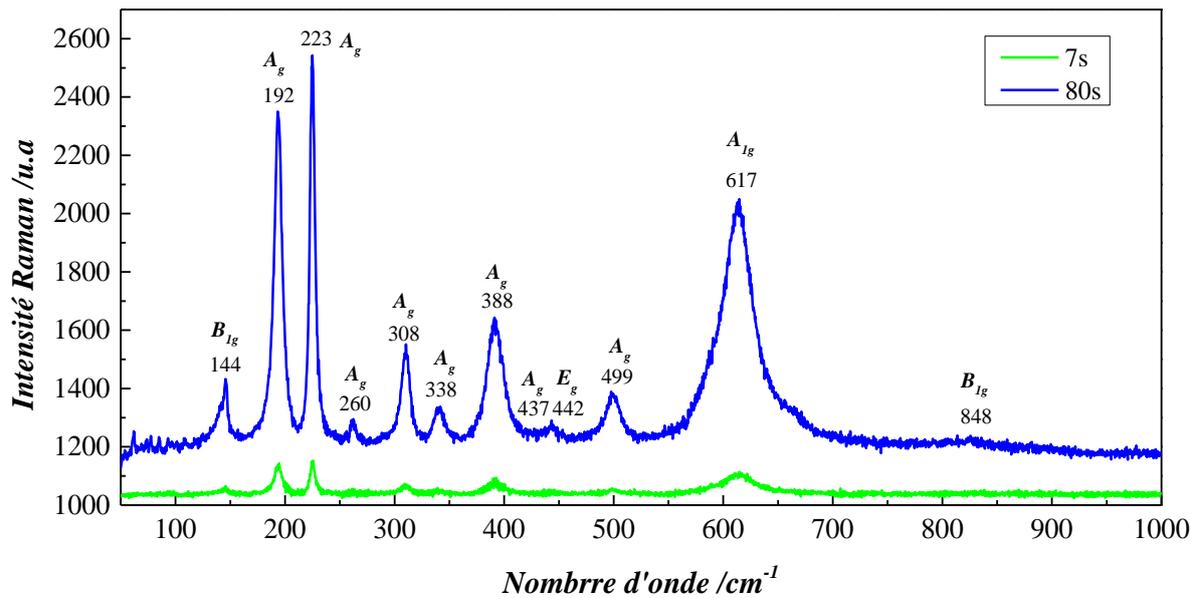


Figure III. 3 : spectres Raman dans échantillon S22 avec variation du temps d'acquisition et la puissance constante 10%.

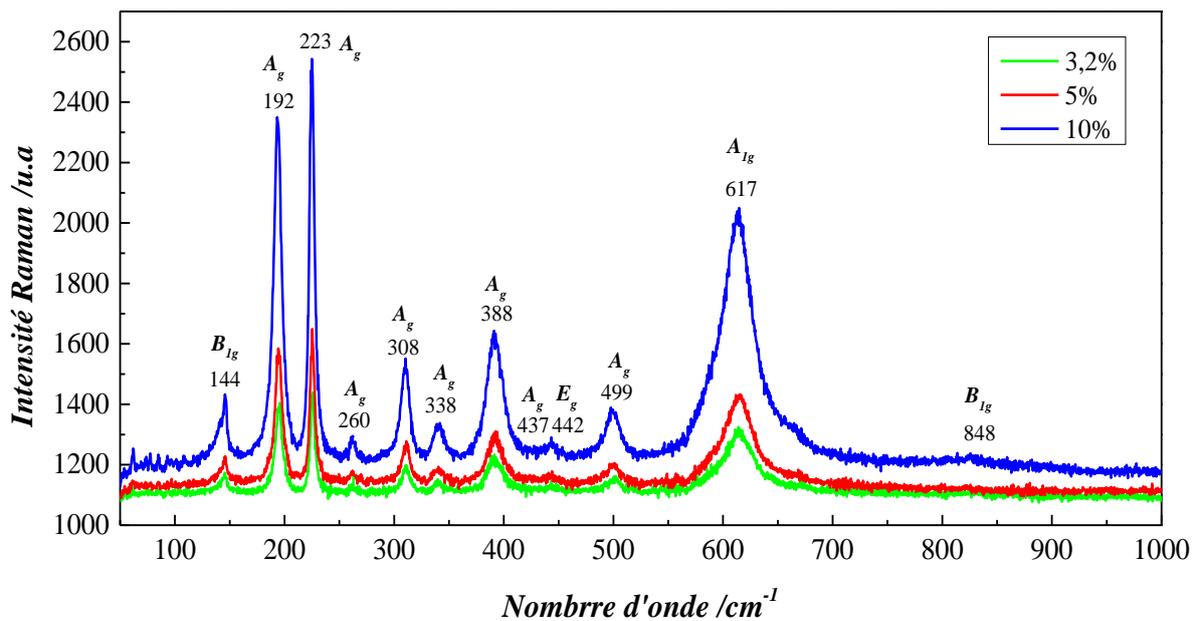


Figure III. 4 : spectres Raman dans échantillon S22 avec variation de la puissance et temps d'acquisition constante (80s).

III.3.3 Échantillon S24: ZnO (50nm) VO₂ (83nm)

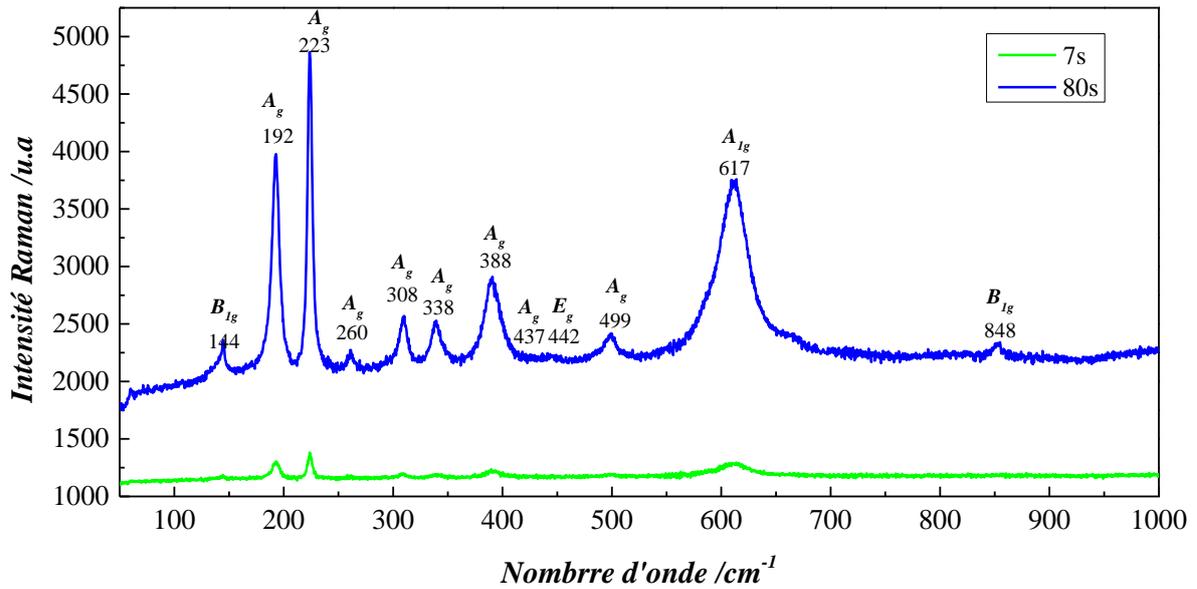


Figure III. 5 : spectres Raman dans échantillon S22 avec variation du temps d'acquisition et la puissance constante 10%.

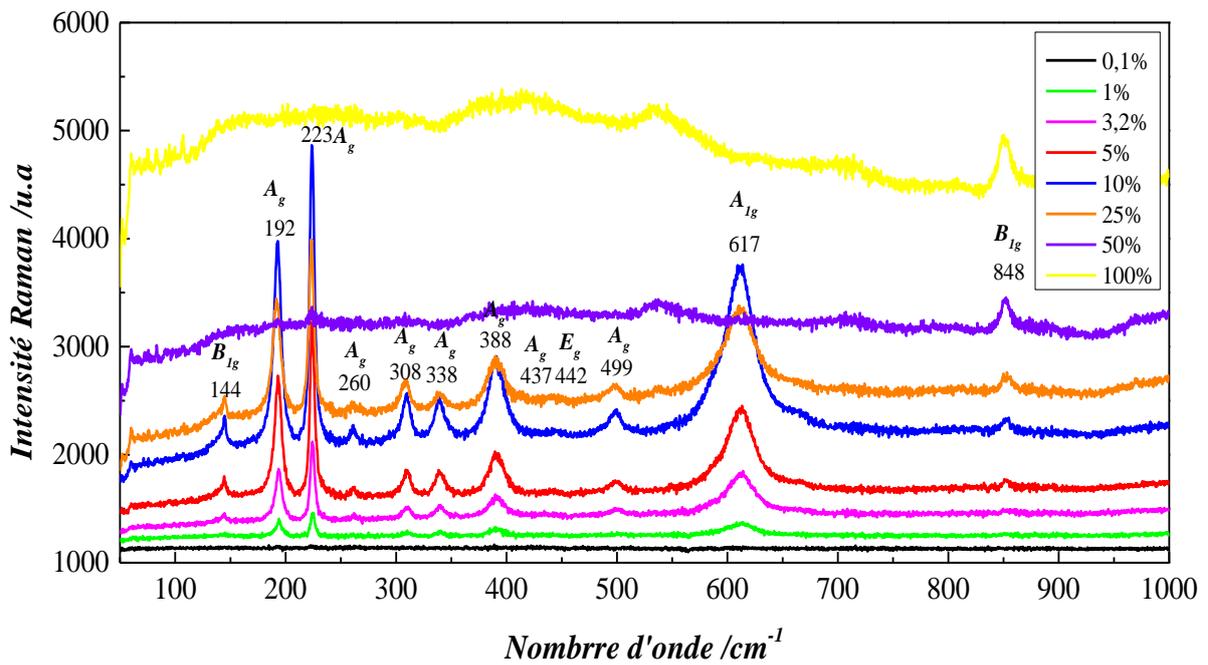


Figure III. 6 : spectres Raman dans échantillon S24 avec variation du la puissance et temps d'acquisition constante (80s).

III.3.4 Échantillon S25: ZnO (50nm) VO₂ (286nm)

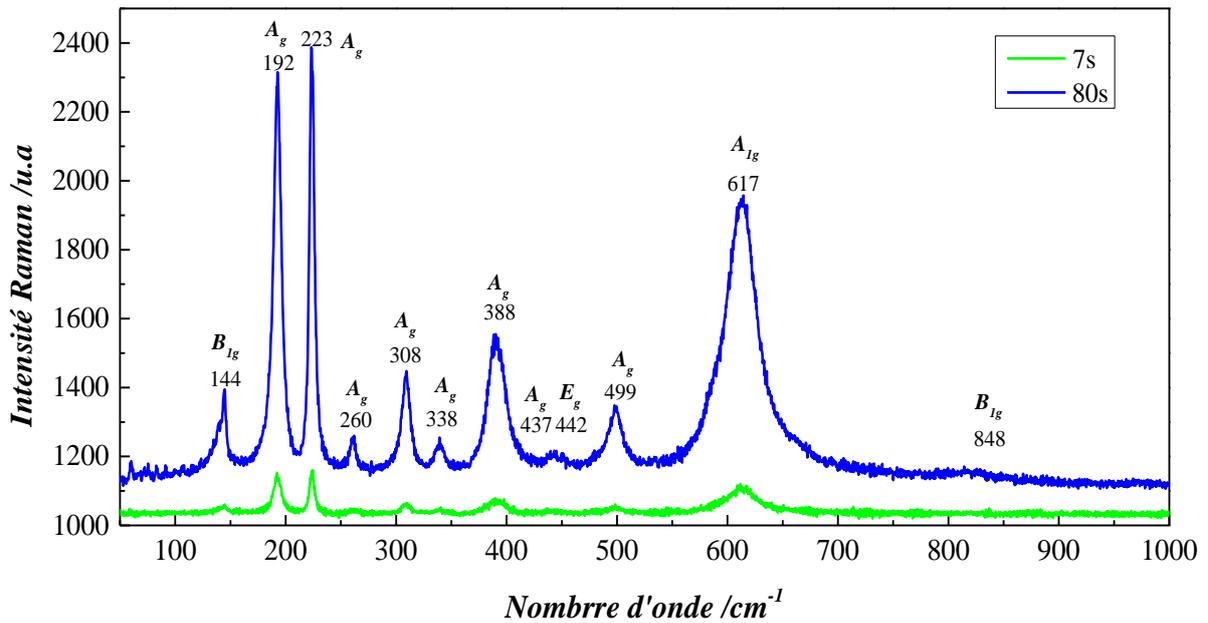


Figure III. 7 : spectres Raman dans échantillon S25 avec variation du temps d'acquisition et la puissance constante 10%.

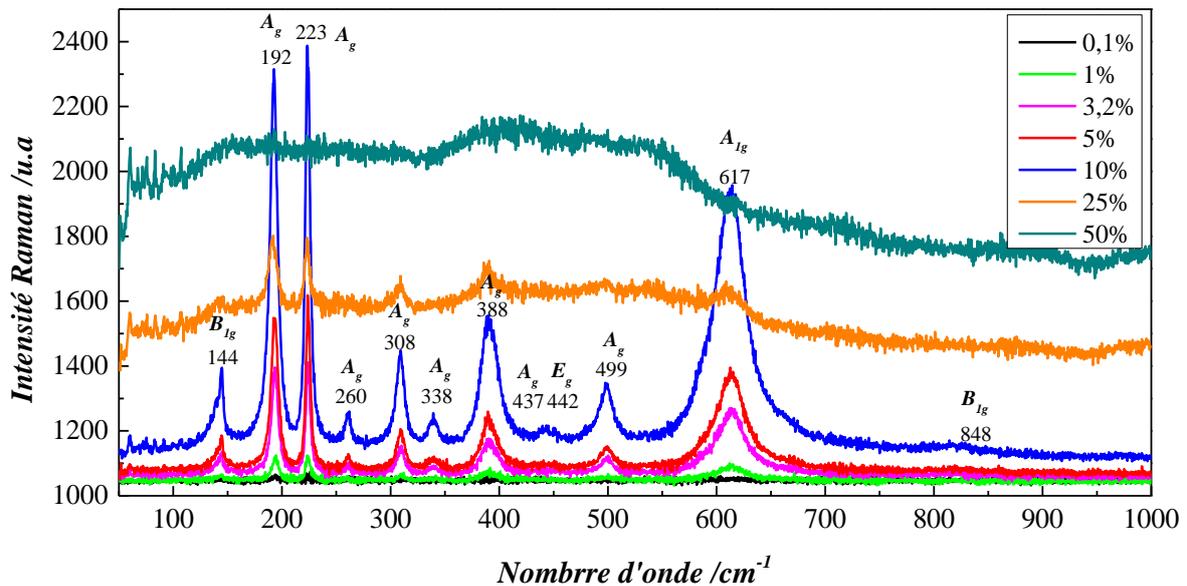


Figure III. 8 : spectres Raman dans échantillon S24 avec variation du la puissance et temps d'acquisition constante (80s).

III.4. Valeurs et intensités des raies

III.4.1 Echantillon S21

Les tableaux III.1, 2, 3, 4 ci-dessous montrent la valeur des pics et leur intensité. Les onze Pics en bleu sont les plus intenses qui apparaissent dans les spectres.

Tableau III.1: Nombre d'onde et intensité des pics de l'échantillon S21.

Pic σ (cm ⁻¹)	Intensité								
(t, p)	7s/10%	7s/25%	7s/50%	80s/0.1%	80s/1%	80s/3.2%	80s/5%	80s/10%	80s/25
CodSpec	S21a	S21b	S21c	S21d	S21e	S21f	S21g	S21h	S21i
073.06	1097.37	1101.69	1180.19	1145.02	1151.50	1226.87	1314.40	1612.53	1871.47
074.41	1086.75	1100.13	1171.87	1127.61	1130.87	1237.09	1306.77	1568.64	1862.96
105.00	1089.27	1104.02	1169.32	1133.41	1157.55	1238.31	1318.54	1631.03	1862.63
143.707	1108.75	1113.87	1175.13	1138.68	1164.97	1270.28	1367.1	1759.27	1969.01
159.30	1092.89	1109.50	1191.32	1152.24	1151.74	1278.94	1347.66	1689.66	1931.8
193.30	1189.38	1143.17	1203.5	1138.68	1193.07	1488.76	1696.83	2819.60	2304.64
223.616	1168.14	1144.94	1194.82	1152.95	1196.89	1500.79	1727.46	2832.96	2357.1
263.30	1106.63	1111.50	1183.98	1151.25	1157.26	1276.79	1354.61	1733.55	2025.85
309.10	1142.50	1139.78	1189.17	1142.97	1165.43	1350.68	1469.90	2061.01	2156.11
313.30	1130.46	1124.72	1192.06	1158.26	1161.58	1337.90	1480.41	1992.86	2089.25
352.20	1115.29	1123.17	1196.16	1148.33	1161.88	1286.84	1389.03	1714.69	2063.99
355.40	1117.97	1106.97	1189.37	1156.41	1155.43	1275.40	1355.51	1728.89	2078.16
366.90	1113.08	1122.29	1189.28	1160.05	1149.14	1273.96	1362.64	1723.12	2068.41
384.4	1141.85	1115.78	1209.47	1156.47	1169.01	1323.52	1436.21	1975.69	2179.87
437.30	1104.13	1123.43	1192.97	1148.38	1151.40	1283.21	1362.1	1698.40	2121.38
459.10	1103.33	1122.01	1189.22	1134.48	1152.12	1282.02	1369.92	1725.74	2095.27
465.40	1116.56	114.67	1190.78	1137.32	1152.29	1272.07	1343.86	1709.38	2104.88
488.00	1110.67	1120.26	1211.49	1152.85	1149.06	1288.21	1364.98	1760.83	2128.23
505.50	1117.62	1132.18	1201.83	1142.27	1155.06	1306.68	1399.83	1824.81	2135.58
519.20	1101.61	1121.57	1187.38	1151.3	1142.49	1258.70	1363.53	1737.95	2114.6
569.70	1125.94	1112.74	1173.82	1123.21	1166.29	1297.71	1387.41	1831.61	2101.54
605.50	1171.08	1139.15	1182.74	1154.91	1199.34	1455.19	1614.98	2484.10	2219.79
687.70	1112.47	1117.52	1162.07	1145.46	1154.03	1274.74	1373.01	1751.01	2021.43
712.70	1123.45	1123.45	1157.08	1138.77	1167.29	1297.7	1390.64	1725.21	2012.5
729.30	1119.39	1105.37	1177.34	1136.36	1155.79	1273.86	1357.16	1717.21	1983.91
763.80	1104.21	1121.39	1169.07	1135.08	1146.82	1277.85	1373.83	1731.9	1972.07
780.50	1110.92	1115.33	1168.03	1141.05	1152.24	1275.8	1367.38	1729.05	1996.39
813.70	1115.34	1108.54	1172.41	1143.7	1150.03	1275.24	1360.06	1741.11	1993.33
819.60	1118.04	1122.44	1172.79	1142.65	1154.17	1267.11	1393.52	1729.70	1977.20
839.60	1097.36	1115.10	1170.28	1118.49	1156.36	1296.91	1377.57	1745.74	1983.90
848.10	1116.95	1122.76	1162.35	1142.49	1151.05	1277.28	1386.28	1749.17	2006.34
894.90	1111.73	1118.81	1168.86	1138.66	1158.98	1275.97	1396.13	1719.49	1990.19
989.90	1093.39	1119.00	1180.45	1121.5	1147.12	1269.56	1368.32	1721.53	1996.87

III.4.2 Echantillon S22

Tableau III.2: Nombre d'onde et intensité des pics de l'échantillon S22.

Pic σ (cm ⁻¹)	Intensité acc3s	Pic σ (cm ⁻¹)	Intensité acc2s			
			(t, p)	(7s, 10%)	(80s, 3.2%)	(80s, 5%)
Cod Spectre	S22a	Cod Spectre	S22b	S22c	S22d	S22e
074.49	1131.27	073.06	1040.56	1112.8	1142.68	1219.61

075.50	1147.49	074.41	1039.02	1118.53	1138.72	1199.05
<u>143.60</u>	1146.22	105.00	1036.44	1110.82	1123.94	1193.22
153.20	1157.9	<u>143.60</u>	1054.17	1150.15	1188.35	1357.68
164.10	1147.45	159.30	1047.29	1121.94	1147.67	1225.44
183.40	1150.38	<u>193.30</u>	1136.57	1347.66	1560.52	2350.02
<u>193.30</u>	1164.03	<u>223.616</u>	1120.93	1295.09	1470.87	2318.27
198.90	1222.16	<u>263.30</u>	1054.93	1337.82	1167.04	1258.07
<u>223.616</u>	1146.65	<u>309.10</u>	1072.9	1177.68	1261.36	1520.34
<u>256.1</u>	1136.21	313.30	1051.36	1171.73	1246.69	1452.43
291.40	1137.76	<u>352.20</u>	1038.38	1116.44	1149.08	1244.95
<u>306.3</u>	1139.24	355.40	1036.18	1112.86	1152.06	1241.04
<u>347.5</u>	1146.88	366.90	1037.54	1113.5	1147.01	1242.51
<u>384.4</u>	1138.44	<u>384.4</u>	1065.67	1162.49	1238.42	1464.54
402.20	1167.74	<u>437.30</u>	1033.16	1113.13	1163.1	1268
435.50	1125.07	459.10	1040.23	1122.7	1135.27	1221.18
<u>445.60</u>	1139.04	465.40	1037.83	1105.88	1143.2	1223.34
472.00	1132.79	<u>488.00</u>	1034.76	1119.45	1146.19	1282.65
479.20	1131.53	505.50	1049.63	1136.04	1160.46	1316.09
<u>489.20</u>	1135.41	519.20	1045.54	1124.72	1154.84	1242.22
515.20	1133.36	569.70	1039.29	1120.73	1150.98	1311.81
528.60	1124.11	<u>605.50</u>	1096.96	1233.14	1375.17	1874.65
<u>621.80</u>	1217.55	687.70	1045.00	1113.11	1144.5	1247.69
668.40	1145.09	712.70	1039.91	1115.17	1130.13	1221.14
680.50	1135.84	729.30	1031.61	1116.21	1118.53	1233.71
722.60	1113.05	763.80	1035.33	1104.61	1124.37	1202.12
722.90	1122.94	780.50	1037.20	1104.86	1126.03	1219.55
746.00	1122.2	813.70	1034.3	1099.22	1123.57	1238.67
765.40	1117.47	819.60	1032.35	1106.56	1119.97	1214.19
776.70	1125.4	839.60	1046.24	1105.36	1123.06	1213.25
799.8	1126.57	<u>848.10</u>	1032.66	1085.82	1110.71	1197.51
831.5	1121.69	894.90	1040.16	1107.69	1123.08	1196.99
<u>847.10</u>	1128.34	989.90	1041.05	1087.22	1108.89	1183.84
897.90	1126.74					
953.40	1111.73					
993.8	1113.27					

III.4.3 Echantillon S24

Tableau III.3: Nombre d'onde et intensité des pics de l'échantillon S24.

Pic σ (cm ⁻¹)	Intensité acc 2s								
	7s/10%	80s/0.1%	80s/ 1%	80s/3.2%	80s/5%	80s/10%	80s/25%	80s/50%	80s/100%
(t, p)	S24a	S24b	S24c	S24d	S24e	S24f	S24g	S24h	S24i
64.62	1127.19	1125.52	1209.48	1328.68	1501.51	1903.78	2151.46	2888.91	4638.15
66.31	1131.56	1128.78	1200.2	1349.42	1535.07	1903.67	2189.72	2912.97	4702.31

97.96	1144.53	1137.92	1234.26	1355.97	1530.46	1954.77	2201.04	2951.51	4775.53
<u>146.7</u>	1155.43	1141.73	1270.04	1407.74	1685.14	2182.74	2439.68	3139.76	5064.35
154	1154.57	1133.81	1235.29	1391.64	1632.63	2116.42	2375.63	3163.93	5020.39
175.5	1160.9	1137.31	1257.71	1410.55	1667.43	2197.93	2417.04	3140.76	5063.33
178.8	1170.91	1136.2	1276.75	1412.68	1684.59	2222.97	2465.16	3149.29	5095.38
<u>192.3</u>	1280.42	1141.83	1338.84	1765.87	2606.33	3958.42	3367.46	3252.89	5133.18
194.6	1268.07	1133.08	1367.17	1839.47	2569.27	3631.22	3112.79	3226.89	5109.86
196.9	1228.11	1125.72	1324.3	1650.94	2142.28	2935.36	2844.45	3214.62	5155.91
<u>223.616</u>	1380.63	1139.99	1446.58	2055.16	3226.62	4863.77	3986.49	3302.04	5161.46
<u>256.1</u>	1149.72	1126.85	1249.04	1414.21	1647.46	2135.65	2452.37	3244.79	5142.88
<u>314.9</u>	1167.69	1135.9	1265.77	1469.43	1728.48	2316.36	2490.78	3223.37	5038.76
<u>338.4</u>	1190.96	1133.68	1261.81	1521.51	1857.51	2498.9	2568.51	3174.24	4998.01
373.9	1173.09	1140.71	1247.05	1462.42	1674.4	2304.68	2517.61	3291.83	5272.82
<u>384.4</u>	1194.54	1140.57	1263.47	1547.87	1863.07	2605.15	2806.22	3407.26	5285.93
<u>443.6</u>	1172.96	1147.81	1269.82	1462.3	1674.08	2237.94	2510.4	3338.36	5227.07
<u>483.9</u>	1170.72	1137.16	1283.08	1463.72	1681.69	2231.85	2494.71	3300.14	5079.78
528.8	1176.35	1130.78	1261.89	1484.33	1660.03	2232.64	2538.79	3382.4	5177.5
535	1180.61	1132.78	1260.04	1474.22	1669.14	2239.54	2604.59	3435.59	5212.62
544.9	1169.37	1140.77	1266.84	1476.64	1683.57	2235.89	2559.91	3337.36	5138.89
575.9	1207.74	1127.87	1273.76	1517.14	1786.87	2470.96	2723.9	3286.48	4993.04
<u>613.8</u>	1275.5	1146.25	1355.06	1803.42	2406.64	3759.67	3337.1	3221.64	4776.11
623.3	1250.89	1130.04	1311.89	1681.61	2136.87	3200.05	3051.03	3218.26	4763.59
<u>628.5</u>	1222.3	1128.5	1287.03	1614.4	1984.3	2860.19	2945.75	3227.88	4723.53
634	1215.43	1125.42	1275.28	1546.05	1882.5	2665.97	2805.15	3208.66	4733.56
646.5	1197.36	1127.63	1270.74	1517.03	1767.93	2490.2	2688.26	3236.9	4727.42
730.8	1176.01	1120.1	1241.88	1479.97	1649.66	2247.76	2596.38	3229.41	4605.32
762.3	1171.45	1130.48	1260.29	1455.71	1695.64	2262.54	2587.23	3177.66	4486.63
779.6	1181.09	1133.92	1251.36	1445.14	1683.98	2209.18	2578.27	3191.38	4495.6
790.6	1182.33	1132.48	1251.87	1444.45	1692.54	2235.25	2592.48	3155.08	4507.6
<u>843.7</u>	1183.14	1135.56	1248.81	1466.32	1665.72	2227.76	2587.47	3209.14	4662.41
866.2	1192.5	1133.24	1250.69	1478.89	1661.55	2206.82	2618.83	3171.05	4658.72
936.2	1177.56	1124.11	1243.11	1463.72	1688.83	2189	2576.33	3120.44	4343.56
944	1180.2	1131.53	1252.63	1471.98	1687.17	2224.47	2588.26	3125.66	4383.51
951.5	1184	1136.55	1264.92	1475.94	1719.87	2199.31	2605.56	3164.88	4404.86
984.5	1185.03	1126.47	1265.08	1492.51	1725.2	2265.48	2669.2	3310.07	4499.91
996.2	1188.44	1130	1269.28	1486.03	1749.22	2264.66	2702.98	3291.43	4526.84

III.4.4 Echantillon S25

Tableau III. 4: Nombre d'onde et intensité des pics de l'échantillon S25.

Pic σ (cm ⁻¹)	Intensité								
(t, p)	(7s, 5%)	(7s, 10%)	(80s, 0.1%)	(80s, 1%)	(80s, 3.2%)	(80s, 5%)	(80s, 10%)	(80s, 25%)	(80s, 50%)
Cod Spec	S25a	S25b	S25c	S25d	S25e	S25f	S25g	S25h	S25i
64.62	1025.1	1071.13	1046.55	1039.14	1064.43	1071.13	1139.34	1499.48	1944.17
66.31	1029.98	1074.37	1042.49	1042.64	1074.34	1074.37	1144.15	1512.93	1938.85
97.96	1039.32	1079.55	1046.45	1050.47	1062.84	1079.55	1143.76	1503.24	2011.55
<u>146.7</u>	1132.99	1050.85	1045.4	1047.54	1100.36	1132.99	1262.31	1596.87	2072.76
175.5	1044.73	1110.76	1054.11	1053.81	1088.45	1110.76	1231.39	1593.76	2066.59
<u>192.3</u>	1152.44	1548.15	1056.63	1099.47	1375.89	1548.15	2269.63	1778.36	2092.01
194.6	1116.25	1501.54	1053.86	1124.57	1352.65	1501.54	2109.78	1741.82	2119.29
196.9	1090.34	1335.55	1058.32	1090.32	1240.41	1335.55	1725	1651.79	2035.86
<u>223.616</u>	1157.81	1618.3	1049.02	1110.93	1380.76	1618.3	2381.76	1758.91	2064.98
243	1036.69	1084.93	1036.68	1048.26	1065.53	1084.93	1174.41	1572.48	2064.27
248.9	1043.39	1091.7	1045.6	1038.71	1078.5	1091.7	1171.31	1562.84	2076.5
<u>252.5</u>	1041.12	1100.53	1051.29	1037.78	1074.27	1100.53	1176.07	1583.31	2062.99
276	1034.11	1088.16	1053.06	1048.86	1073.47	1088.16	1155.64	1617.24	2046.96
291.6	1037.77	1075.84	1042.09	1049.05	1074.61	1075.84	1171.04	1594.14	2054.41
<u>314.9</u>	1047.71	1126.73	1051.68	1052.01	1110.19	1126.73	1259.82	1601.2	2056.12
<u>338.4</u>	1045	1117.79	1048.44	1056.82	1085.21	1117.79	1231.06	1596.82	2050.95
346.1	1038.43	1096.28	1048.77	1054.12	1079.96	1096.28	1193.81	1599.61	2025.86
360.5	1032.83	1094.91	1036.62	1047.98	1075.45	1094.91	1171.5	1591.39	2094.96
432.2	1042.01	1091.35	1041.81	1056.34	1078.51	1091.35	1186.23	1613.72	2112.34
<u>443.6</u>	1038.35	1098.24	1043.81	1051.91	1086.15	1098.24	1206.93	1637.02	2122.72
<u>483.9</u>	1037.24	1101.87	1039.47	1054.42	1078.57	1101.87	1205.98	1655.07	2106.15
508.9	1043.34	1118.25	1051.42	1049.03	1077.49	1118.25	1211.46	1649.67	2070.21
554.8	1035.12	1097.18	1052.83	1036.13	1069.43	1097.18	1200.11	1590.93	2046.11
<u>628.8</u>	1070.05	1228.71	1053.85	1070.52	1152.41	1228.71	1543.34	1562.43	1861.78
634.3	1061.06	1179.87	1051.64	1063.3	1136.16	1179.87	1409.53	1564.06	1875.58
672.6	1046.78	1101	1052.21	1049.68	1091.53	1101	1215.07	1503.39	1846.97
714.2	1035.75	1087.97	1055.57	1054.58	1079.84	1087.97	1155.1	1485.5	1843.12
732.9	1035.12	1084.51	1037.87	1046.89	1077.02	1084.51	1157.24	1492.68	1788.12
760.5	1035.11	1082.68	1042.58	1048.49	1065.89	1082.68	1152.07	1479.79	1772.81
790	1032.9	1079.1	1047.11	1044.83	1067.22	1079.1	1155.03	1478.45	1778.92
829.6	1040.19	1089.8	1054.61	1049.97	1063.16	1089.8	1152.03	1455.11	1753.06
<u>859.2</u>	1029.75	1077.75	1056.48	1040.51	1071.23	1077.75	1128.77	1430.6	1772.38
860.6	1031.94	1082.89	1043.11	1055.86	1068.9	1082.89	1146.51	1455.13	1755.3
875.3	1037.6	1075.47	1041.52	1042.1	1073.15	1075.47	1122.94	1455.53	1755.85
963	1036.65	1069	1048.63	1049.35	1050.24	1069	1117.16	1453.76	1721.94
978.2	1027.87	1073.63	1043.12	1043.05	1066	1073.63	1117.95	1466.59	1738.03

III.5. Discussions**III.5.1 Échantillon S21**

Pour le temps d'acquisition $t=7s$, on constate une intensité assez similaire dans les spectres S21a et S21b bien que la puissance passe de 10% à 25%, mais elle croit dans le spectre S21c avec $p=50\%$. Pour $t=80s$, on remarque une augmentation continue de l'intensité avec la puissance pour tous les pics sauf pour la raie $\sigma=605,5cm^{-1}$ ou elle baisse étrangement d'environ 260 de $p=10\%$ dans S21h à $p=25\%$ dans S21i. Ceci peut s'expliquer par la disparition de ce mode de vibration dans certaines zones de l'échantillon causée par une modification interne liée à une puissance laser trop élevée.

III.5.2 Échantillon S22

Les intensités s'élèvent avec la puissance pour atteindre leur maximum pour $p=10\%$ et $t=80s$. On note néanmoins une singularité qui est la baisse de l'intensité du pic $\sigma=263.30cm^{-1}$ lorsque la puissance passe de 3.2% à 5% et 10%.

III.5.3 Échantillon S24

On constate pour cet échantillon que l'intensité dans le spectre S24a est plus élevée que dans S24b, ce qui indique qu'une puissance laser de 10% avec un temps d'acquisition de 7s donne un meilleur spectre qu'une puissance de 0.1% avec un temps de 80s. Pour un temps de 80s, l'intensité commence à être supérieure dans le spectre S24c (puissance 1%) par rapport au spectre S24a et continue à croître dans les autres spectres de S24d à S24i ou les intensités de tous les pics deviennent maximales. Cependant, on constate comme pour l'échantillon S25 une baisse inexplicable de l'intensité des pics 192,3, 223.616 et 613.8 cm^{-1} dans les spectres S24g et S25h par rapport au spectre S24f. Enfin, on remarque clairement que les spectres S24g et S25i associés aux puissances 50% et 100% sont inexploitable car toutes les raies disparaissent.

III.5.4 Échantillon S25

On constate pour les spectres S25a et S25b une augmentation dans l'intensité des pics d'environ 50 u.a lorsque on passe d'une puissance de 5% à 10% pour le même temps d'acquisition de 7s. On note une augmentation plus importante dans l'intensité d'environ 390 u.a pour les deux pics $\sigma_1=192,3$ et $\sigma_2=194,6 cm^{-1}$ et d'environ 160 u.a pour le pic $\sigma_3=628.8$

cm^{-1} . Les spectres S25c et S25d mesurés avec un temps d'acquisition de 80s présentent des intensités assez similaires malgré que la puissance est 10 fois plus élevée puisque on passe de 0.1% à 1%, sauf pour les pics σ_1 , σ_2 et σ_3 où l'augmentation est respectivement 43, 70 et 17 u.a. Pareil pour les spectres S25e et S25f qui ont des intensités légèrement supérieures d'environ 30 u.a à celles de S25c et S25d sauf pour les trois pics précédents où l'écart est assez net. A partir du spectre S25g qui correspond à une puissance laser de 10% et un même temps d'acquisition de 80s, on remarque une importante élévation de l'intensité des pics σ_1 , σ_2 et σ_3 respectivement d'environ 700, 600 et 300 u.a. L'intensité continue à croître nettement dans les spectres S25h et S25i par rapport à tous les spectres précédents sauf pour les pics σ_1 et σ_2 où elle baisse dans le spectre S25h. le spectre S25i présente les intensités les plus élevées quasiment pour tous les pics.

III.5.5 Résumé bibliographique de quelques travaux sur le VO_2

Nous allons maintenant résumer notre recherche bibliographique sur l'étude du VO_2 par la spectroscopie Raman et comparer avec les spectres que nous avons mesurés au CDTA.

La figure III.9 montre les spectres Raman de différents échantillons de VO_2 polymorphe extrais de la librairie Wileyonlinelibrary.com. On constate que le spectre a) du $\text{VO}_2(\text{M1})$ est le plus proche des spectres mesurés par le spectromètre du CDTA.

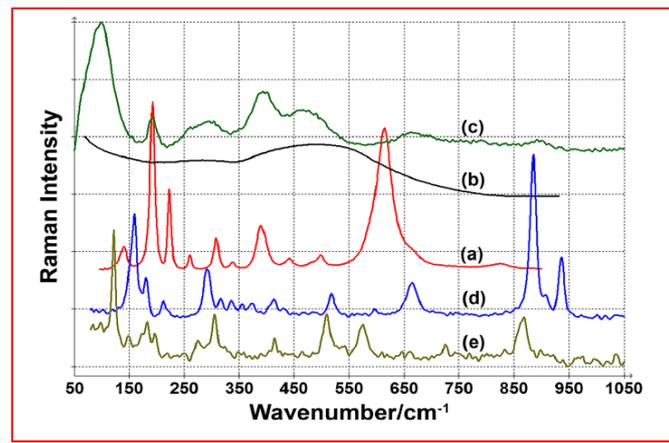


Figure III. 9 : Diffusion Raman dans VO_2 polymorphe : a) $\text{VO}_2(\text{M1})$, b) $\text{VO}_2(\text{R})$, c) $\text{VO}_2(\text{B})$, d) $\text{VO}_2(\text{A})$ mesuré à 30°C , e) $\text{VO}_2(\text{A})$ mesuré à 220°C [15].

On connaît pour le VO_2 au moins 14 différentes structures cristallines incluant $\text{VO}_2(\text{M1})$, $\text{VO}_2(\text{M2})$, $\text{VO}_2(\text{M3})$, $\text{VO}_2(\text{T})$, $\text{VO}_2(\text{O})$, $\text{VO}_2(\text{R})$, $\text{VO}_2(\text{A})$ (haute et basse température de phase), $\text{VO}_2(\text{B})$, $\text{VO}_2(\text{C})$, $\text{VO}_2(\text{D})$, $\text{VO}_2(\text{P})$, $\text{VO}_2(\text{BCC})$ et $\text{VO}_2(\text{N})$.

Le VO₂ est communément produit comme un Crystal monoclinique VO₂(M1) de groupe spécial P21/c, a=5.35Å, b=4.52Å, c=5.38Å et β=115.2°. La structure VO₂(M1) est associée avec 18 modes de vibrations actifs Raman (9A_g+9B_g). Des mesures par spectrométrie Raman ont permis de déterminer pour les phonons A_g les nombres d'ondes de vibrations montrés sur le tableau III.5 ou l'on constate que les deux modes ont en commun deux raies qui sont σ =224 et 393 cm⁻¹. Les calculs faits prédisent que la raie 197cm⁻¹ correspond aux vibrations des atomes V sur les axes c du cristal VO₂ (élongation) alors que celle 339cm⁻¹ est associée au déplacement perpendiculaire des ions du métal (basculement). D'autres expériences ont montré que les modes de vibration V-V se situent à 190 et 220 cm-1 qui correspondent aux deux raies les plus hautes dans nos spectres de part et d'autres de σ=200 cm⁻¹ [15].

Tableau III.5: Raies des vibrations Ag et Bg dans VO₂(M1) [15].

Phonons		Nombre d'onde σ(cm ⁻¹)								
Mode de vibration	A _g	137	194	224	310	340	393	499	612	663
	B _g	143	224	262	393	442	450	484	582	820

Le tableau III.6 et la figure III.36 montrent les raies de vibration Raman pour des films VO₂(M1) déposés sur SiO₂/Si et Al₂O₃. On constate que le dopage ne varie pas trois raies (308, 440,823) mais modifie d'autres de 1 à 8 cm⁻¹. On constate que les raies du spectre VO₂(M1) déposé sur SiO₂/Si sont similaires à celles de nos spectres. La figure III.11 montre un spectre du VO₂ sans dopage dont les raies sont reportées sur le tableau III.7.

Tableau III.6: Raies des vibrations Raman dans des films VO₂ (M1) avec deux dopages [15].

Dopant	Nombre d'onde σ(cm ⁻¹)																
SiO ₂ /Si	140	192	223	260	x	308	338	387	395	440	x	482	497	588	613	661	823
Al ₂ O ₃	x	194	224	262	265	308	337	383	397	440	452	477	498	580	616	656	823

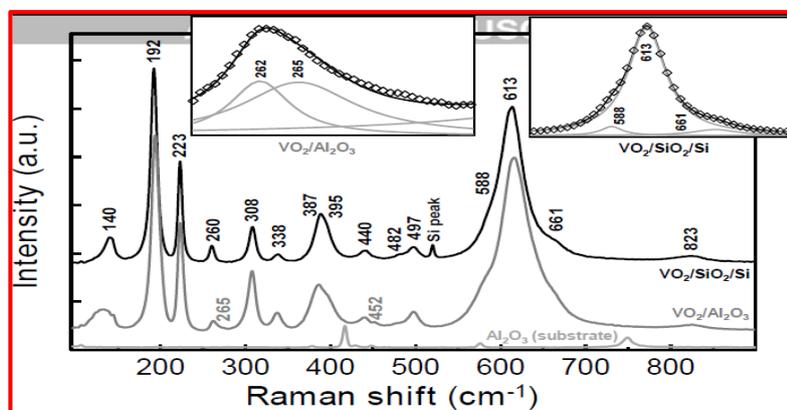


Figure III. 10 : Spectres Raman dans des films VO₂(M1) avec deux dopages [15].

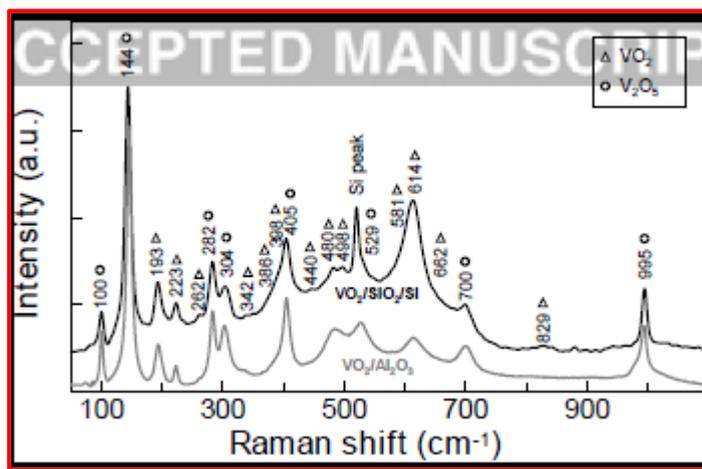


Figure III. 11 : Spectres Raman dans des films VO₂ et V₂O₅ sans dopage[15].

Tableau III.7: Raies des vibrations Raman de VO₂ pur avec d'autres matériaux [15].

Mat		Nombre d'onde $\sigma(\text{cm}^{-1})$														
VO ₂	x	193	223	262	x	342	386	398	440	480	498	581	614	682	829	995
S21	143.6	193.3	223.6	263.30	309.1	352.2	384.4	x	437.30	488	505.5	x	605.5	687.7	848.10	989.9
S22	143.6	193.3	223.6	263.3	306.3	347.5	384.4	402.2	445.60	479.2	505.5	x	621.8	680.5	848.10	993.8
S24	146.7	192.3	223.6	256.1	314.9	338.4	384.4	x	443.6	483.9	x	575.9	613.8	x	843.7	996.2
S25	146.7	192.3	223.6	252.5	314.9	338.4	x	x	443.6	483.9	508.9	x	628.8	672.6	829.6	978.2
SiO ₂ /Si	140	192	223	260	x	338	387	395	440	482	497	588	613	x	823	x
Al ₂ O ₃	135	194	224	262	x	337	383	397	440	477	498	580	616	x	823	x

Tableau III.8: Raies des vibrations Raman dans VO₂ pur en fonction de la température [16].

Present work, 83 K		Aronov et al. [2], 100 K		Srivastava and Chase [5], 300 K		Vikhnin et al. [3], 300 K	
149		149	—			144	—
199	A _g	200	A _g	208	B _{1g}	194	A _g
225	A _g	226	A _g	236		226	A _g
259	B _g	259	A _g			260	A _g
265	B _g						
313	A _g	313	A _g			311	A _g
339	B _g	340	A _g			337	A _g
392	A _g	392	A _g			389	A _g
395	B _g						
444	B _g	436	A _g	450	E _{1g}	438	A _g
453	B _g						
489	B _g						
503	A _g	501	A _g			493	A _g
595	A _g	594	B _g			595	A _g
618	A _g	620	A _g	655	A _{1g}	615	A _g
						627	A _g
670	B _g						
830	B _g			850	B _{2g}		

On remarque sur le tableau III.7 que la valeur des raies baisse d'environ 1 à 5 cm^{-1} lorsque la température passe de 83K a 300 K, sauf pour les deux raies 225, 260 et 595 cm^{-1} où elle croit de 1 cm^{-1} et reste respectivement constante. On constate que toutes les raies les plus intenses de nos spectres sont présentes dans le spectre du VO_2 pur à 300K sauf $\sim 840\text{cm}^{-1}$.

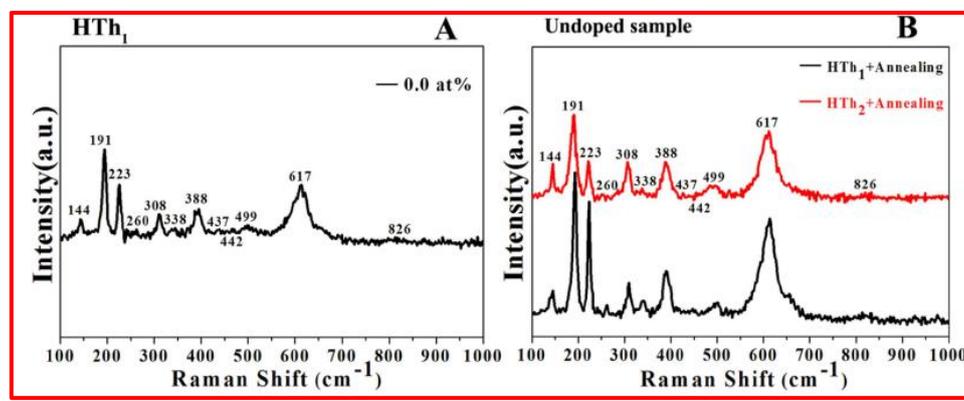


Figure III. 12 : Raies des vibrations Raman dans VO_2 dopé au th1 et th2 [17].

On remarque que tous les pics sur la figure III.12 sont présents dans nos spectres, sauf les pics 437 et 442 cm^{-1} qui sont confondus. On constate aussi que le spectre Raman dépend du niveau de dopage et du processus de fabrication. Le tableau III.9 identifie les modes de vibration avec leur nombre d'onde en cm^{-1} où on retrouve les raies de nos spectres sauf que les raies 437 et 442 sont confondues. Ces modes actifs de vibration Raman sont des preuves de l'existence du $\text{VO}_{1.96}(\text{M})$ qui appartient au groupe spécial C_{2h}^5 . Le rapport d'intensité (191/223) entre les deux pics 191 et 223 cm^{-1} est respectivement 2.3 et 1.3 pour VO_2 non dopé HTh_2 synthétisé et $\text{VO}_{1.95}$ non dopé HTh_1 synthétisé alors que dans nos spectres il est souvent proche de 1 et parfois inférieur à 1. Les investigations sur le VO_2 non dopé ont permis de conclure que les pics 191 et 223 cm^{-1} sont respectivement associés à l'appariement (élongation) et au basculement des cations V. La baisse relative de l'intensité du pic 191 cm^{-1} suggère un découplage des cations V et la production locale d'une transition de phase structurale pour aller vers une structure rutile (cristaux sous forme d'aiguilles) [17].

Tableau III.9: Raies des modes de vibrations Raman dans VO_2 dopé au th1 et th2 [17].

$\sigma(\text{cm}^{-1})$	144	191	223	260	308	338	388	437	442	499	617	826
Mode	B_{1g}	A_g	E_g	A_g	A_{1g}	B_{2g}						

On définit ici-bas les différents modes de vibration qui apparaissent sur le tableau IV.9 :
(Livre Emile biemont)

- **A_g:Vibration** à une dimension avec un point et un axe de symétrie (les deux cations V vibrent à égale distance de ce point).
- **A_{1g}:Vibration** à une dimension avec un point et deux axes de symétrie perpendiculaires (une rotation π autour du second axe laisse la molécule inchangée).
- **B_{1g}: Vibration** a une dimension avec un point et un axe de symétrie et un axe d'antisymétrie perpendiculaires (une rotation π autour du second axe permute la position des cations V).
- **B_{2g}:Vibration** à une dimension avec un point et deux axes d'antisymétrie perpendiculaires (une rotation π autour du second axe permute la position des cations V).
- **E_g: Vibration** à deux dimensions avec un point de symétrie [18].

III.5.6 Influence du ZnO sur les vibrations du VO₂ dans nos spectres

Le tableau III.10 montre clairement que toutes les intensités des principaux pics du S21 sont plus élevées en comparaison avec celles du S22. L'augmentation de l'épaisseur du ZnO fait croître le nombre de molécules en état de vibration dans les différents modes. Ceci peut s'expliquer par un changement de la structure cristalline interne du VO₂ à cause de la présence de la couche mince du ZnO. De même, l'augmentation de l'épaisseur de la couche VO₂ dans S25 fait baisser considérablement le nombre de molécules en état de vibration dans les différents modes par rapport à S24. On peut conclure que si l'on veut produire une transition de phase dans une couche mince VO₂ qui se traduit par plus ou moins de vibration, il faut lui associer une couche ZnO en jouant sur le rapport d'épaisseur E_{zn}/E_{vo} .

Tableau III.10: Intensité des principaux pics ($t=80s$, $p=10\%$) mesurés au CDTA.

Echantillon	S21	S22	S24	S25
I ₁₉₂ ; I ₂₂₃	2819.60 ; 2832.96	2350.02 ; 2318.27	3958.42 ; 4863.77	2269.63 ; 2381.76
Rapport I ₁₉₂ /I ₂₂₃	0.995	1.014	0.814	0.953
I ₁₄₄ B _{1g}	1759.27	1357.68	2182.74	1262.31
I ₁₉₂ A _g	2819.60	2350.02	3958.42	2269.63
I ₂₂₃ A _g	2832.96	2318.27	4863.77	2381.76
I ₂₆₀ A _g	1733.55	1258.07	2135.65	1171.31
I ₃₀₈ A _g	2061.01	1520.34	2316.36	1259.82
I ₃₃₈ A _g	1714.69	1244.95	2498.90	1231.06
I ₃₈₈ A _g	1975.69	1464.54	2605.15	1171.5
I ₄₃₇ A _g	1698.40	1268	2237.94	1206.93
I ₄₄₂ E _g	1698.40	1268	2237.94	1206.93
I ₄₉₉ A _g	1760.83	1282.65	2231.85	1655.07
I ₆₁₇ A _{1g}	2484.10	1874.65	2945.75	1543.34

$I_{848}B_{1g}$	1749.17	1197.51	2227.76	1128.77
E_{zn}/E_{vo}	0.8	0.4	0.6	0.175

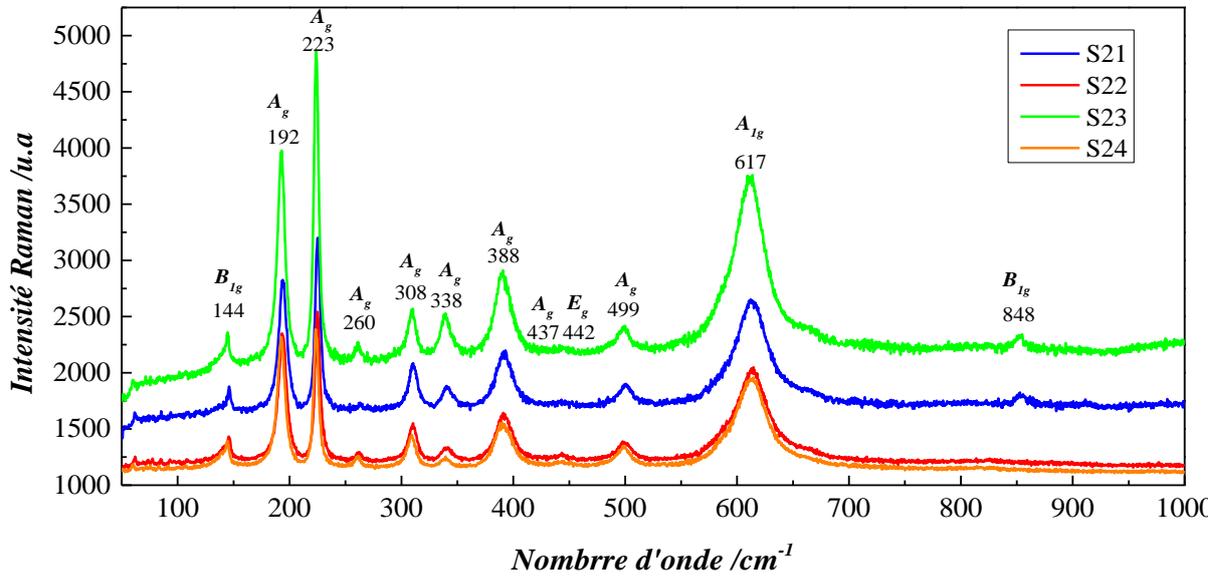
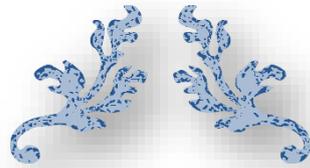


Figure III. 13 : spectres Raman avec la différent épaisseur de VO₂ et ZnO.

- Les meilleurs spectres mesurés au CDTA correspondent à un temps d'acquisition t=80s et une puissance laser p=10%.
- Le spectre le plus intense S24 correspond aux plus petites épaisseurs 83nm (VO₂) et 50nm (ZnO) : La proximité des molécules VO₂ et ZnO amplifie les modes de vibration.
- Les spectres S22 et S25 sont très proches : Même épaisseur ZnO 50nm et assez élevées pour VO₂ 125 et 286nm pour ne pas influencer les modes de vibration car molécules trop éloignées.



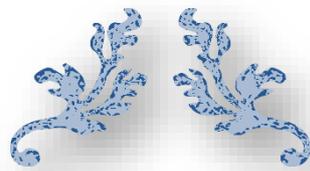
CONCLUSION



Conclusion :

Nous avons étudié par spectroscopie Raman des couches minces de dioxyde de vanadium VO₂ déposés sur des couches minces de ZnO avec quatre différents rapports d'épaisseur. Les spectres de vibrations des échantillons ont été mesurés au moyen du spectromètre Horiba du CDTA avec divers temps d'acquisition et puissance du Laser. Ce travail a permis de déduire les conclusions suivantes :

- L'augmentation de la puissance Laser et du temps d'acquisition fait croître l'intensité des spectres qui ne sont pas toujours exploitables car les raies deviennent invisibles. Il faut donc utiliser la bonne combinaison entre la puissance Laser et le temps d'acquisition.
- Les meilleures spectres sont obtenus avec un temps d'acquisition de 80s et une puissance Laser de 10% de la valeur maximale 17 MW.
- Le rapport d'épaisseur E_{ZnO}/E_{VO_2} influe sur la structure interne du VO₂ tel que l'augmentation de ce rapport induit des modifications dans la structure interne du VO₂ qui se traduit par une amplification des différents modes de vibrations des molécules observée dans la croissance des pics de spectres Raman.
- La raie $\sigma=605,5\text{cm}^{-1}$ baisse d'intensité lorsque la puissance passe de $p=10\%$ à $p=25\%$ dans S21.
- La raie $\sigma=263.30\text{cm}^{-1}$ baisse d'intensité lorsque la puissance passe de 3.2% à 5% et 10% dans S22.
- Une puissance laser de 10% avec un temps d'acquisition de 7s donne un meilleur spectre qu'une puissance de 0.1% avec un temps de 80s.
- Les spectres mesurés au CDTA indiquent que nos échantillons sont du VO₂ polymorphe VO₂(M1).
- Le spectre Raman du VO₂ dépend de son niveau de dopage et processus de sa fabrication.
- Les pics 191 et 223 cm^{-1} sont respectivement associés aux vibrations d'élongation et de basculement des cations V.
- L'intensité du pic 191 cm^{-1} baisse avec le rapport d'épaisseur E_{zn}/E_{vo} , ce qui est le signe d'un découplage des cations V causé par une transition de phase dans la couche mince VO₂ qui s'approche d'une structure rutile (cristaux sous forme d'aiguilles).



ANNEXE

le LabSpec 6 software



1. Introduction

Le dispositif expérimental utilisé pour mesurer les spectres Raman des échantillons s'appelle le LabSpec 6 software. Il est moderne, professionnel, flexible et versatile, doté d'un puissant logiciel facile à utiliser car intuitif et pleinement chargé de fonctionnalités avancées. En plus des capacités des versions LabSpec 4 et LabSpec 5, il contient de nouvelles options qui répondent aux besoins actuels plus courants tel que le rendu d'image 3D, une capacité de recherche spectrale améliorée, une analyse à plusieurs variables et un détecteur de particule. LabSpec 6 possède une vitesse optimale en utilisant un matériel informatique moderne efficace pour un chargement et un traitement rapide des données. Il a une conception professionnelle avec une ergonomie pour l'utilisateur par un regroupement logique des fonctions et des contrôles. Son architecture est basée sur les onglets avec des régions clairement définies pour l'affichage des données et des fonctions de leur traitement.

2. Interface

Les figures 1 et 2 montrent l'interface du LabSpec 6 qui est intuitive et facile à utiliser car les onglets de fonction sont organisés de manière logique selon les étapes suivantes :

- Gestion des fichiers.
- Acquisition des données.
- Traitement des données.
- Analyse des spectres.
- Affichage des résultats.

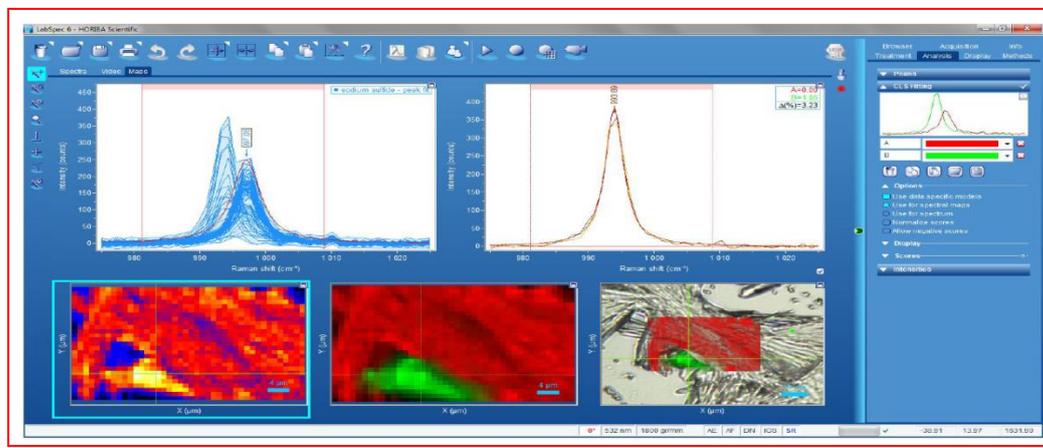


Figure 14: Interface du LabSpec 6.

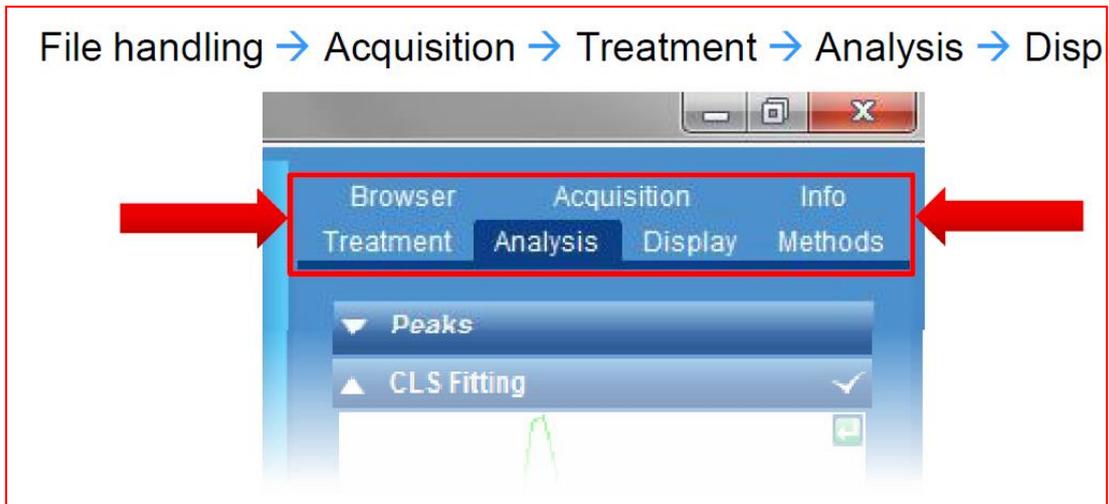


Figure 15: Interface du LabSpec 6.

3. Fonctionnalités du LabSpec 6

Le LabSpec 6 offre une large fonctionnalité adaptée aux besoins des spectroscopies que nous allons détailler plus bas.

3.1 Fonction compte utilisateur

Le module de compte utilisateur intégré fournit un contrôle d'accès utilisateur à travers une interface adaptée aux différents niveaux d'utilisation.

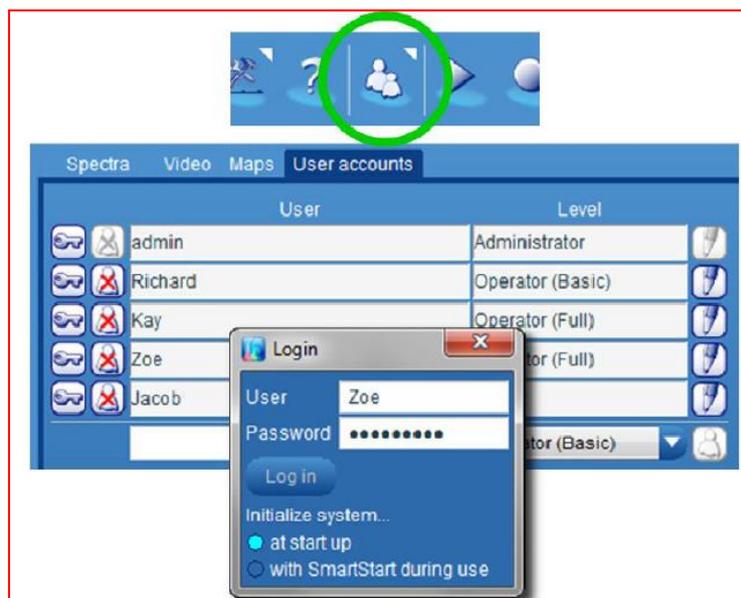


Figure 16: Compte utilisateur.

3.2 Fonction navigation dans les données

Le LabSpec 6 offre un affichage intuitif des fichiers de données en les masquant instantanément pour un traitement simplifié de ces données. Il permet aussi de cacher ou afficher tous les fichiers en un seul clic sur ‘Fermer tous les fichiers’.

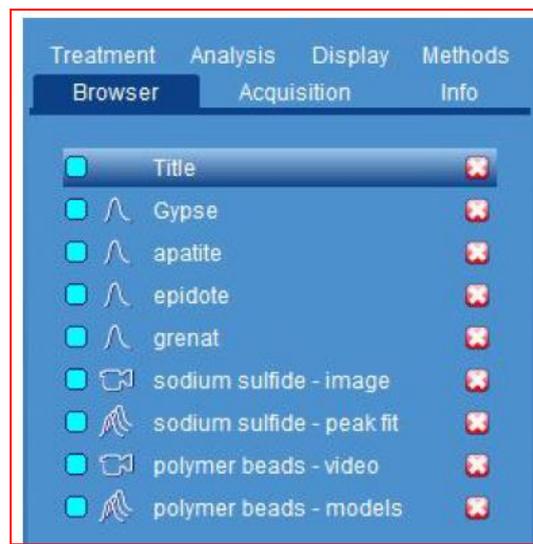


Figure 17: Navigation dans les données.

3.3 Fonction acquisition des données

L'acquisition des données se fait à l'aide de détecteurs multicanaux CCD, EMCCD, iCCD, InGaAs ou détecteurs monocanaux PMT, InGaAs, Amplificateurs verrouillables. La fonction «Correction Flat» permet la suppression automatique de la ligne de base et l'acquisition immédiate de spectres de référence plats sans aucun traitement.

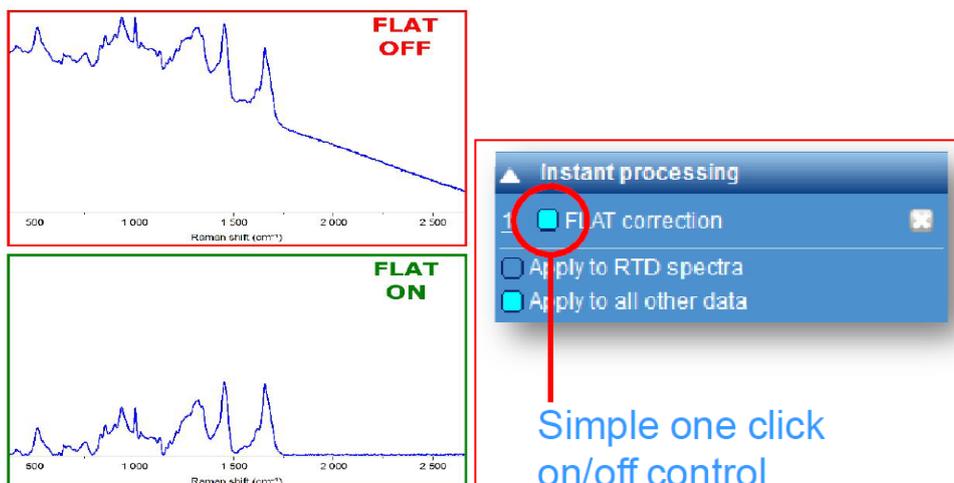


Figure 18: Correction du spectre.

3.4 Fonction traitement des données

Les fonctions de traitement de données comprennent :

- La soustraction de spectre de solvant interactif.
- La limitation.
- La zone de normalisation, le maximum, SNV et le Vecteur unitaire.
- Le lissage Savitzky-Golay, le bruit, FFT.
- Le filtrage de première et seconde dérivée.
- La soustraction de la ligne de base jusqu'au polynôme d'ordre 20.
- Des opérations binaires.

3.5 Fonction analyse des spectres

Les fonctions d'analyse incluent :

- L'étiquetage et montage de pointe.
- L'ajustement CLS.
- La décomposition du mélange d'analyse spectrale.
- Les images de distribution des composants d'analyse de carte.
- Module d'analyse multi-variée (optionnel), PCA, MCR, HCA, DCA.
- Recherche de base de données avec «KnowItAll» (optionnel), « SearchIt », «Analyzelt» et analyse mixte.

3.6 Fonction automatisation

Les outils d'automatisation comprennent :

- La fonction méthode : création de méthodes personnalisées de routines d'acquisition et traitement, enregistrer, charger et modifier des modèles, exécuter des méthodes pour la routine multifonction «en un clic».
- Détecteur de particule : localisation et analyse automatisées des particules.
- Script Visual Basic (VBS) : éditeur de script intégré pour une acquisition et un traitement personnalisé, macro «blocs de construction» pré chargés pour faciliter la création de scripts.
- ActiveX : Processus d'acquisition à distance à partir d'un logiciel tiers.

3.7 Fonction affichage

Les fonctions d'affichage comprennent :

- Configuration du mode d'affichage individuellement pour chaque fenêtre de donnée ou utilisation des paramètres globaux personnalisés.
- Affichage de l'image : palettes standard, lissage de variable, histogramme, mode de mélange de couleurs, rendu 3D.
- Superposition de données sur les images vidéo : intensité, score, images d'ajustement, zone et points de la carte.
- Aperçu instantané : traitement et affichage.
- Fichiers linguistiques : EN, FR, GE, RU, CN, JP.

4. Acquisition et analyse des spectres

L'acquisition des spectres possède les propriétés suivantes :

- Des données à large plage spectrale sans artefact.
- Collage automatique du spectre sans étape.
- Correction automatique de la ligne de base FLAT.
- Suppression automatique des rayons cosmiques.
- Correction automatique de l'intensité ICS.

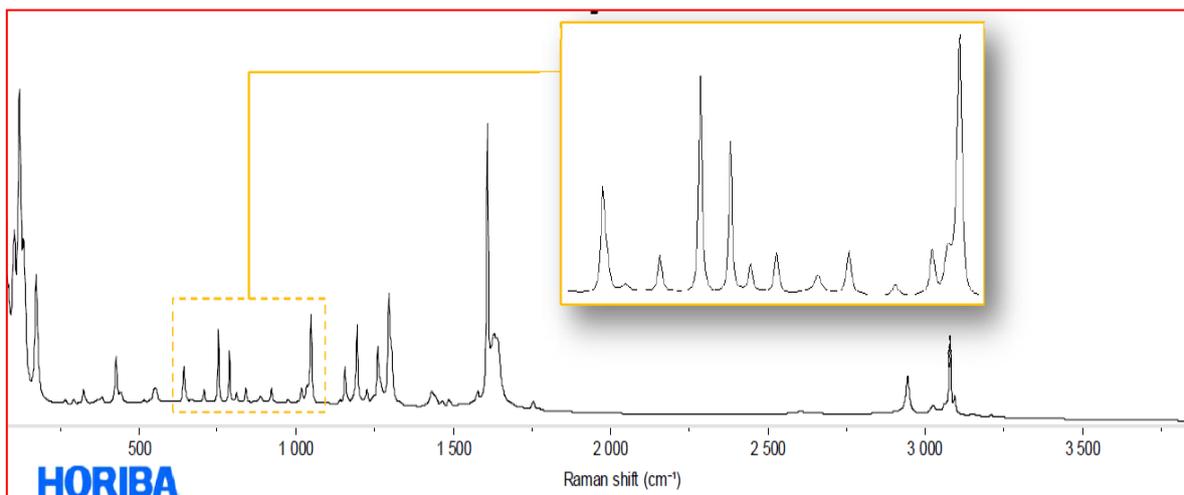


Figure 19: Exemple de spectre Raman.

4.1 Imagerie rapide SWIFT

Le LabSpec 6 offre une imagerie rapide SWIFT avec un temps d'acquisition jusqu'à <1 ms par pixel et une haute résolution en minutes ou secondes.

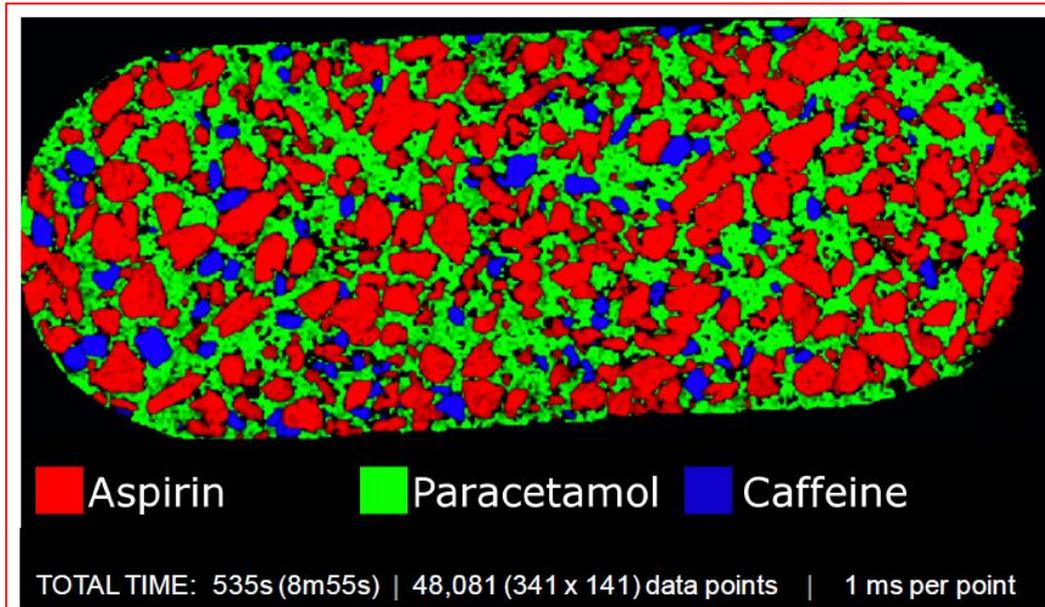


Figure 20: Exemple d'imagerie d'analyse d'échantillon.

4.2 Mode de mélange des couleurs

Ce mode permet l'amélioration de la qualité d'image avec les mêmes données.

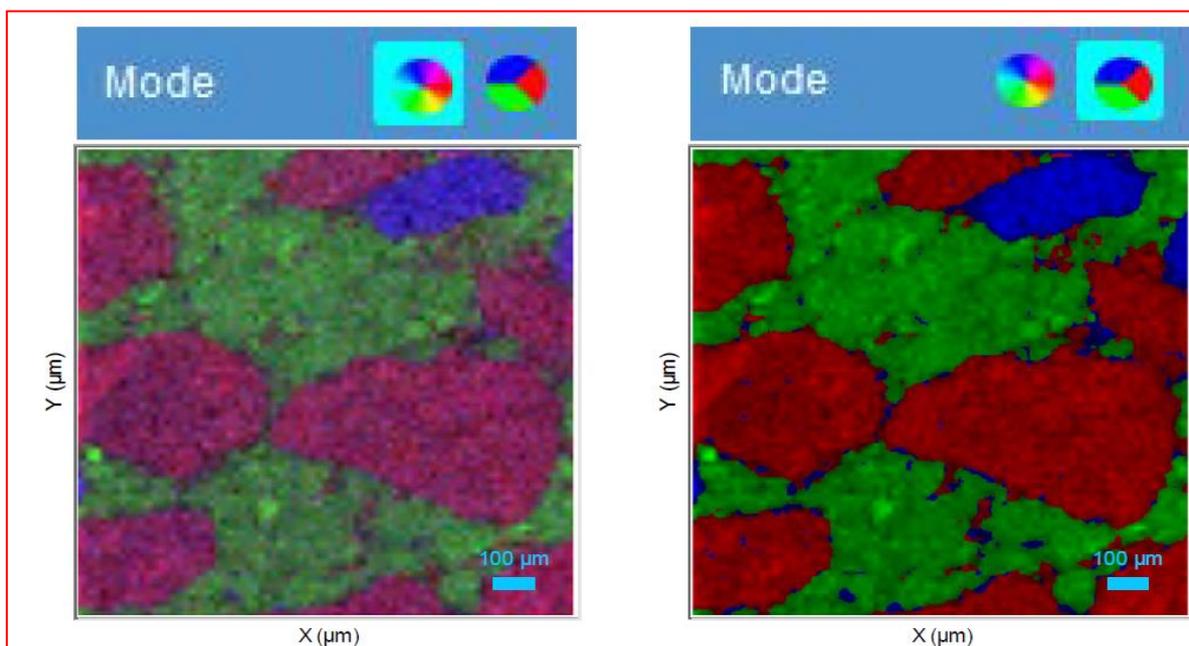


Figure 21: Imagerie d'échantillon améliorée.

4.3 Superposition de données sur images vidéo et rendu 3D

Le LabSpec 6 permet aisément la superposition de données sur des images vidéo. Il offre aussi rendu 3D d'images 2D complètement contrôlé par rotation libre, perspective, éclairage, style de dessin et superposition multicolore.

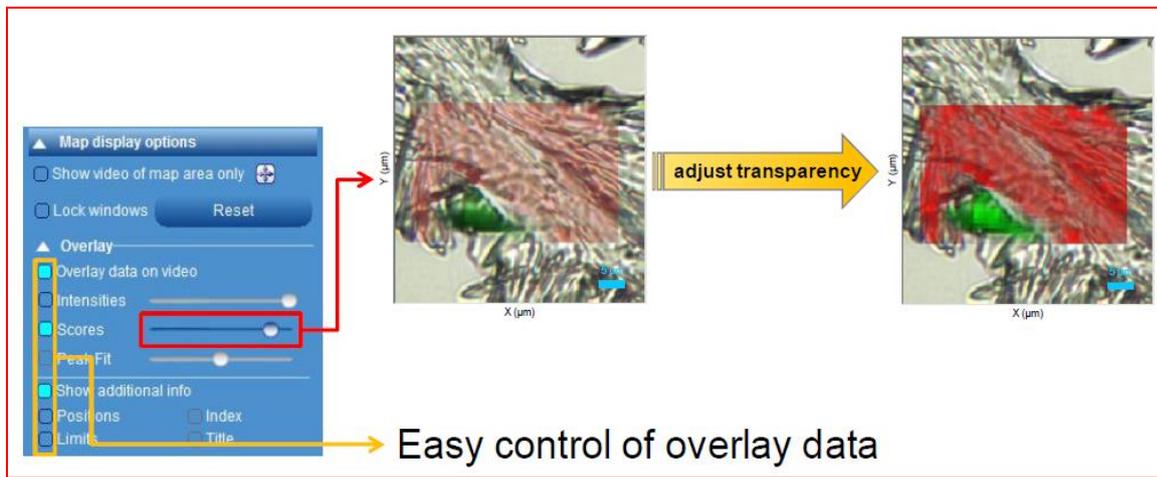


Figure 22: Superposition de données sur images vidéo.

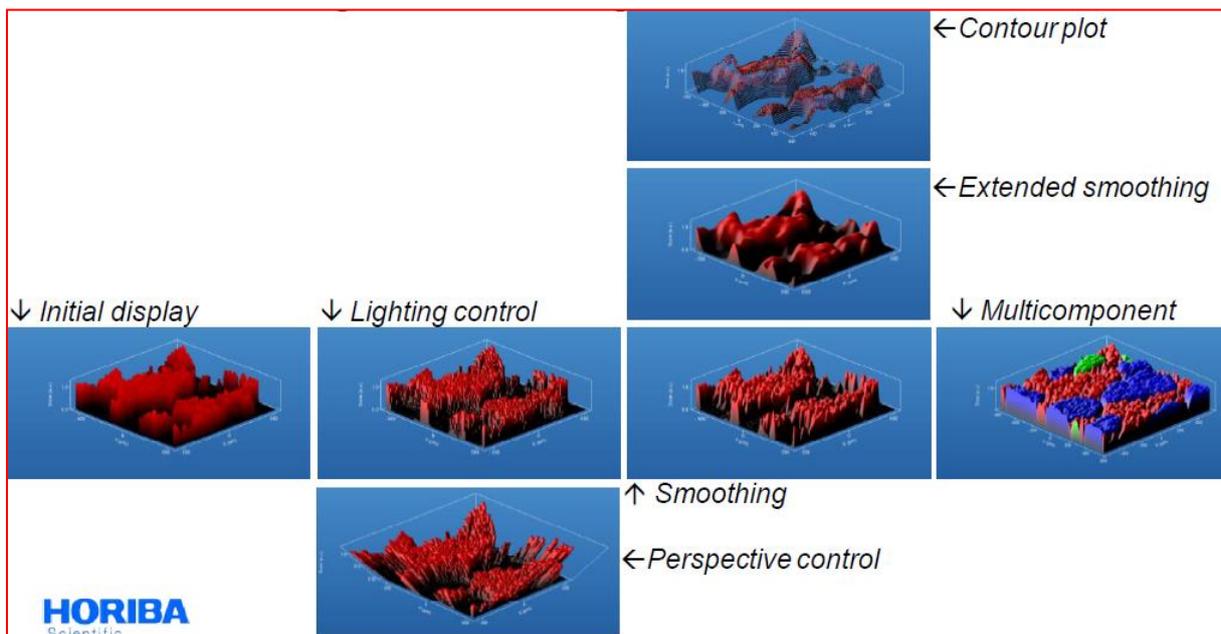


Figure 23: Rendu 3D d'image 2D.

4.4 Ajustement CLS des spectres

Le LabSpec 6 dispose dans son package de base d'un algorithme d'introduction multivarié. Il est aussi doté d'une technique de décomposition supervisée qui permet à l'utilisateur de fournir des spectres de référence par chargement que le logiciel adapte aux spectres

Annexe

«inconnus». Cette technique est applicable aux spectres uniques et aux tableaux de spectre (cartes) ou elle offre des images de distribution de composants à contraste élevé. On obtient ainsi une très bonne décomposition d'un mélange de spectre.

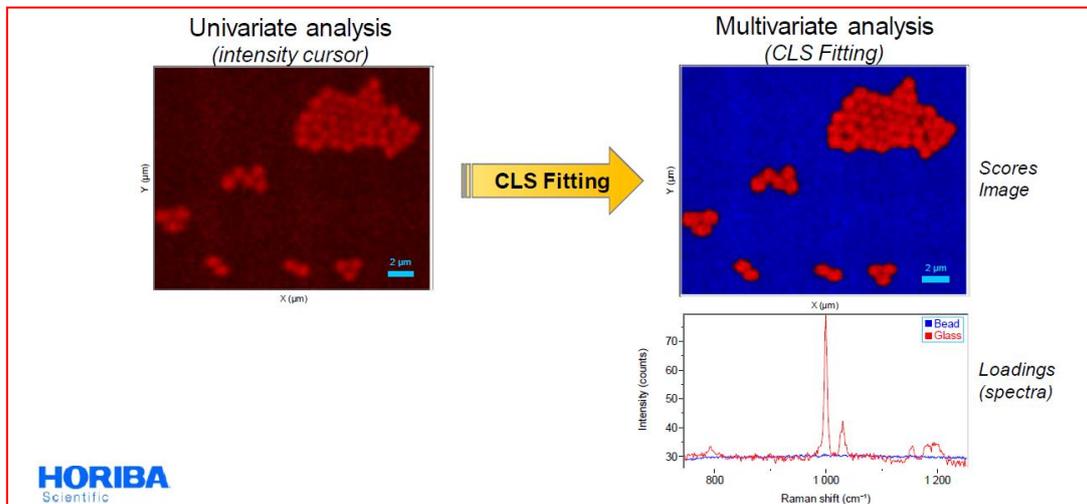


Figure 24: Ajustement CLS des spectres.

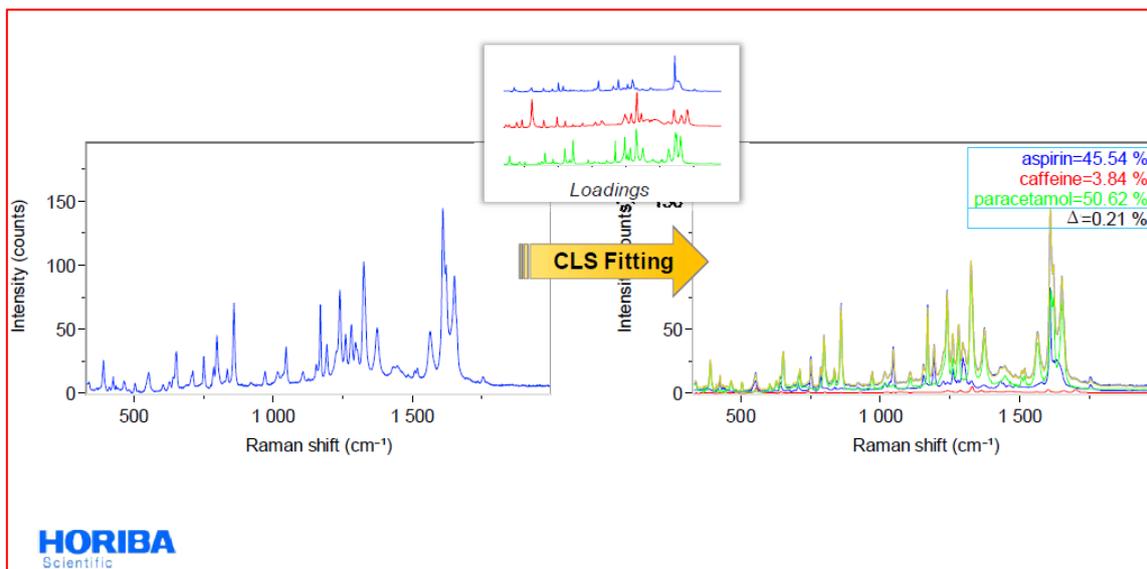


Figure 25: Décomposition d'un mélange de spectre.

4.5 Analyse multi variée des spectres

Le LabSpec 6 offre une analyse multi variée des spectres à l'aide d'un module multi varié intégré qui comprend des fonctions clés typiques pour les utilisateurs tel que PCA, MCR, HCA, et DCA.

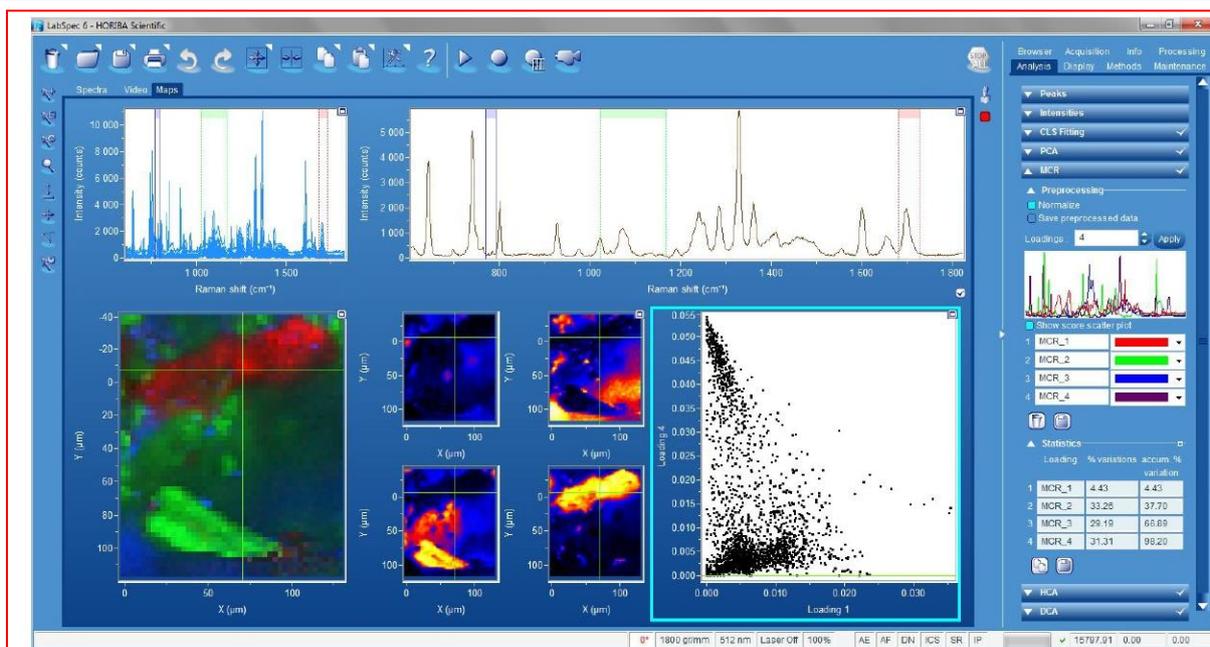


Figure 26: Analyse multi variée des spectres.

4.6 Recherche dans base de données

Le LabSpec 6 permet grâce à la fonction KnowItAll une recherche dans une large base de données qui comprend plus de 1750 spectres incluant les bases Raman Horiba et pour une vaste gamme de matériaux. Cette fonction offre des possibilités avancées comme l'analyse d'un mélange pour identifier les composants individuels. Le module de groupe fonctionnel «Analyzelt» permet de voir les groupes chimiques candidats responsables d'un pic spécifique du spectre. On dispose aussi de bases de données commerciales de plus de 6000 spectres.

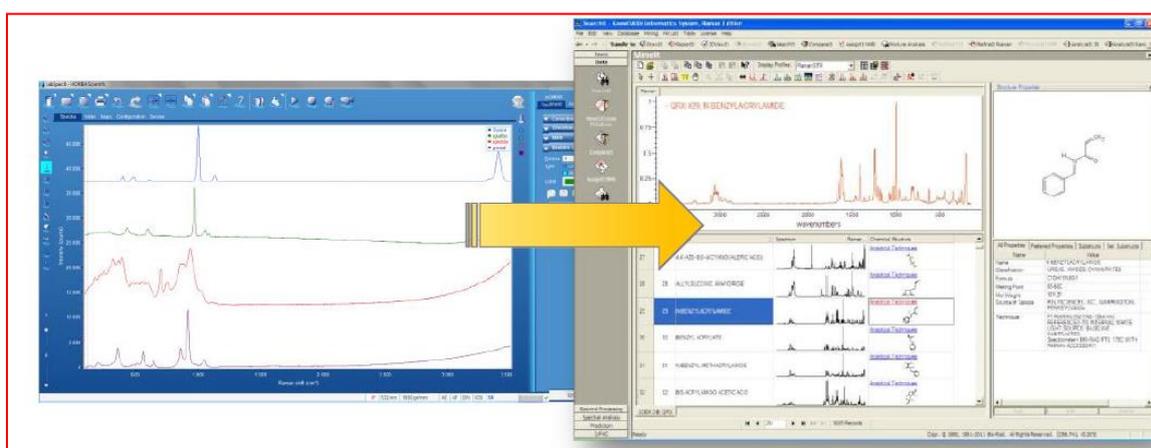


Figure 27: Recherche dans base de données.

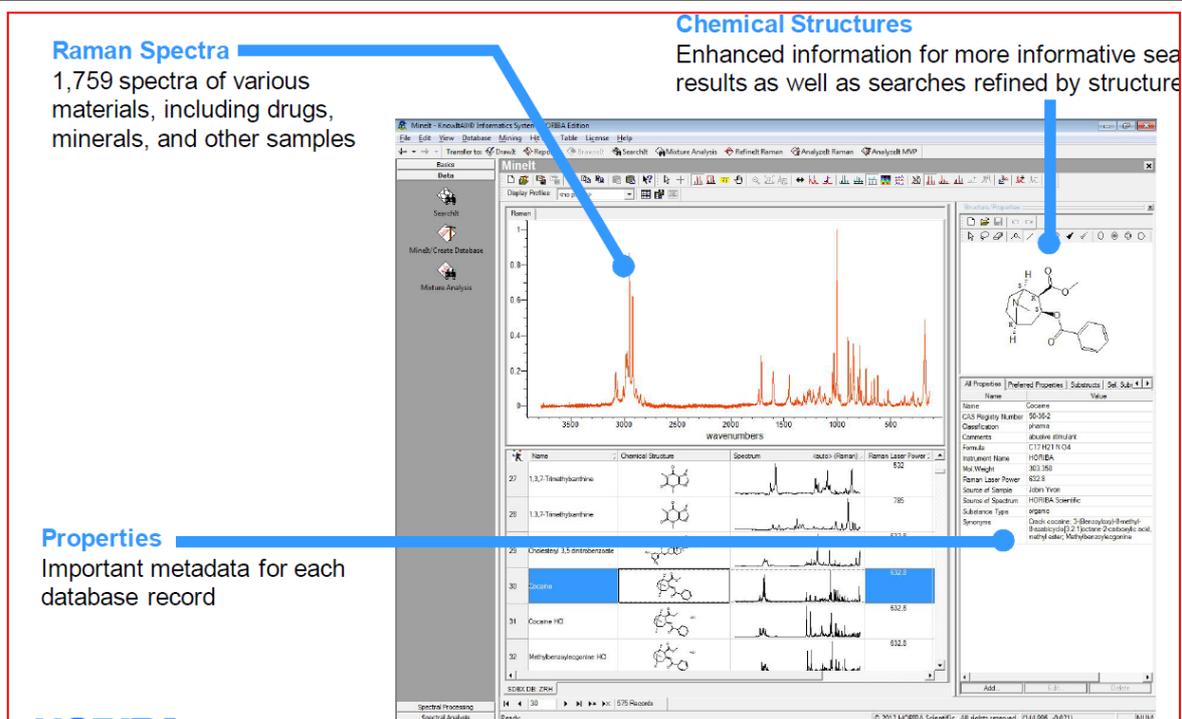


Figure 28: Recherche dans base de données.

4.7 Analyse du spectre d'un mélange

La fonction «Spectre composite» est une combinaison mathématique de différents spectres de matériau pur se trouvant dans la base de référence qui ajuste le mieux le spectre de mélange de matériaux. La fonction «components and residual» permet de déterminer la différence entre la combinaison de spectres individuels de référence et le spectre réel.

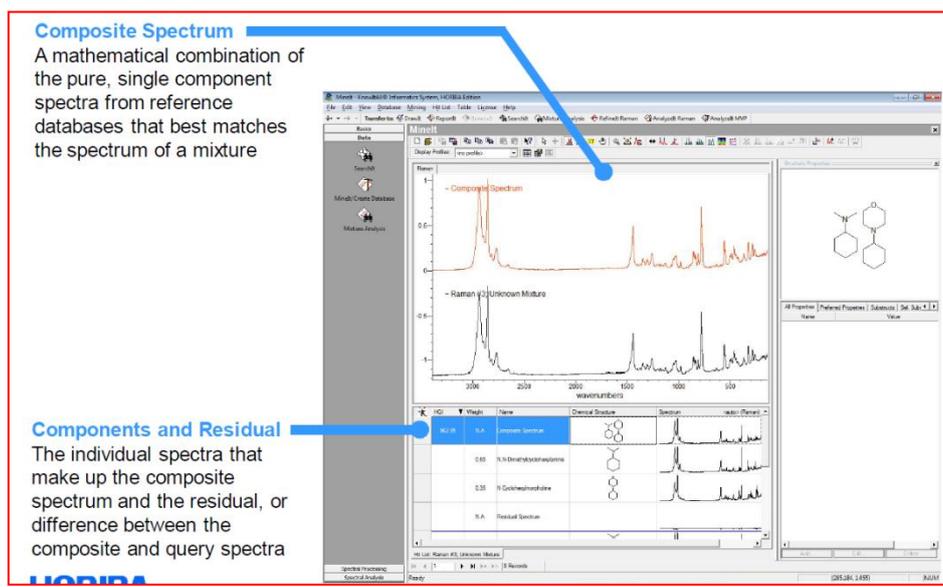


Figure 29: Analyse du spectre d'un mélange.

4.8 Analyse des groupes fonctionnels chimiques

La fonction «Analyze Structure» permet d'associer des structures chimiques connues au spectre Raman mesuré. La fonction «ViewExpectedPeaks» compare les pics du spectre mesure à ceux des spectres de la base de données. La fonction «BrowseFunctional Groups» permet de visualiser les fréquences caractéristiques pour chaque groupe fonctionnel chimique.

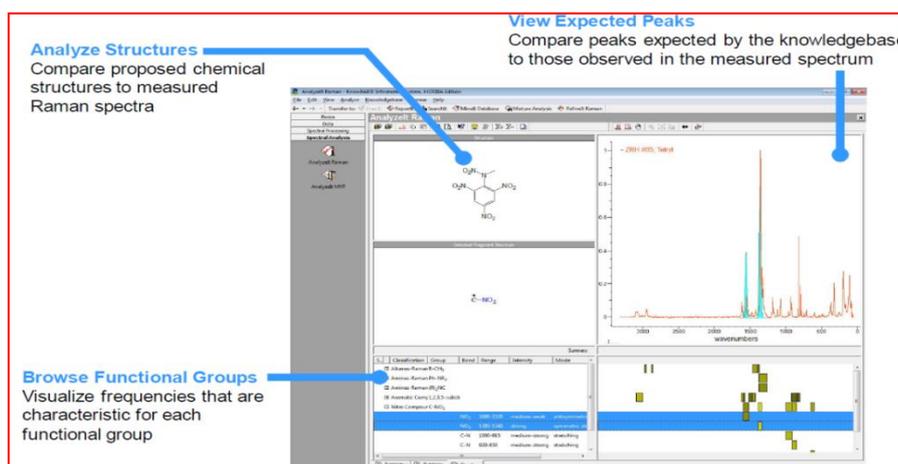


Figure 30: Analyse des groupes fonctionnels chimiques.

4.9 Procédures

La fonction « Methods » permet la génération de plusieurs procédures utiles à l'utilisateur qui peut enregistrer une séquence de processus d'acquisition et traitement de données, et les dérouler à tout moment. Des experts peuvent élaborer pour des utilisateurs des méthodes complètes ou fonctions personnalisées accessibles en un seul clic. Par exemple, un simple clic peut exécuter plusieurs mesures avec différents laser et grilles.

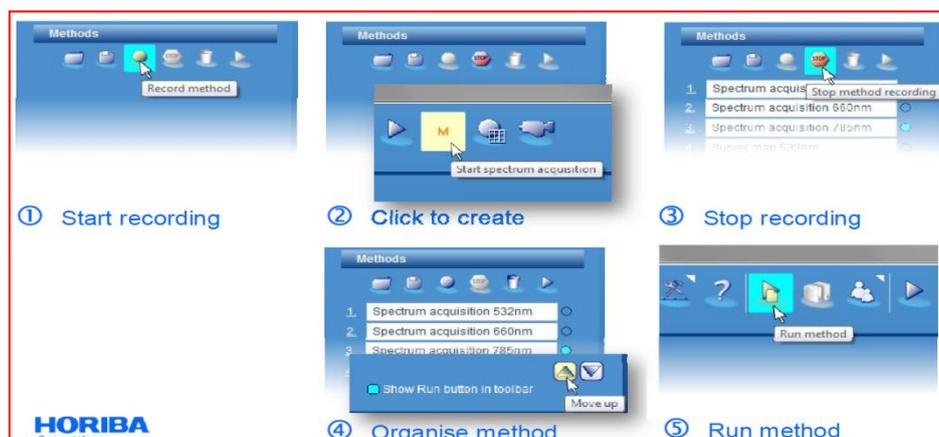


Figure 31: Fonction « Méthodes » pour procédure d'analyse de spectres.

4.10 Recherche de particule

Le LabSpec 6 dispose d'un détecteur de particule à travers la fonction « ParticleFinder » qui est un outil semi-automatisé pour faire une analyse Raman de la particule et déterminer en cliquant sur «Characterize» son emplacement, sa taille et sa forme dans un grand nombre d'échantillon. En cliquant sur «Filter image» on peut exclure une particule sur la base de son emplacement, sa taille et sa forme. En cliquant sur «Acquire Raman», le centre de chaque particule est automatiquement analysé. La fonction «AcquireVideo» permet d'acquérir une vidéo, une image unique ou un large champ de cette image. La fonction «Threshold» localise les particules sombres sur fond clair, ou particules brillantes sur fond sombre. La fonction «Process» permet d'éroder, dilater, ouvrir, fermer, majorer, combler les trous et supprimer les particules de bord.

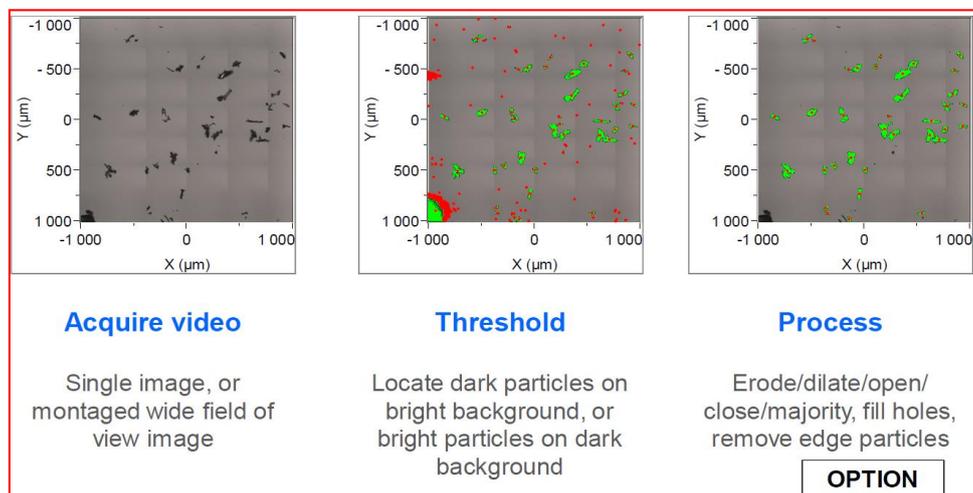


Figure 32: Recherche de particule.

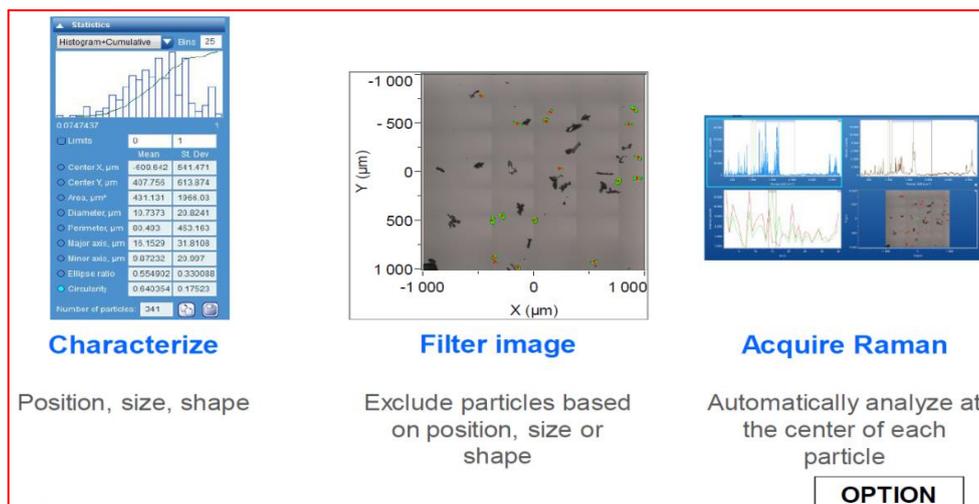


Figure 33: Recherche de particule.

Bibliographie :

- [1] Aurelien Didelot, These « Films d'oxydes de vanadium thermochromés », HAL archives.fr, 2017.
- [2] T. H. Breivik, S. Diplas, A. G. Ulyashin, A. E. Gunnaes, B. R. Olaisen, D. N. Wright, A. Holt, A. Olsen, *Thin Solid Films* 515 (2007) 8479.
- [3] I. Soumahoro, G. Schmerber, A. Douayar, S. Colis, M. Abd-Lefdil, N. Hassanain, A. Berrada, D. Muller, A. Slaoui, H. Rinnert, and A. Dinia, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 033708.
- [4] C. EYMANN Thèse de 3e cycle-Lyon-France 1964.
- [5] M. GRUNZE, W. HIRSHWALD and D. HOFMANN *J of Crystal Growth*, 25 (1980), 173.
- [6] A. many. *Critical Reviews in Solid State science*, (1974) 515-539.
- [7] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J-L. Gardette, *Euro. Polym. J. Vol.* 38(2002) 1349.
- [8] Z. Y. Xiao, Y. C. Liu, D. X. Zhao, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen, X. W. Fan, *Journal of luminescence*, (2007) 122-123.
- [9] M. Sahal, B. Hartiti, B. Mari, A. Ridah, M. Mollar, *Afriquescience. Vol. 02(3)* (2006) 245-254.
- [10] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press.
- [11] J. Song, I-Jun Park and Kyung-Hoon Yoon, *Journal of the Korean Physical Society*, (1996) pp, 219-224.
- [12] Kühn H, *Zinc White. A Handbook of Their History and Characteristics*, vol.1, National Gallery of Art, Washington, 1986, p. 169-186.
- [13] Quang Nguyen, Thèse « Mise au point d'un spectromètre Raman ... », HAL archives.fr, 2008.

[14] Jobin Yvon «An introduction to LabSpec 6», HORIBA Soft <http://www.jobinyvon.co.uk> 2013.

[15] Ferran Ureña Begarandco «Raman and XPS characterization of vanadium oxide thin films with temperature» Applied surface science, 2017.

[16] Peter Schilbe, «Raman scattering in VO₂». Physica B 316–317 (2002) 600–602.

[17] Ru Chen^{1, 2} and co, « Shape-controlled synthesis and influence of W doping and oxygen nonstoichiometry on the phase transition of VO₂ ». www.nature.com/scientificreports/ 2015

[18] Emile Biemont. Groupe de Boeck, « Spectroscopie moléculaire ». 2008.