

**ÉTUDE APPROFONDIE DES COUCHES MINCES DE L’OXYDE DE VANADIUM ET  
DE L’OXYDE D’INDIUM – ÉTAIN FONCTIONNALISÉES POUR DES DISPOSITIFS  
THERMOCHROMES**

**THÈSE PRÉSENTÉE  
À LA FACULTÉ DES ÉTUDES SUPÉRIEURES ET DE LA RECHERCHE  
EN VUE DE L’OBTENTION DU DOCTORAT EN SCIENCES PHYSIQUES**

**ADIL DRIOUACH**

**DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE ET D’ASTRONOMIE  
FACULTÉ DES SCIENCES  
UNIVERSITÉ DE MONCTON  
CANADA  
-Mai 2024-**

**Jury :**

Pr. Pandurang Ashrit, Université de Moncton, Campus de Moncton, *Directeur de thèse*

Pr. Bassel Abdel Samad, Université de Moncton, Campus de Moncton, *Co-directeur de thèse*

Pr. Ludvik Martinu, École polytechnique de Montréal, *Examinateur externe*

Pr. Alain Haché, Université de Moncton, Campus de Moncton, *Examinateur interne*

Pr. Jean-François Bisson, Université de Moncton, Campus de Moncton, *Président du jury*

## Remerciements

Je viens de terminer ma thèse doctorale, et je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers les personnes qui m'ont soutenu tout au long de cette aventure. Leurs encouragements, leur soutien inconditionnel et leur amour fidèle ont été des sources d'inspiration qui m'ont permis d'atteindre ce succès académique au plus haut niveau universitaire. Je suis également reconnaissant d'être le premier docteur de ma famille, tant du côté paternel que maternel, ainsi que du département de physique et d'astronomie de l'Université de Moncton, au Canada.

Tout d'abord, je remercie **>Allah** (Dieu) de m'avoir guidé et inspiré tout au long de ce voyage. Sa grâce et sa bénédiction ont été des sources de force et de réconfort dans les moments difficiles. Un immense merci à mes parents, Mustapha Driouach et Aicha El Haidi, pour leur amour inconditionnel, leur soutien indéfectible et leur sacrifice constant. Leur confiance en moi a été la pierre angulaire de ma réussite académique. Leurs encouragements et leurs conseils avisés ont été précieux à chaque étape de ma thèse doctorale. Je souhaite également exprimer ma gratitude envers mes frères et sœurs, Youness Driouach, Fatia Driouach, Aissa Driouach, Amal Driouach et Wardiya Driouach, pour leur soutien, leurs encouragements et leur fierté inébranlable à mon égard. Leur présence et leur enthousiasme ont été une source de motivation.

Un remerciement tout spécial à mon directeur de thèse, le Pr. Pandurang Ashrit, et à mon co-directeur, le Pr. Bassel Abdel Samad. Leur expertise, leur patience et leur encadrement attentif ont été déterminants pour la réussite de ma thèse doctorale. Leurs conseils éclairés et leur passion pour la recherche ont été une source d'inspiration tout au long de cette aventure.

À mon cher ami Moulay Jamal Lachgar, ainsi qu'à mes autres chers amis "JM" à qui j'ai demandé d'ajouter leur nom et qui m'ont répondu : "*Nous devons nos actions à Dieu (Allah), notre soutien mutuel étant simplement un devoir d'amitié.*" Et à mes deux amis proches, que je considère comme ma grande sœur et mon grand frère, la Pre. Samira Barmaki et le Pr. Hamid Nebdi, je vous adresse un grand merci pour votre présence inestimable, votre soutien moral et votre amitié indéfectible. Vos encouragements et votre soutien m'ont permis de surmonter les défis qui se sont présentés, et je me sens bénî d'avoir de véritables amis à mes côtés.

Je n'oublie pas les enseignants qui m'ont accompagné tout au long de mon parcours, spécifiquement le Pr. Ludvik Martinu, le Pr. Alain Haché, le Pr. Jean-François Bisson, le Pr. Normand Beaudoin et le Pr. Abdelaziz Nait Ajjou. Leur dévouement à l'enseignement et leur expertise ont été des piliers pour ma formation académique. Merci du fond du cœur à tous ceux qui ont fait partie de ce voyage. Avec toute ma gratitude.

*Isā Abū al-Qāsim* (connu sous le nom de **Adil Driouach**)

## Résumé

L'objectif de cette thèse de doctorat est d'étudier les propriétés thermochromes des couches minces de dioxyde de vanadium ( $\text{VO}_2$ ) ainsi que les propriétés optoélectroniques des couches minces d'oxyde d'indium-étain (ITO) en vue de leur utilisation tandem.

Le  $\text{VO}_2$  est un matériau thermochrome intéressant de la famille des oxydes de métaux de transition (OMT). Il est caractérisé par une température de transition ( $T_t$ ), généralement au voisinage de 68 °C. En dessous de cette température, il se comporte comme un semi-conducteur et au-dessus de celle-ci presque comme un métal. En traversant la  $T_t$ , nous observons des changements brusques et réversibles dans les propriétés optiques, électriques et structurales de ce matériau.

L'ITO est un conducteur transparent couramment utilisé dans des dispositifs optoélectroniques et photovoltaïques. Il est caractérisé par une large bande interdite, une transmittance visible élevée ainsi qu'une conductivité élevée.

Jusqu'à présent, les études sur les propriétés optiques et électriques des couches minces du  $\text{VO}_2$  ont été menées séparément. Nous avons donc étudié ces propriétés sur le même échantillon et également en fonction de l'épaisseur. Cette étude qui porte sur la variation du comportement électrique des couches minces de  $\text{VO}_2$  en fonction de leur taille a été réalisée pour la première fois à la lumière des théories existantes. Plusieurs paramètres associés à ces propriétés ont été déduits. Cette étude détaillée nous a conduit vers des échantillons du  $\text{VO}_2$  avec des propriétés optimales pour des applications visées. Du côté fondamental, cette étude nous a donné un outil puissant de suivre l'évolution de densité électronique du  $\text{VO}_2$  lors de transition de phase en fonction de la température. Cette approche, en plus de jeter plus de lumière sur le mécanisme de base de la coloration en  $\text{VO}_2$ , nous servira abondamment à discerner la contribution électronique dans les structures tandem.

Nous avons examiné aussi en profondeur la variation des propriétés optoélectroniques des couches minces d'ITO fonctionnalisées 'FITO'. Cette étude se concentre sur la variation des comportements électriques et optiques de ces derniers en fonction de leur taille. Ce comportement électrique en fonction de l'épaisseur de la couche a été étudié pour la première fois à la lumière des théories de l'effet de la taille. Tous les paramètres liés à leur comportement conducteur transparent ont été obtenus et comparés à ceux d'une couche mince d'ITO commercial. En réalisant cette étude, nous avons remarqué que le comportement optique de ces deux couches minces ( $\text{VO}_2$  et ITO) n'est pas compatible. Nous avons donc entrepris du travail

de fonctionnaliser l'ITO en vue de construire éventuellement des dispositifs à double couche de VO<sub>2</sub> et de FITO.

Les résultats obtenus dans cette thèse de doctorat sur nos couches minces de VO<sub>2</sub> et sur notre nouveau type d'ITO fonctionnalisé, nommé 'FITO', portent le potentiel de nous conduire à une nouvelle génération de dispositifs thermochromes, offrant une forte possibilité d'application, notamment dans les domaines des micro/nanosatellites et des fenêtres intelligentes.

## Abstract

The objective of this doctoral thesis is to carry out an in-depth study of the thermochromic properties of vanadium dioxide ( $\text{VO}_2$ ) thin films and the optoelectronic properties of indium tin oxide (ITO) thin films in view of their utilization in tandem.

$\text{VO}_2$  is an interesting thermochromic material from the transition metal oxides (TMO) family, characterized by a general transition temperature ( $T_t$ ) around 68 °C. It is a semiconductor below this temperature and exhibits a near-metallic behavior above it. Crossing the  $T_t$ , we observe abrupt and reversible changes in the optical, electrical, and structural properties of this material.

ITO is the most widely used transparent conductor in optoelectronic and photovoltaic devices. It is characterized by a wide bandgap, a high visible transmittance, and a high conductivity.

Until now, studies of the optical and electrical properties of  $\text{VO}_2$  thin films have been carried out separately. We have therefore investigated these properties on the same sample, and we have also studied their dependence on film thickness. The electrical behavior has been studied for the first time in light of the existing theories. Several parameters associated with these properties have been deduced. This detailed study has led us to optimized  $\text{VO}_2$  films suitable for the envisioned applications. On the fundamental side, the study has also given us a powerful tool to examine the electronic density evolution in  $\text{VO}_2$  during the phase change. This approach, in addition to throwing more light on the basic mechanism of coloration in  $\text{VO}_2$ , will serve us richly in discerning the electronic contribution in tandem structures.

We have carried out a detailed study of the variation in the optoelectronic properties of functionalized ITO thin films as a function of their thickness. This electrical behavior has been also studied for the first time in light of the size effect theories. We have as well studied the variation of FITO's optical behavior as a function of thickness. All parameters related to the transparent conductive behavior of thin films are obtained and compared with those of commercial ones. In carrying out this study, we noticed that the optical behavior of these two thin films ( $\text{VO}_2$  and ITO) is not compatible. We therefore set about functionalizing them with a view to ultimately fabricating dual-layer  $\text{VO}_2$  and FITO devices.

The results obtained in this doctoral thesis on our  $\text{VO}_2$  thin films and on our new type of functionalized ITO, named (FITO), have the potential to lead us to a new generation of thermochromic devices with high application potential, in areas such as micro/nanosatellites and smart windows.

# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
Dioxyde de vanadium (VO <sub>2</sub> ) .....	2
Oxyde d'indium étain (ITO) .....	6
But .....	7
Approche .....	8
Détails expérimentaux .....	9
Résultats et discussions .....	11
Dioxyde de vanadium (VO <sub>2</sub> ) .....	12
Oxyde d'indium étain fonctionnalisé (FITO) .....	12
<b>Chapitre 1 – Film thickness-dependent electron transport and optical properties of thermochromic VO<sub>2</sub></b>	<b>14</b>
1.1 Résumé de l'article 1 .....	14
1.2 L'article 1 .....	14
<b>Chapitre 2 – Film thickness dependence of electrical hysteresis and Hall effect of thermochromic VO<sub>2</sub> thin films</b>	<b>25</b>
2.1 Résumé de l'article 2 .....	25
2.2 L'article 2 .....	25
<b>Chapitre 3 – Electron transport properties and free electron density evolution during the phase change in VO<sub>2</sub> thin films</b>	<b>35</b>
3.1 Résumé de l'article 3 .....	35
3.2 L'article 3 .....	35
<b>Chapitre 4 – Functionalization of ITO thin films for VO<sub>2</sub>-based thermochromic devices</b>	<b>43</b>
4.1 Résumé de l'article 4 .....	43
4.2 L'article 4 .....	44
<b>Chapitre 5 – Thickness dependence of Electron Transport Properties of functionalized ITO thin films</b>	<b>52</b>
5.1 Résumé du manuscrit .....	52
5.2 Le manuscrit .....	52
<b>Synthèse globale et discussion générale</b>	<b>71</b>
<b>Applications</b>	<b>79</b>
Les fenêtres intelligentes / les microsatellites – les nanosatellites .....	79/81
<b>Conclusion générale</b>	<b>84</b>
Perspectives .....	87
Contribution d'auteur .....	88
<b>Bibliographie</b>	<b>89</b>

## Introduction générale

Les couches minces de dioxyde de vanadium ( $\text{VO}_2$ ) sont très bien connues pour leurs propriétés thermochromes efficaces, c'est-à-dire la commutation réversible de leurs propriétés optiques et électriques en fonction de la température, causée par un changement de phase du premier ordre à la température de transition ( $T_t$ ) de 68 °C. Cette température de transition est considérablement éloignée de la température ambiante (20 °C). Réduire cette température est essentiel pour ouvrir la voie à de nouvelles applications, en particulier dans le domaine de la gestion de l'énergie. Bien que certains chercheurs aient réussi à baisser la  $T_t$  en utilisant l'approche du dopage par certains atomes, cette réduction entraîne inévitablement une diminution de la commutativité thermochrome, en particulier de la commutativité optique du  $\text{VO}_2$ . Parmi les avantages potentiels liés à la combinaison des couches minces de  $\text{VO}_2$  et d'ITO, citons :

- L'intégration d'une couche chauffante.
- La possibilité de la réduction de la température de transition du  $\text{VO}_2$ .
- L'optimisation du comportement optique de ce tandem dans la gamme visible et le proche infrarouge.

Cependant, les substrats en verre revêtus d'ITO disponibles dans le commerce ne conviennent pas à une telle application en raison de l'incompatibilité entre la région spectrale où se produit efficacement la modulation optique des couches minces du  $\text{VO}_2$  et la faible transmittance des couches minces d'ITO dans cette région. La problématique initiale réside dans le constat que, malgré un volume substantiel de recherches, à la fois fondamentales et appliquées, sur les couches minces du  $\text{VO}_2$ , et de la forte dépendance observée des propriétés thermochromes de ce matériau par rapport à la nanostructure (dimension), une étude simultanée des propriétés de commutation optique et électrique en fonction de l'épaisseur des couches minces est peu rapportée. Une telle étude pourrait offrir un aperçu intéressant des mécanismes de la commutation thermochrome et contribuer à une meilleure conception de dispositifs interactifs optiques et électriques à commutation thermochrome plus efficaces. Dans la première partie de cette thèse doctorale, nous proposons d'étudier de manière systématique les propriétés thermochromes des couches minces de  $\text{VO}_2$  en fonction de leur épaisseur.

Les couches minces d'oxyde d'indium-étain (ITO) sont largement conçues et utilisées en tant que conductrices transparentes dans une variété de dispositifs optoélectroniques et photovoltaïques. Ces couches minces d'ITO sont élaborées de manière à ce que leur conductivité électronique et leur transmittance dans la gamme visible soient optimales.

Cependant, la deuxième problématique réside dans l'incompatibilité de ces couches minces d'ITO avec l'utilisation de dispositifs thermochromes à base de dioxyde de vanadium. La commutation thermochrome dans les couches minces du VO<sub>2</sub> atteint son efficacité optimale dans la région du proche infrarouge, où les couches minces d'ITO ne sont pas transparentes. Afin d'intégrer les couches minces d'ITO avec celles du VO<sub>2</sub>, il est nécessaire d'ajuster systématiquement les propriétés optiques et électriques des couches d'ITO pour élargir leur région spectrale de transmittance. Nous proposons ainsi d'adapter les propriétés des couches minces d'ITO à celles du VO<sub>2</sub> en fonction de leur épaisseur et nanostructure en ajustant les conditions de dépôt.

Une réponse appropriée à ces problématiques mentionnées précédemment peut établir une base scientifique solide pour aborder une nouvelle problématique : comment réduire la température de transition de VO<sub>2</sub> sans trop affecter la commutativité ? Une proposition intéressante serait de combiner des couches minces de VO<sub>2</sub> avec d'autres de FITO, c'est-à-dire d'étudier systématiquement les propriétés thermochromes de système double couche FITO/VO<sub>2</sub> en fonction de l'épaisseur.

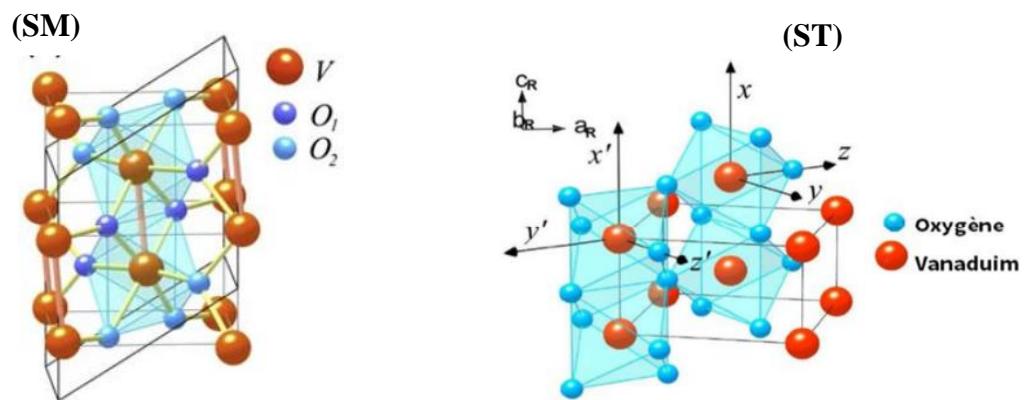
L'objectif principal de ma thèse doctorale est d'entreprendre une étude approfondie des propriétés thermochromes des couches minces de dioxyde de vanadium (VO<sub>2</sub>) et optoélectroniques de l'oxyde d'indium-étain fonctionnalisé (FITO). Cette étude approfondie pourrait nous conduire vers une nouvelle génération de dispositifs thermochromes intégrés VO<sub>2</sub> – FITO, utile dans de nombreuses applications de gestion d'énergie.

## Dioxyde de vanadium (VO<sub>2</sub>)

Les oxydes de vanadium résultent de la combinaison d'atomes d'oxygène (O) et de vanadium (V). Ce dernier est un métal appartient à la famille des métaux de transition. Sa configuration électronique, [Ar] 4s<sup>2</sup> 3d<sup>3</sup>, présente une orbitale 3d partiellement remplie, conférant au vanadium la capacité d'adopter plusieurs états d'oxydation, allant de +2 (dans la phase VO) à +5 (dans la phase V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Ces états d'oxydation reflètent l'état électronique du vanadium, indiquant le nombre d'électrons que l'atome de vanadium pourrait céder par rapport à son état neutre à l'atome d'oxygène. Cette diversité d'états d'oxydation permet au vanadium de former une large gamme d'oxydes tels que VO, VO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ces états d'oxydation sont étroitement liés et induisent une transition de phase de semi – conducteur à métal (SMT-*Semiconductor to Metal Transition*) à des températures respectives de -147 °C, 68 °C, -108 °C, 257 °C. À noter que l'obtention d'un VO<sub>2</sub> stœchiométrie par rapport aux autres oxydes

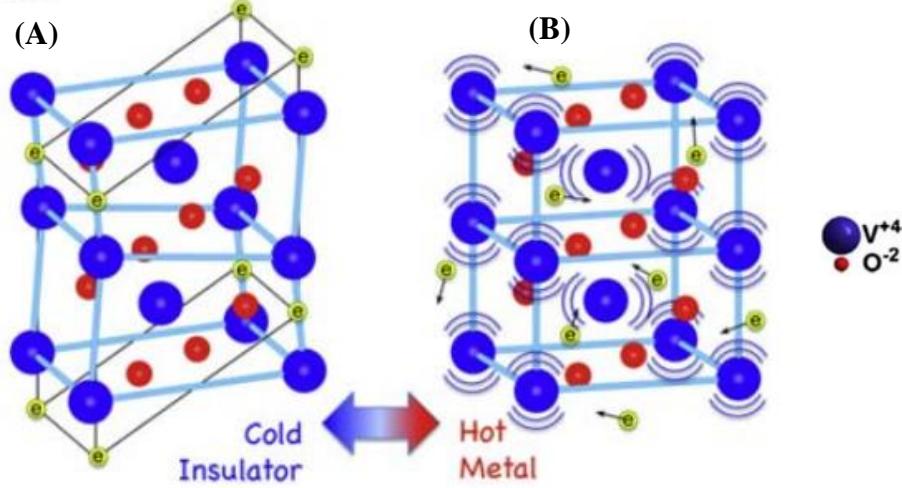
représente un défi en raison de la nécessité d'un contrôle rigoureux de la pression partielle d'oxygène [1].

Le dioxyde de vanadium ( $\text{VO}_2$ ) est un matériau très intéressant présentant des propriétés thermochromes efficaces, c'est-à-dire que ses propriétés optiques et électriques changent sous l'effet de la température de façon réversible. Il subit une transition de phase de semi-conducteur à métal (SMT) à une température d'environ  $68\text{ }^{\circ}\text{C}$ , nommée température de transition  $T_t$ . En dessous de cette température, le  $\text{VO}_2$  a une structure monoclinique ( $M_1$ ) et en dessus de celle-ci, il se transforme en rutile tétragonal (R) [2], comme le montre clairement la Figure 1.



**Figure 1 :** Représentation graphique de la structure monoclinique (SM) du matériau  $\text{VO}_2$  ( $M_1$ ) avant la transition et de la structure tétragonale (ST) du matériau  $\text{VO}_2$  après la transition [3].

Tous les changements qui se produisent autour de la température de transition du  $\text{VO}_2$  ont rendu difficile l'élaboration d'un modèle théorique décrivant parfaitement le comportement thermochrome du  $\text{VO}_2$ . Les résultats expérimentaux sont souvent discutés à la lumière des deux modèles théoriques de Peierls et de Mott-Hubbard, avec un succès limité. En effet, le modèle de Peierls est basé sur la déformation structurale à basse température (phase isolante/semi-conductrice) et la régularisation à haute température (phase quasi-métallique) du réseau cristallin, tandis que celui de Mott – Hubbard repose sur la forte corrélation des électrons [4], comme illustré dans la Figure 2.

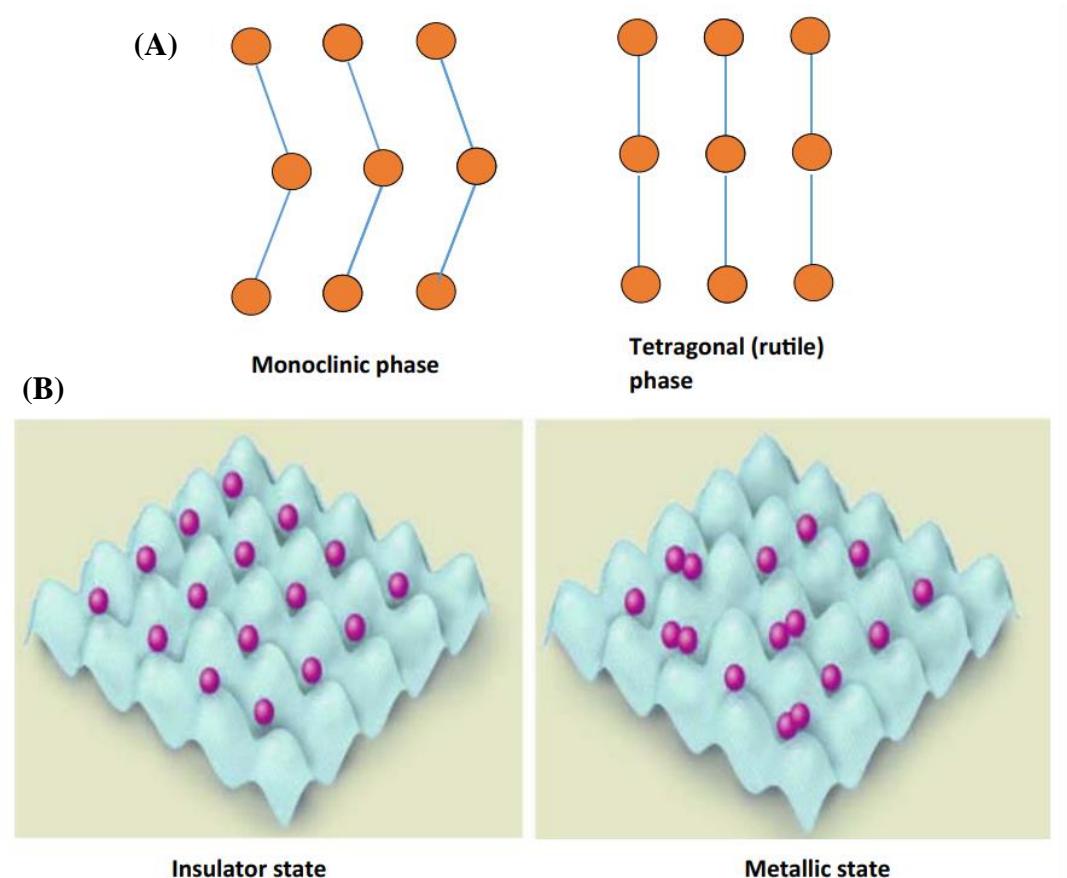


**Figure 2 :** Représentation graphique de la comparaison entre les phases monoclinique (A) (électrons localisés) et tétragonale (B) (électrons libres) du matériau  $\text{VO}_2$  [5].

Les deux phénomènes, la distorsion structurale et la corrélation électronique, se produisent à différentes températures, comme le rapporte l'étude de Kim et al. [6]. Dans l'absence d'un modèle théorique complet capable d'expliquer le comportement thermochromatique du  $\text{VO}_2$ , il a été indirectement suggéré d'utiliser l'approche théorique qui correspond le mieux aux résultats expérimentaux [7]. Ce comportement devient encore plus important lorsqu'on travaille avec des couches minces préparées dans différentes conditions. Indépendamment du débat sur le modèle théorique le plus réussi, de nombreux travaux expérimentaux ont été réalisés sur une variété de couches minces de  $\text{VO}_2$  ainsi que sur leurs formes dopées et/ou nanostructurées, présentant toute une gamme de propriétés de commutation. Ces travaux approfondis ont conduit à de nombreuses applications basées sur la commutation du  $\text{VO}_2$ , comme les dispositifs optoélectroniques et la gestion énergétique [8–10].

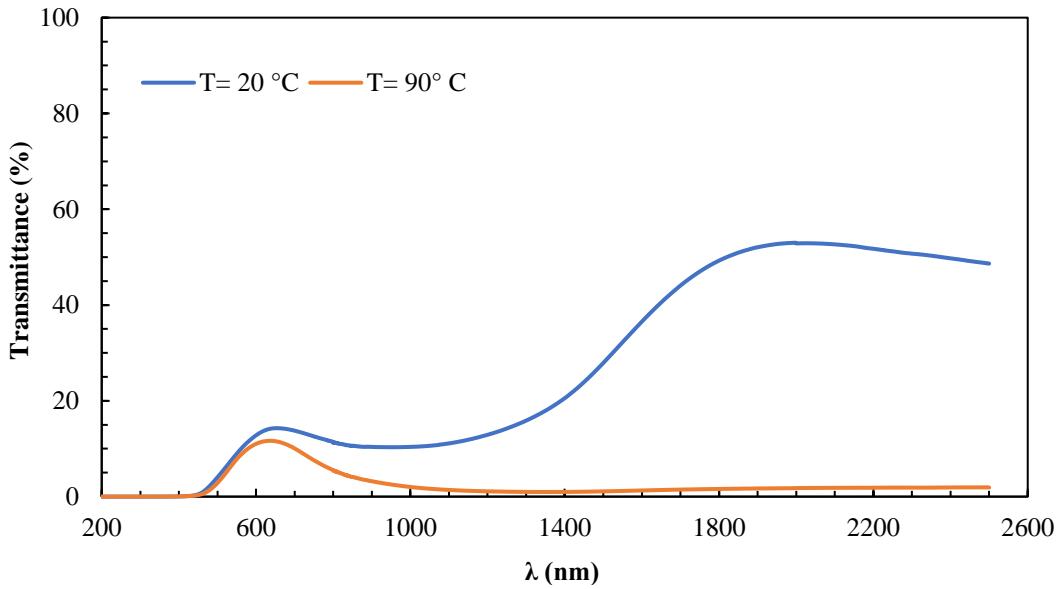
Malgré une grande quantité des travaux de recherche effectués sur les couches minces du  $\text{VO}_2$ , très peu sont consacrés à l'étude systématique de la dépendance entre l'épaisseur et les propriétés thermochromatiques. Il est bien connu que l'épaisseur et la nanostructure de la couche mince jouent un rôle crucial dans les propriétés du transport électroniques des matériaux [11]. Le transport d'électrons joue un rôle très important en raison de leur contribution à la corrélation dans la transition de phase, notamment pour déterminer si le mécanisme de cette dernière est enraciné dans le modèle de Mott – Hubbard (corrélation électronique) ou dans le modèle de Peierls (distorsion structurale), comme le met en évidence la Figure 3. Par conséquent, les propriétés du transport d'électrons rarement étudiées peuvent contribuer de manière significative à notre compréhension du phénomène de transition [12,13]. Cette compréhension est également importante du point de vue des applications, car le phénomène

de commutation électrique activé thermiquement constitue la base de nombreux dispositifs à base du VO<sub>2</sub> [8–10]. Une étude simultanée et approfondie des propriétés optiques et électriques sur les mêmes échantillons de VO<sub>2</sub> est rarement rapportée. Deyi Fu et al. ont réalisé une telle étude complète sur le VO<sub>2</sub> [14]. Cependant, leur travail a été limité à une seule couche mince de VO<sub>2</sub> d'une épaisseur de 250 nm.



**Figure 3 :** Schématisation du modèle de (A) Peierls et du modèle de (B) Mott dans le VO<sub>2</sub> [15].

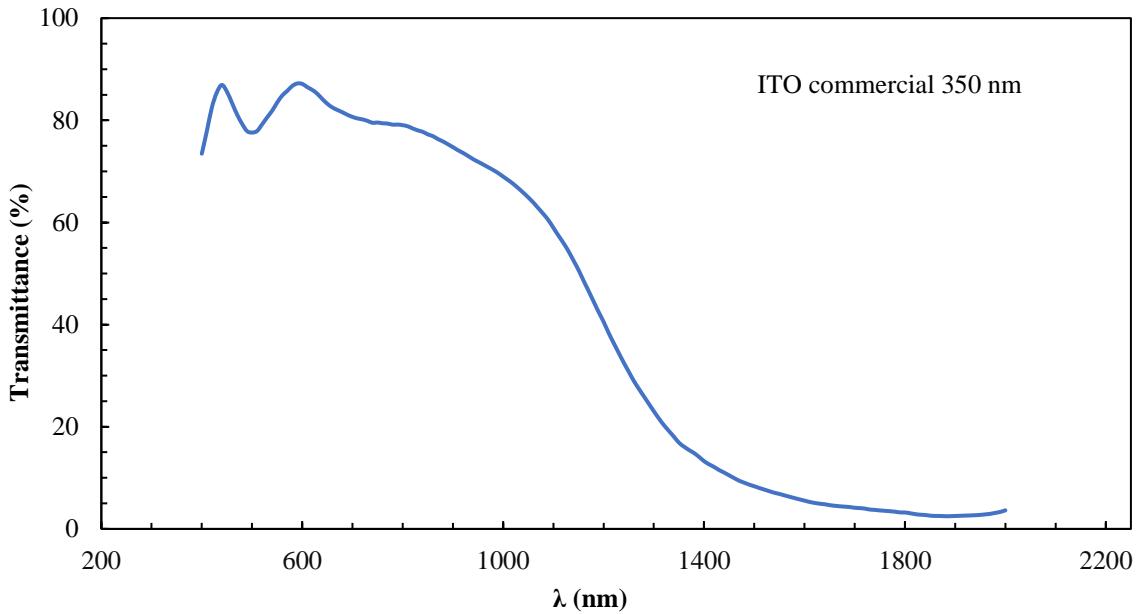
La commutation thermochromique dans les couches minces de VO<sub>2</sub> se produit de manière plus efficace dans la région du proche infrarouge, comme illustré dans la Figure 4.



**Figure 4 :** Spectre de transmittance d'une couche mince de VO<sub>2</sub> d'une épaisseur de 266 nm avant(20 °C) et après la transition (90 °C).

### Oxyde d'indium étain (ITO)

Les oxydes conducteurs transparents (TCO – *Transparent Conducting Oxide*) possèdent des propriétés uniques, offrant une transmittance élevée dans la région visible tout en maintenant une conductivité électronique élevée. Par conséquent, ils sont utilisés dans une grande variété de dispositifs optoélectroniques et photovoltaïques en tant qu'électrodes. Les couches minces d'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO) figurent parmi les TCO les plus couramment utilisées dans les industries ainsi que dans les laboratoires de recherche [16]. Le dopage de l'oxyde l'indium (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>) confère une large bande interdite (3,6 – 4,7 eV), une conductivité élevée ( $10^{20}$  –  $10^{21}$  cm<sup>-3</sup>) et une transmittance visible élevée (87 %). Pour obtenir ces propriétés, la fréquence de plasma de ces couches minces d'ITO est positionnée juste au-delà de la région visible, les rendant presque opaques dans la région proche infrarouge en raison de la réflectance élevée qui en résulte, comme indiqué dans la Figure 5.



**Figure 5 :** Spectre de transmittance de la couche mince d'ITO commerciale d'épaisseur 350 nm.

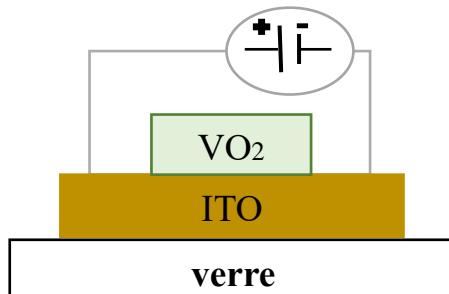
Dans cette région proche infrarouge, les couches minces de VO<sub>2</sub>, qui présentent une transition de phase de premier ordre dans leurs propriétés optiques à la température de transition d'environ 68 °C, sont caractérisées par une modulation optique efficace [17]. Les dispositifs optoélectroniques basés sur la commutation thermochromie des couches minces de VO<sub>2</sub> deviennent de plus en plus importants pour de nombreuses applications telles que les fenêtres intelligentes et les micro/nanosatellites, etc. [17–20]. Cependant, les couches minces d'ITO commercial ne sont pas compatibles pour être utilisées avec des dispositifs thermochromes à base de VO<sub>2</sub>. Afin d'intégrer ces couches minces d'ITO aux couches minces de VO<sub>2</sub>, les propriétés optiques et électriques des couches d'ITO doivent être adaptées pour élargir la région spectrale de transmittance de ces dernières. Donc, notre objectif est de rendre ces deux couches minces (VO<sub>2</sub> et ITO) compatibles avec les dispositifs électro-optiques.

## But

Le but initial de notre travail était d'utiliser l'ITO comme élément chauffant intégré au VO<sub>2</sub>, comme le montre la figure 6. Cette approche présente trois avantages :

- Un élément chauffant intégré offrant un chauffage par effet Joule efficace.
- La possibilité de réduire la température de transition du VO<sub>2</sub>.
- L'optimisation du comportement optique de ce tandem dans la gamme visible et le proche infrarouge.

Cependant, les couches minces d'ITO commercial ne sont pas compatibles avec les dispositifs thermochromes à base de VO<sub>2</sub>. Nous avons donc entrepris une étude approfondie pour fonctionnaliser l'ITO afin de le rendre compatible avec le VO<sub>2</sub> et pour optimiser les deux couches individuellement en termes d'épaisseur et/ou de nanostructure.



**Figure 6 :** Système de chauffage.

Ce système de chauffage intégré possède les éléments suivants : un substrat de verre agissant comme support du système, une couche mince d'ITO à travers laquelle le courant passe pour chauffer la couche mince de VO<sub>2</sub> par l'effet Joule et une source d'alimentation telle qu'un pile.

## Approche

Dans la première partie de cette étude sur les couches minces de VO<sub>2</sub>, nous aborderons les aspects suivants :

- A. Dépendance du comportement électrique en fonction de l'épaisseur de la couche mince de VO<sub>2</sub>, mettant en évidence l'effet des contraintes dimensionnelles sur le mouvement des électrons.
- B. Compréhension de ce comportement dans la phase quasi – métallique ainsi que dans la phase semi – conductrice de VO<sub>2</sub>, à la lumière des modèles théoriques existants sur l'effet de la taille (théorie Fuchs – Sondheimer (F – S), théorie Mayadas – Shatzkes (M – S)) et du transport des électrons libres.
- C. Effet de l'épaisseur de la couche mince de VO<sub>2</sub> sur l'hystérésis électrique et optique.
- D. Investigation de l'impact de l'épaisseur de la couche mince de VO<sub>2</sub> sur les transmittances intégrées solaire ( $T_{\text{Sol}}$ ) et photopique ( $T_{\text{Lum}}$ ).
- E. Application du modèle de Drude pour examiner la corrélation entre le comportement optique et électrique dans les couches minces de VO<sub>2</sub>.

F. Mesurer des propriétés du transport des électrons en fonction de l'épaisseur, telles que la résistivité, le coefficient de température de résistance (TCR), l'effet Hall et l'énergie d'activation, afin d'obtenir une meilleure compréhension du comportement électrique.

Dans la deuxième partie de cette étude sur les couches minces d'ITO fonctionnalisées, que nous avons appelées FITO, nous examinerons les aspects suivants :

- A. Le comportement des électrons dans les couches minces de FITO lorsque des contraintes dimensionnelles influent sur leurs déplacements, à la lumière des modèles théoriques existants sur l'effet de la taille (théorie Fuchs – Sondheimer, théorie Mayadas – Shatzkes) et du transport des électrons libres.
- B. L'effet de l'épaisseur de la couche mince de FITO sur les transmittances intégrées solaire ( $T_{\text{Sol}}$ ) et photopique ( $T_{\text{Lum}}$ ).
- C. Application du modèle de Drude pour étudier la corrélation entre le comportement optique et électrique dans les couches minces de FITO.
- D. Mesure des propriétés du transport des électrons telles que la résistivité, le coefficient de température de résistance (TCR), l'effet Hall et l'énergie d'activation, afin d'acquérir une meilleure compréhension du comportement électrique.

## Détails expérimentaux

Nous avons adopté une approche en deux étapes pour fabriquer des couches minces de VO<sub>2</sub>. La première consiste à déposer une couche mince de vanadium à l'aide du système de pulvérisation magnétron radiofréquence, et la deuxième étape consiste à oxyder thermiquement cette couche dans un four à vide pour former la couche mince de VO<sub>2</sub>. Ces deux systèmes sont illustrés dans la Figure 7.

Première étape (Fig. 7 A) : Au cœur du système de dépôt, nous avons introduit une cible en vanadium de haute pureté (99,99 %) de 1,5 pouce de diamètre et 0,2 pouce d'épaisseur pour déposer des couches minces de vanadium sur des substrats en verre (25 mm x 75 mm x 1 mm). Ces couches minces sont déposées dans une chambre à vide à une pression de  $1,5 \times 10^{-3}$  Torr, en utilisant du gaz argon à un débit de 50 sccm et une puissance magnétron de 83 W. Nous avons contrôlé l'épaisseur de la couche mince de vanadium en faisant varier le temps de dépôt, puis vérifié cette épaisseur à l'aide de la microscopie à force atomique (AFM) et de l'ellipsométrie.

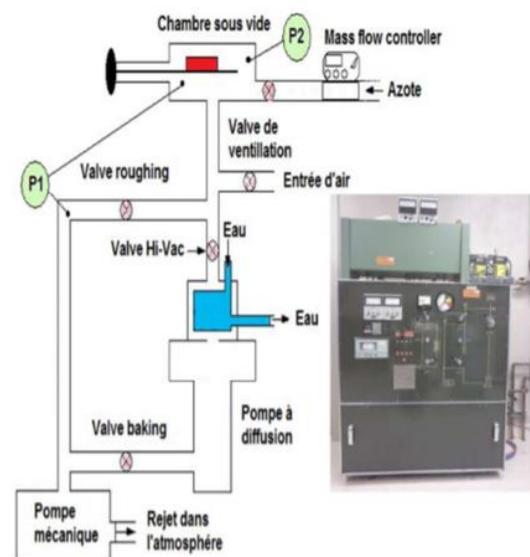
Deuxième étape (Fig. 7 B) : Nous avons positionné l'échantillon de vanadium dans le four à vide. Celui-ci a été vidé jusqu'à atteindre une pression initiale de  $10^{-6}$  Torr. Ensuite, de l'oxygène a été introduit à un débit de 12 sccm, augmentant ainsi la pression à 0,2 Torr. Les échantillons ont été soumis à un recuit à cette pression et à une température de 500 °C, sur une durée variable allant de quelques minutes à quelques heures, en fonction de l'épaisseur de la couche mince de vanadium, assurant ainsi une oxydation optimale.

Obtenir une couche mince de VO<sub>2</sub> stœchiométrie constitue un défi majeur en raison de la coexistence de divers oxydes de vanadium (VO, VO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) [1]. Une préparation minutieuse est essentielle, car un léger déséquilibre dans la teneur en oxygène peut rapidement conduire à la formation d'autres oxydes. Ainsi, parvenir à une oxydation optimisée pour chaque épaisseur de couche mince déposée est un aspect crucial de cette thèse. Une préparation minutieuse, de nombreux échantillons pour chaque épaisseur ont fait l'objet d'un processus de recuit sur différentes durées, visant à maximiser la commutation thermochromique propre à chaque épaisseur. Seuls les échantillons de VO<sub>2</sub> ainsi optimisés (la même couche a été reproduite au moins 3 fois) sont pris en compte dans le cadre de cette étude.

(A)



(B)



**Figure 7 :** Photo du système de pulvérisation cathodique magnétron radio fréquence (A) et du four à vide (B).

La synthèse des couches minces de FITO avec les propriétés recherchées (optiques et électriques) nécessite un contrôle rigoureux des conditions de dépôt. Ces conditions différentes

de celles utilisées pour le dépôt du VO<sub>2</sub>. La couche mince de FITO optimisée a été reproduite au moins trois fois afin de garantir la cohérence des échantillons examinés.

À l'intérieur du système de pulvérisation magnétron radiofréquence, nous avons utilisé une cible d'ITO de haute pureté (95/5 % en masse), d'un diamètre de 1,5 pouce et d'une épaisseur de 0,2 pouce, pour déposer des couches minces de FITO sur des substrats en verre (25 mm x 75 mm x 1 mm). Ces couches minces ont été déposées au sein d'une enceinte sous vide, à une pression de  $1,5 \times 10^{-3}$  Torr et à une température d'environ les 90 °C. Ce processus a impliqué l'utilisation de l'argon, injecté à un débit de 50 sccm, ainsi qu'une faible quantité d'oxygène, introduite à un débit de 0,6 sccm. La puissance du magnétron était réglée à 83 W. Le contrôle de l'épaisseur de la couche mince de FITO a été réalisé en ajustant le temps de dépôt. Par la suite, l'épaisseur a été vérifiée au moyen de la microscopie à force atomique (AFM) et de l'ellipsométrie.

Les propriétés optiques (transmittance, réflectance, hystéresis optique, etc.), électriques (résistance, densité des électrons libres calculés, hystéresis électrique, etc.), structurales, morphologique, et électromagnétique des couches minces de VO<sub>2</sub> et de FITO ont été systématiquement mesurées en fonction de leur épaisseur. Cette caractérisation exhaustive a été effectuée à l'aide d'instruments spécialisés tels que le Cary 5000, le dispositif quatre pointes la spectrométrie photoélectronique X (XPS), la microscopie à force atomique (AFM), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'ellipsométrie et le montage à effet Hall. Il est essentiel de souligner que l'ensemble des mesures, qu'elles soient structurales, optiques, électriques et électromagnétiques, ont été réalisées sur le même échantillon, mais de différentes épaisseurs. Cette approche garantit une cohérence et une comparabilité significatives des données obtenues.

L'étude du comportement électrique de ces couches minces (VO<sub>2</sub> et FITO) a été approfondie en tenant compte des modèles théoriques de Fuchs – Sondheimer et Mayadas – Shatzkes. Tous les paramètres liés au comportement optique et électrique ont été minutieusement calculés, contribuant ainsi à une compréhension approfondie des propriétés de ces matériaux en fonction de leur épaisseur.

## Résultats et discussions

L'ensemble de nos résultats et analyses concernant les couches minces de VO<sub>2</sub> et de FITO ont été publiés dans des articles arbitrés ou soumis pour publication (voire les articles et le manuscrit ci-joint) :

## Dioxyde de vanadium ( $\text{VO}_2$ )

Dans le premier article, intitulé “*Film thickness dependent electron transport and optical properties of thermochromic  $\text{VO}_2$* ”, publié dans le journal “*Thin Solid Films*”, nous avons rapporté l’influence de l’épaisseur des couches minces de  $\text{VO}_2$  sur ses propriétés thermochromes en examinant en détail :

- Les propriétés morphologiques et structurales (pages 2 à 4).
- Les propriétés électriques (pages 4 à 6).
- Les propriétés optiques (pages 6 à 8).
- La théorie classique des électrons libres de Drude, établissant une corrélation entre les propriétés électriques et optiques (pages 8 à 9).

Dans le deuxième article, intitulé “*Film thickness dependence of electrical hysteresis and Hall effect of thermochromic  $\text{VO}_2$  thin films*”, publié dans les actes du “*Fourth International Workshop on Thin-Films for Electronics, Electro-optics, Energy and Sensors*”, nous avons rapporté l’influence de l’épaisseur des couches minces de  $\text{VO}_2$  sur des paramètres tels que la densité des électrons libres, la constante de Hall et la mobilité des électrons, aussi bien dans la phase semi – conductrice que dans la phase quasi – métallique.

Dans le troisième article, intitulé “*Electron transport properties and free electron density evolution during the thermochromic phase change in  $\text{VO}_2$  thin films*”, publié dans le journal “*Materials Research Bulletin*”, nous avons rapporté les propriétés du transport des électrons dans les couches minces de  $\text{VO}_2$  systématiquement en fonction de leur épaisseur :

- Le coefficient de température de la résistance (TCR) (les pages 5 et 6).
- L’effet Hall (les pages 5 à 7).
- L’énergie d’activation (la page 6).

## Oxyde d’indium étain fonctionnalisé (FITO)

Dans le quatrième article, intitulé “*Functionalization of ITO thin films for  $\text{VO}_2$  based thermochromic devices*”, publié dans le journal “*Materials Science & Engineering B*”, nous avons fonctionnalisé les propriétés des couches minces d’ITO ‘FITO’ avec celle de  $\text{VO}_2$  systématiquement en fonction de l’épaisseur de FITO, en étudiant :

- Les propriétés morphologiques et structurales des couches minces de FITO (pages 2-3).
- Les propriétés électriques des couches minces de FITO (pages 3, 4 et 6).
- Les propriétés optiques des couches minces de FITO (pages 5 et 6).

- La théorie classique des électrons libres de Drude appliquée aux couches minces de FITO (page 6).

Dans le manuscrit, intitulé “*Thickness Dependence of Electron Transport Properties of Functionalized ITO Thin Films*”, soumis au journal “*Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*”, nous avons rapporté les propriétés du transport des électrons dans les couches minces de FITO systématiquement en fonction de leur épaisseur, en analysant minutieusement:

- Les propriétés morphologiques et structurales des couches minces de FITO.
- Le coefficient de température de la résistance (TCR).
- L’effet Hall appliqué aux couches minces de FITO.
- L’énergie d’activation.

Ces 4 articles scientifiques publiés et 1 manuscrit soumis dans des journaux bien cotés constituent le cœur de cette thèse doctorale.

# **Chapitre 1 – Film thickness-dependent electron transport and optical properties of thermochromic VO<sub>2</sub>**

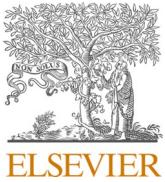
## **1.1 Résumé de l'article 1**

*Adil Driouach, B. Abdel Samad, P.V. Ashrit, Film thickness dependent electron transport and optical properties of thermochromic VO<sub>2</sub>, Thin Solid Films, Volume 779, 2023, 139921, ISSN 0040-6090, Impact Factor: 2.1*

Malgré de nombreuses recherches fondamentales et appliquées sur les couches minces de VO<sub>2</sub>, une étude simultanée des propriétés de commutation optique et électrique, en particulier en fonction de l'épaisseur de la couche mince, est rarement rapportée. Une telle étude pourrait fournir un aperçu intéressant des bases de la commutation thermochromique et conduire à la conception de dispositifs interactifs optiques/électriques à commutation thermochromique plus efficaces. Dans notre première publication, nous avons présenté une étude sur l'influence de l'épaisseur sur les propriétés optiques et électriques des couches minces de VO<sub>2</sub>, déposées par la méthode de pulvérisation magnétron radiofréquence. Le comportement électrique, à la fois dans la phase semi – conductrice et dans la phase quasi – métallique de VO<sub>2</sub>, est examiné à la lumière des théories existantes sur l'effet de la taille (théorie Fuchs – Sondheimer et théorie Mayadas – Shatzkes). Nous avons conclu que les couches minces de V (métallique) et de VO<sub>2</sub> (semi – conductrice et quasi – métallique) dans les trois phases suivent le modèle de F – S ; physiquement, la diffusion des électrons est dominée par les deux surfaces externes (effet 1-D). À partir de ces théories, nous avons calculé les libres parcours moyens pour l'ensemble des couches minces de vanadium dans l'état métallique et de VO<sub>2</sub> dans les phases semi – conductrices et quasi – métallique. Nous avons illustré l'effet de l'épaisseur sur la transmittance et la réflectance dans les deux phases. Un accent particulier est également mis sur l'impact de l'épaisseur sur les deux types d'hystérésis, mettant en lumière la distinction entre la température de transition dérivée de l'hystérésis optique et celle dérivée de l'hystérésis électrique. En appliquant le modèle de Drude, qui combine le comportement optique et électrique, tous les paramètres pertinents (fréquence du plasma et densité d'électrons libres) sont calculés pour les deux phases des couches minces de VO<sub>2</sub>. Tous les paramètres obtenus et le fort comportement de commutation thermochromique indiquent que les couches minces sont principalement constituées de VO<sub>2</sub>. Cette étude complète et approfondie pourrait permettre de mieux comprendre et concevoir des dispositifs de commutation basés sur des couches minces de VO<sub>2</sub>.

La principale contribution réside dans l'étude de l'impact de l'épaisseur sur les performances optiques et électriques du revêtement de VO<sub>2</sub>.

## **1.2 L'article 1:**



Contents lists available at ScienceDirect

# Thin Solid Films

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/tsf](http://www.elsevier.com/locate/tsf)

## Film thickness dependent electron transport and optical properties of thermochromic VO<sub>2</sub>

Adil Driouach, B. Abdel Samad\*, P.V. Ashrit

*Thin Films and Photonics Research Group (GCMP), Department of Physics & Astronomy, Université de Moncton, Moncton, NB E1A3E9, Canada*

## ARTICLE INFO

**Keywords:**  
 Vanadium dioxide  
 Thin films  
 Phase transition  
 Hysteresis  
 Optical switching  
 Electrical switching

## ABSTRACT

Vanadium dioxide (VO<sub>2</sub>) thin films are very well known for their efficient thermochromic properties, i.e. temperature dependent reversible switching of their optical and electrical properties, rooted in a first order phase change at the transition temperature of 68 °C. Despite a vast amount of basic and applied research on VO<sub>2</sub> thin films, a simultaneous study of the optical and electrical switching properties, especially as functions of film thickness is scarcely reported. Such a study may provide interesting insight into the basics of thermochromic switching and lead to a better designing of more efficient thermochromically switching optical and electrical interactive devices. In this work we have studied the film thickness dependence of the optical and electrical properties of sputter deposited VO<sub>2</sub> thin films. The size dependent electrical behavior of these films is examined in the light of the existing theories. Applying Drude model which combines the optical and electrical behaviour, all the relevant parameters (plasma frequency and free electron density) are calculated for the semi-conducting and metallic phases of the VO<sub>2</sub> thin films. All the obtained parameters and the strong thermochromic switching behaviour indicate that the films are predominantly made up of VO<sub>2</sub>. Importance of distinction between optical hysteresis derived transition temperature and the one derived from resistance hysteresis is emphasized. This comprehensive and in-depth study is expected to lead to a better understanding and design of switching devices based on VO<sub>2</sub> thin films.

## 1. Introduction

Of all the transition metal oxides exhibiting chromogenic properties, Vanadium dioxide (VO<sub>2</sub>), showing very efficient thermochromic properties has been studied extensively over the last few decades. Very large changes in the optical, electrical, and structural properties occur in this material, especially in thin form, as it undergoes a semiconductor to metal phase transition at the temperature of around 68 °C. Below this transition temperature, VO<sub>2</sub> is known to exhibit monoclinic, M1, and another slightly distorted monoclinic, M2, structures which transform to tetragonal rutile at high temperature [1]. All the simultaneous changes occurring around the transition temperature, that too with dissimilar structures have made it a challenge to arrive at a comprehensive theoretical model. The experimental results are often discussed in the light of two models, Peierls' and Mott-Hubbard's with limited success. Peierls' model is embedded in the low temperature deformation (insulating/semiconductor phase) and high temperature regularisation (metallic phase) of the crystal lattice while Mott-Hubbard's model is based on strong correlation of electrons under transition conditions [2].

Other theories where VO<sub>2</sub> phase transition is considered as percolation transition treatable through effective medium theories and electron-phonon interaction have also been proposed [3,4]. In the absence of a comprehensive theoretical model that can explain wide ranging thermochromic behaviour of VO<sub>2</sub>, it has been suggested that one should use the theoretical approach that best fits the experimental results [5]. This aspect becomes even more important while working with thin films that are prepared by wide-ranging methods and in different conditions that impart different nanostructures to the film. Irrespective of the debate on the most successful theoretical model, there has been an enormous amount of experimental work that is being carried out on a variety of VO<sub>2</sub> films and their doped and/or nanostructured form exhibiting a whole range of switching properties. These in-depth works have also led to many VO<sub>2</sub> switching based applications in photonics, opto-electronic devices, energy efficiency and other areas [6–8].

Despite the vast amount of research work carried out on VO<sub>2</sub> thin films over the last couple of decades, very little work is devoted to the systematic study of film thickness dependence of the optical and, especially, the electrical properties. It is very well known that film thickness

\* Corresponding author.

E-mail address: [bassel.abdel.samad@umanitoba.ca](mailto:bassel.abdel.samad@umanitoba.ca) (B.A. Samad).

and nanostructure play an important role in the transport properties of almost all the materials [9]. The electron transport properties, in turn, play an important role due to their contribution to correlation in phase transition, especially in discerning whether the phase transition mechanism is rooted in the Mott-Hubbard model (electron correlation) or Peierls model (atomic distortion). Hence, the rarely studied electron transport properties can contribute significantly to our understanding of the transition phenomenon [10,11]. This understanding is equally important from the application point of view as thermally activated electrical switching phenomenon forms the basis of many VO<sub>2</sub> based devices [6–8]. A simultaneous and in-depth study of both the optical and the electrical properties on the same VO<sub>2</sub> samples is rarely reported. Fu et al. have carried out one such comprehensive study of a VO<sub>2</sub> film [12]. However, their work was limited to a single 250 nm thick VO<sub>2</sub> film prepared by pulsed laser deposition method on sapphire substrate.

In this work, we have carried out a simultaneous study of the optical and electrical properties of sputter deposited VO<sub>2</sub> thin films as functions of film thickness, below and above the phase transition temperature. All the relevant parameters associated with the size dependence of the optical and electrical properties and their switching have been calculated using the existing models. The results of this size-dependency study are expected to help us better understand and tailor the VO<sub>2</sub> thin films for various applications.

## 2. Experimental details

A two-step approach was followed for the fabrication of the vanadium dioxide (VO<sub>2</sub>) films:

(1) deposition of metallic vanadium thin film by a radio frequency magnetron sputtering system and (2) controlled thermal oxidation of the obtained metallic films in a vacuum oven to form VO<sub>2</sub> films. A high purity Vanadium target (99.99%) (ACI Alloys Inc, PO# P0018324) of 1.5" diameter was used to deposit vanadium thin films on to clean glass substrates (Corning 2947-75-25) of dimensions 25 mm x 75 mm x 1 mm. Prior to film deposition the glass substrates were subjected to hand cleaning with soap water and then to ultrasonic cleaning in a soap water bath for 5 min. Then the substrates were rinsed several times in running distilled water and the ultrasonic cleaning in a distilled water bath was repeated for another 5 min. The substrates were then dried using high purity nitrogen gas. Following this the substrates were rinsed first by acetone and then by methanol and nitrogen gas drying was repeated. Finally, the substrates were heated in an oven set to 400°C for one hour to release any trapped gases.

The vanadium film was sputter deposited in a vacuum chamber (base pressure of 0.2 mPa) at a working pressure of 0.2 Pa by using argon gas at a flow rate of 50 sccm and 83 W magnetron power. The target-to-substrate distance was 10 cm. The vanadium metal film was then oxidized in a vacuum oven with controllable oxygen gas flow. After placing the vanadium metal sample in the oven, the vacuum oven was pumped down to an initial pressure of  $1.3 \times 10^{-4}$  Pa before introducing oxygen gas at the flow rate of 12 sccm raising the pressure to 26.7 Pa. The samples were annealed at this pressure and at a temperature of 500 °C, over varying duration ranging from few minutes to few hours, depending on the thickness of the vanadium film to ensure optimum oxidation. The vanadium film thickness was controlled by varying the deposition time and was later measured by an atomic force microscope (AFM) and then verified by ellipsometry. The thickness of VO<sub>2</sub> thin films thus obtained under the uptake of oxygen was measured by AFM and verified by an in-house transmission-reflection ellipsometer working in the visible and near infrared (NIR) region. The experimental data was fitted with the thin film theory using the Optikan software to obtain the refractive indices and the film thickness [13]. The preparation conditions and the thickness of the various VO<sub>2</sub> thin films obtained are shown in Table 1.

The film resistance was measured as a function of film thickness using Keithley (Model 2750) four-point probe system controlled by a

**Table 1**  
VO<sub>2</sub> thin film preparation conditions.

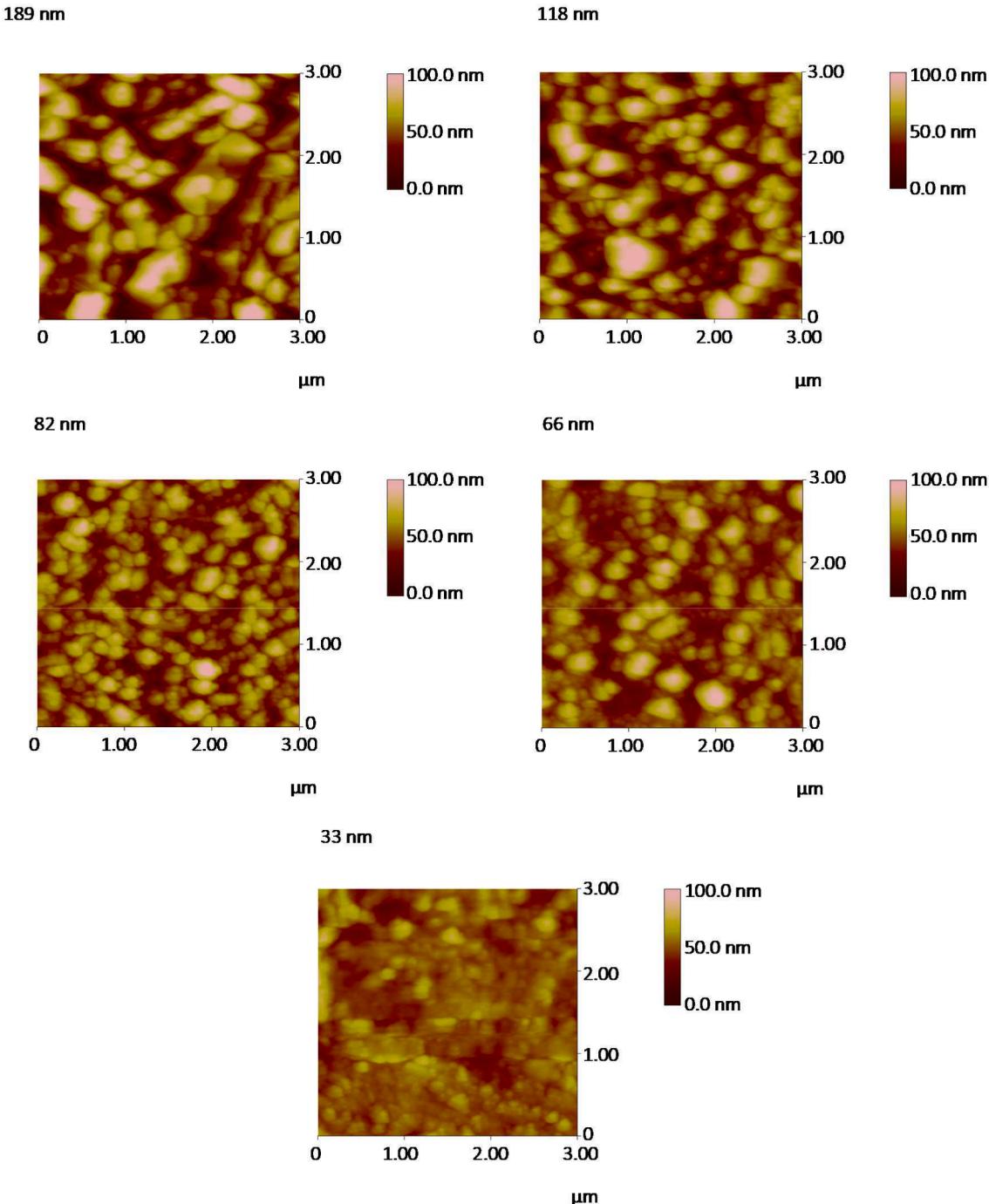
Vanadium deposition time (min)	Vanadium thickness (nm)	Annealing time (min)	Vanadium dioxide thickness (nm)
2	17	15	33
4	32	20	66
8	41	35	82
12	54	60	118
20	93	95	189
25	120	120	266

LabVIEW program. The resistance measured by this method on our samples corresponds to 1.6 mm separation between the electrodes. For each VO<sub>2</sub> sample, the film resistance was also measured as a function of temperature to study the hysteresis behavior of the films. The optical characterization of the VO<sub>2</sub> films was carried out at room (20 °C) and at the temperature of 90 °C using Cary 5000 UV-Vis-NIR double beam spectrometer in the wavelength range between 200 nm and 2500 nm. The surface morphology study of the films was also carried out using the AFM (Dimension 3100 of Digital Instruments on a VT102 vibration isolation table). The AFM measurements were in the tapping mode of the AFM system for better results. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies were carried out to determine the chemical composition of our films using a Thermo VG Scientific (Multilab 2000) system with Mg x-ray source operating at 14 kV, 20 mA with K-alpha x-ray energy of 1253.6 eV. The electron analyzer was a CLAM4 hemispherical one with 30 eV pass energy.

## 3. Results & discussion

In Fig. 1 are shown the surface morphology of the VO<sub>2</sub> films of different thicknesses in 2-D form images. Roughness values were obtained using the AFM image analysis software. The average roughness value corresponds to the arithmetic average of the absolute value of the surface height deviations measured from the mean plane. As can be seen here, the lower thickness films show a relatively smoother surface compared to the thicker films. The lateral grain size in each case was calculated manually from the corresponding AFM image by using the instrument's software. With increasing film thickness the lateral grain size and surface roughness are seen to increase. The average lateral grain size in the thinnest VO<sub>2</sub> film (33 nm) was found to be around 244 nm which increased to more than double the value to 571 nm for the thickest (266 nm) VO<sub>2</sub> film. This increasing grain size could be a combined effect of increasing film thickness as well as increasing agglomeration over a longer period of annealing in thicker films. Similarly, the surface roughness of these films was found to increase with film thickness, with a root mean square roughness value varying from 7.8 nm to 13.6 nm to 21.4 nm in VO<sub>2</sub> films with the thickness of 33 nm, 82 nm and 189 nm, respectively.

In Fig. 2 is shown an example of the XPS scan for our thickest film (266 nm) which clearly indicates the predominant formation of VO<sub>2</sub> film. However, the XPS analysis carried out indicates only the surface state (10 nm) of the film. Hence, the presence of other vanadyl oxides such as V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cannot be ruled out, as it is very well-known that VO<sub>2</sub> forms in a very narrow band of preparation conditions [14,15]. The binding energy in Fig. 2 shows clearly the VO<sub>2</sub> phase with a +4-oxidation state for V. The split peak of vanadium (V 2p<sub>3/2</sub> and V 2p<sub>1/2</sub>) correspond precisely to the energy ~ 516 eV and ~ 523 eV for our VO<sub>2</sub> thin film. Also, the peak presents at ~ 530 eV corresponds to the O 1s. The small peaks shown in the XPS scan are called Satellites. The Xray Satellite J is associated with the transition between the V 2p core level and the states O 2p, O 2s. The Xray Satellite A is associated with the transition between the V 2p core-level and O 2s states. The Xray Satellite D and G are associated with the transition between the V 2p core-level and O 2p states. These results confirm the presence of pure VO<sub>2</sub> phase



**Fig. 1.** AFM images of the surface of  $\text{VO}_2$  thin films of different thicknesses.

in our thin film. Our XPS results are in agreement with the work done by other authors [14,15]. However, all the electrical, optical, and especially the thermochromic properties occurring around  $68^\circ\text{C}$  described in the following sections indicate that the film behavior is predominantly  $\text{VO}_2$  based.

In Fig. 3 is shown the film thickness dependence of the sheet resistance of the vanadium metal film as well as those of vanadium dioxide ( $\text{VO}_2$ ) film, below ( $20^\circ\text{C}$ ) and above ( $90^\circ\text{C}$ ) the transition temperature. The size effect and its similar nature is clearly evident from this figure in all the three cases though the resistance values in the three cases differ significantly according to their respective phase. The size effect stems from the increasing restriction imposed on the free electron transport at the film boundaries with decreasing film thickness [9]. The similarity in

the nature of their variation also indicates the predominant conversion of the metallic film into the oxide at all the thicknesses. The vanadium film in accordance with its metallic state shows a low resistance of a few ohms for the thick films (resistivity of  $2.81 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ) approaching the reported bulk resistivity value of  $\rho_0 = 2 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$  [16] that increases drastically with decreasing film thickness. The room temperature  $\text{VO}_2$  film being a semiconductor, exhibits a high resistance in the mega-ohm range which also increases rapidly with decreasing film thickness. The  $\text{VO}_2$  film, above the transition temperature ( $90^\circ\text{C}$ ), being in its switched state approaching a near metallic phase exhibits a much lower resistance of the order of kilo-ohms in thick films which also rapidly increases with decreasing film thickness. In both the cases ( $\text{VO}_2$  ( $20^\circ\text{C}$ ) and  $\text{VO}_2$  ( $90^\circ\text{C}$ )), the resistivity values of our thick  $\text{VO}_2$  films ( $71.8 \Omega \text{ cm}$  at  $20^\circ\text{C}$  and

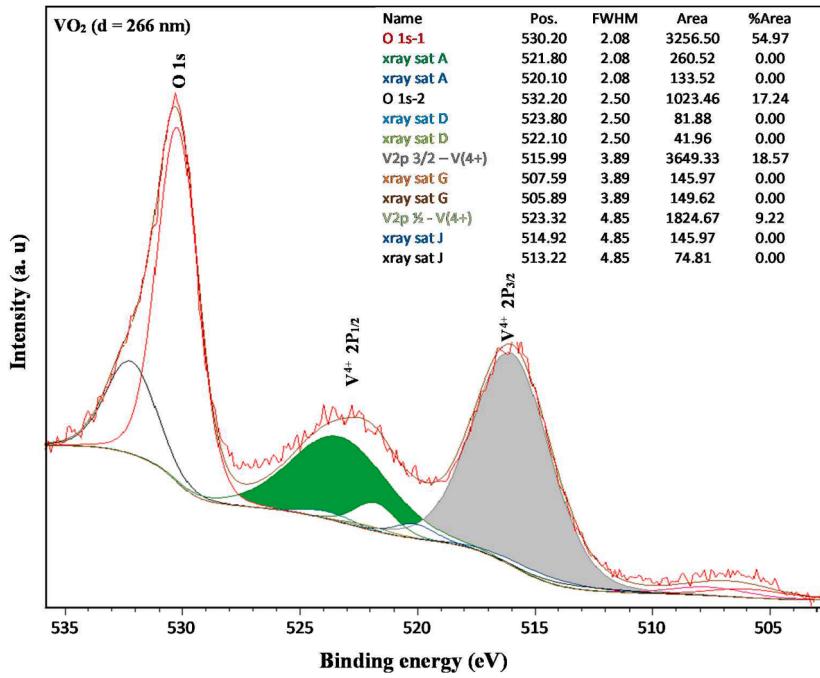


Fig. 2. XPS scan of a 266 nm thick film indicating the oxidation of the vanadium film to  $\text{VO}_2$ .

$7 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$  at  $90^\circ\text{C}$ ) are comparable to the reported values ( $10^2 \Omega \text{ cm}$  at  $20^\circ\text{C}$  and  $10^{-3} \Omega \text{ cm}$  at  $70^\circ\text{C}$ ) [17].

Such thickness dependence of electron transport in thin films is generally studied in the light of two well-known theories or the variations of these models, the Fuchs-Sondheimer (F-S) model or the Mayadas-Shatzkes (M-S) model [18–22]. The F-S model considers the electron scattering from the bulk of the film (isotropic background scattering from combined effect of phonons and point defects) and the diffuse or specular scattering occurring at the film surfaces. The M-S model, on the other hand, takes into consideration, additionally, the electron scattering at the grain boundaries. The specular (or elastic) scattering occurring at the film surfaces in the F-S model is considered in terms of a parameter  $p$  describing the probability of specular scattering at the surface. If  $p = 0$  the electron scattering is diffusive (inelastic) and does not contribute to the electrical transport and,  $p = 1$  represents a perfectly specular (elastic) scattering at the film surface. The Boltzmann's equation is then solved in both the models taking into consideration the contribution from the various scattering mechanisms. Accordingly, the film resistance in the F-S model leads to two equations, one for the thick films and the other for the very thin films as below:

$$\frac{\rho_f}{\rho_0} = 1 + \frac{3}{8} \frac{\lambda_0(1-p)}{d}, k \gg 1 \text{ (thick film regime)} \quad (1)$$

$$\frac{\rho_f}{\rho_0} = \frac{4}{3} \frac{1-p}{1+p} \frac{\lambda_0}{d} \left( \ln \frac{\lambda_0}{d} \right)^{-1} k \ll 1 \text{ (very thin film regime)} \quad (2)$$

where  $\rho_0$  is the resistivity of bulk monocrystalline form of the material,  $\rho_f$  is the resistivity of the film,  $\lambda_0$  represents the mean free path of the electrons,  $d$  is the film thickness and  $k$  called the “reduced thickness”, is given by  $\frac{d}{\lambda_0}$ . Essentially the variation of resistance with film thickness is expressed in terms of the “reduced thickness”.

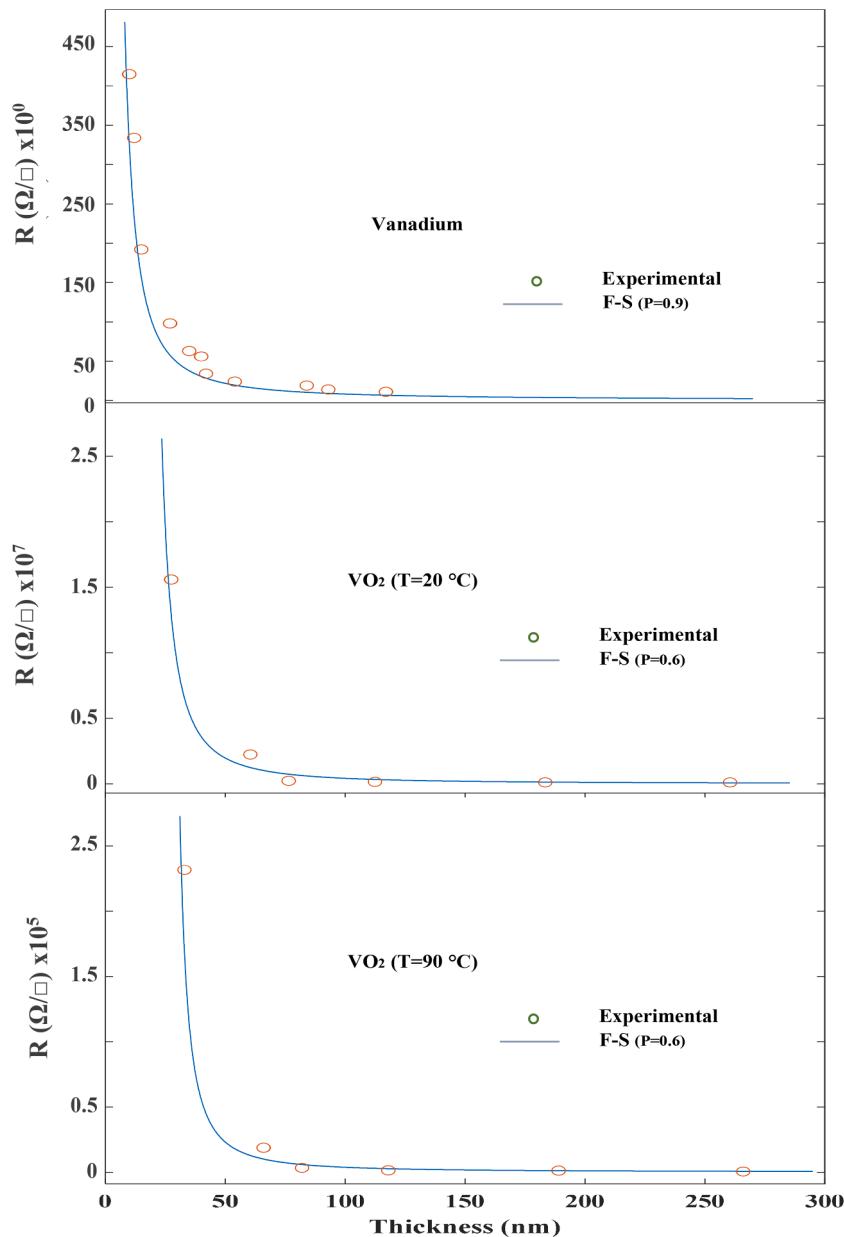
The electron transport equation for thin films according to the M-S model that takes into account all the three sources of electron scattering (isotropic background scattering, film surfaces and grain boundaries) becomes,

$$\frac{\rho_f}{\rho_0} = \left[ 1 + \frac{3}{8} \frac{(1-p)\lambda_0}{d} f(\alpha) \right] f(\alpha)^{-1} \quad (3)$$

where  $f(\alpha) = 1 - \frac{3}{2}\alpha + 3\alpha^2 - 3\alpha^3 \ln(1 + \frac{1}{\alpha})$  and  $\alpha$  is the scattering parameter. If  $f(\alpha) \rightarrow 1$  the Eq. (3) is same as the main equation of F-S model (1).

These equations were fitted to the experimental data shown in Fig. 3. It was found that in all the three cases ( $\text{V}$ ,  $\text{VO}_2$  ( $20^\circ\text{C}$ ) and  $\text{VO}_2$  ( $90^\circ\text{C}$ )), the F-S model Eqs (1) and (2) were the best fit indicating the predominant surface scattering of electrons. The mean free path  $\lambda_0$  of F-S model was estimated by linearizing the F-S equations [23]. The F-S equation was then fitted to the experimental data as shown in Fig. 3 from this  $\lambda_0$  value by adjusting the  $p$  value. While the specular parameter  $p$ , basically a fitting parameter, was found to be (0.7) in the case of the vanadium film, a value of  $p$  (0.9) had to be used in the case of  $\text{VO}_2$  films in the semiconductor ( $20^\circ\text{C}$ ) and metallic state ( $90^\circ\text{C}$ ). This difference probably indicates a smoothening at the film surface due to the internal structural change occurring in the  $\text{VO}_2$  rutile phase. The values of  $\lambda_0$  obtained for each of the three cases are shown in Table 2 below. It can be clearly seen that the values of the electron mean free path thus calculated are in accordance with the phase of the films,  $\text{V}$  (metallic),  $\text{VO}_2$  ( $20^\circ\text{C}$ ) (semiconductor) and  $\text{VO}_2$  ( $90^\circ\text{C}$ ) (near metallic). These mean free path values are comparable to other metal films [22–24].

In Fig. 4 are shown the film resistance hysteresis of the  $\text{VO}_2$  films of various thicknesses. A large variation in the film resistance (from room temperature to high temperature) as well as in the nature of the hysteresis is seen with increasing  $\text{VO}_2$  film thickness. These results are in accordance with the others reported [11]. The transition temperature was calculated from the hysteresis curves for each of the  $\text{VO}_2$  films using the slopes of the  $R$  vs  $T$  curves during the heating and cooling arms during transition. Globally it is seen that the transition temperature, of the heating cycle as well as of the cooling cycle, is found to decrease with increasing film thickness. These values vary from around  $65^\circ\text{C}$  for the thinner film (66 nm) to around  $57^\circ\text{C}$  for the thickest film (266 nm) on the heating cycle of the hysteresis and between around  $53^\circ\text{C}$  for the thinner film (33 nm) to around  $48^\circ\text{C}$  for the thickest film (266 nm) on the cooling cycle of the hysteresis. This is a very significant variation in the transition temperature as a function of  $\text{VO}_2$  film thickness. Such variations in transition temperature as a function of  $\text{VO}_2$  film thickness are also reported by other researchers [25]. However, the tendency in our case, a systematic decrease in transition temperature with increasing



**Fig. 3.** Film sheet resistance as a function of thickness for the vanadium metal and the vanadium dioxide ( $\text{VO}_2$ ) film, below ( $20^\circ\text{C}$ ) and above ( $90^\circ\text{C}$ ) the transition temperature.

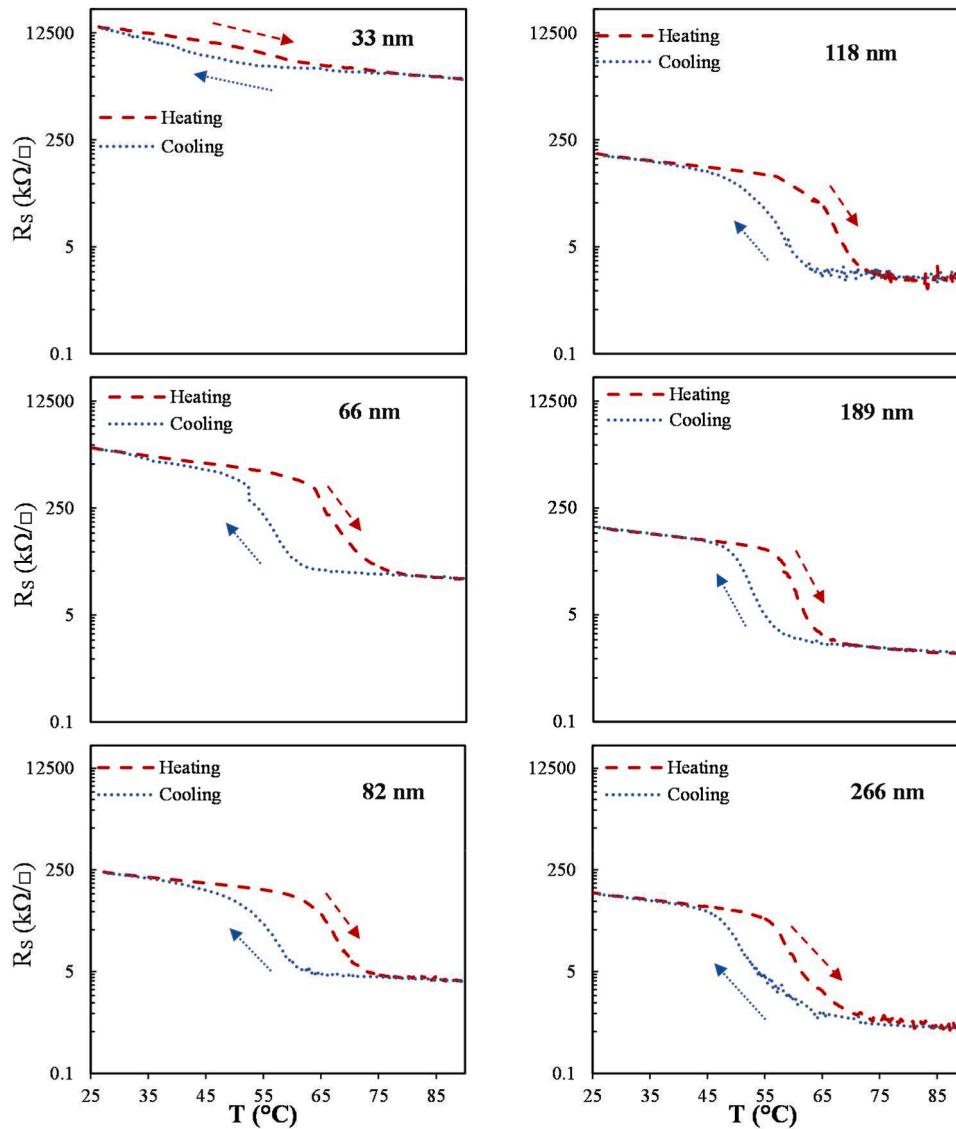
**Table 2**  
Mean free path ( $\lambda_0$ ) values obtained from the FS model for V and  $\text{VO}_2$  films.

Film	$\lambda_0$ (nm)
Vanadium (V)	221
$\text{VO}_2$ ( $T=20^\circ\text{C}$ )	1936
$\text{VO}_2$ ( $T=90^\circ\text{C}$ )	674

film thickness is different compared to their random variation. In our earlier work on fast atom beam (FAB) treated  $\text{VO}_2$  thin films, it was found that the film nanostructure plays an important role in imparting the transition temperature [26]. In that work it was found that the FAB treated  $\text{VO}_2$  films were denser as seen from the atomic force microscopy images and had a lower transition temperature and lower resistance. The effect of film nanostructure on the transition temperature is also reported by others [27]. Hence, we surmise that in the present work, our

sputter deposited and annealed  $\text{VO}_2$  thick films have a denser structure than the thinner films and hence show a lower transition temperature.

In Fig. 5 is shown the optical switching behaviour of the  $\text{VO}_2$  films of different film thickness. All the films studied show a significant thermochromic switch i.e. change in transmittance in the near infrared region above the transition temperature, indicating the predominant conversion of vanadium to  $\text{VO}_2$ . As expected, the film transmittance at room temperature increases with decreasing film thickness, especially in the visible region where the  $\text{VO}_2$  absorption is very effective. From a value of around 75% transmittance in the thinnest film (33 nm) in the mid visible region, a drop to 10% transmittance can be seen in the thickest film (266 nm). The near infrared transmittance, however, does not change as drastically with thickness, changing between around 80% to 60% between these films. Hence, even the thickest  $\text{VO}_2$  film (266 nm) shows a peak transmittance of around 60% in the near infrared region. At high temperature, there is a very efficient optical switch in all the films, with the optical contrast increasing with the film thickness. While a 20% drop in transmittance is seen at higher wavelengths in the 33 nm



**Fig. 4.** Resistance hysteresis behavior of VO<sub>2</sub> films of different thicknesses.

thick film, a drop of more than 50% in transmittance is seen in the 266 nm thick film. Such drop to near-zero transmittance are reported quite often in thick VO<sub>2</sub> films [28].

Such efficient and fast optical switch makes the thick VO<sub>2</sub> films attractive for various applications. Although thin VO<sub>2</sub> films show an overall higher transmittance in the solar spectral range, their thermochromic switching efficiency is much less. In order to evaluate the optimum thickness for solar applications of VO<sub>2</sub> films we have calculated the integrated solar ( $T_{solar}$ ) and photopic ( $T_{photopic}$ ) transmittances for the various VO<sub>2</sub> films in both the normal and the switched states, as follows:

$$T_{solar} = \frac{\int_{300}^{2000} \mathcal{O}_{sol}(\lambda) T(\lambda) d\lambda}{\int_{300}^{2000} \mathcal{O}_{sol}(\lambda) d\lambda} \quad \text{and} \quad T_{photopic} = \frac{\int_{400}^{800} \mathcal{O}_{lum}(\lambda) T(\lambda) d\lambda}{\int_{400}^{800} \mathcal{O}_{lum}(\lambda) d\lambda}$$

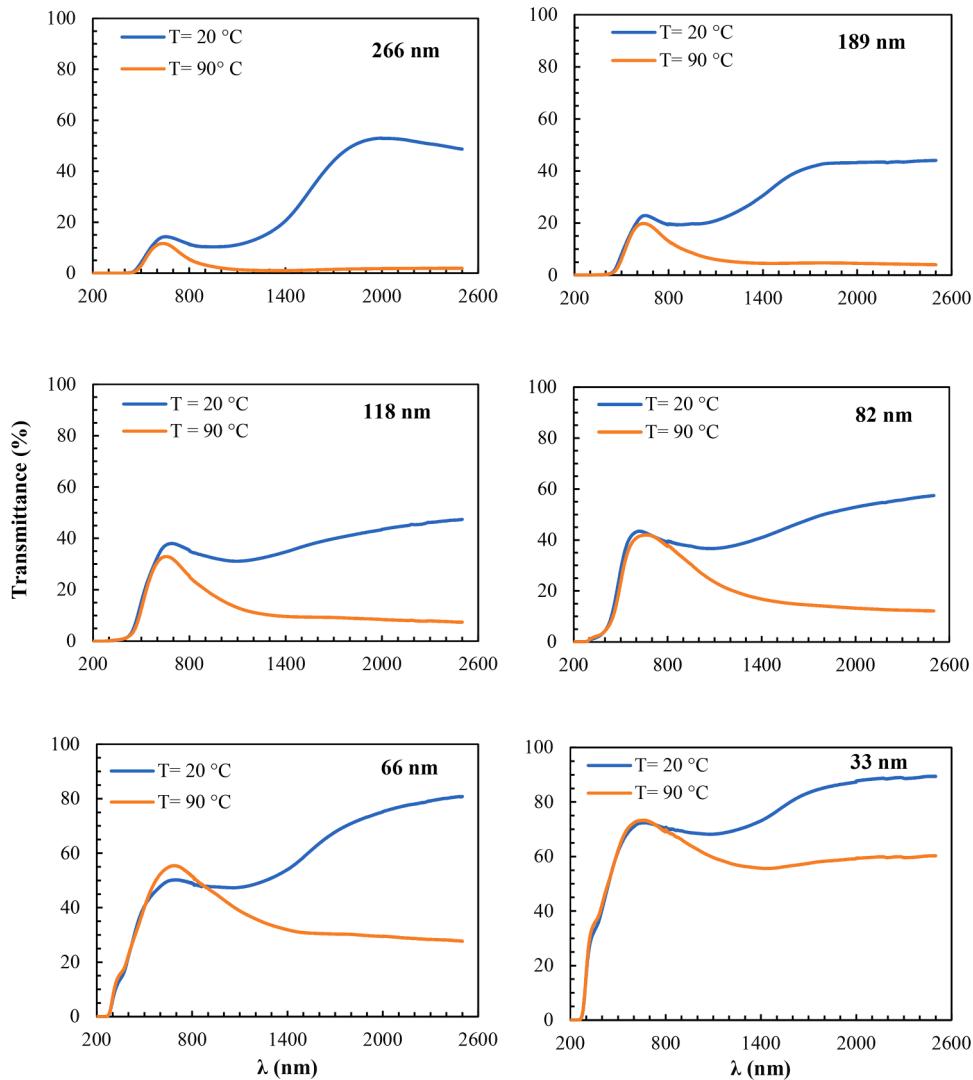
where,  $T(\lambda)$  is the spectral transmittance,  $\mathcal{O}_{sol}(\lambda)$  solar spectral irradiance at 1.5 Air Mass in the wavelength range between 300 and 2000 nm and  $\mathcal{O}_{lum}(\lambda)$  is the sensitivity of human eye for photopic vision in wavelength range between 400 and 800 nm.

The integrated transmittance values are presented in Table 3, which shows that the photopic transmittance ( $T_{photopic}$ ) obtained at 20 °C and 90 °C both decreases drastically with increasing film thickness as also seen in Fig. 5. Further, not much change in this value ( $\Delta T_{photopic}$ ) (not

shown in the table) is seen above and below the transition temperature. Similarly, the integrated solar transmittance ( $T_{solar}$ ) also decreases rapidly at both the temperatures with increasing film thickness. However, the solar transmittance switch ( $\Delta T_{solar}$ ), as shown in the table, is relatively more significant.

The maximum change is exhibited by the VO<sub>2</sub> film with 118 nm thickness. This film exhibits a  $\Delta T_{solar}$  of 16.2 %, which is much higher than many single layer VO<sub>2</sub> deposited by physical vapour deposition [25]. This value is expected to be quite adequate for energy saving applications [29,30]. However, the  $T_{photopic}$  of the VO<sub>2</sub> film with 118 nm thickness of around 26% falls short of the desired value of 50% for the smart window application [25,30]. This switching performance as well as the  $T_{photopic}$  can be improved by further optimizing the thickness and adding suitable antireflection coatings [25,30].

In Fig. 6 are shown the optical hysteresis cycles recorded at a wavelength of 2000 nm. Like the resistance hysteresis shown in Fig. 4, film thickness seems to play an important role in determining the nature of the optical hysteresis. With increasing VO<sub>2</sub> thickness, the optical hysteresis cycles become more defined and narrower, also showing large transmittance switch. Transition temperature was also calculated from these curves using the slope of the heating and cooling paths. Contrary to the transition temperature derived from the resistance hysteresis, in the



**Fig. 5.** Transmittance spectra of the VO<sub>2</sub> thin films of various thicknesses above (90 °C) and below (20 °C) the transition temperature.

**Table 3**

Integrated solar and photopic transmittance of VO<sub>2</sub> films for various thicknesses above and below the transition temperature.

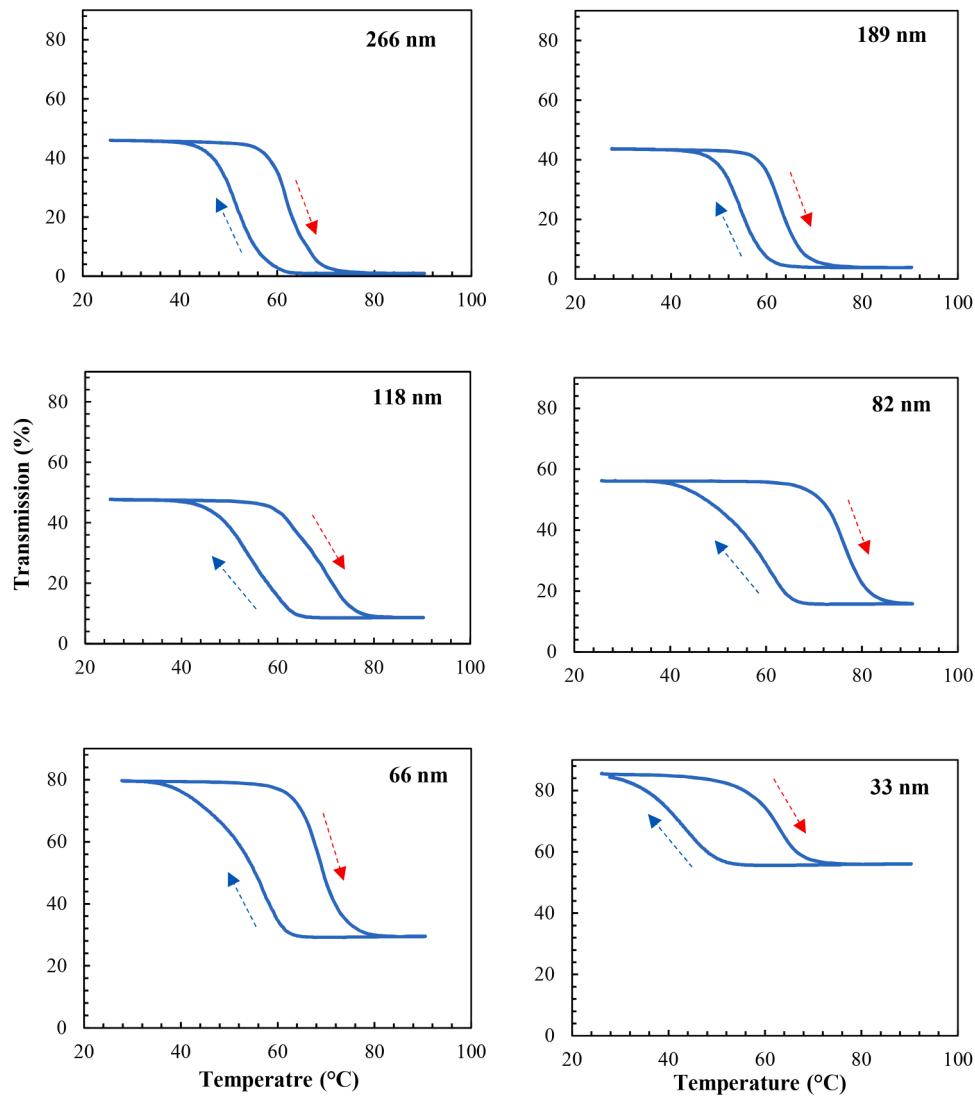
D (nm)	T <sub>photopic</sub> (%) at 20 °C	T <sub>photopic</sub> (%) at 90 °C	T <sub>solar</sub> (%) at 20 °C	T <sub>solar</sub> (%) at 90 °C	ΔT <sub>solar</sub> (%)
33	67.7	68.9	71.5	63.8	7.7
66	45.0	47.9	51.0	43.3	7.7
82	38.6	35.3	39.7	28.7	11
118	25.9	24.0	34.5	18.3	16.2
189	15.7	14.2	23.7	9.2	14.5
266	9.4	8.0	15.7	3.5	12.2

optical hysteresis case, the transition temperature was found to increase with increasing film thickness. The transition temperature on the heating path of the optical hysteresis cycle (Fig. 6) was found to be 56 °C for the thinnest film (33 nm) while for the thickest film (266 nm) it was 63 °C. Similarly on the cooling path of the optical hysteresis these values were 45 °C and 55 °C for the thinnest (33 nm) and the thickest (266 nm), respectively. As observed above in the case of the transition temperature calculated from resistance hysteresis curves, the values of transition temperature and their variation with film thickness is comparable to other reports [25], although in our case there is a systematic increase in optical hysteresis derived transition temperature as a function of thickness. The Table 4 are shown the transition temperatures derived

from the optical and electrical hysteresis of the VO<sub>2</sub> films of different thicknesses.

Several important observations can be made by comparing the optical and electrical hysteresis curves. The optical hysteresis cycles are better defined than the electrical ones for each film thickness. The resistance hysteresis is based on the microscopic phenomenon of free electron transport in the semiconducting (before transition) and near-metallic phase (post transition) and is marred by the scattering of electrons from the various local sources named above such as film interfaces, grain boundaries, defects, impurities. In contrast, the optical hysteresis is a macroscopic phenomenon occurring as an average behaviour over a large probing area of optical beam incidence. Hence, the optical hysteresis is invariably better defined than the electrical one. This difference in optical and electrical behaviour is also interesting from the application point of view. The efficiency and optical switching behaviour of the VO<sub>2</sub> based applications such as smart windows [6,30] and radiators [31] should be analyzed based on the transition temperature derived from the optical hysteresis. Similarly, for applications based on the electrical property switching of VO<sub>2</sub> thin films such as thermal switches [32], sensors [33] need to be studied and applied in the light of the transition temperature based on the electrical hysteresis. Discussion and comparison of transition temperatures derived from a single method should be avoided.

According to Drude theory, the optical and electrical behavior of



**Fig. 6.** Optical hysteresis cycles recorded at the wavelength of 2000 nm for the VO<sub>2</sub> thin films of different thicknesses.

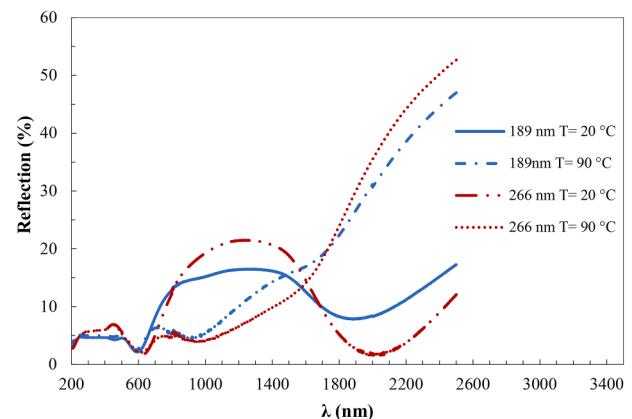
**Table 4**

The electrical and optical transition temperatures calculated from the electrical and optical hysteresis cycles of VO<sub>2</sub> films of different thicknesses.

D (nm)	T <sub>el</sub> Heating (°C)	T <sub>el</sub> Cooling (°C)	T <sub>op</sub> Heating (°C)	T <sub>op</sub> Cooling (°C)
33	–	–	56.3	44.9
66	64.3	51.6	61.6	46.9
82	63.6	51.5	71.4	53.5
118	61.6	50.0	62.2	54.3
189	57.9	49.8	62.8	54.7
266	56.7	47.7	63.9	55.8

solids is connected through the equation  $n_e = \frac{\omega_p^2 m_e^* \epsilon_0 \epsilon_\infty}{e^2}$ , where  $\omega_p$  is the plasma frequency,  $n_e$  is the free electron density,  $e$  is the electron charge,  $m_e^*$  is the effective mass  $\epsilon_0$  and  $\epsilon_\infty$  in this equation represent, respectively, the permittivity of free space and the optical dielectric constant of the medium [12].  $\omega_p$  is defined as the frequency at which the real part of the dielectric function vanishes. i.e.  $\epsilon_1(\omega_p) = 0$ . This frequency occurs when the material changes from a metallic to a dielectric response [34]. Hence, the plasma edge,  $\omega_p$  can be deduced from the frequency at which the reflectance, changes from a minimum to a maximum value. In our present work, the plasma wavelength  $\lambda_p$  was deduced from the

reflectance spectra of the VO<sub>2</sub> films of thickness 189 nm and 266 nm in both their high temperature and room temperature states. The estimation of the plasma edge in our thinner films was rather difficult due to other optical effects and the location of the edge outside the spectral region of our measurements. In Fig. 7 are shown these reflectance



**Fig. 7.** Reflection spectra of 189 nm and 266 nm thick VO<sub>2</sub> films above (90 °C) and below (20 °C) the transition temperature.

spectra used to estimate the  $\lambda_p$  and consequently the  $\omega_p$  in each state. The free electron density was calculated from the Drude relation above using an effective mass value of  $3.5m_0$  [35]. In Table 5 are given the results for these two thick VO<sub>2</sub> films above (90 °C) and below (20 °C) the transition temperature. These values, like the film resistivity shown in Fig. 3, are in accordance with the phase (metallic or semiconductor) of VO<sub>2</sub>. While the density of free electrons does not change significantly or systematically, being a density value, with film thickness in the two phases, an increase in free electron density of the order of 3 is seen in both the films. These results on free electron density change are comparable to other reports [12]. However, the free electron density and the degree of its increase with the thermochromic switch in VO<sub>2</sub> thin films varies to a great extent depending on the nature of the film and the substrate due to the strain induced. This difference can also arise from the various parameters such as the effective mass of electrons ( $m_e^*$ ) measured or assumed for the calculation of free electron density.  $m_e^*$  is reported to change widely between  $3.5m_e$  and  $23m_e$ ,  $m_e$  being the electron mass [12]. The clear shift of the plasma frequency to higher values arising from the increased free electron density and the ensuing reflectance in the metallic state of VO<sub>2</sub> can also be seen in Table 5. These results suggest strongly to the electronic correlation and its predominant contribution to the increased electrical and optical activity in the VO<sub>2</sub> metallic state i.e. in favour of Mott-Hubbard's model.

#### 4. Conclusion

In this work we have studied the structural, electrical transport and optical property dependence of the sputter deposited and oxidized thermochromic VO<sub>2</sub> thin films as functions of film thickness. The granular structure and the surface roughness of the VO<sub>2</sub> film is found to increase with increasing film thickness probably due to the increased thermal activation during oxidation of the thick films. The XPS studies as well as the optical, electrical and thermochromic behavior of the films studied indicate the effective conversion of the vanadium film to VO<sub>2</sub>, although traces of other vanadyl oxides may be present. The size effect theories applied to the electrical resistance of vanadium and VO<sub>2</sub> thin films, above and below the transition temperature, indicate the predominance of surface scattering of electrons in all these cases. The sheet resistance in all the cases follows the Fuchs-Sondheimer theory. The mean free path calculated for vanadium films as well as the, VO<sub>2</sub> below (20 °C) and above (90 °C) the transition temperature is in accordance, respectively, with their metallic, semiconductor or near metallic states. A comparative study of the integrated solar transmission ( $T_{\text{solar}}$ ) of VO<sub>2</sub> films of various thicknesses shows that the 118 nm thick film shows the best thermochromic efficiency of over 16%, although the integrated photopic transmittance ( $T_{\text{photopic}}$ ) needs to be improved. Such an improvement is possible through the application of antireflection coatings. A comparison of the optical and electrical hysteresis results seems to show an important difference in the optical and electrical switching behavior. This underlines the importance to distinguish between transition temperature derived from the two distinctly different approaches. Drude theory, unifying the optical and electrical properties, is used to arrive at the free electron density and the 3 orders of increase in the metallic state of VO<sub>2</sub> in our thicker films. These results underline the important electronic contribution to the thermochromic phenomenon in VO<sub>2</sub> thin films. This comprehensive study on the electrical transport and optical properties carried out on the same sample and samples with different thicknesses is expected to help in better designing of devices based on the optical and/or electrical switching of VO<sub>2</sub> thin films for various applications.

#### Data availability

All data available on request from the authors.

**Table 5**

Free electron density ( $n_e$ ) and the plasma frequency ( $\omega_p$ ) at low (20 °C) and high temperature (90 °C) for VO<sub>2</sub> films of 189 nm and 266 nm.

D (nm)	$n_e$ at 20 °C (cm <sup>-3</sup> )	$n_e$ at 90 °C (cm <sup>-3</sup> )	$\omega_p$ at 20 °C (cm <sup>-1</sup> )	$\omega_p$ at 90 °C (cm <sup>-1</sup> )
189	2.51x10 <sup>20</sup>	1.16x10 <sup>23</sup>	5307	8210
266	2.18x10 <sup>20</sup>	1.03x10 <sup>23</sup>	4943	7739

#### CRediT authorship contribution statement

**Adil Driouach:** Methodology, Software, Validation, Project administration. **B. Abdel Samad:** Data curation, Writing – review & editing, Conceptualization, Supervision. **P.V. Ashrit:** Conceptualization, Visualization, Investigation, Writing – original draft, Conceptualization, Supervision.

#### Declaration of Competing Interest

The authors declare the following financial interests/personal relationships which may be considered as potential competing interests:

Bassel Abdel Samad reports financial support was provided by Université de Moncton.

#### Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge Mr. Pierre St-Onge for the technical support rendered in this work. Also, thanks to the New Brunswick Innovation Foundation (NBIF) and the Natural Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC) for the financial support in carrying out this work.

The authors declare that no conflict of interest exists in this work.

#### References

- [1] B.Y. Qu, L. Liu, Y. Xie, B.C. Pan, Theoretical study of the new compound VO<sub>2</sub> (D), Phys. Lett. A 375 (2011) 3474, <https://doi.org/10.1016/2011.08.004>.
- [2] R.M. Wentzcovitch, W.W. Schulz, P.B. Allen, VO<sub>2</sub>: Peierls or Mott-Hubbard? A view from band theory, Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 3389, <https://doi.org/10.1103/72.3389>.
- [3] P.U. Jepsen, B.M. Fischer, A. Thoman, H. Helm, J.Y. Suh, R. Lopez, R.F. Haglund, Metal-insulator phase transition in a VO<sub>2</sub> thin film observed with terahertz spectroscopy, Phys. Rev. B 74 (2006), 205103, <https://doi.org/10.1103/74.205103>.
- [4] K. Okazaki, S. Sugai, Y. Muraoka, Z. Hiroi, Role of electron-electron and electron-phonon interaction effects in the optical conductivity of VO<sub>2</sub>, Phys. Rev. B 73 (2006), 165116, <https://doi.org/10.1103/73.165116>.
- [5] G. Hamaoui, N. Horny, C.L. Gomez-Heredia, J.A. Ramirez-Rincon, J. Ordóñez-Miranda, C. Champeaux, F. Dumas-Bouchiat, J.J. Alvarado-Gil, Y. Ezzahri, K. Joulain, M. Chirtoc, Thermophysical characterisation of VO<sub>2</sub> thin films hysteresis and its application in thermal rectification, Sci. Rep. 9 (2019) 8728, <https://doi.org/10.1038/s41598-019-45436-0>.
- [6] C. Batista, M. Ribeiro, V. Teixeira, Synthesis and characterization of VO<sub>2</sub>-based thermochromic thin films for energy-efficient windows, Nanoscale Res. Lett. 6 (2011) 301. <http://www.nanoscalereslett.com/content/6/1/301>.
- [7] T.V. Son, K. Zongo, C. Ba, G. Beydaglyan, A. Haché, Pure optical phase control with vanadium dioxide thin films, Opt. Commun. 320 (2014) 151, <https://doi.org/10.1016/2014.01.037>.
- [8] S. Zhang, M.A. Kats, Y. Cui, Y.Y. Zhou, S. Ramanathan, F. Capasso, Current-modulated optical properties of vanadium dioxide thin films in the phase transition region, Appl. Phys. Lett. 105 (2014), 211104, <https://doi.org/10.1063/1.4902924>.
- [9] M. Ohring, Materials Science of Thin Films, Elsevier Academic press, New Jersey, 2001.
- [10] R.M. Wentzcovitch, W.W. Schulz, P.B. Allen, VO<sub>2</sub>: Peierls or mott-hubbard, a view from band theory, Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 3389, <https://doi.org/10.1103/72.3389>.
- [11] X. Chen, Q. Lv, Resistance hysteresis loop characteristic analysis of VO<sub>2</sub> thin film for high sensitive microbolometer, Optik 126 (20) (2015) 2718–2722, <https://doi.org/10.1016/2015.06.076>.
- [12] D. Fu, K. Liu, T. Tao, K. Lo, C. Cheng, B. Liu, R. Zhang, H.A. Bechtel, J. Wu, Comprehensive study of the metal-insulator transition in pulsed laser deposited epitaxial VO<sub>2</sub> thin films, J. Appl. Phys. 113 (2013), 043707, <https://doi.org/10.1063/1.4788804>.
- [13] G. Bader, P.V. Ashrit, F.E. Giroud, V.V. Truong, Reflection-transmission photoellipsometry: theory and experiments, Appl. Opt. 34 (10) (1995) 1684, <https://doi.org/10.1364/34.001684>.

- [14] C. Songhee, S. Jaeseok, O. Junhyeob, J.H. L, J. Jae Hyuck, L. Shinbuhm, Sharp contrast in the electrical and optical properties of vanadium Wadsley ( $V_{m}O_{2m+1}$ ,  $m > 1$ ) epitaxial films selectively stabilized on (111)-oriented Y-stabilized  $ZrO_2$ , Phys. Rev. Mater. 3 (6) (2019), 063401, <https://doi.org/10.1103/3.063401>.
- [15] M.J. Casanova, Y.R. Barbaux, XPS studies of  $V_2O_5$ ,  $V_6O_{13}$ ,  $VO_2$  and  $V_2O_3$ , J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 71 (1995) 249–261, [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(94\)02291-7](https://doi.org/10.1016/0368-2048(94)02291-7).
- [16] A. Cezairliyan, F. Righini, J.L. McClure, Simultaneous Measurements of heat capacity, electrical resistivity, and hemispherical total emittance by a pulse heating technique: vanadium, 1500 to 2100 K, J. Res. Natl. Bureau Stand. A.Phys. Chem. 78A (2) (1974). No. [https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/78A/jresv78An2p14\\_3\\_A1b.pdf](https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/78A/jresv78An2p14_3_A1b.pdf).
- [17] D. Ruzmetov, D. Heiman, B.B. Claflin, V. Narayananmurti, S. Ramanathan, Hall carrier density and magnetoresistance measurements in thin-film vanadium dioxide across the metal-insulator transition, Phys. Rev. B 79 (2009), 153107, <https://doi.org/10.1103/79.153107>.
- [18] K. Fuchs, N.F. Mott, The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals, Camb. Phi. Soc. 34 (1938) 100, <https://doi.org/10.1017/S0305004100019952>.
- [19] E.H. Sondheimer, The mean free path of electrons in metals, Adv. Phys 1 (1952) 1, <https://doi.org/10.1080/00018735200101151>.
- [20] A.F. Mayadas, M. Shatzkesandand, J.F. Janak, Electrical resistivity model for polycrystalline films: the case of specular reflection at external surfaces, Appl. Phys. Lett 14 (1969) 345, <https://doi.org/10.1063/1.1652680>.
- [21] A.F. Mayadas, M. Shatzkes, Electrical-resistivity model for polycrystalline films: the case of arbitrary reflection at external surfaces, Phys. Rev. B 1 (1970) 1382, <https://doi.org/10.1103/B.1.1382>.
- [22] D. Gall, Electron mean free path in elemental metals, Appl. Phys. 119 (2016), 085101, <https://doi.org/10.1063/1.4942216>.
- [23] C.R. Tellier, A.J. Tosser, Size Effects in Thin Films, Elsevier Scientific, North Holland, Amsterdam, New York, 1982.
- [24] A. Sofi, M. Shah, A. Kandasami, Structural, optical and electrical properties of ITO thin films, J. Electron. Mater. (2017) 5915–5919, <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5915-9>.
- [25] Y. Yang, X. Cao, G. Sun, S. Long, T. Chang, X. Li, P. Jin, Transmittance change with thickness for polycrystalline  $VO_2$  films deposited at room temperature, J. Alloy. Compd. 791 (2019) 648, <https://doi.org/10.1016/2019.03.278>.
- [26] P.V. Ashrit, B. Abdel Samad, K. Kouglbenou, Tailoring of the thermochromic properties of vanadium dioxide thin films for heat management applications, SVC Bull. Fall Winter Page (2018) 55. <https://cdn.flipsack.com/widget/v2/widget.html?hash=fdf80leq&bcolor=EEEEEE&t=1539273077>.
- [27] P. Jin, S. Nakao, S. Tanemura, Tungsten doping into vanadium dioxide thermochromic films by high-energy ion implantation and thermal annealing, Thin Solid Films 324 (1998) 151, [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)00362-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)00362-9).
- [28] R. Balu, P.V. Ashrit, Near-zero IR transmission in the metal-insulator transition of  $VO_2$  thin films, Appl. Phys. Lett. 92 (2008), 021904, <https://doi.org/10.1063/1.2834367>.
- [29] Edited by X. Cao, P. Jin, S. Ameen, M.S. Akhtar, Solar modulation utilizing  $VO_2$ -based thermochromic coatings for energy-saving applications. Hyung-Shik Shin Chapter 1, IntechOpen, London, UK, 2018, pp. 3–24.
- [30] Y. Gao, H. Luo, Z. Zhang, L. Kang, Z. Chen, J. Du, M. Kanehira, C. Cao, Nanoceramic  $VO_2$  thermochromic smart glass: a review on progress in solution processing, Nano Energy 1 (2012) 221–246, <https://doi.org/10.1016/2011.12.002>.
- [31] M. Gurvitch, S. Luryi, A. Polyakov, A. Shabalov, Nonhysteretic behavior inside the hysteresis loop of  $VO_2$  and its possible application in infrared imaging, J. Appl. Phys. 106 (2009), 104504, <https://doi.org/10.1063/1.3243286>.
- [32] S. Jessadaluk, N. Khemasiri, P. Rattanawarinchai, S. Rahong, A. Rangkasikorn, N. Kayunkid, S. Wirunchit, A. Klamchuen, J. Nukeaw, A tunable thermal switching device based on Joule heating-induced metal-insulator transition in  $VO_2$  thin films via an external electric field, Jpn. J. Appl. Phys. 58 (2019) SDDE12, <https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab0aca>.
- [33] J. Huotari, A.L. Spetz, J. Lappalainen, Gas sensing properties of pulsed laser deposited vanadium oxide thin films, in: Proceedings of the 14th International Meeting on Chemical Sensors, IMCS 2012University of Oulu (Finland, 2012, pp. 279–382, <https://doi.org/10.5162/IMCS2012/3.3.2>.
- [34] A. Bansal, S.S. Verma, Searching for alternative plasmonic materials for specific applications, Indian J. Mater. Sci. 2014 (2014), 897125, <https://doi.org/10.1155/2014/897125>.
- [35] W.H. Rosevear, W. Paul, Hall effect in  $VO_2$  near the semiconductor-to-metal transition, Phys. Rev. B 7 (1973) 2109, <https://doi.org/10.1103/7.2109>.

## **Chapitre 2 – Film thickness dependence of electrical hysteresis and Hall effect of thermochromic VO<sub>2</sub> thin films**

### **2.1 Résumé de l'article 2**

*Adil Driouach, B. Abdel Samad, P.V. Ashrit, Film thickness dependence of electrical hysteresis and Hall effect of thermochromic VO<sub>2</sub> thin films, Fourth International Workshop on Thin-Films for Electronics, Electro-optics, Energy and Sensors (TFE3S 2022) SPIE, TFE22 - 36 V. 3 (p.1 of 8).*

Après avoir exploré l'influence de l'épaisseur sur les propriétés optiques et électriques dans notre première publication, nous avons étudié en profondeur l'influence de la variation du champ magnétique sur les propriétés du transport d'électrons des couches minces de VO<sub>2</sub> en fonction de leur épaisseur, tant dans la phase semi – conductrice que dans la phase quasi – métallique.

La variation de la tension de Hall en fonction du champ magnétique a été soigneusement mesurée pour chaque épaisseur de la couche mince de VO<sub>2</sub>. Grâce à ces mesures de tension de Hall, nous avons pu calculer avec précision la densité d'électrons libres ( $n_e$ ), la constante de Hall ( $R_H$ ), ainsi que la mobilité des électrons ( $\mu$ ), tant au-dessus qu'au-dessous de la température de transition, pour chaque échantillon de VO<sub>2</sub>. Les variations de tous ces paramètres, en particulier la densité d'électrons libres, concordent avec la transition de semi – conducteur à métal observée et les valeurs rapportées dans la littérature. La caractérisation des couches minces de VO<sub>2</sub> a inclus une analyse approfondie de la transmittance, de la morphologie et de la résistance en fonction de leur épaisseur. Simultanément, l'évolution de la température de transition électrique a été déterminée à partir de la variation de la résistance au cours des cycles de chauffage et de refroidissement. Cette étude nous conduit à considérer que nos résultats pourraient soutenir le modèle de transition de phase de Mott – Hubbard. Cette étude nous a également fourni la méthodologie nécessaire pour examiner l'évolution complète des courbes d'hystérésis de  $U_H$  et, surtout de  $n_e$ , ce qui constituera l'objectif de notre prochain article.

### **2.2 L'article 2**

# PROCEEDINGS OF SPIE

SPIEDigitalLibrary.org/conference-proceedings-of-spie

## Film thickness dependence of electrical hysteresis and Hall effect of thermochromic VO<sub>2</sub> thin films

Adil Driouach, B. Abdel Samad, P. Ashrit

Adil Driouach, B. Abdel Samad, P. V. Ashrit, "Film thickness dependence of electrical hysteresis and Hall effect of thermochromic VO<sub>2</sub> thin films," Proc. SPIE 12477, International Workshop on Thin Films for Electronics, Electro-Optics, Energy and Sensors 2022, 1247709 (31 January 2023); doi: 10.1117/12.2647941

**SPIE.**

Event: International Workshop on Thin Films for Electronics, Electro-Optics, Energy and Sensors, 2022, Boston, Massachusetts, United States

# Film thickness dependence of electrical hysteresis and Hall effect of thermochromic VO<sub>2</sub> thin films

**Adil Driouach, B. Abdel Samad and P. V. Ashrit**  
**Thin Films and Photonics Research Group (GCMP)**  
**Department of Physics & Astronomy**  
**Université de Moncton, Moncton, N.B. Canada E1A 3E9**

## ABSTRACT

Vanadium dioxide (VO<sub>2</sub>) is a very well-known thermochromic material exhibiting a very effective first order semiconductor to metal (SMT) transition at a temperature of around 68°C. In this work we have investigated the thermochromic properties of VO<sub>2</sub> thin films as a function of film thickness. The VO<sub>2</sub> films were deposited by a two-step method on glass substrates. The changes occurring around the SMT have been systematically characterized by structural, optical, electrical, magnetic studies and their hysteresis cycles. The correlation between film thickness and transition temperature has been established for the VO<sub>2</sub> films from the resistance variation during the heating and cooling cycles. The Hall voltage variation as a function of magnetic field has been measured for each of the VO<sub>2</sub> film thicknesses. These Hall voltage measurements have enabled us to calculate the free electron density above and below the transition temperature for each of the VO<sub>2</sub> samples. The free electron density changes conform to the semiconductor to metal transition observed and to the values mentioned in the literature.

**Keywords:** Vanadium dioxide (VO<sub>2</sub>), Thin Films, Thermochromism, Phase change, Transition temperature, Hysteresis cycle, Hall effect, Free electron density.

## 1. INTRODUCTION

Chromogenic materials are those that exhibit a reversible change in optical properties as functions of various external forces such as heat (thermochromic), light (photochromic), electric field (electrochromic) and more. Some Transition metal oxides (TMO) with their multiple oxidation states are one class of materials that are known to exhibit efficient chromogenic switching<sup>1</sup>. Vanadium dioxide (VO<sub>2</sub>) is one such TMO that exhibits a very efficient first order thermochromic switching at a relatively low temperature of 68°C. At this transition temperature ( $T_C$ ), VO<sub>2</sub> undergoes a semiconductor to metal transition (SMT) which is accompanied by various structural, optical, electrical and magnetic property change<sup>2</sup>. VO<sub>2</sub> undergoes a structural change from monoclinic ( $M1, M2$ ) below the transition temperature to a rutile ( $R$ ) tetragonal phase above the transition temperature. It also exhibits 3 to 4 orders of change in electrical resistance across this phase transition. Equally effective optical and magnetic changes are also exhibited during this phase change. In addition, the nanostructured and thin film forms of VO<sub>2</sub> are known to influence greatly the thermochromic behaviour of the VO<sub>2</sub><sup>3</sup>. The interactive nature of VO<sub>2</sub> via temperature and the possibility to impart a wide ranging thermochromic behaviour in this material, especially in thin film form, have made it an important material of applied and fundamental research focus. Various application possibilities such as smart windows<sup>4,5</sup>, thermal actuators<sup>6</sup> image detectors<sup>7</sup>, Smart Radiator Devices (SRD)<sup>8</sup> and more can be envisioned. The dynamic physical and chemical changes occurring in VO<sub>2</sub> during the phase change are also interesting from the fundamental research point of view. Two main theoretical models are used to examine the phase change; the Peierls model<sup>8</sup> based on the periodic distortion of the lattice or the Mott-Hubbard model<sup>9</sup> which is based on the electronic structure change. However, the debate for a comprehensive model that can explain all the simultaneous changes occurring during the thermochromic switching in VO<sub>2</sub> and the effect of the nanostructure on this switching continues. In the absence of such a comprehensive model, it has been indirectly suggested to apply the model that is most suitable for the prevailing thin film preparation conditions<sup>10</sup>. Despite the large amount of research in this area, very little work is devoted to a systematic study of the effect of film thickness on the thermochromic properties of VO<sub>2</sub>. Further, a simultaneous study of the optical, electrical and magnetic changes occurring on the same VO<sub>2</sub> samples is highly desirable to understand the thermochromic phenomenon. To the best of our knowledge Deyi Fu *et. al.*<sup>11</sup> are the only ones to have reported such simultaneous study on the same VO<sub>2</sub> thin film. However, their work is confined to a single film thickness. In this work,

we have studied the effect of the VO<sub>2</sub> film thickness on the different thermochromic properties. Reported in this work are VO<sub>2</sub> film thickness dependence of the electrical resistance, its thermal hysteresis and Hall effect. These measurements have enabled us to calculate the increase in free electron density during the phase change. The results are strongly in favour of the Mott-Hubbard model i.e. electronic transition based thermochromic switching.

## 2. EXPERIMENTAL DETAILS

VO<sub>2</sub> thin films were prepared by a two-step method on precleaned glass substrates. The first step consisted of the deposition of pure vanadium films using RF magnetron sputtering using a 1.5" diameter and 0.2" thick vanadium target of 99.9% purity (ACI Alloys Inc, PO# P0018324). The vacuum chamber was initially pumped down to a base pressure of 10<sup>-6</sup> Torr before introducing high purity argon to a working pressure of 0.5x10<sup>-3</sup> Torr maintaining a flow rate of 50 sccm. A magnetron power of 83 W was used during the deposition. The vanadium film thickness was initially controlled via the deposition time and subsequently the film thickness was measured using the Atomic Force Microscope (AFM). The second step was to oxidize the vanadium film in an oxygen-controlled atmosphere. This was carried out in a vacuum furnace which was initially pumped down to 10<sup>-6</sup> Torr and high purity oxygen was then introduced to maintain a working pressure of oxygen gas of 0.2 Torr with a flow rate of 12 sccm. The samples were heated to 500 °C, over variable durations depending on the thickness of the vanadium samples. The initial deposition time, the oxidation time as well as the thickness of the samples before and after oxidation are shown in Table I.

Table I: Pure vanadium(V) and VO<sub>2</sub> thin film preparation conditions.

Vanadium deposition time (min)	Vanadium thickness (nm)	Annealing time (min)	Vanadium dioxide thickness (nm)
4	32	20	66
12	54	60	118
20	93	95	189
25	120	120	266

The Atomic Force Microscope (AFM) (Dimension 3100 of Digital Instruments on a VT102 vibration isolation table) was also used to measure the surface morphology of our samples and to obtain the film surface roughness and grain size. An XPS system of Thermos VG Scientific (Multilab 2000) with Mg X-ray source operating at 14 kV, 20 mA with K-alpha X-ray energy of 1253.6 eV was used to obtain the film composition. The electron analyzer was a CLAM4 hemispherical one with 30 eV pass energy. Hall effect measurements were carried out using an electromagnet (CENCO Instruments Corporation) powered by a Trygon Electronics power supply. The VO<sub>2</sub> film resistance was measured using Films Instruments (Model 2750) four-point probe system controlled by a LabVIEW program. The optical characterization of the VO<sub>2</sub> films was carried out using the Cary 5000 UV-Vis-NIR double beam spectrometer in the wavelength range between 200 nm and 2500 nm.

## 3. RESULTS & DISCUSSION

### XPS

Shown in Figure 1 is a XPS scan of a VO<sub>2</sub> film of 266 nm thickness, as an example. The predominant presence of VO<sub>2</sub> (nearly 100%) was confirmed by these measurements. However, it is to be noted that the XPS measurements relate to the top 10 nm of the film. Hence, the presence of small quantities of other vanadyl oxides in the bulk of the film cannot be ruled out. The results were similar for all the other thicknesses confirming an effective conversion of the vanadium film into VO<sub>2</sub>. The presence of other oxide phases, VO, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> can be surmised. All the hereunder reported optical, electrical and magnetic properties and their switching around the known transition temperature (68°C) confirm the prevalent thermochromic switching of VO<sub>2</sub>.

### AFM

In Figure 2 are shown the Atomic Force Microscopy (AFM) images for VO<sub>2</sub> thin films of different thicknesses. As seen from these figures, the surface morphology and the grain size change with the VO<sub>2</sub> thicknesses. As the thickness of VO<sub>2</sub> films increases, the average roughness and grain size increase. This increase could be due to the combined effect of increasing coalescence of the smaller grains into larger ones with increasing annealing (oxidation) time as

well as increasing film thickness. The average grain size in the thinnest VO<sub>2</sub> film (66 nm) was found to be around 293 nm which increased to 571 nm for the thickest (266 nm) VO<sub>2</sub> film.

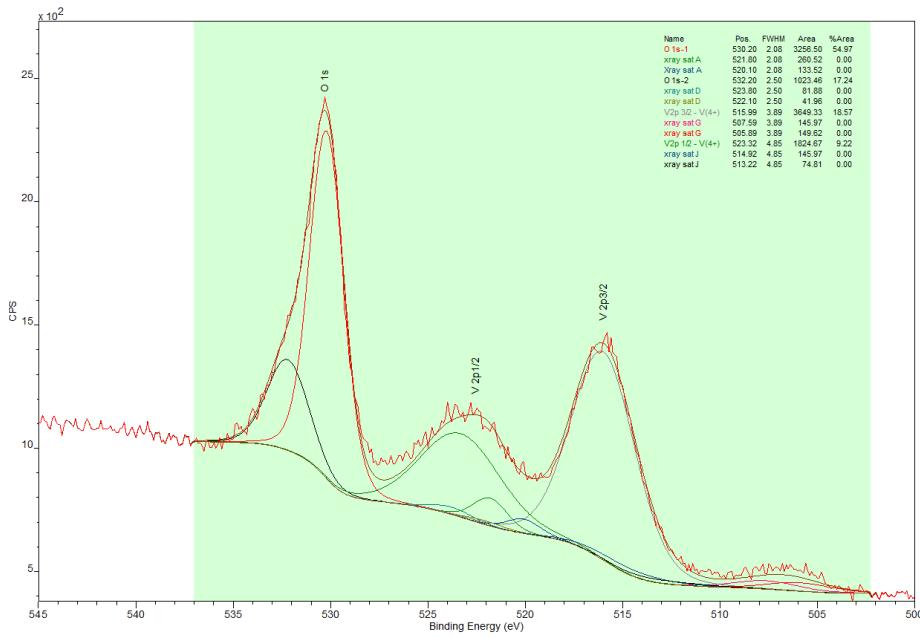


Figure 1: The XPS scan for VO<sub>2</sub> thin film of thickness 266 nm.

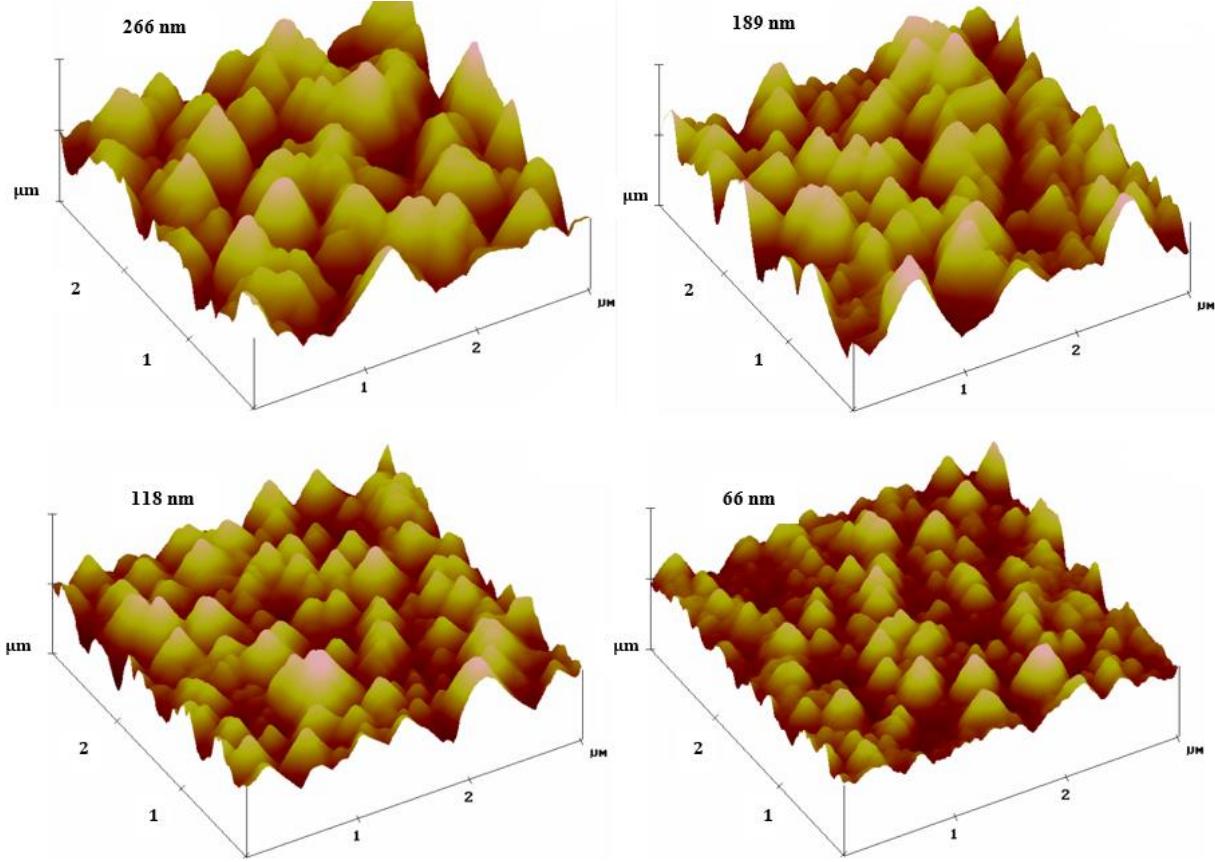


Figure 2: AFM images for VO<sub>2</sub> thin films of different thicknesses.

### Optical measurements

The transmittance spectra of the VO<sub>2</sub> films were measured at room temperature and at 90°C. In Figure 3 are shown these spectra for the four film thicknesses studied here. As seen in this figure, with increasing VO<sub>2</sub> film thickness the transmittance in the visible region of the spectrum drops rapidly due to the increasing absorption of the film in this region. The peak visible region transmittance drops from around 60% to around 10% between the thickest (266 nm) and thinnest (66 nm) VO<sub>2</sub> film reported here. This change in room temperature transmittance of the VO<sub>2</sub> films in the near-infrared region is not as significant with film thickness. At higher temperature (90°C), all the films show an effective change in transmittance in the near-infrared region confirming the predominant presence of VO<sub>2</sub>. The thickest film (266 nm) shows the maximum thermochromic switch where the near-infrared transmittance reaches near-zero values at high temperature. Such drop to near-zero transmittance in the near-infrared region at high temperatures is reported quite often in thick VO<sub>2</sub> films<sup>12</sup>. Such efficient and fast optical switch makes the thick VO<sub>2</sub> films attractive for various applications, especially as smart windows for energy efficiency application<sup>4,5</sup>.

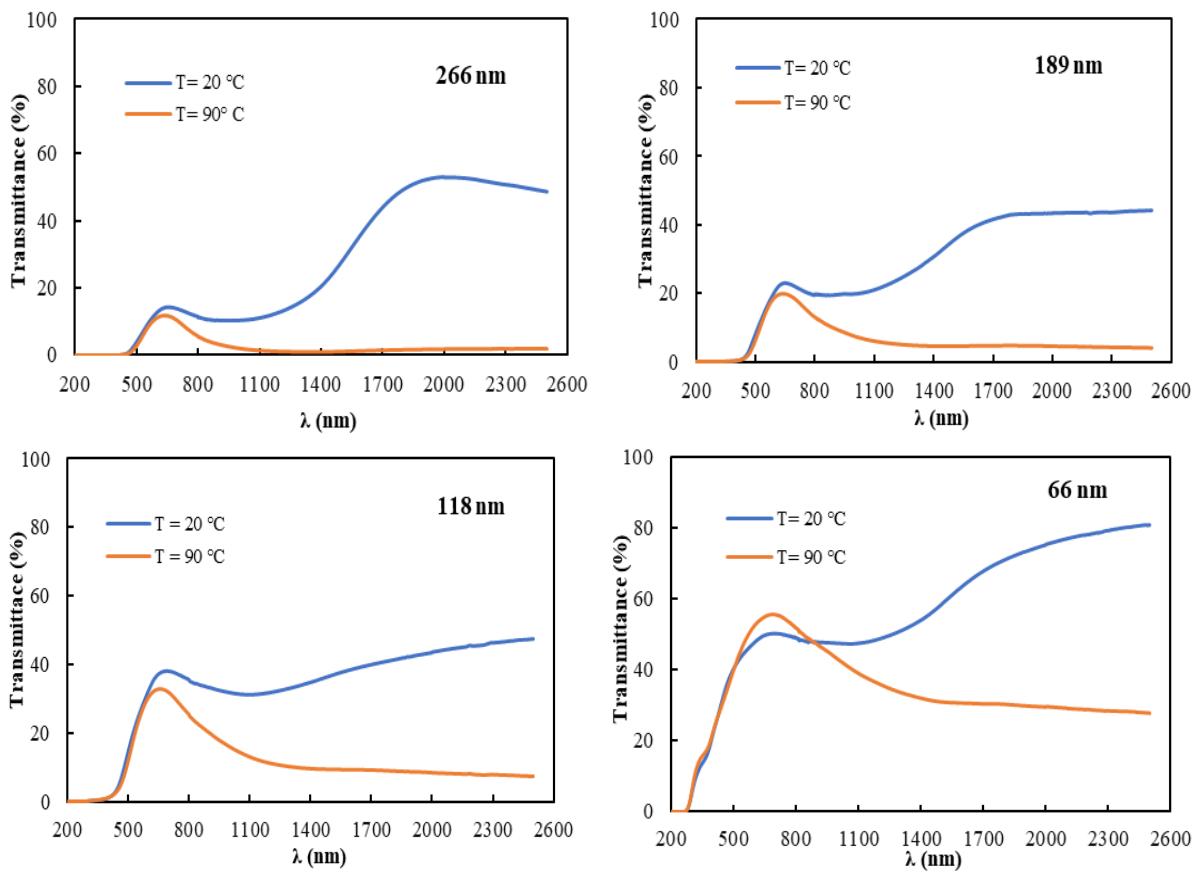


Figure 3: The transmittance spectra of VO<sub>2</sub> films of different thicknesses above and below the transition temperature.

### Electrical measurements

Electrical sheet resistance of all the VO<sub>2</sub> films was measured as a function of temperature, varying between room temperature and 90°C. The sheet resistance of the films was recorded during the heating and cooling cycles. As can be seen in Figure 4, all the VO<sub>2</sub> films show a clear hysteresis though the sheet resistance values change significantly with film thickness indicating once again the predominant presence of VO<sub>2</sub>. A drop in sheet resistance of 2 to 3 orders of magnitude is seen depending on the VO<sub>2</sub> film thickness. These changes are comparable to the reported values<sup>12,13</sup>. This change in the room temperature sheet resistance with film thickness is due to the well-known size effect that puts

severe restrictions on the electron mean free path which is generally treated with Fuchs-Sondheimer (F-S) Model<sup>14,15</sup>. The additional grain boundary scattering of the electrons also contributes to the electrical resistance and is commonly examined in the light of Mayadas-Shatzkes (M-S) model<sup>16</sup>. The transition temperature ( $T_c$ ) was calculated from the slopes of the heating and cooling arms of the hysteresis cycles of each of the VO<sub>2</sub> films<sup>12</sup>. A systematic decrease in  $T_c$  with increasing VO<sub>2</sub> film thickness was observed. These results are shown in Table II. The transition temperature ( $T_c$ ) is known to be strongly affected by the VO<sub>2</sub> film nanostructure<sup>3</sup>. As seen from the AFM images shown in Figure 2, we can deduce that the variation of the film structure with thickness is the principal cause of this systematic variation of  $T_c$  in our VO<sub>2</sub> films.

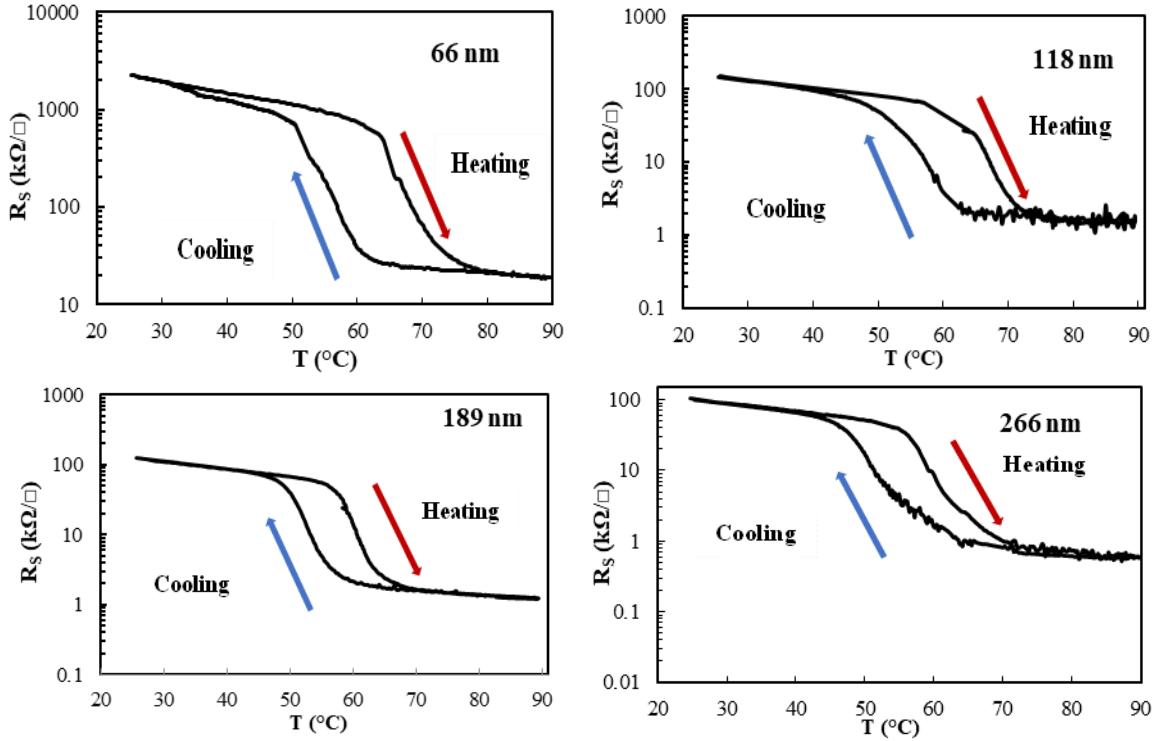


Figure 4: The sheet resistance hysteresis cycles of the VO<sub>2</sub> films of different thicknesses.

Table II: The transition temperature ( $T_c$ ) calculated from the hysteresis cycles of VO<sub>2</sub> films of different thicknesses.

D (nm)	66 nm	118 nm	189 nm	266 nm
$T_c$ Heating	64,3°C	61,6°C	57,9°C	56,7
$T_c$ Cooling	51,6°C	50°C	49,8°C	47,7

### Hall effect measurements

Hall effect measurements were carried out for all the VO<sub>2</sub> films both at room temperature and at 90°C by applying a magnetic field up to 600 mT. A constant current whose value varied according to the VO<sub>2</sub> film resistance was applied to the sample for these measurements. The measurements were carried out over three cycles of increasing and decreasing magnetic fields. Shown in Figure 5 is an example of Hall voltage ( $U_H$ ) generated in the sample as a function of applied magnetic field ( $B$ ) for the 266 nm thick VO<sub>2</sub> film at room temperature. As seen in this figure, a nearly linear

dependence of  $U_H$  on  $B$  was seen for each of the VO<sub>2</sub> films. Further, from the slope of this linear dependence ( $U_H = R_H BI/d$ ), where  $I$  is the current passing through the sample and  $d$  is the film thickness, the Hall Constant ( $R_H$ ) was calculated. From this  $R_H$  value, the free electron density  $n_e$  was obtained for each of the VO<sub>2</sub> samples above (90°C) and below (room temperature) the transition temperature ( $T_c$ ) from the relation,  $R_H = -1/n_e e$ ,  $e$  being the electron charge. The increase in the free electron density ( $n_e$ ) with the semiconductor to metal phase transition (SMT) is shown in Figure 6 for the VO<sub>2</sub> films of different thicknesses.  $n_e$  being an intensive parameter, does not show any thickness dependence. As can be seen in this figure, a change of 3 orders of magnitude in  $n_e$  is seen for each of the VO<sub>2</sub> film thicknesses studied. These results are comparable to the values of  $n_e$  reported by other researchers<sup>17,18</sup>, albeit slightly lower values in our case. This difference could be due to the effect of strain induced in our glass substrate as well as due to the presence of other vanadyl oxides. From these values of  $n_e$ , the electron mobility ( $\mu$ ) was also calculated for each of the VO<sub>2</sub> films above and below the transition temperature. In Table III are summarized all the results and compared with some of the results reported by others.

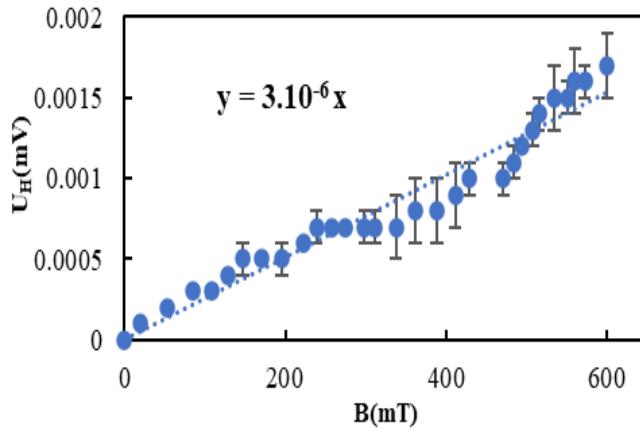


Figure 5: The Hall voltage ( $U_H$ ) with respect to the applied magnetic field ( $B$ ) for the 266 nm thick VO<sub>2</sub> film.

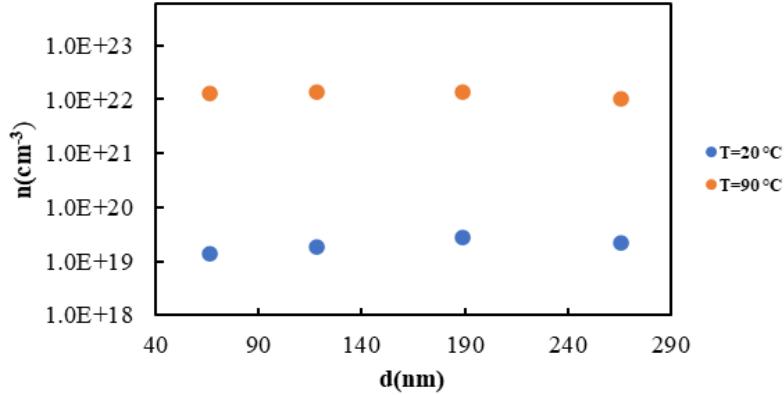


Figure 6: Free electron density ( $n_e$ ) change with phase transition as a function of VO<sub>2</sub> film thickness.

Table III: Change in free electron density ( $n_e$ ), Hall constant ( $R_H$ ) and electron mobility with semiconductor to metal phase transition of the VO<sub>2</sub> film thicknesses.

Reference	D [nm]	$n_e$ [cm <sup>-3</sup> ] at 20°C	$n_e$ [cm <sup>-3</sup> ] at 90°C	$R_H$ [cm <sup>-3</sup> ] at 20°C	$R_H$ [cm <sup>-3</sup> ] at 90°C	$\mu$ [cm <sup>2</sup> /V.S] at 20°C	$\mu$ [cm <sup>2</sup> /V.S] at 90°C
Our work	66	1.31 x 10 <sup>19</sup>	1.26 x 10 <sup>22</sup>	4.77 x 10 <sup>-1</sup>	4.95 x 10 <sup>-4</sup>	0.32 x 10 <sup>-1</sup>	0.40 x 10 <sup>-2</sup>
	118	1.63 x 10 <sup>19</sup>	1.40 x 10 <sup>22</sup>	3.83 x 10 <sup>-1</sup>	4.46 x 10 <sup>-4</sup>	2.50 x 10 <sup>-1</sup>	0.25 x 10 <sup>-1</sup>
	189	2.78 x 10 <sup>19</sup>	1.07 x 10 <sup>22</sup>	2.25 x 10 <sup>-1</sup>	5.85 x 10 <sup>-4</sup>	3.50 x 10 <sup>-1</sup>	0.25 x 10 <sup>-1</sup>
	266	4.62 x 10 <sup>19</sup>	1.01 x 10 <sup>22</sup>	1.35 x 10 <sup>-1</sup>	6.23 x 10 <sup>-4</sup>	0.15 x 10 <sup>-1</sup>	0.38 x 10 <sup>-2</sup>
Dmitry et al. <sup>17</sup>	100	1.10 x 10 <sup>19</sup>	1.70 x 10 <sup>23</sup>	5.68 x 10 <sup>-1</sup>	-	1.05 x 10 <sup>-1</sup>	0.75 x 10 <sup>-1</sup>
Deyi Fu et al. <sup>11</sup>	250	4.50 x 10 <sup>19</sup>	1.90 x 10 <sup>23</sup>	3.28 x 10 <sup>-1</sup>	-	2.2 x 10 <sup>-1</sup>	1.00 x 10 <sup>-1</sup>

#### 4. CONCLUSION

In this work, thermochromic properties of sputter deposited and oxidized VO<sub>2</sub> thin films were studied as a function of film thickness. The XPS analysis as well as the thermochromic switching that occurs around the transition temperature ( $T_s$ ) confirm the predominant presence of the VO<sub>2</sub> phase. The AFM study shows the dependence of the grain size and the surface roughness on the thickness of the VO<sub>2</sub> films. This dependence is due to the difference in annealing times used for the different thicknesses. A drop in sheet resistance of 2 orders of magnitude across the SMT as well as the resistance hysteresis was observed for all the films, although the resistance values were in accordance with the film thickness. The transition temperature ( $T_s$ ) calculated for each case shows a clear thickness dependence, with  $T_s$  decreasing with film thickness. Hall voltage ( $U_H$ ) measurements carried out on these samples show a linear dependence of the voltage generated on the strength of the magnetic field ( $B$ ). From these measurements we were able to calculate the free electron density ( $n_e$ ) as well as the mobility ( $\mu$ ) of the electrons below and above the transition temperature. The significant change in  $n_e$  across the SMT are in favour of the Mott-Hubbard model.

#### ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge Mr. Pierre St-Onge for the technical support rendered in this work. Also, thanks to the New Brunswick Innovation Foundation (NBIF) and the Natural Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC) for the financial support in carrying out this work.

#### REFERENCES

- [1] Pandurang V. Ashrit, *Transition Metal Oxide Thin Film – Based Chromogenics and Devices*, Ghenadi Korotcenkov (Series Editor), Elsevier, 2017.
- [2] Z. Yang, C.Ko and S. Ramanathan, “Oxide Electronics Utilizing Ultrafast Metal Insulator Transitions”, *Annual Review of Materials Research*, 41, 337 (2011).
- [3] P. Jin, S. Nakao, S. Tanemura, “Tungsten doping into Vanadium dioxide thermochromic films by high energy ion implantation and thermal annealing”, *Thin Solid Films*, 324, 151 (1998).
- [4] Cheikhou O. F. Ba, Souleymane T. Bah, Marc D’Auteuil, Vincent Fortin, P. V. Ashrit, Réal Vallé, “VO<sub>2</sub> thin films based active and passive thermochromic devices for energy management applications”, *Current Applied Physics* 14, 1531 (2014).
- [5] Carlos Batista, Ricardo M. Riberio and Vasco Teixeira, “Synthesis and characterization of VO<sub>2</sub>-based thermochromic thin films for energy-efficient windows”, *Nanoscale Research letters* 6, 301. (2011).
- [6] J. Cao, W. Fan, Q. Zhao, E. Sheu, A. Liu, C. Barret and J. Wu, “Recent advances for phase-transition materials for actuators”, *Journal of Applied Physics*, 108, 083538 (2010).
- [7] R.O. Dillon, K. Le and N. Ianno, “Thermochromic VO<sub>2</sub> sputtered by control of a vanadium-oxygen emission ratio”, *Thin Solid Films*, 398-9, 10 (2001).
- [8] R.M. Wentzcovitch, W.W.Shultz and P.B. Allen, “VO<sub>2</sub>: Peierls or Mott-Hubbard? A view from Band Theory”, *Physical Review Letters*, 99, 266402 (1994).
- [9] A. Zylbersztein and N.F. Mott, *Physical Review B*, 11, 4383 (1975).

- [10] G.V.Jorgenson and J.C. Lee, « Thermochromic materials and devices: Inorganic systems”, in Large Area Chromogenics ; Materials & Devices for Transmission control Eds. C.M. Lampert and C.G. Granqvist), SPIE Institute Series, Vol. IS4, 1990, Bellingham.
- [11] Deyi Fu, Kai Liu, Tao Tao, Kelvin Lo, Chun Cheng, Bin Liu, Rong Zhang, Hans A. Bechtel, and Junqiao Wu, “Comprehensive study of the metal-insulator transition in pulsed laser deposited epitaxial VO<sub>2</sub> thin films, Journal of Applied Physics, 113, 043707, (2013).
- [12] R. Balu and P.V.Ashrit, “Near-zero IR transmission in the metal-insulator transition of VO<sub>2</sub> thin films”, Applied Physics Letters, 92, 021904 (2008).
- [13] J. Rozen *et al.*, “Two-dimensional current percolation in nanocrystalline vanadium dioxide films”, Applied Physics Letters, 88, 081902 (2006).
- [14] K. Fuchs and N.F. Mott, “The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals”, Proc. Cambridge Phi Soc 34 (1), 100 (1938) Doi: 10.1017/S0305004100019952.
- [15] E.H. Sondheimer E H, “The mean free path of electrons in metals”, Adv. Phys 1, 1-42 (1952), Doi: <https://doi.org/10.1080/00018735200101151>.
- [16] A.F. Mayadas and M. Shatzkes, “Electrical-resistivity model for polycrystalline films: the case of arbitrary reflection at external surfaces”, Physical Review B, 1(4), 1382 (1970).
- [17] Dmitry *et al.*, “Hall carrier density and magnetoresistance measurements in thin-film vanadium dioxide across the metal-insulator transition”, Physical Review B, 79, 153107 (2009).

## **Chapitre 3 – Electron transport properties and free electron density evolution during the phase change in VO<sub>2</sub> thin films**

### **3.1 Résumé de l'article 3**

*Adil Driouach, B. Abdel Samad, P.V. Ashrit, Electron transport properties and free electron density evolution during the phase change in VO<sub>2</sub> thin films, Materials Research Bulletin, Volume 165, 2023, 112325, ISSN 0025-5408, Impact Factor: 5.4*

Le dioxyde de vanadium (VO<sub>2</sub>) est un matériau thermochromique très connu qui présente une transition semi – conducteur métal (SMT) du premier ordre très efficace à une température d'environ 68 °C. Les changements qui se produisent autour du SMT ont été systématiquement caractérisés par des études optiques, électriques et magnétiques. Les couches minces de VO<sub>2</sub> présentées dans cette étude ont été déposées à l'aide d'une méthode en deux étapes, impliquant la pulvérisation magnétron radiofréquence suivie de l'oxydation en four.

Dans le but de poursuivre le travail entamé dans le deuxième article, nous avons cherché à approfondir notre compréhension des propriétés de transport des électrons. L'objectif est d'apporter une contribution à la compréhension du mécanisme de changement de phase au sein du VO<sub>2</sub>, en évaluant si ce phénomène est davantage compatible avec le modèle de Peierls ou le modèle de Mott – Hubbard. Dans cette publication, nous avons rapporté les résultats d'une étude approfondie des propriétés de transport des électrons dans les couches minces de VO<sub>2</sub> de différentes épaisseurs tout au long du cycle de changement de phase réversible.

Les résultats de cette étude nous ont amenés à examiner l'évolution de la tension de Hall (U<sub>h</sub>) et de la densité d'électrons libres (n<sub>e</sub>) tout au long du cycle de transition de phase, établissant ainsi, pour la première fois, les cycles d'hystérésis réversibles de ces paramètres importants. Divers autres paramètres pertinents liés aux propriétés de transport, tels que le coefficient de température de la résistance (TCR) et l'énergie d'activation ( $\Delta E$ ), ont été calculés dans la phase semi – conductrice et dans la phase quasi – métallique des couches minces de VO<sub>2</sub>, mettant également en lumière l'effet de l'épaisseur sur ces paramètres. Cette évolution de n<sub>e</sub> tout au long du cycle d'hystérésis réversible, nous servira comme un outil efficace pour discerner l'influence ou la contribution d'autres couches semi – conductrices en tandem avec le VO<sub>2</sub>, notamment de la FITO. La forte corrélation entre le degré de changement de n<sub>e</sub> et la température autour de la transition nous amène à penser que nos résultats peuvent être en faveur du modèle de Mott – Hubbard.

### **3.2 L'article 3**



Contents lists available at ScienceDirect

**Materials Research Bulletin**journal homepage: [www.elsevier.com/locate/materresbu](http://www.elsevier.com/locate/materresbu)**Research Papers****Electron transport properties and free electron density evolution during the phase change in VO<sub>2</sub> thin films**Adil Driouach, B. Abdel Samad <sup>\*</sup>, P.V. Ashrit

Thin Films and Photonics Research Group (GCMP), Department of Physics &amp; Astronomy, Université de Moncton, Moncton, N.B. Canada E1A 3E9

**ARTICLE INFO**

**Keywords:**  
 Vanadium dioxide  
 Phase change  
 Thin films  
 Nanostructure  
 Hysteresis  
 Free electron density

**ABSTRACT**

The experimental results on the phase change behavior of vanadium dioxide (VO<sub>2</sub>) as a function of temperature are invariably examined in the light of the strong electron correlation-based Mott-Hubbard model or the periodic lattice distortion based Peierls model with limited success. Further, the experimental conditions-based nanostructure imparted to the VO<sub>2</sub> thin films also plays an important role. Hence, it has been suggested that the theoretical model that best suits the experimental conditions needs to be applied. In this work, we have examined the electron transport properties of VO<sub>2</sub> thin films of various thicknesses all along the reversible phase change cycle. These results have led us to carefully examine the free electron density ( $n_e$ ) evolution all along the phase transition cycle and to establish for the first time the reversible hysteresis cycles of this important parameter. The intimate correlation between the degree of change in  $n_e$  and the resistance seen in our samples leads us to believe that our results may be in favor of the Mott-Hubbard model of phase transition.

**1. Introduction**

Thermochromic materials, belonging to the broad class of phase change materials, exhibiting reversible optical properties as a function of temperature have become increasingly important due to the interactive control they provide via temperature. Amongst the transition metal oxides (TMO) exhibiting these properties, Vanadium dioxide (VO<sub>2</sub>) which undergoes a semiconductor to metal transition (SMT) near room temperature has attracted the attention of researchers worldwide [1,2]. Across the transition temperature ( $T_t$ ) of 68 °C this material is known to exhibit a first order phase transition accompanied by an efficient change in optical properties, especially in the near infrared region. 3 to 4 orders of change in electrical resistance as well as structural change at the crystal lattice level are also seen [3,4]. At higher temperatures ( $> T_t$ ), VO<sub>2</sub> exhibits a rutile (R) structure while below the transition temperature the VO<sub>2</sub> crystals exhibit a monoclinic (M1) structure. At low temperature ( $< T_t$ ) and under special conditions, VO<sub>2</sub> is also found to crystallize in a closely related (M1-like) lattice referred to as M2 with slight modification to the lattice. Both these low temperature phases, M1 and M2 lead to the same rutile crystal structure above the transition temperature. Another theoretical work has demonstrated the potential existence of a new VO<sub>2</sub> (D) phase at high temperature [5]. The nature of this switching and the transition temperatures are found to

vary over a large range by doping other transition metals. Also, in thin film form, VO<sub>2</sub> is found to exhibit a wide range of switching properties in accordance with the micro or nanostructure imparted via the deposition conditions and methodologies [6]. All these myriad changes occurring simultaneously around the  $T_t$  have rendered the proposition of a comprehensive model difficult. The two most used models to comprehend the phase change and the accompanying structural, optical and electrical property change are Peierls model and the Mott-Hubbard model [7,8]. The Peierls model is rooted in the distortion of the monoclinic (M1 and M2) lattice and creation of a bandgap at low temperature. At high temperature, the rearrangement of the lattice in the rutile (R) form leads to higher conductivity. On the other hand, in the Mott-Hubbard model the phase transition in VO<sub>2</sub> is attributed to the change in electronic structure as a function of temperature. In addition, other models such as percolation model handled through effective medium theories and electron-phonon interaction are also proposed with limited success [9,10]. In addition, Kim et al. [11] have shown experimentally that the structural transformation and the metal-insulator transition occur at different temperatures. Due to the complex nature of the switching phenomenon of VO<sub>2</sub> thin films and its dependence on a wide range of experimental conditions, it is surmised that one should use the model that best fits the experimental conditions and results [12].

In this work, we have carried out careful measurements of some of

\* Corresponding author.

E-mail address: [bassel.abdel.samad@umanitoba.ca](mailto:bassel.abdel.samad@umanitoba.ca) (B.A. Samad).

the transport properties of electrons (resistance, Temperature Coefficient of Resistance (TCR) and Hall Effect) before, after and during the phase transition in  $\text{VO}_2$  thin films of different thicknesses. These systematic measurements, notably their thickness dependence have been carried out for the first time. These studies have not only enabled us to determine the free electron density evolution along the hysteresis cycles but also to deduce that the Mott-Hubbard model may be applicable in our case.

## 2. Experimental details

$\text{VO}_2$  thin films of various thicknesses were deposited on precleaned glass substrates following a two-step method. Initially the pure vanadium films were deposited using RF magnetron sputtering using a 1.5" diameter and 0.2" thick vanadium target of 99.9% purity (ACI Alloys Inc, PO# P0018324). To begin with, the vacuum chamber was pumped down to a base pressure of  $10^{-6}$  Torr and then high purity argon gas was introduced into the chamber till a working pressure of  $1.5 \times 10^{-3}$  Torr was achieved using a flow rate of 50 sccm. Sputter deposition of metallic vanadium film was carried out using a magnetron power of 83 W. The vanadium film thickness was initially controlled via the deposition time and subsequently the film thickness was measured using the Atomic Force Microscope (AFM). These vanadium films were then carefully oxidized in an oxygen-controlled atmosphere. This process was carried out in a vacuum furnace which was also initially pumped down to  $10^{-6}$  Torr. High purity oxygen was then introduced into the chamber to achieve a working pressure of oxygen of 0.2 Torr using a flow rate of 12 sccm. Each of the samples was heated in this oxygen atmosphere to 500 °C and over varying duration according to the sample thickness in order to optimize the formation of  $\text{VO}_2$ . All the deposition and oxidation parameters used are shown in Table 1.

The surface morphology of the  $\text{VO}_2$  films as well as the thickness of the films before (V) and after oxidation ( $\text{VO}_2$ ) was studied using a Dimension 3100 of Digital Instruments Atomic Force Microscope (AFM) installed on a VT102 vibration isolation table. The film surface roughness and grain size in each of our samples was determined from these AFM measurements. The composition of each of our samples was confirmed by XPS studies using a Thermos VG Scientific (Multilab 2000) with Mg X-ray source operating at 14 kV, 20 mA with K-alpha X-ray energy of 1253.6 eV and a CLAM4 hemispherical electron analyzer with 30 eV pass energy. The  $\text{VO}_2$  film resistance was measured using Films Instruments (Model 2750) four-point probe system controlled by a LabVIEW program.

For the temperature coefficient of resistance (TCR) measurements, the samples were attached to a metal block resistive heater. A thermocouple was attached to the surface of the sample and a controller was used to stabilize the current at each measurement point. Samples were heated and cooled between room temperature (25 °C) and 90 °C. A similar setup using ITO coated glass heater was used to heat the  $\text{VO}_2$  samples during the Hall effect measurements. These measurements were carried out using an electromagnet (CENCO Instruments Corporation) powered by a Trygon Electronics power supply. Two horizontal electrodes held on the rectangular sample separated by a distance of 1.7 cm were used to pass a current. A constant voltage of 2 V was applied during

all the Hall effect measurements. The value of the current flowing through the sample depended on the  $\text{VO}_2$  film resistance and the sample temperature. Two vertical electrodes separated by a distance of 0.4 cm were used to measure the Hall voltage ( $U_H$ ) generated. A constant magnetic field of 400 mT was applied to measure the Hall voltage as a function of temperature over many cycles.

## 3. Results & discussion

In order to obtain the chemical composition of our samples, we carried out the XPS measurements as shown in Fig. 1. Only the XPS analysis of our thinnest (33 nm) and thickest (266 nm) films are presented here. These results showing 100% presence of  $\text{VO}_2$  confirmed the optimum oxidation of each of our samples. However, the XPS scan capable of probing only the top 10 nm of the  $\text{VO}_2$  samples, the presence of small quantities of other vanadyl oxides and other impurities in the bulk of the samples can not be ruled out. The XPS scans shown in Fig. 1 for 33 nm and 266 nm films confirm the presence of  $\text{VO}_2$  film with a +4-oxidation state for V, as evidenced by the binding energy positions of the spin-orbit split features of  $\text{V} 2\text{P}_{3/2}$  at  $\sim 516$  eV and  $\text{V} 2\text{P}_{1/2}$  at  $\sim 523$  eV. Moreover, a peak at  $\sim 532$  eV which corresponds to the OH concentration was also observed. The former ( $\text{V} 2\text{P}_{3/2}$ ) describes a core-level electronic state in which an electron in the 2P shell was ionized by X rays and the other electron stays in the 2P shell with a spin-orbit coupling energy level of 3/2. The latter ( $\text{V} 2\text{P}_{1/2}$ ) presents the other lower energy sub-level of the core-level electronic of the vanadium atom. In this sub-level, the other electron in the 2P shell has a spin-orbit coupling energy level of 1/2. Next, the information on the amount of oxygen present in  $\text{VO}_2$  thin films of 33 nm and 266 nm is provided by the O 1 s peak in the XPS. This peak permits the measurement of the intensity of the photoemission line from the 1 s orbital of oxygen atoms. The peak present at  $\sim 530$  eV for the  $\text{VO}_2$  thin film of 266 nm corresponding to the O 1 s. For the  $\text{VO}_2$  of thickness 33 nm, two peaks belonging to the O 1 s at the binding energies of  $\sim 530$  eV and  $\sim 533$  eV, respectively, are seen. Finally, the XPS scan shows different small satellite peaks, namely "X ray Satellite A", "X ray Satellite D", "X ray Satellite G" and "X ray Satellite J". The first one is associated with the transition between the V 2P core-level and O 2s states. For the film of thickness 266 nm, two peaks belonging to the X-ray Satellite A are seen at the binding energies of  $\sim 522$  eV and  $\sim 520$  eV. For the film of thickness 33 nm two peaks belonging to the  $\text{VO}_2$  are seen at the binding energies of  $\sim 525$  eV and  $\sim 523$  eV. The X ray Satellites D and G are associated with the transition between the V 2P core-level and O 2P states. The X ray Satellite D is located at the binding energies of  $\sim 522$  eV and  $\sim 524$  eV for  $\text{VO}_2$  film of thickness 266 nm and also at the binding energies of  $\sim 522$  eV for  $\text{VO}_2$  of thickness 33 nm. The X ray Satellite G is located at the binding energies of  $\sim 506$  eV and  $\sim 508$  eV for  $\text{VO}_2$  of thickness 266 nm. The last one (X ray Satellite J) is associated with the transition between the V 2P core level and both the states (O 2P, O 2S). For the  $\text{VO}_2$  of thickness 266 nm two peaks belong to the X ray Satellite J at the binding energies of  $\sim 515$  eV and  $\sim 513$  eV. The hybridization of the O 2P states with the V 3D states is confirmed by the X ray Satellite D and the X ray Satellite G. This hybridization helps the understanding of the electronic structure of our  $\text{VO}_2$  thin films. Our results are in agreement with the work done by Majid et al. and other reports [13–16].

The predominant presence of  $\text{VO}_2$  was also confirmed in our case by the optical measurements where all these samples showed an effective switch in accordance with their thicknesses in their near infrared transmittance [17]. The surface morphology of the  $\text{VO}_2$  films of different thicknesses is shown in Fig. 2.

As seen in this figure, with increasing film thickness the surface morphology of the films gets increasingly rough along with the lateral growth of grains. The average lateral grain size was calculated from these AFM images by manually measuring the grain size of several grains using the tools in the AFM control software. The average lateral grain size in the thinnest film (33 nm) was found to be around 244 nm in

**Table 1**  
Pure vanadium (V) and  $\text{VO}_2$  thin film preparation conditions.

Vanadium deposition time (min)	Vanadium thickness (nm)	Annealing time (min)	Vanadium dioxide thickness (nm)
2	17	15	33
4	32	20	66
8	41	35	82
12	54	60	118
20	93	95	189
25	120	120	266

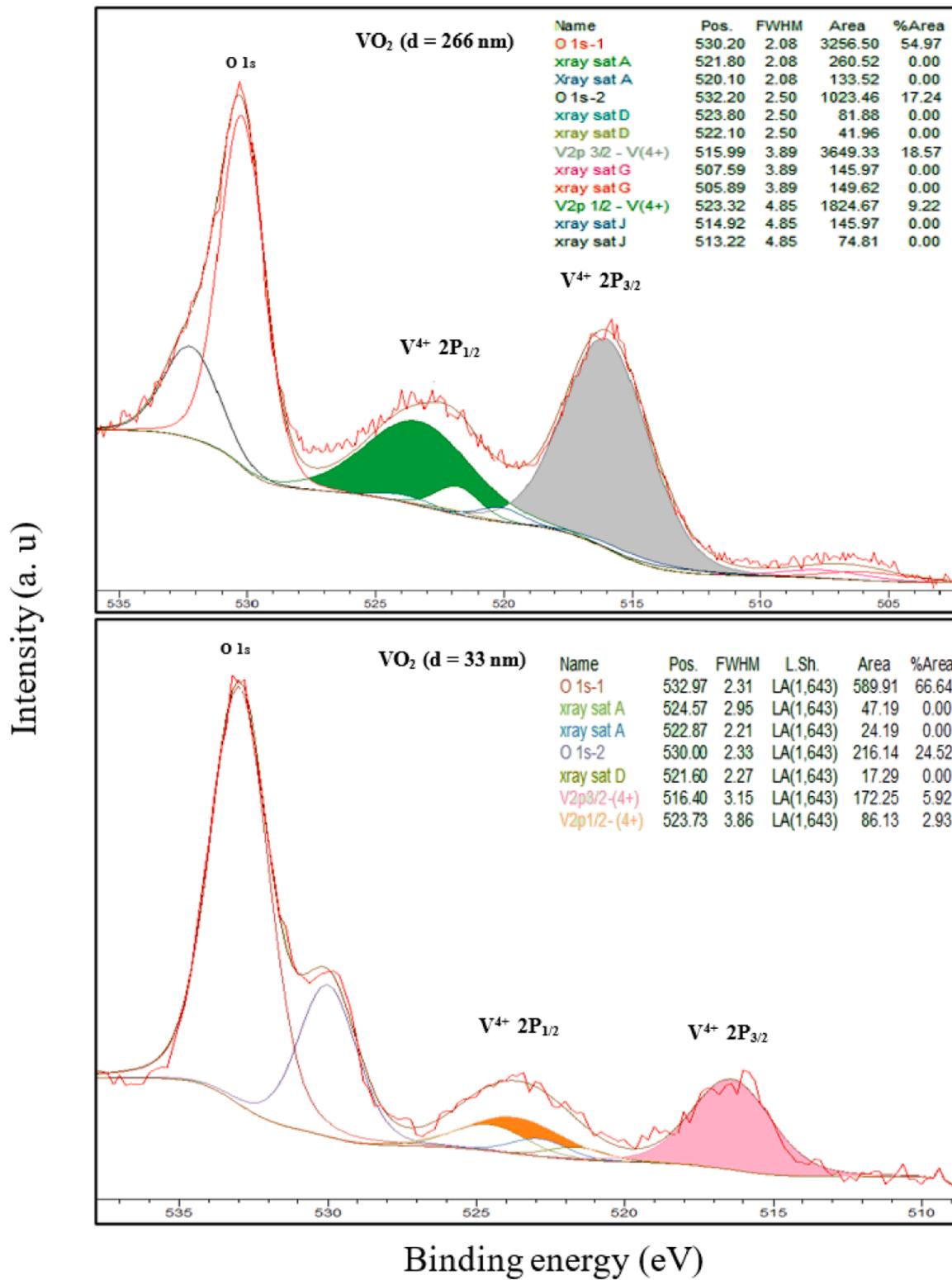
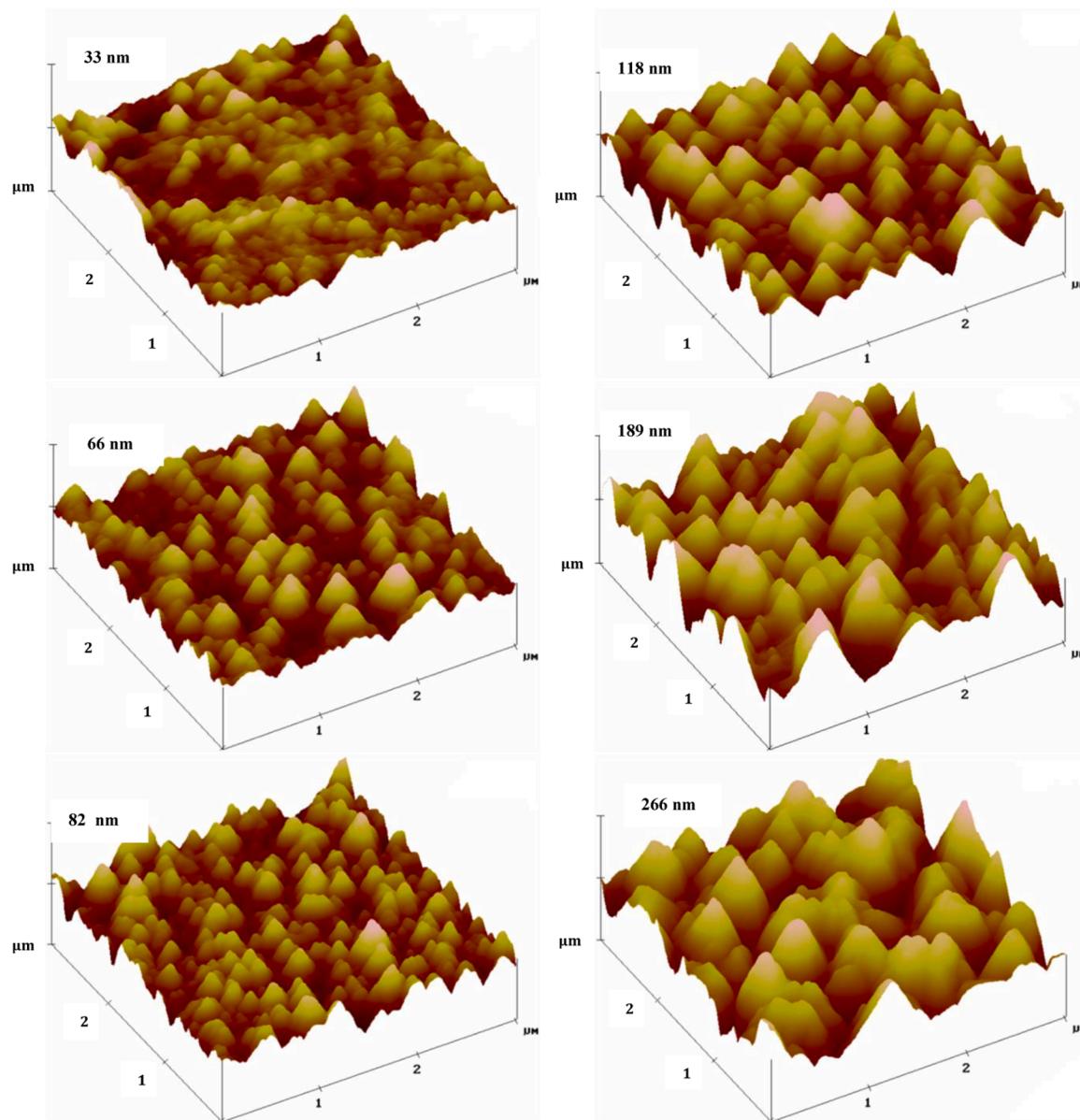


Fig. 1. XPS scan for a  $\text{VO}_2$  films with a thickness of 33 nm and 266 nm.

contrast to the grain size of around 571 nm in the thickest film (266 nm). This increase in grain growth with film thickness can also be attributed to the increasing agglomeration in the thicker films that are heated over longer duration during the film oxidation process. The surface roughness of the film characterized by the RMS value was also found to increase from, for example, 7.8 nm in 33 nm thick film to 21.4 nm in the  $\text{VO}_2$  film with 189 nm thickness.

In Fig. 3 are shown the thermal hysteresis cycles of the resistivity of the  $\text{VO}_2$  films of different thicknesses. These measurements were carried out between room temperature and 90 °C to assure the complete phase transition of these films. All the  $\text{VO}_2$  films studied show a clear hysteresis, albeit a large variation (2–3 orders) in their resistance due to film thickness rooted in the well-known restriction imposed on the electron mean free path by the 2-D and 3-D size-effects [18–20]. These hysteresis



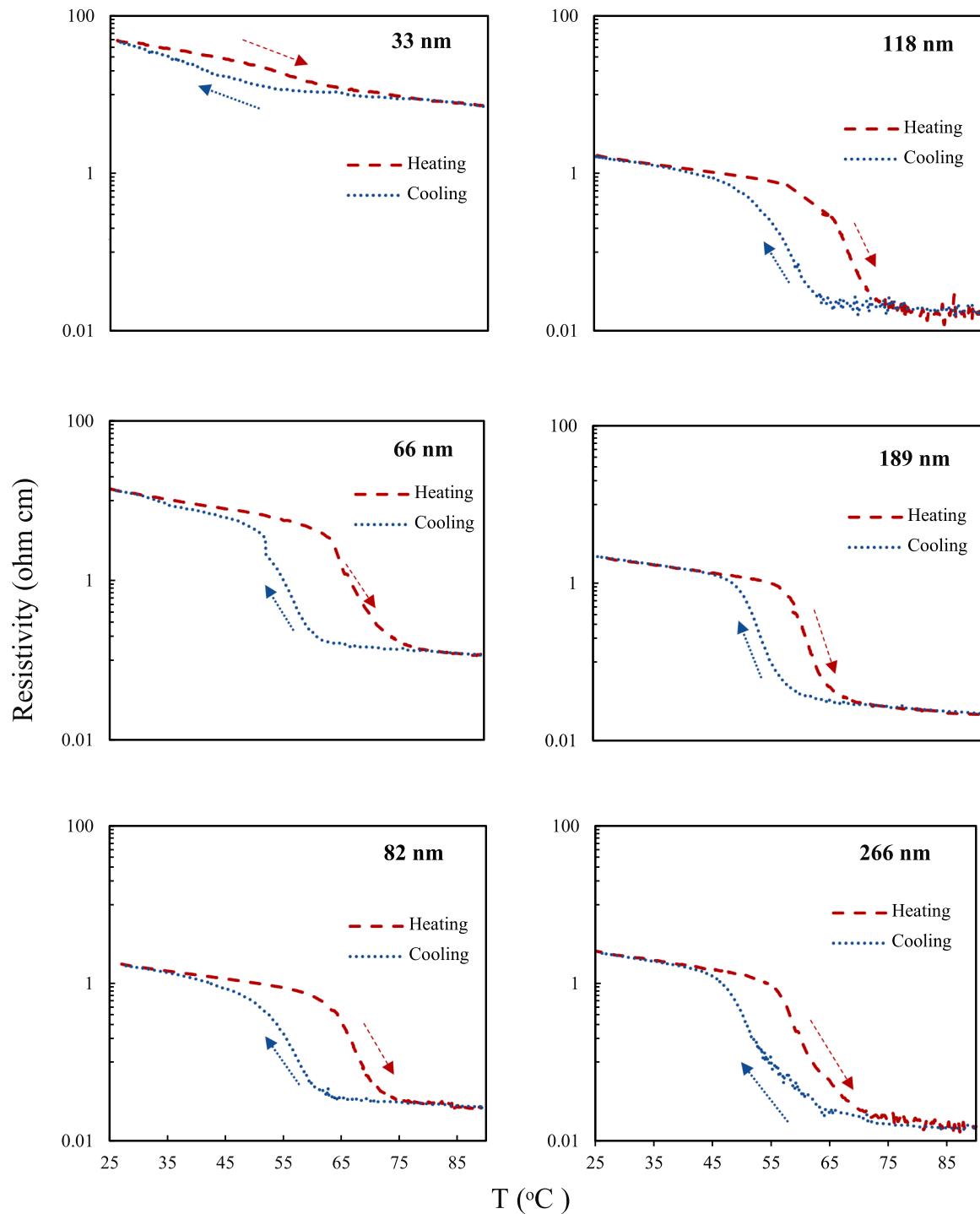
**Fig. 2.** Atomic Force Microscopy (AFM) images of the VO<sub>2</sub> samples of different thicknesses.

cycles once again underline the predominant presence and phase change behavior of VO<sub>2</sub>. As seen in Fig. 3, all the VO<sub>2</sub> films undergo three distinct regions of change during the heating cycle: i) a steady decrease in resistance before the phase transition, ii) a sudden drop in resistance during the phase transition and iii) a steady but a lesser degree drop in resistance after the phase transition, as the VO<sub>2</sub> film tends towards a quasi-metallic state. The thinnest VO<sub>2</sub> film (33 nm) shows a very broad and much lesser degree of phase change. The lesser degree of phase change can be attributed to the very little amount of VO<sub>2</sub> present in the sample. Such thinner films are known to be laterally discontinuous with a wide distribution of grain sizes. It is this latter effect that seems to widen the transition temperature, unlike a single crystal undergoing a sharp transition at the phase transition temperature. During the cooling cycle, the resistivity follows a reversible path except for the middle phase transition region. The dependence of R vs T for each of the VO<sub>2</sub> films is shown separately in Fig. 4 only for the reversible paths, i.e. before and after the phase transition. As can be seen in this figure, all the VO<sub>2</sub> films, being in a highly semiconducting state below the transition temperature ( $T_c$ ), show a negative temperature coefficient of resistance (TCR). The transition temperature for heating and cooling as well as the

hysteresis width deducted from the resistivity hysteresis cycles are presented in Table 2.

This R vs T behavior has a lesser negative slope (TCR) after the phase transition as the films tend towards a quasi-metallic state or a less semiconducting state, as shown in the right part of the Fig. 4. From these slopes the temperature coefficient of resistance (TCR), defined as  $\frac{1}{R} \left( \frac{\Delta R}{\Delta T} \right)$ , value for each of the VO<sub>2</sub> films was calculated. TCR is also connected to the activation energy  $\Delta E = E_c - E_f$ , by the relation  $\Delta E = -KT^2(TCR)$ , where  $E_c$  and  $E_f$  being, respectively, the edge of the conduction band and the Fermi level [21]. The TCR and activation energy  $\Delta E$  values calculated from the results shown in Fig. 4 are given in Table 3.

Hall effect was another electron transport property we have measured on all the VO<sub>2</sub> samples as a function of temperature. The Hall voltage ( $U_H$ ) generated as a function of a fixed applied magnetic field ( $B$ ) of 400 mT and a fixed voltage ( $V$ ) of 2 V across the sample was measured for all the samples. Different amounts of current flowed across the VO<sub>2</sub> samples depending on the film thickness ( $D$ ) i.e. in accordance with the film resistance. As shown in Fig. 5, as an example for the thickest VO<sub>2</sub>

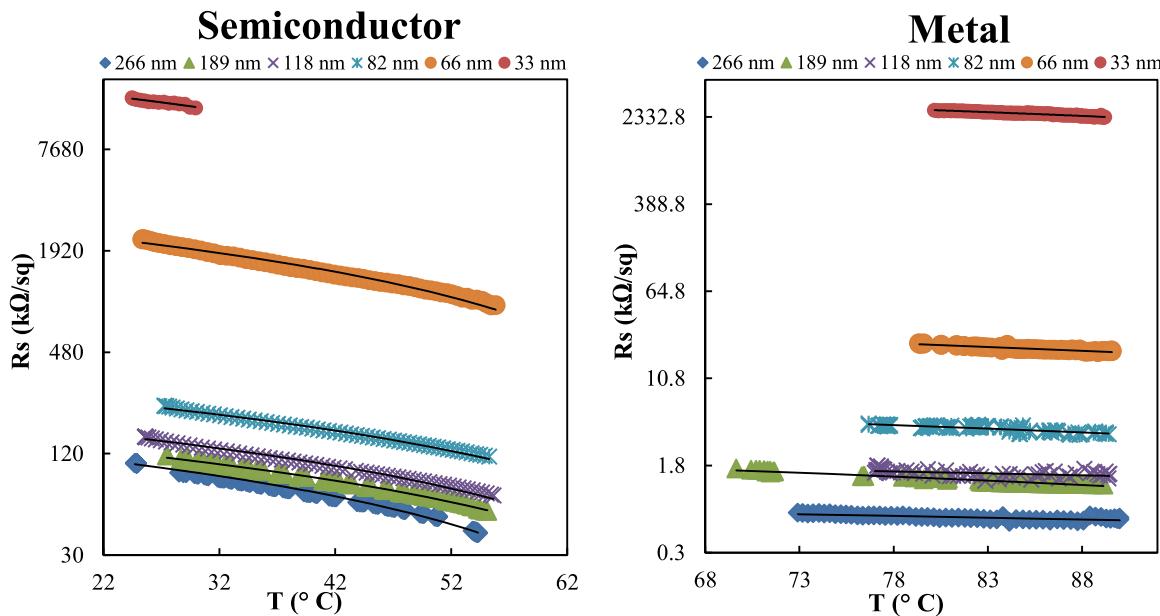


**Fig. 3.** Hysteresis of the resistivity of VO<sub>2</sub> films of different thicknesses.

film (266 nm), a clear thermal hysteresis is seen. Similar hysteresis curves were obtained for each of the films studied. For each sample, these experiments were repeated over 3 heating and cooling cycles and the spread of these values is also shown in Fig. 5.

From each  $U_H$  point in Fig. 5 the corresponding value of the free electron density ( $n_e$ ) was calculated using the relation,  $U_H = \frac{BV}{R e n_e D}$ ,  $R$  is the film resistance,  $e$  is the electron charge and  $n_e$ , the free electron density. From these calculations, the hysteresis cycle of free electron density could be established. Fig. 6 shows the calculated thermal hysteresis of  $n_e$  for the 266 nm thick VO<sub>2</sub> sample, as an example. Nearly three orders of change in  $n_e$  is seen in this case. This reasonably

corresponds to the drop in resistivity seen in this film across the phase change. From similar correspondence seen in their case between  $n_e$  and conductivity, Dmitry Ruzmetov et al. [22] and Deyi Fu et al. [23] have concluded that the MIT in their case is predominantly Mott driven. Further, Kim et al. [11] through their coherent phonon oscillations and XRD measurements have shown experimentally that the continuous structural phase transition (SPT) and first order Mott transition occur at different temperatures. The on-set of Mott-transition is shown to take place much earlier (50 to 58 °C) than the SPT (66 °C and more). For the 266 nm thick VO<sub>2</sub> film shown in Fig. 6, the onset of free electron density seems to occur quite earlier, i.e. around 55 °C. From these observations



**Fig. 4.** Temperature dependence of resistance of the VO<sub>2</sub> films of different thicknesses before (semiconductor) and after (metallic) the phase transition.

**Table 2**

The transition temperature ( $T_c$ ) and the hysteresis width ( $\Delta H$ ) obtained from the hysteresis cycles of VO<sub>2</sub> films of different thicknesses.

D (nm)	$T_c$ Heating (°C)	$T_c$ Cooling (°C)	$\Delta H$ (°C)
66	64.3	51.6	12.7
82	63.6	51.5	12.1
118	61.6	50.0	11.6
189	57.9	49.8	8.1
266	56.7	47.7	9.0

and the other works mentioned above, it may be surmised that the first order Mott transition plays a predominant role in our case.

Similar hysteresis curves were obtained for each of the VO<sub>2</sub> film thicknesses studied. These are significant results as the evolution of free electron contribution can be followed closely all along the semiconductor to metal phase transition (SMT) of the VO<sub>2</sub> samples. In Table 3 are given the extreme values of  $n_e$  i.e., before and after the phase transition. As can be seen in this table, a change of 3 orders of magnitude in the free electron density ( $n_e$ ) takes place in each of our films. These results are also compared to those of other researchers who have reported a change in  $n_e$  of the order of 4 in their VO<sub>2</sub> films grown on sapphire substrates [22,23].

#### 4. Conclusion

We have carried out an in-depth study of the electron transport

properties (resistivity, TCR and Hall effect) of VO<sub>2</sub> films as functions of film thickness and temperature. Drop in sheet resistance of 2 to 3 orders of magnitude is seen in all our films despite their differing values due to their thickness. Significant change in their negative TCR values before and after the phase transition was observed for all the films. The Hall effect measurements have enabled us to determine the thermal hysteresis of both the Hall voltage ( $U_H$ ) generated and the free electron density ( $n_e$ ) contribution at each step of the heating and cooling cycles i.e. during the semiconductor to metal transition (SMT) and its reversal. These results may indicate the predominant role played by the Mott transition. However, more in-depth studies of the SMT needs to be carried out by XRD and micro-Raman techniques to elucidate the nature of transition. To the best of our knowledge, such a comprehensive study of phase transition in VO<sub>2</sub> films, especially the thickness dependence and the multiple and complete thermal hysteresis cycles of  $U_H$  and  $n_e$ , is carried out for the first time.

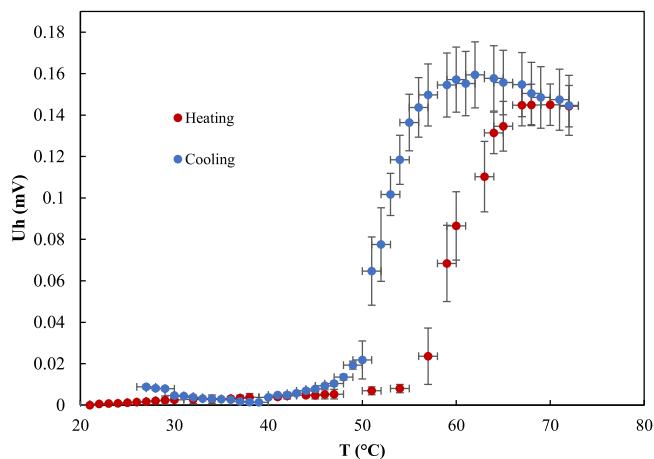
#### CRediT authorship contribution statement

**Adil Driouach:** Methodology, software, validation, experimentation, writing original draft, reviewing and editing. **Bassel Abdel Samad:** Data curation, reviewing and editing, preparation, supervision. **Pandurang V. Ashrit:** Conceptualization, visualization, investigation, writing draft, preparation, supervision.

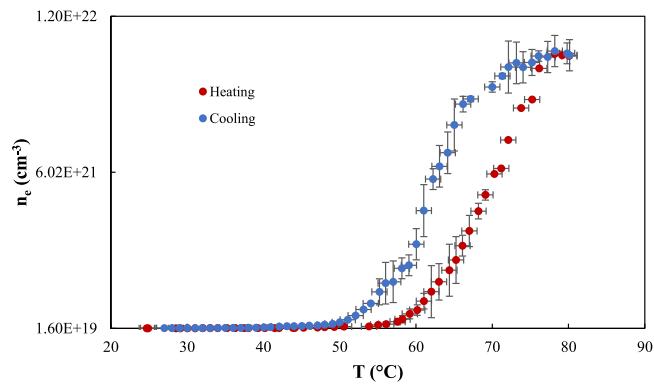
**Table 3**

Values of Free electron density ( $n_e$ ), Temperature coefficient of resistance (TCR) and Energy gap ( $\Delta E$ ) of VO<sub>2</sub> films of different thicknesses, before and after the phase transition.

Reference	D [nm]	$n_e$ [ $\text{cm}^{-3}$ ] at 20 °C	$n_e$ [ $\text{cm}^{-3}$ ] at 90 °C	TCR [% $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ] at 20 °C	TCR [% $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ] at 90 °C	$\Delta E$ [eV] at 20 °C	$\Delta E$ [eV] at 90 °C
Our work	33	$1.04 \times 10^{19}$	$2.05 \times 10^{22}$	-2.39	-1.08	0.186	0.115
	66	$1.31 \times 10^{19}$	$1.26 \times 10^{22}$	-1.60	-1.29	0.124	0.139
	82	$1.89 \times 10^{19}$	$5.58 \times 10^{22}$	-1.78	-1.35	0.139	0.145
	118	$1.63 \times 10^{19}$	$1.40 \times 10^{22}$	-1.83	-0.62	0.142	0.067
	189	$2.78 \times 10^{19}$	$1.07 \times 10^{22}$	-1.92	-1.44	0.149	0.155
	266	$4.62 \times 10^{19}$	$1.01 \times 10^{22}$	-2.07	-0.56	0.161	0.061
Dmitry et al. [22]	100	$1.10 \times 10^{19}$	$1.70 \times 10^{23}$	-	-	-	-
Deyi Fu et al. [23]	250	$4.50 \times 10^{19}$	$1.90 \times 10^{23}$	-	-	-	-
Soltani et al. [21]	-	-	-	-1.76	-	0.163	-



**Fig. 5.** Experimental results of the Hall voltage generated as a function of temperature during the heating and cooling cycles for a 266 nm thick VO<sub>2</sub> sample.



**Fig. 6.** Calculated values of the free electron density ( $n_e$ ) as a function of temperature during the heating and cooling cycles for the VO<sub>2</sub> film of 266 nm thickness.

#### Declaration of Competing Interest

Bassel Abdel Samad reports was provided by Université de Moncton.

#### Data availability

Data will be made available on request.

#### Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the technical support rendered by Mr. Pierre St-Onge in this work. The financial support of New Brunswick Innovation Foundation (NBIF) and the Natural Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC) in carrying out this work is also gratefully acknowledged.

#### References

- [1] Pandurang V. Ashrit, *Transition Metal Oxide Thin Film – Based Chromogenics and Devices*, Elsevier, 2017. Ghenadi Korotcenkov (Series Editor).
- [2] Z.A. Umar, R. Ahmed, H. Asghar, U. Liaqat, A. Fayyaz, M.A. Baig, VO<sub>2</sub> thin film based highly responsive and fast VIS/IR photodetector, Mater. Chem. Phys. 290 (2022), 126655, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126655>.
- [3] In-Hui Hwang, Zhenlan Jin, Chang-In Park, Cheng-Jun Sun, Dale L. Brewe, Sang-Wook Han, Electrical and structural properties of VO<sub>2</sub> in an electric field, Curr. Appl. Phys. 30 (2021) 77, <https://doi.org/10.1016/j.cap.2021.05.010>.
- [4] Chang-Yong Kim, Tetiana Slusar, Jinchul Cho, Hyun-Tak Kim, Mott Switching and Structural Transition in the Metal Phase of VO<sub>2</sub> Nanodomain, ACS Appl. Electron. Mater. 3 (2021) 605, <https://doi.org/10.1021/acsaelm.0c00983>.
- [5] B.Y. Qu, Liang Liu, Y. Xie, B.C. Pan, Theoretical study of the new compound VO<sub>2</sub> (D), Phys. Lett. A 375 (2011) 3474, <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2011.08.004>.
- [6] P. Jin, S. Nakao, S. Tanemura, Tungsten doping into vanadium dioxide thermochromic films by high-energy ion implantation and thermal annealing, Thin Solid Films 324 (1998) 151, [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)00362-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)00362-9).
- [7] Matteo Gatti, Fabien Bruneval, Valerio Olevano, Lucia Reining, Understanding Correlations in Vanadium Dioxide from First Principles, Phys. Rev. Lett. 99 (2007), 266402, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.266402>.
- [8] A. Zylbersztejn, N.F. Mott, Metal-insulator transition in vanadium dioxide, Phys. Rev. B 11 (1975) 4383, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.11.4383>.
- [9] M.M. Kazilbash, et al., Mott transition in VO<sub>2</sub> revealed by infrared spectroscopy and nano-imaging, Science 318 (2007) 1750, <https://doi.org/10.1126/science.1150124>.
- [10] J.D. Budai, et al., Metallization of vanadium dioxide driven by large phonon entropy, Nature (2014) 535, <https://doi.org/10.1038/nature13865>.
- [11] H.-T. Kim, et al., Monoclinic and Correlated Metal Phase in VO<sub>2</sub> as Evidence of the Mott Transition: coherent Phonon Analysis, Phys. Rev. Lett. 97 (2006), 266401, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.266401>.
- [12] G.V. Jorgenson and J.C. Lee, *Large Area Chromogenics: Materials & Devices For Transmission control* Eds. C.M. Lampert and C.G. Granqvist), SPIE Institute Series, Vol. IS4, 1990, Bellingham. [10.1063/1.4862930](https://doi.org/10.1063/1.4862930).
- [13] S.S. Majid, D.K. Shukla, F. Rahman, S. Khan, K. Gautam, A. Ahad, S. Francoual, R. Choudhary, V.G. Sathe, J. Strempfer, Insulator-metal transitions in the T phase Cr-doped and M1 phase undoped VO<sub>2</sub> thin films, Phys. Rev. B 98 (2018), 075152, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.075152>.
- [14] S.S. Majid, S.R. Sahu, A. Ahad, K. Dey, K. Gautam, F. Rahman, P. Behera, U. Deshpande, V. Sathe, D.K. Shukla, Role of V-V dimerization in the insulator-metal transition and optical transmittance of pure and doped VO<sub>2</sub> thin films, Phys. Rev. B 101 (2020), 014108, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.014108>.
- [15] R. Zimmermann, R. Claessen, F. Reinert, P. Steiner, S. Hüfner, Strong hybridization in vanadium oxides: evidence from photoemission and absorption spectroscopy, J. Phys.: Condens. Matter 10 (1998) 5697, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/10/25/018>.
- [16] Yuxian Guo, Chongwen Zou, Y. Liu, Y. Xu, X. Wang, J. Yu, Z. Yang, F. Zhang, R. Zhou, Facile preparation of vanadium oxide thin films on sapphire(0001) by sol-gel method, J. Solgel. Sci. Technol. (2014) 70, <https://doi.org/10.1007/s10971-014-3271-2>.
- [17] Adil Driouach, B. Abdel Samad and P.V. Ashrit, 2022, *Fourth International Workshop On Thin-Films for Electronics, Electro-optics, Energy and Sensors (TFE3S 2022)* published by SPIE, TFE22 - 36 V. 3 (p.1 of 8).
- [18] K. Fuchs, N.F. Mott, The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals, Proc. Cambridge Phil. Soc. 34 (1) (1938) 100, <https://doi.org/10.1017/S0305004100019952>.
- [19] E.H. Sondheimer, The mean free path of electrons in metals, Adv. Phys 1 (1952) 1–42, <https://doi.org/10.1080/00018735200101151>.
- [20] A.F. Mayadas, M. Shatzkes, Electrical-Resistivity Model for Polycrystalline Films: the Case of Arbitrary Reflection at External Surfaces, Phys. Rev. B 1 (4) (1970) 1382, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.1.1382>.
- [21] Mohamed Soltani et al., “Thermochromic Vanadium dioxide (VO<sub>2</sub>) Smart Coatings for Switching Applications” chapter in the book *Applied Physics in 21st Century*, Ed: Xin Chen Transworld Research Network (2008).
- [22] Dmitry, Hall carrier density and magnetoresistance measurements in thin-film vanadium dioxide across the metal-insulator transition, Phys. Rev. B 79 (2009), 153107, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.153107>.
- [23] D. Fu, K. Liu, T. Tao, Comprehensive study of the metal-insulator transition in pulsed laser deposited epitaxial VO<sub>2</sub> thin films, J. Appl. Phys. 113 (2013), 043707, <https://doi.org/10.1063/1.4788804>.

## **Chapitre 4 – Functionalization of ITO thin films for VO<sub>2</sub>-based thermochromic devices**

### **4.1 Résumé de l'article 4**

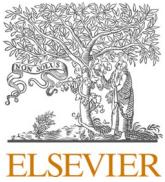
*Adil Driouach, B. Abdel Samad, P.V. Ashrit, Functionalization of ITO thin films for VO<sub>2</sub>-based thermochromic devices, Materials Science and Engineering: B, Volume 287, 2023, 116082, ISSN 0921-5107, Impact Factor: 3.6*

Après avoir mené une étude approfondie des propriétés thermochromes des couches minces de dioxyde de vanadium (VO<sub>2</sub>), en mettant particulièrement l'accent sur la mesure de l'hystérésis de la densité des électrons libres, qui nous semble soutenir le modèle de Mott – Hubbard basé sur la forte corrélation électronique ; nous avons cherché à examiner l'effet des autres couches minces en tandem avec le VO<sub>2</sub>. Nous avons opté pour l'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO) afin d'optimiser le comportement optique de cette configuration en tandem dans la gamme visible – proche infrarouge, d'intégrer une couche chauffante et de réduire la température de transition du VO<sub>2</sub>. Dans le cadre de notre quatrième article, nous rapportons une étude sur l'optimisation des propriétés optoélectroniques des couches minces d'ITO en les adaptant aux propriétés thermochromes de VO<sub>2</sub>, surtout les propriétés optiques.

Les couches minces d'ITO commerciales disponibles sur le marché ne sont pas compatibles en termes de transmittance avec d'autres types de dispositifs présentant des changements optiques dans la région proche infrarouge, tels que les dispositifs thermochromes basés sur des couches minces de dioxyde de vanadium (VO<sub>2</sub>). Ces derniers offrent une modulation optique très efficace dans la région proche infrarouge, où les couches minces d'ITO commerciales ne sont pas transparentes. Pour rendre les couches minces d'ITO compatibles avec les dispositifs thermochromes à base de VO<sub>2</sub>, nous avons entrepris une étude approfondie et une fonctionnalisation des propriétés de l'ITO pour atteindre les propriétés optiques et électriques nécessaires. Ces propriétés des couches minces d'ITO déposées par pulvérisation ont été fonctionnalisées en modifiant les paramètres de dépôt, notamment la température du substrat et le taux de gaz d'oxygène, ce qui a conduit à des modifications de la nanostructure. Ensuite, les propriétés optiques de notre nouvel ITO fonctionnalisé ont été étudiées en fonction de l'épaisseur. La dépendance des propriétés électriques par rapport à l'épaisseur de la couche mince de FITO a été examinée pour la première fois à la lumière des théories existantes sur l'effet de taille (théorie Fuchs – Sondheimer , théorie Mayadas – Shatzkes). Cette mesure nous montre que la diffusion au sein des couches minces de FITO est dominée par des joints de

grains. Tous les paramètres caractérisant le comportement optique ont été obtenus et comparés à ceux de la couche mince d'ITO commercial. L'avantage d'utiliser ces couches minces d'ITO fonctionnalisé 'FITO' dans des dispositifs thermochromes à base de VO<sub>2</sub> et dans d'autres dispositifs fonctionnant en dehors de la région visible a été souligné. La principale contribution de cette étude réside dans la fonctionnalisation des propriétés optiques de l'ITO avec celles du VO<sub>2</sub>, particulièrement dans la gamme du proche infrarouge, offrant ainsi des avantages pour diverses applications, telles que la photovoltaïque.

#### 4.2 L'article 4



Contents lists available at ScienceDirect



## Functionalization of ITO thin films for VO<sub>2</sub> based thermochromic devices

Adil Driouach, B. Abdel Samad <sup>\*</sup>, P.V. Ashrit

*Thin Films and Photonics Research Group (GCMP), Department of Physics and Astronomy, Université de Moncton, Moncton, N.B. E1A3E9, Canada*

### ARTICLE INFO

**Keywords:**

Thin films  
Transparent coatings  
Indium Tin Oxide (ITO)  
Optical and electrical properties  
Plasma frequency  
Free electron density

### ABSTRACT

ITO thin films are the most commonly used transparent conductors in a wide variety of devices. However, in their fully optimized state the ITO films are not compatible with other types of devices exhibiting optical change in the near infrared region. One such class are the thermochromic devices based on vanadium dioxide (VO<sub>2</sub>) thin films. The VO<sub>2</sub> films exhibit a very effective optical modulation in the near infrared region where the ITO films are not transparent. The aim of the present work is to functionalize the ITO films and to render them compatible for use with the VO<sub>2</sub> based thermochromic devices. The thickness dependence of the optical and electrical properties of these functionalized ITO films is also studied. The dependence of the electrical properties on film thickness has been examined in the light of the existing size effect theories for the first time. Near-infrared transparent ITO films with adequate electrical properties have been achieved for the required application.

### 1. Introduction

Transparent conducting oxides (TCO) have the unique properties of exhibiting a high transmittance in the visible region while maintaining a high electronic conductivity. Hence, they are used in a wide variety of optoelectronic and photovoltaic devices as electrodes over the last few decades. Indium doped tin oxide (ITO) films are by far the most commonly used TCOs in industries as well as in research laboratories around the world [1–5]. The optimized doping of Indium into Tin oxide (SnO<sub>2</sub>) renders a large bandgap (3.6–4.7 eV) along with a high conductivity and high visible transmittance. In order to achieve these properties, the plasma (reflection) edge in these optimized ITO films is located just beyond the visible region making them nearly opaque in the near infrared region due to the ensuing high reflectance. Thermochromic films such as Vanadium dioxide (VO<sub>2</sub>) films which exhibit a first order transition in their optical properties at the transition temperature of around 68 °C undergo an efficient optical modulation in the near infrared region [6]. Optoelectronic devices based on the thermochromic switching of VO<sub>2</sub> films are becoming increasingly important for many applications like smart windows, thermal actuators and more [6–11]. Distinct advantages associated with the combining of VO<sub>2</sub> and ITO films such as intimate joule heated substrates and lowering of VO<sub>2</sub> transition temperature have been reported [12]. Potentially more efficient thermochromic devices can be fabricated through this approach. However, the commercially available ITO coated glass substrates are not suitable for such application due to this mismatch between the spectral region

where the effective optical modulation of the VO<sub>2</sub> films occurs and the low transmittance of the ITO films in this region.

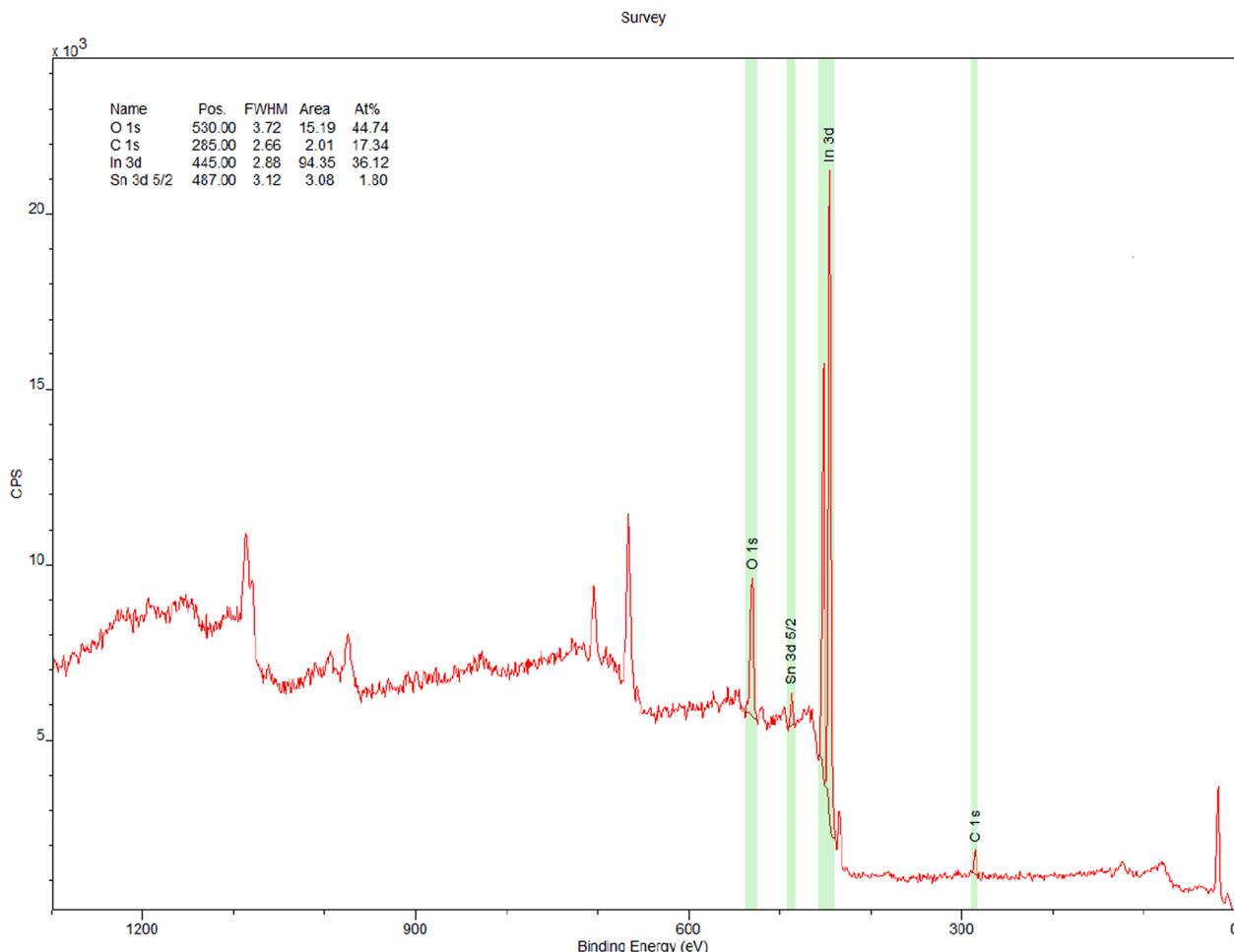
In order to overcome this problem, in the present work we have undertaken a detailed study of the deposition conditions of sputter deposited ITO films with the goal of establishing the plasma edge beyond the near infrared region. Hence, such films are highly transparent both in the visible and near infrared region with a reasonably high conductivity. Further, we have studied the thickness dependence of the optical, electrical and structural properties of these films deposited on glass substrates. The variation of the electrical properties is examined in the light of the Fuchs-Sondheimer (F-S) and Mayadas-Shatzkes (M-S) theories relating to size and grain boundary effects [13–16]. Such a study is carried out for the first time on ITO films. All the parameters associated with the electro-optical behaviour of such films are derived and compared with those of commercial films.

### 2. Experimental

ITO thin films were deposited by the RF magnetron sputtering method on clean glass substrates of 25 mm × 75 mm × 1 mm dimensions. High purity ITO target (95/5 wt% from ACI Alloys Inc, PO # P0018629) of 1.5" diameter and 0.2" thickness was used. The deposition chamber was initially pumped down to a vacuum of 10<sup>-6</sup> Torr and then backfilled with high purity argon (Ar) gas to a working pressure of 1.5 × 10<sup>-3</sup> Torr with the insertion of a small amount of oxygen at 0.6 sccm. The magnetron power was adjusted to around 83 W to have a sputter

\* Corresponding author.

E-mail address: [ead5993@umanitoba.ca](mailto:ead5993@umanitoba.ca) (A. Driouach).



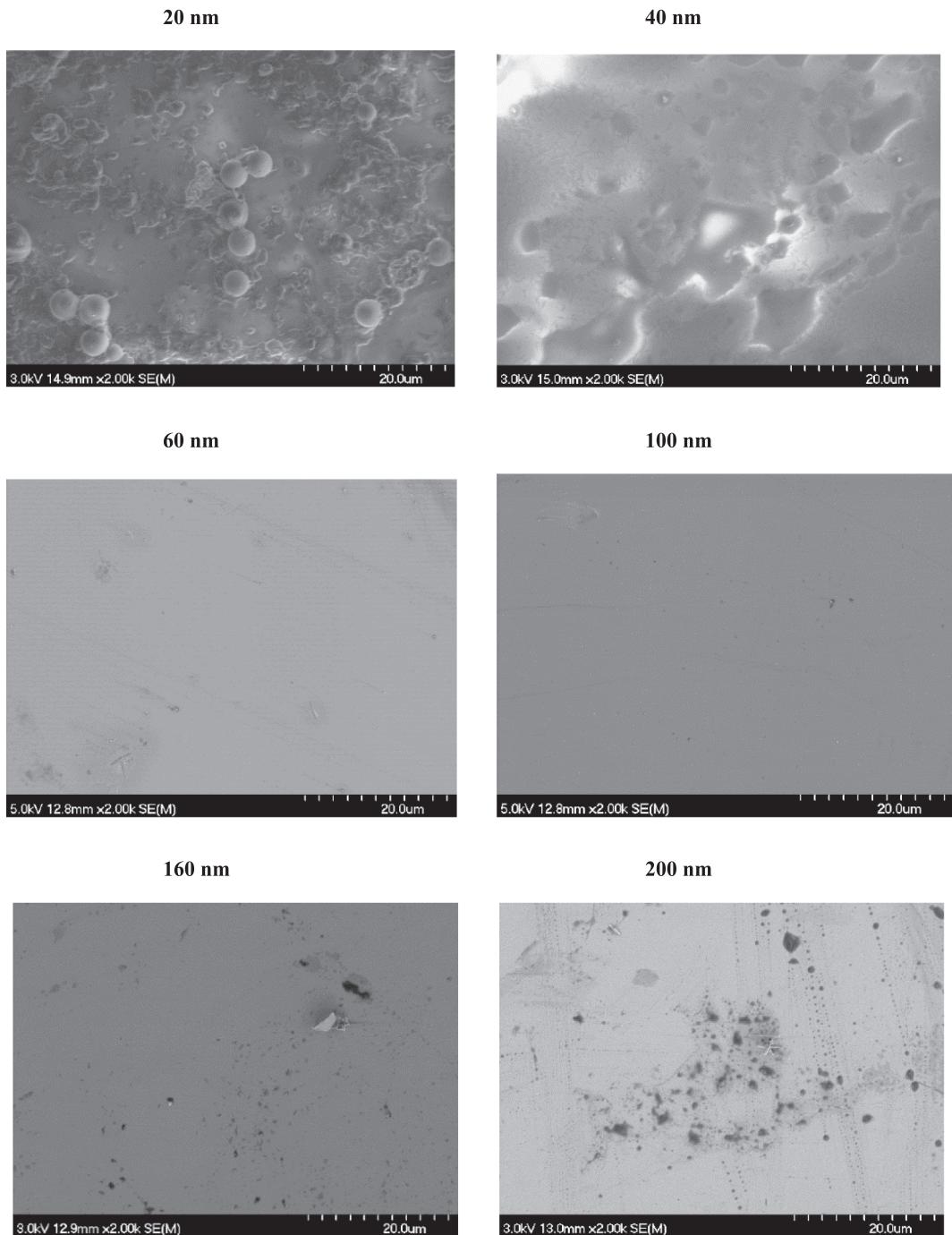
**Fig. 1.** XPS scan of a 80 nm thick ITO film indicating the In:Sn atomic percentage.

rate between 0.1 and 0.15 nm/s. The film thickness and deposition rate was measured during the deposition using a quartz crystal monitor. ITO films with various thicknesses between 20 and 200 nm were deposited on glass substrates held at a temperature of 90 °C by varying the time of deposition. The sheet resistance of each of the films was measured using a 4-probe (Lucas Labs 302, model S-302-4) instrument connected to a Keithley multimeter (Model 2750) and controlled by LabVIEW program. The resistance measured by this method on our samples corresponds to 1.6 mm separation between the electrodes. The optical measurements were carried out in the CARY 5000 double beam spectrophotometer in the wavelength range between 300 and 2500 nm. XPS studies were carried out to determine the chemical composition of our films using a Thermo VG Scientific (Multilab 2000) system with Mg X-ray source operating at 14 kV, 20 mA with K-alpha X-ray energy of 1253.6 eV. The electron analyzer was a CLAM4 hemispherical one with 30 eV pass energy. The surface morphology study of the films was also carried out using a Hitachi S-4700 cold field emission scanning electron microscope (SEM).

### 3. Results & discussion

Shown in Fig. 1, as an example, is the XPS spectrum of a 80 nm thick ITO film deposited on glass. The analysis of the ratio of the intensity of the peaks corresponding to Indium (at 445 eV) and tin (at 487 eV), as shown in the inset of Fig. 1, clearly confirms the exact reproduction of the 95/5 % composition of the sputtering target to deposited film. Given in Fig. 2 are the scanning electrons micrographs (SEM) of some of our samples at the same level of magnification. The early-stage growth of

coalescence and percolation of islands is quite evident in the thinner films (20 nm and 40 nm). The process seems to be nearly complete at the film thickness of 60 nm. From this thickness onwards all the other films show a structureless flat surface. As far as the SEM image of the 20 nm thick film in Fig. 2 is concerned, the spherical particles seen may be either nodules of Sn or In at the film surface with a thick oxide layer as our XPS results show no evidence of metallic presence, neither Sn nor In. In Fig. 3 is given the dependence of the ITO film sheet resistance ( $R_s$ ) as a function of film thickness. The experimental results are shown in this figure as the small orange circles. It is seen that with increasing ITO film thickness the sheet resistance drops drastically and quickly tending towards a saturation or bulk value. This is in accordance with the film structure seen from the SEM results in Fig. 2. From a thickness of around 60 nm, the film seems to have a continuous surface structure leading to a lowering of the sheet resistance. The variation of the film resistance as a function of thickness is invariably due to the increasing restriction imposed on the transport of electrons via decreasing film thickness (film boundary or size effect) and grain boundary effect [17]. In accordance with its semiconducting state, the ITO films exhibit sheet resistance of the order of a few hundred Ohms to a couple of thousand Ohms depending on the thickness [18,19]. The electrical properties of ITO are explained by the physics of large bandgap semiconductors and the variation of the resistivity with film thickness is quite often examined in the light of the two well-known theories or the variations of these models, the Fuchs-Sondheimer (F-S) model or the Mayadas-Shatzkes (M-S) model [15,16]. The electron scattering from the bulk of the film (isotropic background scattering from combined effect of phonons and point defects) and the diffuse or specular scattering occurring at the film



**Fig. 2.** Scanning electron micrographs (SEM) of the ITO films of various thickness.

surfaces are the principal sources of resistivity in the F-S model. The M-S model, in addition, considers the electron scattering occurring at the grain boundaries. A parameter  $p$ , relating to the probability of specular (or elastic) scattering of the electrons at the film surfaces, is used in the F-S model. The extreme values of  $p = 0$  and  $p = 1$ , indicate respectively, complete diffuse (inelastic, no contribution to electrical transport) and complete specular (elastic, full contribution to electrical transport). By taking into consideration the contributions of the various electron scattering mechanisms, the Boltzmann equation is solved in both the models to arrive at the following thin and thick film cases of film resistance variation with thickness in the case of the F-S model.

$$\frac{\rho_f}{\rho_0} = 1 + \frac{3}{8} \frac{\lambda_0(1-p)}{d}, \quad k = d/\lambda_0 \gg 1 \quad (\text{thick film regime}) \quad (1)$$

$$\frac{\rho_f}{\rho_0} = \frac{4}{3} \frac{1-p}{1+p} \left( \ln \frac{\lambda_0}{d} \right)^{-1}, \quad k \ll 1 \quad (\text{very thin film regime}) \quad (2)$$

where  $\rho_0$  is the resistivity of bulk monocrystalline form of the material,  $\rho_f$  is the resistivity of the film,  $\lambda_0$  represents the mean free path of the electrons,  $d$  is the film thickness and  $k$  called the “reduced thickness”, is given by  $\frac{d}{\lambda_0}$ . Essentially the variation of resistance with film thickness is expressed in terms of the “reduced thickness”.

Similarly, the electron transport equation for thin films according to the M-S model that takes into account all the three sources of electron scattering (isotropic background scattering, film surfaces and grain boundaries) becomes,

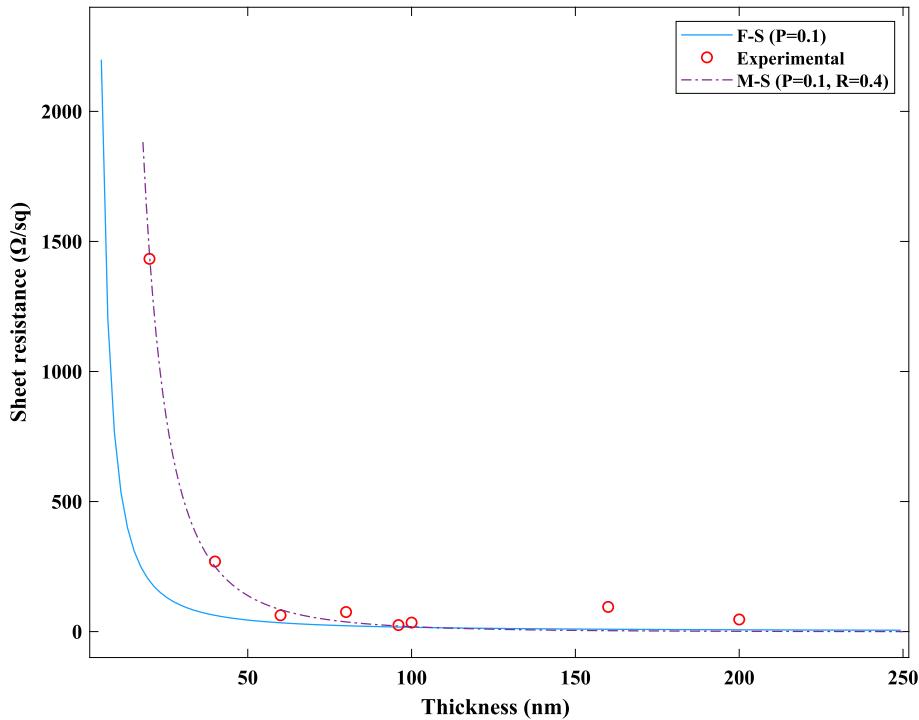
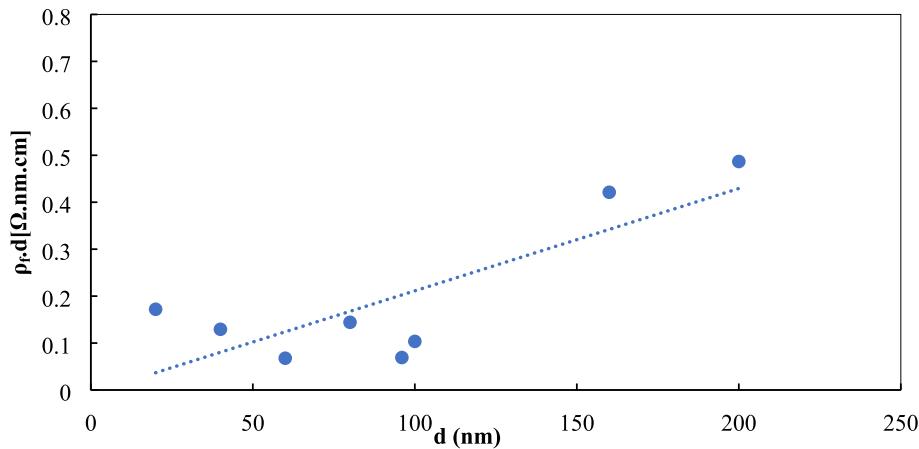


Fig. 3. Variation of film sheet resistance as a function of thickness for the ITO films.

Fig. 4. Dependence of  $\rho_f d$  on the film thickness  $d$ .

$$\frac{\rho_f}{\rho_0} = \left[ 1 + \frac{3}{8} \frac{(1-p)\lambda_0}{d} f(\alpha) \right] f(\alpha)^{-1} \quad (3)$$

where  $f(\alpha) = 1 - \frac{3}{2}\alpha + 3\alpha^2 - 3\alpha^3 \ln(1 + \frac{1}{\alpha})$  and  $\alpha$  is the scattering parameter. If  $f(\alpha) \rightarrow 1$  the equation (3) is same as the main equation of F-S model [13,14].

The experimental results of the variation of the ITO film resistance with thickness, shown in Fig. 3, were examined in the light of these models. It is quite clear that the experimental results fit very well the M-S theory indicating the predominant bulk grain boundary scattering present at all the film thicknesses. The F-S theoretical curve (blue) which only fits the experimental points at higher film thickness is only shown for reference. The mean free path  $\lambda_0$  of M-S model was estimated by linearizing the equation (3), i.e. by tracing  $\rho_f d$  as a function of  $d$ , as shown in Fig. 4. If the specular parameter  $p$  is assumed to be zero, we can estimate the electron mean free path,  $\lambda_0$  from the slope of the linear dependence in this figure and the intercept on the  $\rho_f d$  axis gives bulk

**Table 1**  
Bulk resistivity ( $\rho_0$ ) and electron mean freepath ( $\lambda_0$ ) values of ITO films.

	$\rho_0 [\Omega.cm]$	$\lambda_0 [nm]$
Our work	$2.2 \times 10^{-3}$	8.24
[20]	$2.5 \times 10^{-3}$	9.08
[21]	$0.1 \times 10^{-3}$	-

resistivity value,  $\rho_0$ . These values obtained for our ITO films are shown in Table 1 and are compared with those of other works.

In the application and characterization of ITO as a transparent conductor (TC), the optimization of the optical behavior i.e. high transmittance in the visible and near infrared region is also very important. As stated earlier, the commercial or optimized ITO films are transparent only in the visible region. Our aim here is to enlarge the spectral window of high transmittance of ITO films to near infrared

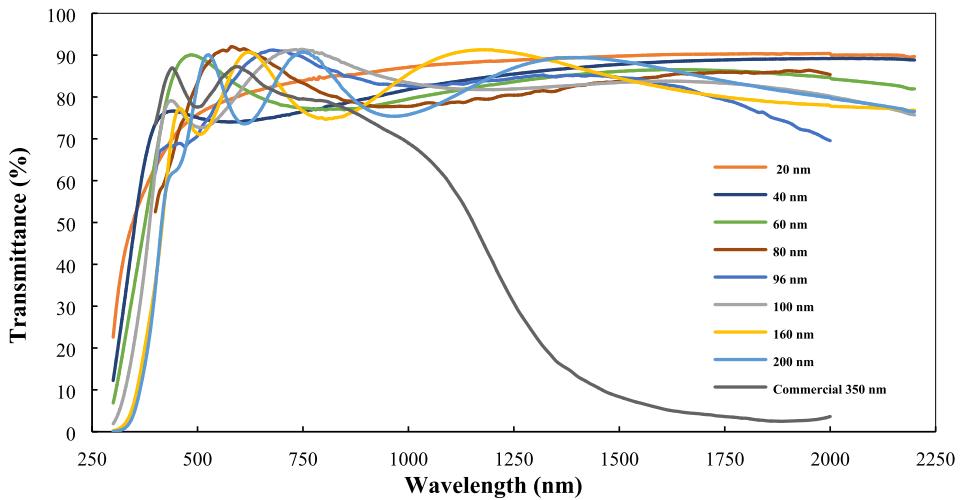


Fig. 5. Transmittance spectra of the functionalized ITO films compared to a commercial ITO film.

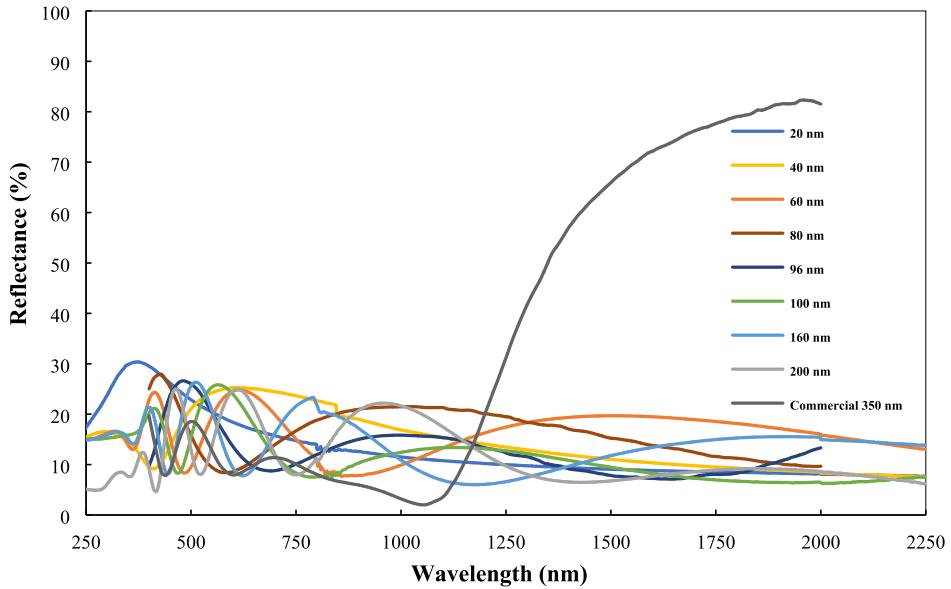


Fig. 6. Reflectance spectra of the functionalized ITO films compared to a commercial ITO film.

region for special applications such as thermochromic VO<sub>2</sub> devices. The deposition parameters used in our work for the ITO films has enabled us to tailor these optical properties. In Figs. 5 and 6 are shown, respectively, the transmittance and reflectance spectra of the functionalized ITO films of various thicknesses. The transmittance and reflectance spectrum of a commercial ITO film is also shown in these figures for comparison. It can be seen clearly that the ITO films studied in this work evidently show a very high transmittance in both the visible and the near infrared region as desired, while maintaining a fairly reasonable conductivity as shown in Fig. 3 and in Table 1.

In order to further evaluate the performance of these ITO films, especially for solar energy related applications, the solar integrated transmittance ( $T_{sol}$ ) and the photopic transmittance ( $T_{lum}$ ) were calculated for each of the ITO films using the following relation [6]:

$$T_i = \frac{\int_{\lambda_i}^{\lambda_f} \phi_i(\lambda) T(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_i}^{\lambda_f} \phi_i(\lambda) d\lambda} \quad (4)$$

where  $T(\lambda)$  is the film transmittance,  $\phi_i(\lambda) = \phi_{sol}(\lambda)$ ,  $\lambda = [200 \text{ nm} - 3000 \text{ nm}]$  solar irradiation spectrum (calculated here for

**Table 2**  
Integrated photopic ( $T_{lum}$ ) and solar ( $T_{sol}$ ) transmittance values.

D (nm)	$T_{lum}(\%)$	$T_{sol}(\%)$
20	78.60	86.71
40	74.35	81.54
60	85.38	80.28
80	89.37	81.00
96	80.05	84.93
100	77.19	85.81
160	80.69	82.14
200	81.02	83.59
Commercial ITO	83.54	57.19
350 nm		

AM1.5) in the case of the integrated solar transmittance ( $T_{sol}$ ) or  $\phi_i(\lambda) = \phi_{lum}(\lambda)$ ,  $\lambda = [360 \text{ nm} - 830 \text{ nm}]$  luminous efficiency of photopic vision in the case of integrated photopic transmittance ( $T_{lum}$ ).

These integrated transmittance ( $T_{lum}$ ,  $T_{sol}$ ) values calculated for the ITO films of various thicknesses are shown in Table 2 and compared with those of the commercial ITO film of 350 nm thickness. As can be seen in

**Table 3**

Free electron density ( $n_e$ ), plasma frequency ( $\omega_p$ ), plasma wavelength ( $\lambda_p$ ), sheet resistance ( $R_s$ ), transmittance (T), figure of merit ( $Z_{TC}$ ) and semiconductor bandgap ( $E_g$ ) of our ITO films compared to other works and the commercial ITO film.

Reference	$D[\text{nm}]$	$n_e[\text{cm}^{-3}]$	$\omega_p[\text{cm}^{-1}]$	$\lambda_p[\text{nm}]$	$R_s[\Omega/\text{sq}]$	T % at 550 nm	$Z_{TC}[1/\Omega]$	$E_g[\text{eV}]$
Our work	20	$1.32 \times 10^{20}$	3145	3179	1433	78.41	$6.13 \times 10^{-5}$	3.80
	40	$1.50 \times 10^{19}$	3552	2815	269.4	74.14	$1.86 \times 10^{-4}$	4.26
	60	$1.28 \times 10^{20}$	3088	3239	62.71	86.25	$3.63 \times 10^{-3}$	3.79
	80	$1.32 \times 10^{20}$	3147	3177	75.12	90.72	$5.03 \times 10^{-3}$	3.80
	96	$1.80 \times 10^{20}$	3661	2731	25.03	78.73	$3.65 \times 10^{-3}$	3.85
	100	$1.33 \times 10^{20}$	3153	3171	34.52	75.08	$1.62 \times 10^{-3}$	3.79
	160	$1.75 \times 10^{20}$	3287	3042	94.84	78.02	$8.81 \times 10^{-4}$	3.79
	200	$1.49 \times 10^{20}$	3335	2998	46.56	85.29	$4.38 \times 10^{-3}$	3.82
	200 [T = 520 °C]	$4.44 \times 10^{20}$	5755	1737	10.87	75.77	$5.74 \times 10^{-3}$	4.10
	350	$9.09 \times 10^{20}$	8238	1214	4.090	83.46	$3.30 \times 10^{-2}$	4.44
Hadi et al. [25]	94	$3.76 \times 10^{20}$		2180	23.00			
	167	$6.64 \times 10^{20}$		1642	10.80			
	168	$7.50 \times 10^{20}$		1544	11.00			
	170	$6.36 \times 10^{20}$		1678	12.60			
	172	$6.40 \times 10^{20}$		1670	13.00			
Mazur et al. [19]	100				196.6	82.20	$7.16 \times 10^{-4}$	
	200				88.34	80.40	$1.28 \times 10^{-3}$	
	280				59.85	82.00	$1.84 \times 10^{-3}$	
Sofi et al. [20]	150	$1.97 \times 10^{20}$			166.7	53.64 (700 nm)	$1.18 \times 10^{-5}$	3.97
Aqing Chen et al. [24]	43–77 nm	$9.88 \times 10^{20}$						3.87
		$1.20 \times 10^{21}$						3.88
		$1.26 \times 10^{21}$						3.90

this table, the integrated transmittance values in the photopic or visible region of the spectrum ( $T_{Lum}$ ) of our ITO films, though slightly inferior are very much comparable to that of the commercial ITO. However, in the near infrared or the solar region, the transmittance ( $T_{Sol}$ ) of our ITO samples is as high as in the visible region while a very weak transmittance is exhibited by the commercial sample.

Further, the optical and electrical behaviour of conductors are linked by the Drude theory as per the relation:

$$n_e = \frac{\omega_p^2 m_e^* \epsilon_0 \epsilon_r}{e^2} \quad (5)$$

where  $\omega_p$  is the plasma frequency,  $n_e$ , the density of free electrons,  $e$ , the electron charge,  $m_e^*$ , the effective mass,  $\epsilon_0$  and  $\epsilon_r$  are, respectively, the permittivity of space and the dielectric permittivity [22].  $\omega_p$  is defined as the frequency at which the real part of the dielectric function disappears, i.e.  $\epsilon_1(\omega_p) = 0$ . It is at this frequency that the material transforms itself from a metallic reflecting phase to a dielectric transparent phase [23]. As a result, the  $\omega_p$  of a material can be deduced from its optical behaviour where the reflectance R passes from a minimum value to a maximum value. The  $\omega_p$  value for each of the ITO film thicknesses was calculated from the reflectance spectrum in frequency ( $\omega$ ) of each sample where the reflectance was minimum before changing to a higher value. The corresponding  $\lambda_p$  value in wavelength was calculated from the  $\omega_p$ . From these values of  $\omega_p$ , the free electron density ( $n_e$ ) values were calculated for each of the ITO films. The figure of merit ( $Z_{TC}$ ) of the performance of our ITO films as transparent conductors was calculated as.

$$Z_{TC} = \frac{T^{10}}{R_s} \quad (6)$$

$T$  being the film transmittance at 550 nm and  $R_s$ , the sheet resistance. The optical bandgap ( $E_g$ ) of the ITO films was deduced from the equation:

$$(ah\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (7)$$

$A$  being a constant,  $a$ , the absorption coefficient,  $h$ , the Planck's constant and  $\nu$ , the frequency of the incident photon. The  $E_g$  was determined by plotting  $(ah\nu)^2$  versus  $h\nu$  as in the studies of Aqing Chen et al [24].

Given in Table 3 are all the optical, electrical and other relevant

parameters of our ITO samples. In this table are given also these parameters measured in our laboratory on the commercial ITO. These values are compared in the same table with some of the values obtained by other workers.

#### 4. Conclusion

The aim of the present work is to have ITO films with high transmittance over a broad spectral range (visible and near infrared). By adjusting the deposition parameters, we have been able to achieve functionalized ITO films of various thicknesses. Unlike commercial ITO films, our functionalized films are compatible with the VO<sub>2</sub> based thermochromic devices and present the advantage of intimate and efficient joule heating of the devices. Further, this approach of using the functionalized ITO has the potential to lower the transition temperature of the main thermochromic device, as shown in our earlier work. A detailed study of the optical and electrical properties as a function of thickness of ITO films is undertaken and all the fundamental parameters related to the optical and electrical behaviour of the ITO films are calculated. The variation of the resistivity as a function of thickness has been studied systematically in the light of the existing size effect theories for the first time. This work reveals the dominant role of electron scattering by the grain boundaries. On the application side, the work is expected to lead to a better design of VO<sub>2</sub> based thermochromic devices on ITO coated substrates, as more and more such devices are being proposed for energy efficiency applications.

#### Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Data availability

Data will be made available on request.

#### Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the technical support rendered by Mr. Pierre St-Onge in this work. Also, thanks to the New Brunswick

Innovation Foundation (NBIF) (student assistantship) and the Natural Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC) (Discovery Grant) for the financial support in carrying out this work.

## References

- [1] N. Meshram, C. Loka, K.R. Park, K.S. Lee, Enhanced transmittance of ITO/Ag(Cr)/ITO (IAI) multi-layered thin films by high temperature annealing, *Mater. Lett.* 145 (2015) 120–124, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.01.101>.
- [2] P. Lippens, M. Büchel, D. Chiu, C. Szepesi, Indium-tin-oxide coatings for applications in photovoltaics and displays deposited using rotary ceramic targets: Recent insights regarding process stability and doping level, *Thin Solid Films* 532 (2013) 94–97, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.12.116>.
- [3] M. Balestrieri, D. Pysch, J.P. Becker, M. Hermle, W. Warta, S.W. Glunz, Characterization and optimization of indium tin oxide films for heterojunction solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95 (2011) 2390–2399, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.04.012>.
- [4] R. Ramanaukas, A. Iljinas, L. Marcinauskas, M. Milieska, Z. Kavaliauskas, G. Gecevicius, V. Capas, Deposition and Application of Indium-Tin-Oxide Films for Defrosting Windscreens, *Coatings* 12 (2022) 670, <https://doi.org/10.3390/coatings12050670>.
- [5] S. Zhou, B. Cao, S. Liu, H. Ding, Improved light extraction efficiency of GaN-based LEDs with patterned sapphire substrate and patterned ITO, *Opt. Laser Technol.* 44 (2012) 2302–2305, <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2012.02.008>.
- [6] X. Cao, P. Jin, Solar Modulation Utilizing VO<sub>2</sub>-Based Thermochromic Coatings for Energy-Saving Applications, Edited by Sadia Ameen, M. Shaheer Akhtar and Hyung-Shik Shin, Emerging Solar Energy Materials, IntechOpen: London, UK, 2018, Chapter 1.
- [7] Q. Zhang, Y. Fan, F. Xiong, X. Yang, Z. Zhu, Rapid local modulation of VO<sub>2</sub> phase transition by graphene Heater, Proc. SPIE 12066, AOPC 2021: Micro-optics and MOEMS, 120661Q (24 November 2021), <https://doi.org/10.1117/12.2607299>.
- [8] J. Cao, W. Fan, Q. Zhou, E. Sheu, A. Liu, C. Barrett, J. Wu, Colossal thermal-mechanical actuation via phase transition in single-crystal VO<sub>2</sub> microcantilevers, *J. Appl. Phys.* 108 (2010), 083538.
- [9] C. Kang, C. Zhang, Y. Yao, Y. Yang, H. Zong, L. Zhang, M. Li, Enhanced Thermochromic Properties of Vanadium Dioxide (VO<sub>2</sub>)/Glass Heterostructure by Inserting a Zr-Based Thin Film Metallic Glasses (Cu50Zr50) Buffer Layer, *Appl. Sci.* 8 (2018) 1751, <https://doi.org/10.3390/app8101751>.
- [10] E.A. Tutov, A.V. Manannikov, H.I. Al-Khafaji, V.P. Zlomanov, Surface and bulk conductivity of Vanadium Dioixide, *Tech. Phys.* 62 (3) (2017) 390.
- [11] P.V. Ashrit, Transition Metal Oxide Thin film-based chromogenics and Devices, Metal Oxides Series Editor, Ghenadii Korotcenkov, Elsevier (2017), ISBN 978-0-08-101899-6.
- [12] G. Beydaghyan, Vincent Basque, P.V. Ashrit, High contrast thermochromic switching in vanadium dioxide (VO<sub>2</sub>) thin films deposited on indium tin oxide substrates, *Thin Solid Films* 522 (2012) 204–207.
- [13] K. Fuchs, N.F. Mott, The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals, *Proc. Cambridge Phi. Soc.* 34 (1) (1938) 100, <https://doi.org/10.1017/S0305004100019952>.
- [14] E.H. Sondheimer, The mean free path of electrons in metals, *Adv. Phys.* 1 (1952) 1–42, <https://doi.org/10.1080/00018735200101151>.
- [15] A.F. Mayadas, M. Shatzkes, J.F. Janak, Electrical resistivity model for polycrystalline films: the case of specular reflection at external surfaces, *Appl. Phys. Lett.* 14 (11) (1969) 345–347.
- [16] A.F. Mayadas, M. Shatzkes, Electrical-resistivity model for polycrystalline films: the case of arbitrary reflection at external surfaces, *Phys. Rev. B* 1 (4) (1970) 1382.
- [17] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films*, Elsevier Academic Press, New Jersey, 2001.
- [18] A.-H. Kashyout, M. Fathy, M.B. Soliman, Studying the Properties of RF-Sputtered Nanocrystalline Tin-Doped Indium Oxide, *Int. J. Photoenergy* 2011 (2011) 1–6.
- [19] M. Mazur, D. Kaczmarek, J. Domaradzki, D. Wojcieszak, S. Song, F. Placido, Influence of thickness on transparency and sheet resistance of ITO thin films, The Eighth International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems 65–68 (2010), <https://doi.org/10.1109/ASDAM.2010.5666348>.
- [20] Sofi, Ashaq Shah, Mohammad Kandasami, Asokan, Structural, Optical and Electrical Properties of ITO Thin Films, *J. Electron. Mater.* (2017) 10.1007/s11664-017-5915-9.
- [21] <https://www.msesupplies.com/products/indium-tin-oxide-sputtering-targets-ito?variant=22484140818490>.
- [22] Y. Zheng, K.O. Changhyun, B. Viswanath, G. Gokul, R. Shriram, Dielectric and carrier transport properties of vanadium dioxide thin films across the phase transition utilizing gated capacitor devices, *Phys. Rev. B* 82 (2010), 205101, <https://doi.org/10.1103/Phys rev b. 82.205101>.
- [23] A. Bansal, S.S. Verma, Searching for Alternative Plasmonic Materials for Specific Applications, *Indian J. Mater. Sci.* 2014 (2014) 1–10.
- [24] A. Chen, K. Zhu, H. Zhong, Q. Shao, G. Ge, A new investigation of oxygen flow influence on ITO thin films by magnetron sputtering, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 120 A (2014) 157–162, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.08.036>.
- [25] Hadi Akari, H. Fallah, M. Askari, M.C. Mohammadieh, Electrical and optical properties of ITO thin films prepared by DC magnetron sputtering for low-emitting coatings. *arXiv* (2014) 1409.5293v1. <http://arxiv.org/abs/1409.5293v1>.

## **Chapitre 5 – Thickness dependence of Electron Transport Properties of functionalized ITO thin films**

### **5.1 Résumé du manuscrit**

*Adil Driouach, B. Abdel Samad, P.V. Ashrit, Thickness dependence of Electron Transport Properties of functionalized ITO thin films, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures (soumis)*

Comme mentionné dans le chapitre 4, l'utilisation des couches minces d'ITO est limitée aux dispositifs électro-optiques fonctionnant dans le spectre visible en raison de leur réflectance élevée dans le proche infrarouge. Afin de dépasser cette limitation et d'étendre leur application à d'autres dispositifs, des couches minces d'ITO fonctionnalisées (FITO) ont été développées dans le cadre de ce travail. Ces couches minces de FITO présentent une conductivité élevée et une transmittance élevée à la fois dans le spectre visible et dans le proche infrarouge.

Après avoir étudié l'effet de l'épaisseur sur les propriétés optiques des couches minces d'ITO fonctionnalisées dans notre quatrième publication, nous rapportons une nouvelle étude pour comprendre l'effet de l'épaisseur sur d'autres propriétés de transport des électrons. Ceci contribuera à obtenir une compréhension globale des propriétés électriques de notre ITO fonctionnalisé (FITO).

Les résultats de cette étude nous ont conduit à examiner minutieusement la variation de la tension de Hall ( $U_h$ ) en fonction du champ magnétique (B), de la densité d'électrons libres ( $n_e$ ) des couches minces d'ITO fonctionnalisées (FITO) selon l'épaisseur. Nous avons également étudié l'effet de l'épaisseur sur le coefficient de température de la résistance (TCR), sur l'énergie d'activation ( $\Delta E$ ), ainsi que sur la constante de Hall ( $R_H$ ) et la mobilité des électrons ( $\mu$ ).

Une comparaison entre ces propriétés de transport des couches minces d'ITO traditionnel et celles des couches minces d'ITO fonctionnalisées (FITO) est rapportée.

### **5.2 Le manuscrit**

# Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures

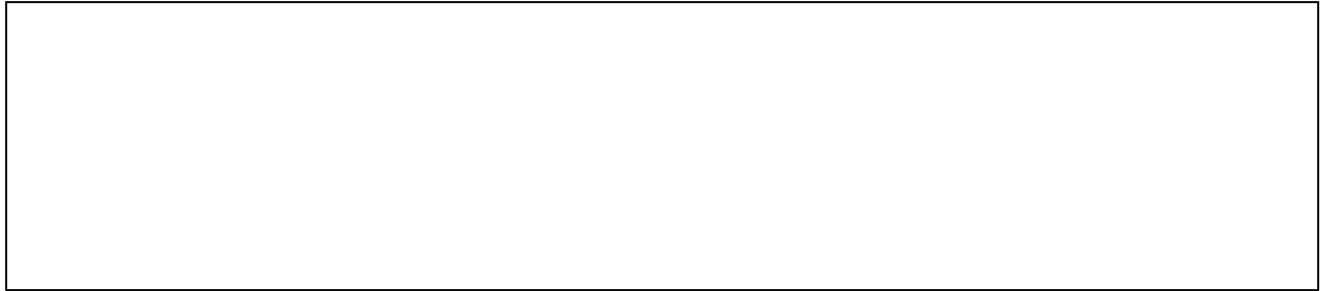
## Thickness dependence of Electron Transport Properties of functionalized ITO thin films --Manuscript Draft--

<b>Manuscript Number:</b>	
<b>Article Type:</b>	Research Paper
<b>Keywords:</b>	Functionalized ITO Thin Films; Transparent conductors; Free Electron Density; Hall effect; Activation Energy
<b>Corresponding Author:</b>	Adil Driouach University of Moncton CANADA
<b>First Author:</b>	Adil Driouach
<b>Order of Authors:</b>	Adil Driouach B. Abdel Samad P. V. Ashrit
<b>Abstract:</b>	Over the last few decades, ITO thin films have been applied as transparent conductors in a variety of smart devices because of their unique electrical and optical properties. They exhibit a very high electronic conductivity as well as very high transmittance in the visible spectrum. But their application is limited only to electro-optical devices operating in the visible region due to their high reflectance in the near-infrared region. In order to overcome this limitation and to increase the scope of application of these films in other devices, functionalization of the normal ITO films has been carried out in our laboratory recently. These functionalized ITO films exhibit a high conductivity as well as a high transmittance in the visible and the near-infrared region. The objective of the present work is to study the dependence of some of the electron transport properties on the thickness of the functionalized ITO thin films. A comparison between the transport properties of the commercial or traditional ITO thin films and those of the functionalized ITO thin films is reported. The in-depth understanding of these transport properties is expected to lead to new applications for these films.
<b>Suggested Reviewers:</b>	Mohamed Chaker <a href="mailto:mohamed.chaker@inrs.ca">mohamed.chaker@inrs.ca</a>  Ludvik martinu <a href="mailto:ludvik.martinu@polymtl.ca">ludvik.martinu@polymtl.ca</a>

**Declaration of interests**

\*The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

The authors declare the following financial interests/personal relationships which may be considered as potential competing interests:



**Cover Letter**

Adil Driouach

Université de Moncton  
Campus de Moncton  
Pavillon Léopold-Taillon  
18, avenue Antonine-Maillet  
Canada E1A 3E9  
Tel: +1 (506) 888 - 8995  
Fax: +1 (506) 858 - 4541

Email: ead599@umoncton.ca

Date: 26/01/2024

Dear Editor:

Please consider the attached article, "Thickness Dependence of Electron Transport Properties of functionalized ITO thin films" for publication in the Journal Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures.

The article has been written by the stated authors who are all aware of its content and approve its submission; has not been published previously, is not under consideration for publication elsewhere and no conflict of interest exists. If you accept this article, it will not be published elsewhere in the same form, in any language, without the written consent of the publisher.

If you have any questions regarding this submission, please do not hesitate to contact me right away.

Sincerely,

Mr. Adil Driouach

Study of the optical and electrical properties of functionalized ITO thin films (FITO) as functions of film thickness.

Show the XPS scan, the surface morphology, the resistance, and the optical transmittance of the FITO films of different thicknesses.

Study the Hall effect, the values of free electron density ( $n_e$ ), Hall constant ( $R_H$ ), mobility ( $\mu$ ), plasma frequency ( $\omega_p$ ), Temperature Coefficient of Resistance (TCR), and Activation Energy ( $\Delta E$ ) for functionalized ITO thin films (FITO) at different thicknesses, as well as for the commercial ITO.

# Thickness dependence of Electron Transport Properties of functionalized ITO thin films

Adil Driouach\*, B. Abdel Samad and P. V. Ashrit  
Thin Films and Photonics Research Group (GCMP)  
Department of Physics & Astronomy  
Université de Moncton, Moncton, N.B. Canada E1A 3E9  
[ead5993@umonton.ca](mailto:ead5993@umonton.ca)

January 2024

## Abstract

Over the last few decades, ITO thin films have been applied as transparent conductors in a variety of smart devices because of their unique electrical and optical properties. They exhibit a very high electronic conductivity as well as very high transmittance in the visible spectrum. But their application is limited only to electro-optical devices operating in the visible region due to their high reflectance in the near-infrared region. In order to overcome this limitation and to increase the scope of application of these films in other devices, functionalization of the normal ITO films has been carried out in our laboratory recently. These functionalized ITO films exhibit a high conductivity as well as a high transmittance in the visible and the near-infrared region. The objective of the present work is to study the dependence of some of the electron transport properties on the thickness of the functionalized ITO thin films. A comparison between the transport properties of the commercial or traditional ITO thin films and those of the functionalized ITO thin films is reported. The in-depth understanding of these transport properties is expected to lead to new applications for these films.

Keywords: Functionalized ITO Thin Films; Transparent conductors; Free Electron Density; Hall effect; Activation Energy.

## Introduction

Indium doped tin oxide (ITO), despite its increasing cost in recent years due to the scarcity of indium worldwide, is still an important transparent conducting oxide (TCO) in the research and industrial fields [1]. ITO is a highly degenerate n-type semiconductor with a very large band gap varying between 3.6 eV and 4.7 eV [2]. It shows a very high transmittance in the visible spectrum around 87% and also displays a very high electronic conductivity with a charge carrier concentration of around  $10^{20}$ - $10^{21}$  cm<sup>-3</sup> [2]. Because of these unique optical and electrical properties, ITO thin films have been applied in many applications such as smart windows, large and small flat panel display devices, thin film-photovoltaics, and microsatellites as transparent electrodes [2-5]. Also, ITO is used as transparent electric heater for aircraft windows [6]. In thin film form, ITO is optimized to have a maximum transmittance in the visible region along with a high conductivity. Hence, ITO is only applicable as a TC to electro-optical devices operating in the visible region of the spectrum, thus excluding its use in devices operating, for example, in the near-infrared region. One class of this type exhibiting transmittance switching in the infrared region are the thermochromic devices based on Vanadium dioxide (VO<sub>2</sub>) films for various applications [7-9].

VO<sub>2</sub> is a thermochromic material that exhibits a reversible change in optical, electrical, and structural properties [10,11]. It is a semi-conductor showing a monoclinic phase with high transmittance in the near-infrared region below the transition temperature of 68°C. Above this transition temperature it exhibits near-metallic rutile phase with a high reflectance (near zero transmittance) [12]. This transition temperature of 68°C limits its utilization for many applications. To overcome these limitations, many researchers have used different approaches to decreasing the transition temperature. Most used and effective technique amongst these approaches is the doping of the VO<sub>2</sub> with atoms such as Tungsten, Boron and others [13]. Despite its effectiveness in bringing down transition temperature to near room temperature and below, this technique is marred by the fact that it also brings down the near-infrared transmittance as well as the degree of optical switching. In our initial study of the application of ITO on VO<sub>2</sub> films as transparent electric heater it was discovered that ITO has the effect of bringing down the transition temperature of VO<sub>2</sub> [14]. This approach could have been a good solution to decreasing the transition temperature of VO<sub>2</sub> due to its double effect as a transparent heater as well as lowering the transition temperature. However, in the optimized form of ITO or commercial ITO this is not possible due to the mismatch

between the spectral (near-infrared) region of VO<sub>2</sub> switching and the high reflectance of normal or commercial ITO in this region. To resolve this problem, we have carried out the functionalization of ITO films in our laboratory by imparting a suitable nanostructure to the ITO films by tweaking the ITO deposition parameters in order to render these films transparent both in the visible and near-infrared region [2].

In this work we report on the various electron transport related properties of the above said functionalized ITO films. These electron transport properties are studied as a function of ITO film thickness. A detailed comparison of these properties between the traditionally optimized or commercial ITO films and the functionalized ITO films is also reported. The in-depth understanding of these electronic properties of the functionalized ITO films is expected to increase the scope of application of these films as TCs.

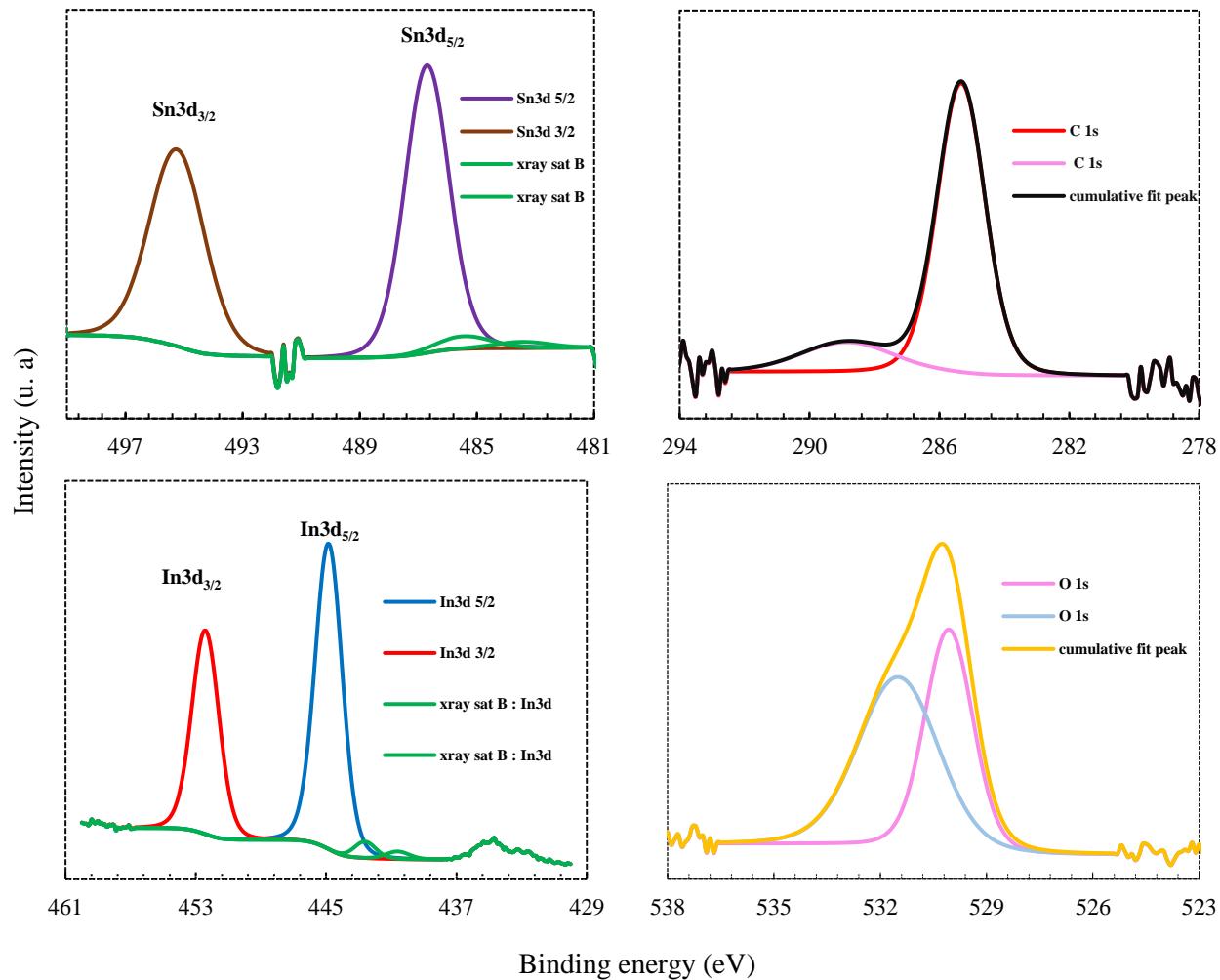
## **Materials and Methods**

RF magnetron sputtering method with oxygen assistance was used to fabricate the functionalized ITO thin films. A high-purity ITO target (95/5 wt % from ACI Alloys Inc, PO # P0018629) with a diameter of 1.5 inches and a thickness of 0.2 inches and a glass substrate (25 mm x 75 mm x 1 mm) were initially introduced into the deposition chamber. The chamber was then pumped down to a vacuum of  $10^{-6}$  Torr. High-purity argon gas (50 SCCM) and a small amount of oxygen (0.6 SCCM) were backfilled into the chamber until a working pressure of  $1.5 \times 10^{-3}$  Torr was achieved. The magnetron power was then switched on and gradually increased till the plasma was ignited. The power was then adjusted to around 83 W to achieve a sputter rate of between 0.1 and 0.15 nm/s, and the deposition of the ITO film on to the substrate commenced. The film thickness and the deposition rates during the deposition process were measured by a quartz crystal monitor held near the substrate. ITO films of various thicknesses from 20 nm to 200 nm with incremental thickness of 20 nm were achieved. The structural, morphological, and electrical properties of these ITO thin films were studied in detail. Photoelectron spectroscopy (XPS) scan of these samples was carried out to determine the chemical composition of the films. A Thermo VG Scientific (Multilab 2000) system with Mg X-ray source operating at 14 kV, 20 mA with a K-alpha X-ray energy of 1253.6 eV, a CLAM4 hemispherical electron analyzer was used with 30 eV pass energy. An Atomic Force Microscope (AFM), nGauge version 2.0 from ICSPI Corp. on a VT102 vibration

isolation table, was used to study the surface morphology. The AFM measurements were done by applying the tapping mode of the AFM system for better results. A 4-probe instrument (Lucas Labs 302, model S-302-4) connected to a Keithley multimeter (Model 2750) was used to measure the electrical properties, namely the sheet resistance and the temperature coefficient of resistance (TCR). In addition, an electromagnet (CENCO Instruments Corporation) powered by a Trygon Electronics power supply was employed to measure the Hall effect. A magnetic field meter PCE-MFM 3000 was used to measure the magnetic field of the electromagnet. All these instruments were connected to a PC by PASCO (850 universal interface) to collect the data.

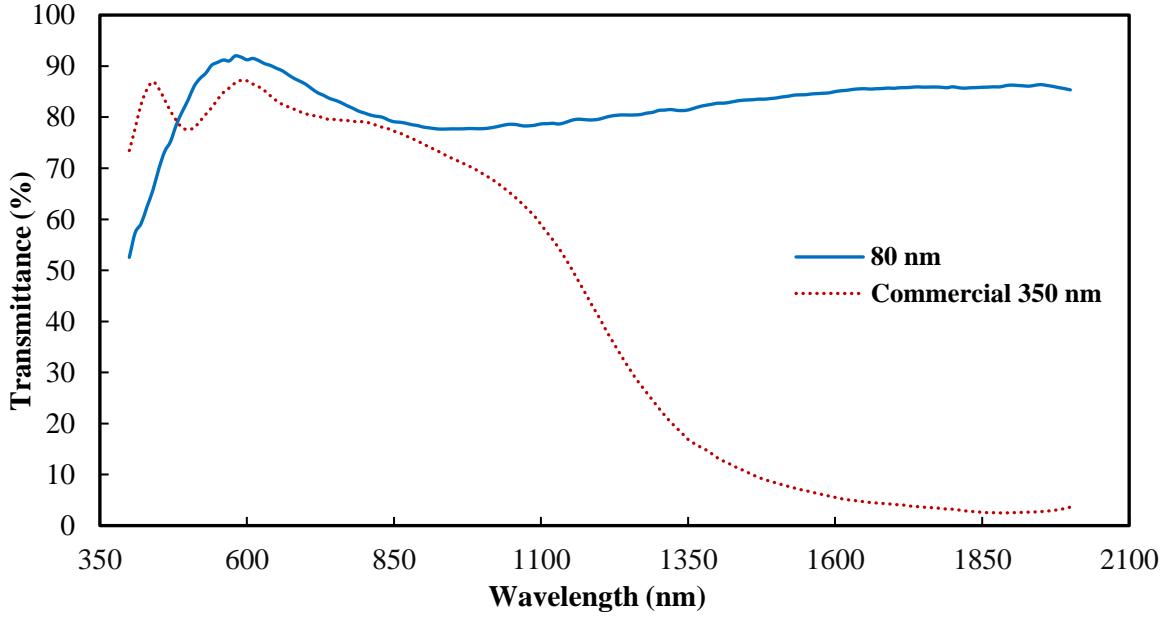
### **Results & discussion**

The XPS scan was used to measure the chemical states of our functionalized ITO thin films. Figure 1 presents the results of the XPS scan of the functionalized ITO thin film with a thickness of 80 nm deposited on a glass substrate, as an example. The XPS results confirmed the exact reproduction of the 95/5 % composition of the target deposited on the thin film, which can be clearly seen from the binding energy positions of the spin-orbit for indium (In) at 445 eV and tin (Sn) at 487 eV. The XPS scan revealed several peaks corresponding to different material states of the functionalized ITO thin film. The features at 444.84 eV and 452.41 eV correspond to In 3d<sub>5/2</sub> and In 3d<sub>3/2</sub>, respectively, while those at 486.71 eV, 495.24 eV, 285.33 eV, and 530.06 eV correspond to Sn 3d<sub>5/2</sub>, Sn 3d<sub>3/2</sub>, C 1s, and O 1s, respectively [2].



**Figure 1:** XPS scan of a 80 nm thick functionalized ITO thin film indicating the In:Sn atomic percentage.

In Figure 2 is given a comparison between the transmittance spectrum of commercial ITO thin film the functionalized ITO thin film. The former displays a high transmittance of around 87 % in the visible region which decreases gradually in the near infrared region and below 10% or more for wavelengths higher than 1350 nm. The functionalized ITO film studied here presents a very high transmittance of around 92 % in the mid-visible region and an average transmittance of around 85 % in the near-infrared. Hence the transmittance window of these films is open throughout the visible and the near infra-red region.

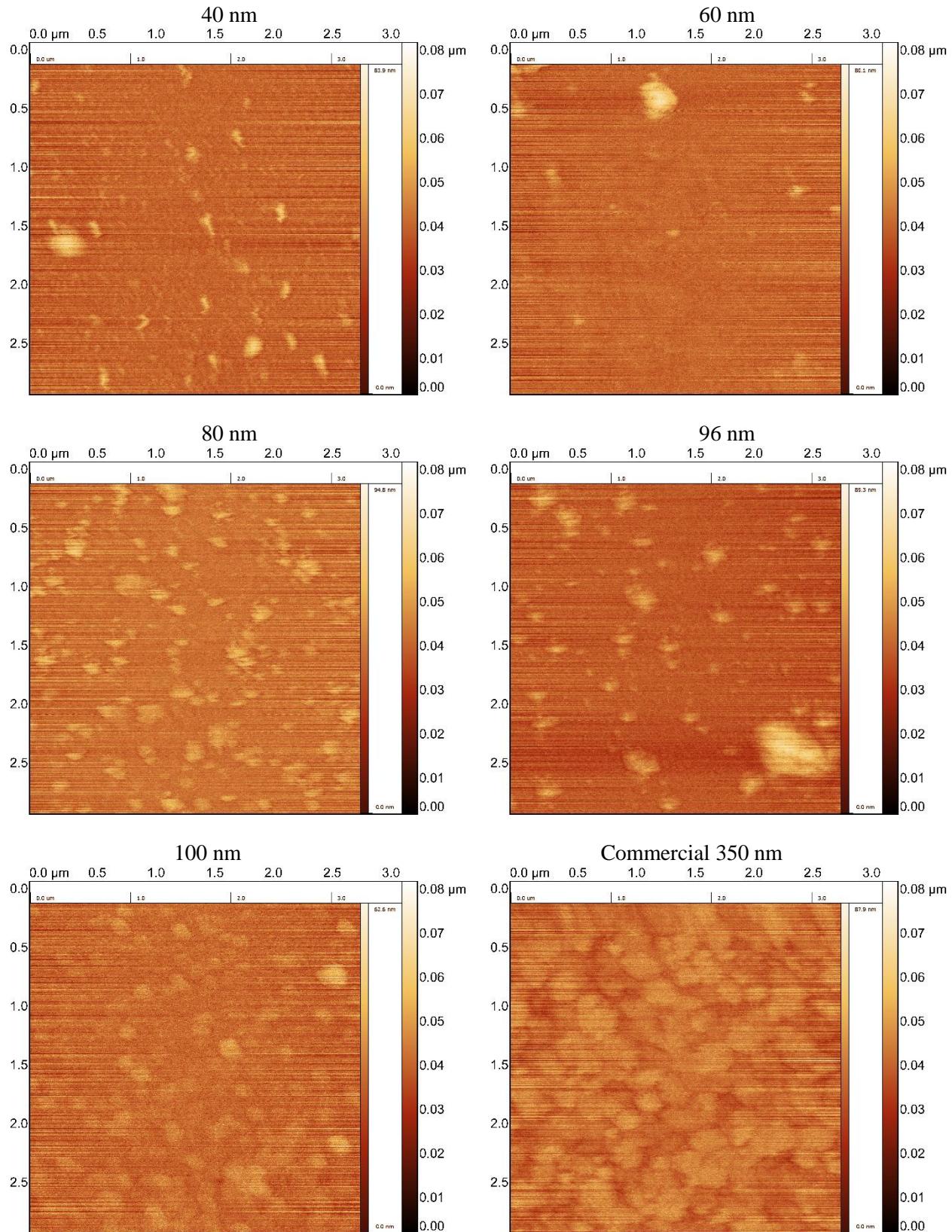


**Figure 2:** Transmittance spectra of a commercial ITO thin film (350 nm) as well as of a functionalized ITO thin film (80 nm).

In Figure 3 are given the AFM images of the functionalized ITO thin films with different thicknesses that were used to characterize the morphology of the thin films. As observed from the AFM images, the surface morphology and the grain size of the functionalized ITO thin films change with their thicknesses. As the thickness of these ITO films increases, the average roughness also increases as shown in table 1. This phenomenon can be attributed to the coalescence of smaller grains into larger ones with increasing film thickness as shown in the 100 nm functionalized ITO thin film image. This result is in agreement with the work done by Musztyfaga-Staszuk et al. [15].

**Table 1:** The average roughness ( $R_a$ ) and the root mean square (RMS) values of all samples.

	40 nm	60 nm	80 nm	96 nm	100 nm	Commercial 350 nm
$R_a$	15.17	17.6	17.98	18.73	28.88	28.41
RMS	19.03	22.72	23.28	24.15	30.5	36.82



**Figure 3:** AFM images of the surface of functionalized ITO thin films of different thicknesses.

According to the band theory, the semiconducting state exhibits a negative temperature coefficient of resistance (TCR) as the thermal activation energy provided to the material is used to excite the electrons from the valence band to the conduction band. Thus, the increasing number of electrons lead to the increase in conductivity i.e. decreasing resistivity of the material. In contrast, in the near-metallic or metallic state, the thermal activation energy provided to the material leads to increased electron-phonon interaction leading to a positive TCR, i.e. increase in resistance with temperature. However, our functionalized ITO thin films exhibit a positive TCR because ITO is a highly degenerate n-type semiconductor, i.e. the Fermi level is in the conduction band.

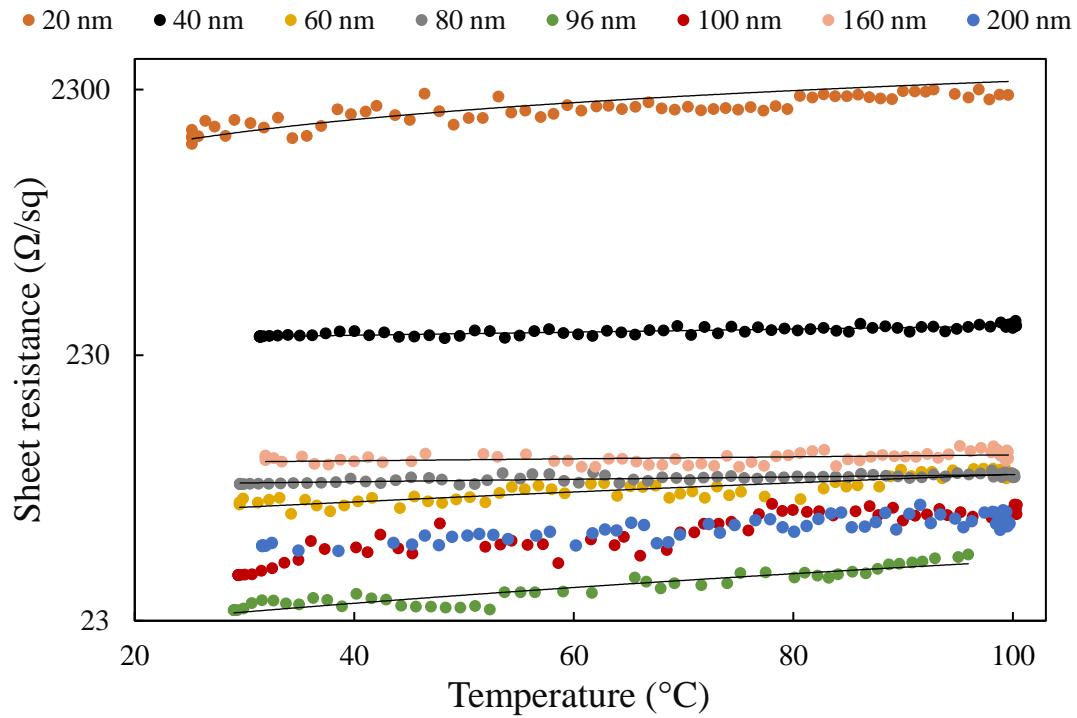
Figure 4 shows the dependence of resistance ( $R$ ) on temperature ( $T$ ) for the functionalized ITO films as a function of thickness. This  $R$  vs  $T$  has a positive slope. Based on these slopes, we calculated the value of TCR for each of the functionalized ITO thin films by using Equation 1 below :

$$TCR = \frac{1}{R} \left( \frac{\Delta R}{\Delta T} \right), \quad (1)$$

TCR is related to the activation energy  $\Delta E = E_c - E_F$  through Equation 2 below:

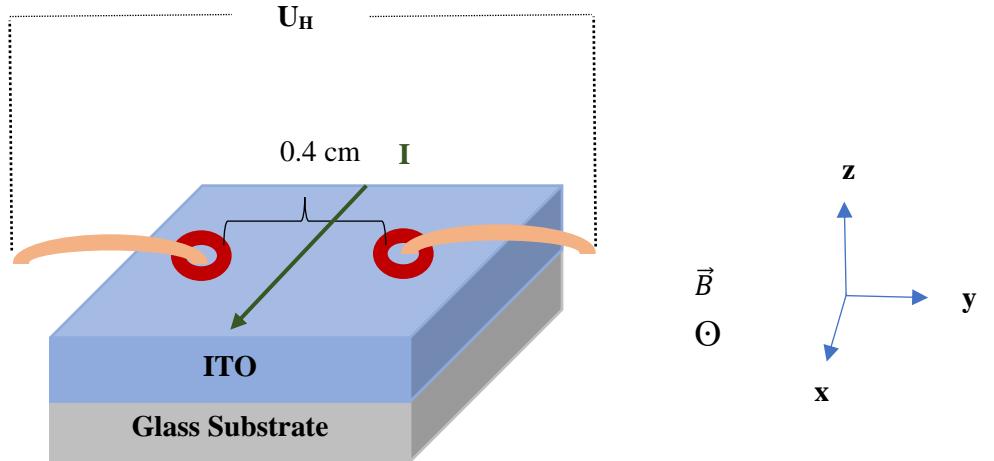
$$\Delta E = -KT^2(TCR), \quad (2)$$

where  $E_c$  and  $E_F$  represent the edge of the conduction band and the Fermi level, respectively [16]. Table I presents the values of TCRs and the activation energy ( $\Delta E$ ) for each of the ITO film thickness.



**Figure 4:** Sheet resistance as a function of temperature for the functionalized ITO films of various thicknesses.

We have also carried out the Hall effect studies of each of functionalized ITO thin films using an experimental set up as shown in Figure 5. A current ( $I$ ), corresponding to a fixed applied voltage of 2V, was passed through the film in the lateral direction. The value of this current depended on the ITO film thickness. A magnetic field ( $B$ ) varying between 0 and 600 mT was applied perpendicular to the direction of the current  $I$  across the ITO film. The Hall voltage  $U_H$  generated in the vertical direction that is perpendicular to both the directions of  $B$  and  $I$  as shown in Figure 5 was measured as a function of  $B$ .

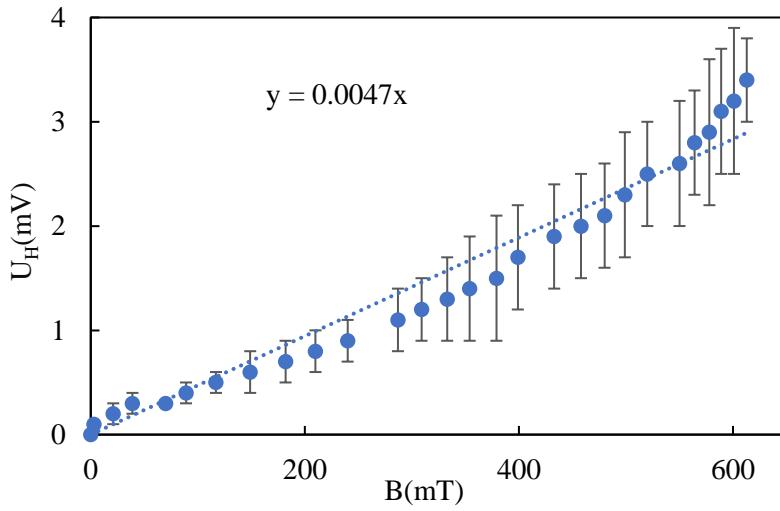


**Figure 5 :** The schematic of the Hall measurement of the ITO films.

In Figure 6 is shown the variation of the Hall voltage ( $U_H$ ) generated across the ITO film of 80 nm thickness as a function of applied magnetic field ( $B$ ), as an example. Using these results of  $U_H$  dependence on  $B$ , and equation 3 below, the Hall constant  $R_H$  for each of the functionalized ITO thin films was calculated [12,17] :

$$R_H = \frac{U_H D}{B I} \quad (3)$$

where,  $I$  is the current passing through the film, and  $D$  is the film thickness.



**Figure 6:** Variation of the Hall voltage ( $U_H$ ) as a function of the applied magnetic field ( $B$ ) of the functionalized ITO thin film of 80 nm thickness

From these  $R_H$  values, the free electron density  $n_e$  for each of the functionalized ITO thin films was obtained using the relation [17,18]:

$$n_e = -\frac{1}{R_H e} \quad (4)$$

where  $e$  is the electron charge. Using the calculated values of free electron density, the electron mobility ( $\mu$ ) for each of the functionalized ITO thin *films* was determined. As shown in Table I, the free electron density  $n_e$  being an intensive parameter, does not exhibit any thickness dependence. These results are comparable to the values of  $n_e$  reported by Driouach et al. [2], Sofi et al.[19], Hadi et al. [20], Aqing Chen et al. [21], and for the commercial ITO. All the findings are summarized and compared with results reported by other researchers in *Table I*.

**Table I:** Values of free electron density ( $n_e$ ), Hall constant ( $R_H$ ), mobility ( $\mu$ ), plasma frequency ( $\omega_p$ ), Temperature Coefficient of Resistance (TCR), and energy gap ( $\Delta E$ ) for functionalized ITO thin films at different thicknesses, as well as for the commercial ITO.

Reference	$D$ [nm]	$R_H$ [ $cm^3/c$ ]	$n_e$ [ $cm^{-3}$ ]	$\mu$ [ $cm^2/V.S$ ]	$\omega_p$ [ $cm^{-1}$ ]	TCR [% $^{\circ}C^{-1}$ ]	$\Delta E$ [eV]	$N = m_e/m_0$
Our work	20	0.01	$3.78 \times 10^{20}$	5.77	3145.30	1.30	-0.10	15.14
	40	0.04	$1.48 \times 10^{20}$	39.19	3552.40	0.13	-0.01	5.74
	60	0.03	$2.37 \times 10^{20}$	70.17	3087.66	0.65	-0.05	9.84
	80	0.02	$2.08 \times 10^{20}$	49.98	3147.12	0.12	-0.01	8.32
	96	0.01	$4.09 \times 10^{20}$	63.54	3661.03	0.92	-0.071	12.10
	100	0.01	$3.75 \times 10^{20}$	48.29	3153.26	1.09	-0.084	14.94
	160	0.01	$2.38 \times 10^{20}$	17.31	3287.18	0.15	-0.011	8.73
	200	0.04	$1.83 \times 10^{20}$	36.74	3335.29	0.50	-0.039	6.51
Commercial ITO	350	—	$6.12 \times 10^{20}$	—	8237.97	—	—	—
Sofi et al.[19]	150	0.02	$1.875 \times 10^{20}$ $1.974 \times 10^{20}$ $2.422 \times 10^{20}$	6.691 12.67 9.185	— — —	— — —	— — —	0.31
Driouach et al.[2]	20	—	$1.32 \times 10^{20}$	—	3145.30	—	—	—
	40	—	$1.50 \times 10^{19}$	—	3552.40	—	—	—
	60	—	$1.28 \times 10^{20}$	—	3087.66	—	—	—
	80	—	$1.32 \times 10^{20}$	—	3147.12	—	—	—
	96	—	$1.80 \times 10^{20}$	—	3661.03	—	—	—
	100	—	$1.33 \times 10^{20}$	—	3153.26	—	—	—
	160	—	$1.75 \times 10^{20}$	—	3287.18	—	—	—
	200	—	$1.49 \times 10^{20}$	—	3335.29	—	—	—
Hadi et al.[20]	200[T=520°C]	—	$4.44 \times 10^{20}$	—	5755.48	—	—	—
	94	—	$3.76 \times 10^{20}$	—	4587.16	—	—	0.4
	167	—	$6.64 \times 10^{20}$	—	6090.13	—	—	—
	168	—	$7.50 \times 10^{20}$	—	6477.68	—	—	—
	170	—	$6.36 \times 10^{20}$	—	5959.47	—	—	—
Aqing Chen et al. [21]	172	—	$6.40 \times 10^{20}$	—	5988.02	—	—	—
	43 – 77 nm	—	$9.879 \times 10^{20}$	—	—	—	—	—
		—	$1.204 \times 10^{21}$	—	—	—	—	—
		—	$1.264 \times 10^{21}$	—	—	—	—	—

## **Conclusion**

In our earlier study we had reported the fabrication of the novel functionalized ITO films and the advantages of such highly transparent conductors (TC) in the visible and near-infrared region in various applications. In this study, we have carried out the measurement of some of the electron transport properties of our functionalized ITO thin films as a function of thickness. To the best of our knowledge, such a study of the transport properties as a function of film thickness of functionalized ITO films is carried out for the first time. It is hoped that the knowledge of these transport properties of the novel ITO will increase the scope of application of these films as transparent conductors (TC) in new electro-optical devices.

## **Acknowledgments**

The authors gratefully acknowledge Mr. Pierre St-Onge for the technical support rendered in this work. Also, thanks to the New Brunswick Innovation Foundation (NBIF) and the Natural Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC) for the financial support in carrying out this work.

The authors declare that no conflict of interest exists in this work.

## **Data Availability**

All data available on request from the authors

## **References**

- [1] [www.nanomarkets.net](http://www.nanomarkets.net).
- [2] Adil Driouach, B. Abdel Samad, P.V. Ashrit, Functionalization of ITO thin films for VO<sub>2</sub> based thermochromic devices, Materials Science and Engineering: B, 2023.
- [3] Sang Jin Lee, Sun Hee Lee, Hyung Won Kang, Sahn Nahm, Bong Hoon Kim, Hyeongkeun Kim, Seung Ho Han, Flexible electrochromic and thermochromic hybrid smart window based on a highly durable ITO/graphene transparent electrode, Chemical Engineering Journal, 2021.
- [4] David J. Elliott, in Ultraviolet Laser Technology and Applications, Academic Press, 1995.
- [5] S. Abreu Fernandes, B. Schoeps, K. Kowalick, R. Nett, C. Esen, M. Pickshaus, A. Ostendorf, Femtosecond Laser Ablation of ITO/ZnO for Thin Film Solar Cells, Physics Procedia, 2013.
- [6] Piegari, Angela Optical Thin Films and Coatings, 2013.
- [7] S. S. Majid, D. K. Shukla, F. Rahman, S. Khan, K. Gautam, A. Ahad, S. Francoual, R. Choudhary, V. G. Sathe, and J. Strempfer, Insulator-metal transitions in the T phase Cr-doped and M1 phase undoped VO<sub>2</sub> thin films, Phys. Rev. B, 2018.
- [8] S. S. Majid, S. R. Sahu, A. Ahad, K. Dey, K. Gautam, F. Rahman, P. Behera, U. Deshpande, V. Sathe, and D. K. Shukla, Role of V-V dimerization in the insulator-metal transition and optical transmittance of pure and doped VO<sub>2</sub> thin films, Phys. Rev. B, 2020.
- [9] X. Cao, P. Jin, Solar Modulation Utilizing VO<sub>2</sub>-Based Thermochromic Coatings for Energy-Saving Applications, Chapter 1, IntechOpen: London, UK, 2018.
- [10] P. V. Ashrit, «Transition Metal Oxide Thin film-based chromogenics and Devices», Series Editor Elsevier, Ghenadii Korotcenkov, 2017.

- [11] C. Batista, M. Ribeiro, V. Teixeira, Synthesis and characterization of VO<sub>2</sub>-based thermochromic thin films for energy-efficient windows, *Nanoscale Research Letters* 6, 2011.
- [12] Adil Driouach, B. Abdel Samad and P. V. Ashrit, Fourth International Workshop on Thin-Films for Electronics, Electro-optics, Energy and Sensors (TFE3S 2022) to be published by SPIE, TFE22 - 36 V. 3 (p.1 of 8).
- [13] Thameur Hajlaoui, Nicolas Émond, Christian Quirouette, Boris Le Drogoff, Joëlle Margot, Mohamed Chaker, Metal–insulator transition temperature of boron-doped VO<sub>2</sub> thin films grown by reactive pulsed laser deposition, *Scripta Materialia*, 2020.
- [14] Gisia Beydaghyan, Vincent Basque, P.V. Ashrit, High contrast thermochromic switching in vanadium dioxide (VO<sub>2</sub>) thin films deposited on indium tin oxide substrates, *Thin Solid Films*, 2012.
- [15] Małgorzata Musztyfaga-Staszuk, Katarzyna Gawlinska-N ecek, Robert Socha and Piotr Panek, The Influence of the ITO Layers' Thicknesses on Their Chosen Physical Surface Parameters, *Materials*, 2023.
- [16] Mohamed Soltani et al., "Thermochromic Vanadium dioxide (VO<sub>2</sub>) Smart Coatings for Switching Applications" chapter in the book *Applied Physics in 21<sup>st</sup> Century*, Ed: Xin Chen Transworld Research Network, 2008.
- [17] Dmitry Ruzmetov, Don Heiman, Bruce B. Claflin, Venkatesh Narayananamurti, Shriram Ramanathan, Hall carrier density and magnetoresistance measurements in thin film vanadium dioxide across the metal-insulator transition, *Physical Review B*, 2009.
- [18] Deyi Fu, Kai Liu, Tao Tao, Kelvin Lo, Chun Cheng, Bin Liu, Rong Zhang, Hans A. Bechtel, Junqiao Wu, Comprehensive study of the metal-insulator transition in pulsed laser deposited epitaxial VO<sub>2</sub> thin films *Journal of Applied Physics*, 2013.
- [19] Sofi, Ashaq & Shah, Mohammad & Kandasami, Asokan. Structural, Optical and Electrical Properties of ITO Thin Films. *Journal of Electronic Materials*, 2017.
- [20] Akari, Hadi., Fallah, H., Askari, M., and Mohmmadieyh, M.C. Electrical and optical properties of ITO thin films prepared by DC magnetron sputtering for low-emitting coatings, 2014.
- [21] Aqing Chen, Kaigui Zhu, Huicai Zhong, Qingyi Shao, Guanglu Ge, A new investigation of oxygen flow influence on ITO thin films by magnetron sputtering, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014.

## Synthèse globale et discussion générale

Le but de ce travail est d'étudier en profondeur les propriétés thermochromes des couches minces de dioxyde de vanadium et les propriétés optoélectroniques de l'oxyde d'indium – étain. Cette étude a le potentiel de nous conduire à une nouvelle génération de dispositifs thermochromes intégrant du VO<sub>2</sub> et de FITO, utiles dans de nombreuses applications de gestion de l'énergie.

Étant donné que le VO<sub>2</sub> n'est pas l'oxyde unique du vanadium en raison de la possibilité de la formation d'autres oxydes de vanadium tels que VO, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, il est primordial de vérifier la composition chimique de nos couches minces afin de garantir une bonne qualité (stœchiométrie) des couches minces de VO<sub>2</sub>.

Dans le cadre de cette étude, nous avons choisi l'analyse par spectroscopie de photoélectrons à rayons X (XPS) des couches minces de VO<sub>2</sub> de différentes épaisseurs, dans le but de mieux comprendre la composition chimique de nos échantillons. Des mesures XPS ont été réalisées sur notre couche la plus mince (33 nm) à la plus épaisse (266 nm). Les résultats confirment la présence prédominante de VO<sub>2</sub>, validant l'oxydation optimale de chaque échantillon. Cependant, en raison de la capacité de la XPS à sonder uniquement les 10 premiers nm des échantillons, de petites quantités d'autres oxydes de vanadium et d'impuretés dans la masse des échantillons ne peuvent être exclues. Les scans XPS de 33 nm et 266 nm confirment la présence de la couche mince de VO<sub>2</sub> à 100 % avec un état d'oxydation de + 4 pour V, comme indiqué par les positions d'énergie de liaison de caractéristiques de séparation de spin de V 2P<sub>3/2</sub> à ~ 516 eV et V 2P<sub>1/2</sub> à ~ 523 eV.

Après l'analyse de la composition chimique des couches minces de VO<sub>2</sub>, nous avons abordé les propriétés électriques. On a mesuré, la résistance surfacique des couches minces de vanadium métallique et de dioxyde de vanadium (VO<sub>2</sub>), à la fois en-dessous (20 °C) et au-dessus (90 °C) de T<sub>t</sub> révèle une influence significative de l'épaisseur. Malgré des variations significatives dans les valeurs de résistance, la similarité de la tendance souligne une conversion de la couche de métal de vanadium en dioxyde de vanadium, indépendamment de l'épaisseur. Ces couches de vanadium présentent une résistance surfacique initialement faible à des épaisseurs élevées, se rapprochant de la résistivité volumique. Cependant, à mesure que l'épaisseur diminue, la résistance surfacique augmente. De même, la couche mince de VO<sub>2</sub> présente une résistance élevée qui diminue rapidement avec l'augmentation de l'épaisseur, atteignant une phase quasi – métallique au-dessus de la T<sub>t</sub>. L'analyse approfondie des modèles

Fuchs – Sondheimer (F – S) et Mayadas – Shatzkes (M – S) montre que le modèle F – S offre la meilleure adéquation, mettant en évidence la diffusion prédominante des électrons en surface. Les libres parcours moyens obtenus correspondent aux trois phases (métallique, semi – conductrice, quasi – métallique) des couches de vanadium et de dioxyde de vanadium avant et après la transition, fournissant des informations cruciales sur les mécanismes de transport électronique dans les couches minces. Cette compréhension approfondie des relations entre l'épaisseur de la couche mince et les propriétés électriques offre des perspectives prometteuses pour le développement futur des matériaux à changement de phase dans diverses applications technologiques.

En outre, les cycles d'hystérésis thermique de la résistivité des couches minces de VO<sub>2</sub> de différentes épaisseurs sont présentés dans cette étude. Ces mesures ont été effectuées sur une plage de températures allant de la température ambiante de 20 °C à 90 °C afin d'assurer une transition de phase complète de ces couches minces. L'examen de ces dernières démontre une hystérésis, avec une variation significative (2 à 3 ordres de grandeur) de leur résistance, attribuable à l'épaisseur de la couche mince et aux effets de taille 1D et 2D sur le libre parcours moyen des électrons. Ces cycles d'hystérésis soulignent une fois de plus la présence prédominante et le comportement de changement de phase du VO<sub>2</sub>. Au fur et à mesure que l'épaisseur de la couche mince de VO<sub>2</sub> augmente, une variation significative de la résistance et de la nature de l'hystérésis est observée. La température de transition, évaluée à partir des courbes d'hystérésis, diminue systématiquement avec l'épaisseur de la couche mince, passant d'environ 65 °C à 57 °C pendant la phase de chauffage et de 53 °C à 48 °C pendant la phase de refroidissement, marquant ainsi une variation significative. Ces observations cohérentes suggèrent une influence de la structure de la couche mince sur la température de transition, en accord avec des travaux antérieurs sur ces couches traitées avec des faisceaux d'atomes rapides. De ce fait, les couches minces les plus épaisses, présentent une structure plus dense, induisant une température de transition plus basse.

Au cours du cycle de chauffage, chaque couche mince de VO<sub>2</sub> subit trois phases distinctes :

- i) Une diminution régulière de la résistance avant la transition de phase.
- ii) Une diminution brusque de la résistance pendant la transition de phase.
- iii) Une diminution régulière mais plus faible après la transition de phase, lorsque la couche mince de VO<sub>2</sub> évolue vers un état quasi – métallique.

La couche mince de VO<sub>2</sub> la plus mince (33 nm) présente un changement de phase très étendu et de moindre amplitude. Cette variation réduite peut être attribuée à la faible quantité de VO<sub>2</sub>

dans l'échantillon. Les couches minces sont connues pour être latéralement discontinues avec une large distribution de la taille des grains, cet effet semble prolonger la température de transition, contrairement à un cristal unique, aussi appelé monocristal qui subit une transition brutale à la température de transition de phase avec très peu d'hystéresis. Pendant le cycle de refroidissement, la résistivité suit une trajectoire réversible, à l'exception de la région centrale de transition de phase. Le comportement  $R_s$  en fonction de  $T$  pour chacune des couches minces de  $\text{VO}_2$  est présenté exclusivement pour les trajectoires réversibles, c'est-à-dire avant et après la transition de phase. Toutes les couches minces de  $\text{VO}_2$ , se situant dans un état fortement semi – conducteur en dessous de la température de transition, exhibent un coefficient de température de résistance (TCR) négatif. Cette variation  $R_s$  en fonction de  $T$  montre une pente négative plus faible après la transition de phase, car les couches minces tendent vers un état quasi – métallique ou un état semi – conducteur moins prononcé. À partir de ces pentes, le coefficient de température de résistance a été calculé pour chacune des couches minces de  $\text{VO}_2$ . Il est également corrélé à l'énergie d'activation  $\Delta E$ .

Suite à l'analyse des propriétés électrique des couches minces de  $\text{VO}_2$  en fonction de leur épaisseur, notre attention se dirige vers les propriétés optiques, cherchant ainsi à approfondir notre compréhension du comportement de commutation optique des couches minces de  $\text{VO}_2$ , variant en épaisseur. Chacune des couches minces étudiées dévoile une transition thermochromie marquée, caractérisée par une modification de la transmittance dans la région du proche-infrarouge au-delà de la température de transition. Ce phénomène confirme la conversion prédominante du vanadium en  $\text{VO}_2$ . Comme prévu, la transmittance des couches minces à température ambiante 20 °C croît proportionnellement à la diminution de leur épaisseur, particulièrement dans la région visible où l'absorption de  $\text{VO}_2$  s'avère très importante. Débutant à une transmittance d'environ 75 % dans la couche mince la plus fine (33 nm) au sein de la région spectrale visible, cette valeur chute à 10 % dans la couche mince la plus épaisse (266 nm). En revanche, la transmittance dans le proche-infrarouge ne subit pas de variations aussi drastiques avec l'épaisseur, variant entre environ 80 % et 60 % au sein de ces différentes couches minces. À une température élevée 90 °C, toutes les couches minces exhibent une commutation optique remarquable, caractérisée par un contraste optique qui s'accroît en fonction de l'épaisseur de la couche mince. Alors que la couche mince de 33 nm d'épaisseur connaît une diminution de 20 % de la transmittance à des longueurs d'onde plus élevées, la couche mince de 266 nm d'épaisseur présente une chute de plus de 50 % de la transmittance. De telles réductions de transmittance, approchant des valeurs proches de zéro, sont fréquemment rapportées dans le contexte des couches minces épaisses de  $\text{VO}_2$ . Cette

commutation optique efficace et rapide rend les couches minces épaisses de VO<sub>2</sub> attrayantes pour diverses applications.

Malgré une transmittance globale relativement élevée dans la région solaire pour les couches minces de VO<sub>2</sub>, leur efficacité de commutation thermochrome est beaucoup moins significative. Pour déterminer l'épaisseur optimale des couches minces de VO<sub>2</sub> dans le contexte des applications solaires, nous avons effectué des calculs des transmittances intégrées solaire et photopique pour diverses épaisseurs de ces couches minces, tant dans leur état normal que commuté. Les résultats mettent en évidence une diminution considérable de la transmittance photopique avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche mince, et cette valeur présente peu de variations au-dessus et en dessous de la température de transition. La transmittance photopique de la couche mince de VO<sub>2</sub> d'une épaisseur de 118 nm, d'environ 26 %, reste inférieure à la valeur souhaitée (50 %) pour une performance optimale des fenêtres intelligentes. La transmittance solaire intégrée connaît également une diminution rapide à 20 °C et 90 °C avec l'augmentation de l'épaisseur. Toutefois, le changement de la transmittance solaire s'avère plus significatif. La variation maximale est observée dans la couche mince de VO<sub>2</sub> d'une épaisseur de 118 nm, affichant un commutateur de transmittance solaire intégrée de 16,2 %. Cette performance excède celle de nombreuses autres monocouches minces de VO<sub>2</sub> dans la littérature, la rendant adéquate pour des applications basées sur l'économie d'énergie. De plus, il est possible d'augmenter cette valeur en utilisant des doubles couches.

Par ailleurs, la présentation des cycles d'hystérésis optique, enregistrés à une longueur d'onde de 2000 nm, révèle l'influence significative de l'épaisseur de la couche mince sur la nature de l'hystérésis optique. Cette dernière devient plus définie et plus resserrée à mesure que l'épaisseur de la couche mince augmente. Contrairement à la tendance observée dans l'hystérésis électrique, la température de transition, calculée à partir des courbes de l'hystérésis optique, augmente systématiquement avec l'augmentation de l'épaisseur. La température de transition électrique est déterminée par le phénomène microscopique du transport des électrons libres, passant de la phase semi – conductrice à la phase quasi – métallique. Cette température est influencée par la diffusion des électrons à travers diverses sources telles que les interfaces externes de la couche mince, les joints de grains, les défauts ainsi que les impuretés. Cependant, la température de transition optique représente un phénomène macroscopique, observé à travers un comportement moyen de l'interaction entre le faisceau de lumière incidente et une grande surface de la couche mince. Les températures de transition dérivées des deux hystérésis (optique et électrique) mettent en évidence cette disparité, soulignant l'importance d'utiliser la température de transition basée sur l'hystérésis optique pour des dispositifs optiques tels que

les fenêtres intelligentes. Pour les applications électronique, la température basée sur l'hystéresis électrique demeure plus pertinente.

Les résultats révèlent des variations morphologiques des couches minces de VO<sub>2</sub> en fonction de leur épaisseur. Au fur et à mesure que cette dernière augmente, la morphologie de surface évolue, caractérisée par une augmentation de la rugosité moyenne et de la taille des grains. Cette croissance des grains, observée dans les couches les plus épaisses, peut être attribuée à une coalescence accrue des petits grains en grains plus gros, favorisée par des temps d'oxydation plus longs. En outre, la taille moyenne des grains latéraux passe d'environ 244 nm pour une couche de 33 nm à environ 571 nm pour une couche de VO<sub>2</sub> de 266 nm. Cette augmentation de la taille des grains est cohérente avec l'augmentation de la rugosité de surface, qui passe par exemple de 7,8 nm pour une couche de 33 nm à 21,4 nm pour une couche de VO<sub>2</sub> de 189 nm. L'analyse de la morphologie de surface de telles couches confirme donc que les couches les plus fines ont une surface plus lisse, tandis que l'augmentation de l'épaisseur entraîne une croissance significative de la taille des grains et de la rugosité de la surface.

Après avoir étudié les variations des propriétés électriques et optiques des couches minces ainsi que des propriétés morphologiques de VO<sub>2</sub> en relation avec leur épaisseur, nous orientons désormais notre attention vers la compréhension d'autres propriétés de transport des électrons en fonction de la température à la base de l'effet Hall.

Cette section se concentre sur les mesures de cet effet effectuées sur des couches minces de VO<sub>2</sub>, à la fois à température ambiante 20 °C et à haute température 90 °C, en appliquant des champs magnétiques jusqu'à 600 mT. Les résultats montrent une relation presque linéaire entre la tension de Hall ( $U_H$ ) et l'intensité du champ magnétique (B) pour chaque couche mince de VO<sub>2</sub>. Le coefficient de Hall ( $R_H$ ) a été calculé à partir de cette dépendance, et la densité d'électrons libres ( $n_e$ ) a été obtenue pour chaque échantillon au-dessus et en-dessous de la température de transition ( $T_t$ ). L'analyse de la variation de la densité d'électrons libres avec la transition de phase semi – conducteur à quasi – métal (SMT) montre un changement de 3 ordres de grandeur de  $n_e$  pour chaque épaisseur de couche mince de VO<sub>2</sub> étudiée. Bien que ces résultats soient comparables à d'autres études, ils révèlent des valeurs légèrement inférieures, possiblement influencées par des facteurs tels que la contrainte induite dans le substrat en verre et la présence d'autres oxydes de vanadium. Les valeurs de  $n_e$  ont également été utilisées pour calculer la mobilité des électrons ( $\mu$ ) pour chaque couche mince de VO<sub>2</sub>.

Les changements dans la densité d'électrons libres ( $n_e$ ), la constante de Hall ( $R_H$ ) et la mobilité des électrons ( $\mu$ ) avec la transition de phase semi – conducteur à quasi – métal pour différentes épaisseurs de couches minces de VO<sub>2</sub> sont présentés. Ils indiquent une augmentation de  $n_e$  avec

la transition de phase, illustrant la variation significative de la densité d'électrons libres dans chaque couche mince de VO<sub>2</sub>. La mobilité des électrons ( $\mu$ ) montre des valeurs élevées à des températures plus basses, ce qui peut être attribué à la nature de la transition de phase et à la variation de la microstructure des couches en question. Les résultats obtenus dans cette étude sont comparés à des travaux antérieurs, soulignant la pertinence des observations dans le contexte des propriétés électroniques des couches minces de VO<sub>2</sub>.

En plus, l'effet Hall a été étudié sur l'ensemble des échantillons de VO<sub>2</sub> afin d'analyser les propriétés de transport des électrons en fonction de la température. Des mesures de tension de Hall ( $U_H$ ) en fonction de la température ont été enregistrées pour différentes épaisseurs de couches minces, révélant une nette hystérésis thermique. Les calculs de la densité d'électrons libres ( $n_e$ ) à partir des valeurs  $U_H$  ont révélé des cycles d'hystérésis thermiques. Les variations de  $n_e$  de trois ordres de grandeur correspondent à la diminution de la résistivité pendant le changement de phase, ce qui suggère un rôle prédominant de la transition de Mott. L'étude compare les valeurs extrêmes de  $n_e$  avant et après la transition de phase, mettant en évidence un changement de trois ordres de grandeur dans chaque couche mince, en accord avec les observations rapportées dans d'autres couches minces de VO<sub>2</sub>.

Cette étude complète, incluant la résistivité, le coefficient de température de résistance (TCR) et l'effet Hall réalisée sur le même échantillon, a permis de mettre en lumière la dépendance de l'épaisseur et de la température sur les propriétés de transport des électrons des couches minces de VO<sub>2</sub>. Ce travail représente une étude intéressante dans l'exploration de la transition de phase dans les couches minces de VO<sub>2</sub>, en particulier en tenant compte de la dépendance de l'épaisseur et des cycles d'hystérésis thermique complets de  $U_H$  et de  $n_e$ .

Appuyé sur la théorie de Drude, notre étude sur les couches minces de VO<sub>2</sub> à différentes épaisseurs a permis de déduire la longueur d'onde du plasma ( $\lambda_p$ ) à partir des spectres de réflectance. Cette analyse n'était pas possible pour les couches les plus minces en raison de la localisation du bord du plasma en dehors de notre gamme d'étude spectrale. Elle résume une estimation des variations de densité d'électrons libres ( $n_e$ ) et de fréquence du plasma ( $\omega_p$ ) pour les couches minces de VO<sub>2</sub> de 189 nm et 266 nm à des températures de 20 °C et 90 °C. Nous observons une augmentation significative de la densité d'électrons et de la fréquence du plasma avec l'augmentation de la température pour les deux épaisseurs de couches minces, indiquant une évolution des propriétés électroniques du matériau en fonction de la température. Ces données sont essentielles pour comprendre le comportement électronique des couches minces de VO<sub>2</sub> dans des conditions variables.

Après avoir étudié les propriétés thermochromes de VO<sub>2</sub> et constaté l'incompatibilité de son comportement avec celui de l'ITO, nous avons procédé à sa fonctionnalisation.

Dans le cadre de la fonctionnalisation des propriétés des couches minces d'ITO (oxyde d'indium – étain) avec les propriétés thermochromes de VO<sub>2</sub>, nous avons entrepris des études approfondies des propriétés électriques, optiques, structurales, magnétiques et morphologiques, en les examinant de manière systématique en fonction de leur épaisseur. Nous avons réalisé une analyse par spectroscopie de photoélectrons à rayons X sur des couches minces de FITO de différentes épaisseurs afin de déterminer la composition chimique de nos échantillons fonctionnalisés. Le scan XPS de FITO déposé sur du verre confirme la reproductibilité de la composition de la cible de pulvérisation, indiquant la présence de 100 % d'ITO. L'analyse des propriétés morphologiques par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie à force atomique (AFM) de la couche mince présentant des épaisseurs variables révèle une croissance initiale d'ilots, évoluant vers une surface homogène à partir d'une épaisseur d'environ 60 nm. À mesure que l'épaisseur des couches minces augmente, la morphologie de surface évolue, se caractérisant par une augmentation de la rugosité moyenne. Celle-ci passe de 15,17 nm pour une couche de 40 nm à 28,88 nm pour une couche de FITO de 100 nm.

Nous avons également examiné la variation de la résistance des couches minces de FITO en fonction de leur épaisseur. Les résultats expérimentaux révèlent une augmentation significative de la résistance à mesure que l'épaisseur diminue. Cette augmentation est attribuée aux effets des joints de grains qui influent sur le transport des électrons au sein de la couche mince. L'interprétation des propriétés électriques de la couche mince de FITO s'effectue à travers deux modèles théoriques : le modèle Fuchs – Sondheimer (F – S) et le modèle Mayadas – Shatzkes (M – S). Le modèle M – S, qui prend en compte la diffusion aux limites de grains, s'ajuste mieux aux résultats expérimentaux que le modèle F – S. Une estimation du libre parcours moyen des électrons ( $\lambda_0$ ) a été réalisée, mettant en évidence l'importance de la diffusion aux limites de grains dans les propriétés électriques. Les résultats obtenus pour le libre parcours moyen et la résistivité en vrac de la couche mince de FITO sont comparables à ceux de la littérature. En résumé, cette analyse approfondie de la couche mince de FITO englobe la composition, la morphologie et les propriétés électriques, soulignant l'influence cruciale de la diffusion aux limites de grains sur ces propriétés.

D'autre part, l'optimisation du comportement optique de l'oxyde d'indium – étain (ITO) en tant que conducteur transparent est d'une importance capitale dans une variété

d'applications. À la différence des couches minces d'ITO disponibles sur le marché, qui offrent une transparence limitée à la seule région visible, notre objectif consiste à étendre la fenêtre spectrale à haute transmittance vers le proche infrarouge. Cette extension revêt une importance particulière pour des applications spécialisées, telles que les dispositifs thermochromes exploitant le VO<sub>2</sub> et les panneaux solaires. L'optimisation des paramètres de dépôt utilisés dans notre étude permet d'ajuster les propriétés optiques des couches minces d'ITO selon l'application. Les spectres de transmittance et de réflectance de ces couches fonctionnalisées de différentes épaisseurs démontrent une très haute transmittance dans les régions visible et proche infrarouge, tout en maintenant une conductivité élevée.

Afin d'évaluer les performances des couches minces de FITO, en particulier dans le contexte d'applications liées à l'énergie solaire, nous avons calculé la transmittance solaire intégrée et la transmittance photopique pour chaque couche mince de FITO. Les résultats révèlent que les valeurs de transmittance solaire intégrée de nos couches minces de FITO sont très supérieures à celles des couches minces d'ITO commerciales, soulignant la qualité de nos revêtements. Cet avantage dans les performances optiques suggère que nos couches minces de FITO peuvent être des alternatives prometteuses dans diverses applications solaires, offrant des caractéristiques optiques favorables tout en conservant une efficacité comparable à celles des solutions commerciales existantes.

En employant la théorie de Drude pour chaque épaisseur de la couche mince de FITO, nous avons procédé au calcul de la fréquence de plasma à partir des spectres de réflectance, permettant ainsi de déduire la densité d'électrons libres. Le facteur de mérite, qui évalue la performance des couches minces de FITO en tant que conducteurs transparents, a été déterminé en considérant la transmittance à 550 nm et la résistance de la couche mince.

De plus, l'écart optique ( $E_g$ ) des couches minces de FITO est déduit des spectres d'absorption, en utilisant le diagramme de Tauc  $(\alpha h v)^2 = A (h v - E_g)$ . Les résultats sont présentés, incluant les paramètres optiques, électriques et d'autres données pertinentes des échantillons de FITO. Ces valeurs sont également comparées avec celles mesurées en laboratoire pour l'ITO commercial et avec des résultats d'autres chercheurs. Cette approche théorique et expérimentale offre une compréhension approfondie des propriétés optiques et électriques des couches minces de FITO, soulignant leur adaptabilité pour des applications diverses, de dispositifs thermochromes à des applications liées à l'énergie solaire.

## Applications

### Les fenêtres intelligentes

Les fenêtres intelligentes à base de VO<sub>2</sub>, caractérisées par une transition réversible accompagnée de changements de transmittance optique près de la température ambiante, retiennent notre intérêt en raison de leur [21–24] :

- Capacité à réguler automatiquement l'irradiation solaire intérieure.
- Capacité à réduire la consommation d'énergie liée à la climatisation.
- Aptitude à maintenir un environnement thermique intérieur confortable.

Notre contribution dans le domaine des fenêtres intelligentes consiste à étudier les propriétés optiques du VO<sub>2</sub> en fonction de son épaisseur afin de répondre aux exigences des fenêtres intelligentes, à savoir :

- Réduire la température de transition pour qu'elle se rapproche de la température ambiante.
- Augmenter l'efficacité de modulation de l'énergie solaire ( $\Delta T_{sol}$ ) et la transmittance lumineuse ( $T_{lum}$ ) pour fonctionner avec une tendance à l'économie d'énergie et capturer une lumière du jour adéquate.

Grâce à notre étude de l'effet de l'épaisseur sur la température de transition et l'efficacité de modulation de l'énergie solaire ainsi que la transmittance lumineuse du VO<sub>2</sub>, nous avons déduit que :

- La couche mince de VO<sub>2</sub> de 118 nm présente une meilleure efficacité de modulation de l'énergie solaire, atteignant une valeur de 16,2 %. À notre connaissance, cette valeur dépasse les valeurs mentionnées dans la littérature pour une monocouche.
- La couche mince de VO<sub>2</sub> de l'épaisseur de 118 nm offre une bonne transmittance lumineuse d'environ 26 %.
- La couche mince de VO<sub>2</sub> d'épaisseur de 118 nm présente une température de transition optique de 58 °C, ce qui est inférieur de 10 °C à la température habituelle de transition du VO<sub>2</sub>, qui est de 68 °C.
- Nous avons également distingué entre la température de transition électrique et la température de transition optique. Par conséquent, les futures recherches pourraient se concentrer sur l'utilisation de la température de transition optique pour les fenêtres intelligentes.

Certes, nous avons obtenu de bons résultats en ce qui concerne la baisse de la température de transition, l'efficacité de modulation de l'énergie solaire et la transmittance lumineuse. Cependant, nous n'avons pas réussi à répondre totalement aux trois exigences des fenêtres intelligentes en utilisant seulement une monocouche de VO<sub>2</sub>. C'est pourquoi nous avons envisagé d'ajuster les propriétés du VO<sub>2</sub> en le combinant avec une couche mince d'un conducteur transparent, dans notre cas l'ITO. Nous avons donc fonctionnalisé l'ITO pour qu'il corresponde aux propriétés optiques du VO<sub>2</sub>, tout en étudiant l'effet de l'épaisseur sur les propriétés optoélectroniques de ITO afin de déterminer l'épaisseur de la couche d'ITO la plus appropriée pour la couche mince de VO<sub>2</sub>. Comme mentionné dans l'introduction de la thèse une telle couche FITO présente d'autres avantages.

La prochaine étape consistera à produire la double couche FITO/VO<sub>2</sub> afin de réduire encore plus la température de transition à une plage proche de la température ambiante, et d'obtenir une efficacité de modulation de l'énergie solaire comprise entre 40 et 50 %, ainsi qu'une transmittance lumineuse dépassant 50 %. Donc, notre travail de recherche cible les trois exigences liées aux fenêtres intelligentes. Un autre avantage de l'utilisation de l'FITO réside dans sa capacité à chauffer les fenêtres intelligentes pendant l'hiver, facilitant ainsi la fonte de la neige qui pourrait s'accumuler, surtout pour les gratte-ciels, de manière similaire aux chauffages électriques transparents pour les fenêtres d'avions.

## Les microsatellites/ nanosatellites

L'intérêt pour le VO<sub>2</sub> dans les satellites, en particulier les microsatellites (moins de 100 kg) et les nanosatellites (moins de 10 kg), suscite notre attention pour trois raisons [25–28] :

- Lorsque ces satellites sont déployés en orbite terrestre, ils sont confrontés à des fluctuations de température rapides et extrêmes, variant de -120 °C à +120 °C en fonction de leur exposition au Soleil. Cette variation de température, surtout lorsqu'ils passent de l'ombre à la pleine lumière solaire, représente un défi significatif pour le bon fonctionnement de leurs composants électroniques. Ces composants doivent maintenir une température stable autour de 25 °C pour fonctionner efficacement. Par conséquent, il est crucial d'installer des systèmes de régulation thermique internes pour préserver l'intégrité et la performance des composants électroniques. En outre, la dissipation efficace de la chaleur générée par ces composants est également essentielle pour assurer leur bon fonctionnement et prolonger leur durée de vie.
- Pour réduire les coûts de lancement des satellites, la recherche actuelle est à la miniaturisation, entraînant l'émergence de microsatellites et de nanosatellites. Cette stratégie vise à optimiser la densité fonctionnelle des satellites, en leur permettant de réaliser des missions avec un encombrement réduit et à moindre coût.
- Parmi les différentes approches de régulation thermique, les structures de micro – volets mécaniques offrent une solution pour moduler l'exposition au Soleil en fonction de la température interne du satellite. Cependant, ces dispositifs comportent des pièces mobiles susceptibles de se casser, ce qui pourrait entraîner des dommages aux composants électroniques et compromettre la mission du satellite. Alors, le remplacement des structures de micro – volets mécaniques par un nouveau système de régulation thermique intelligent est crucial.

De nouveaux systèmes de régulation thermique (*Smart Radiator Devices*), à la fois passifs, légers et intelligents ont été développés pour répondre aux défis mentionnés précédemment dans le domaine spatial. Ils exploitent principalement la transition de phase du VO<sub>2</sub> pour réguler efficacement la température des satellites [26, 27]. En effet, la SMT du VO<sub>2</sub>, qui se produit à une température spécifique, permet de moduler les propriétés de rayonnement thermique de manière automatisée. Ainsi, en fonction des variations de température extérieure, les *Smart Radiator Devices* (SRD) ajustent automatiquement leur comportement pour optimiser la dissipation ou la conservation de la chaleur. Le paramètre clé pour l'efficacité de ces SRD est l'émissivité, qui quantifie la capacité d'une surface à émettre de l'énergie thermique

sous forme de rayonnement. Une émissivité élevée (0,8) est souhaitable à haute température pour favoriser la dissipation de la chaleur excédentaire, tandis qu'une émissivité plus faible (0,2) est préférable à basse température pour minimiser les pertes de chaleur.

Les exigences actuelles de l'Agence Spatiale Européenne (ESA), canadienne et de la NASA sont les suivantes [29] :

- Maintenir une transition thermique proche de la température ambiante, autour de 25°C.
- Offrir une variabilité de l'émissivité la plus large possible :  $\Delta\epsilon > 0,5$ .
- Présenter une grande émissivité à haute température :  $\epsilon_H > 0,7$ .
- Présenter une faible absorptance solaire :  $\alpha < 0,2$ .

Parmi les différents modèles de SRD à base de VO<sub>2</sub>, celui dopé au tungstène est particulièrement performant. Il permet de réguler la température autour de 25 °C, idéale pour le fonctionnement optimal de l'électronique des satellites. Cependant, le dopage du VO<sub>2</sub> peut induire des effets négatifs, tels que les contrastes de résistivité et la transmission infrarouge [30].

Notre contribution face à cette problématique (les contrastes de résistivité et la transmission infrarouge) consiste à ouvrir la voie à une nouvelle approche. Plutôt que de baser notre cheminement sur le dopage du VO<sub>2</sub> (la déstabilisation de la structure), nous nous orientons vers l'utilisation d'une double couche mince, à savoir FITO/VO<sub>2</sub>. Cette configuration vise à augmenter la densité d'électrons libre, favorisant ainsi une meilleure conductivité du VO<sub>2</sub>, ce qui pourrait aider à faire diminuer la T<sub>t</sub> sans réduire les contrastes.

Pour bien préparer ce cheminement et maximiser l'exploitation de cette configuration à double couche FITO/VO<sub>2</sub>, nous avons approfondi l'étude des propriétés optiques et électriques des couches minces de VO<sub>2</sub>, ainsi que l'effet de leur épaisseur sur ces propriétés. Cela nous a permis de déterminer l'épaisseur optimale à combiner avec une autre couche mince d'un conducteur transparent. Le choix de l'oxyde d'étain dopé à l'indium fonctionnalisé (FITO) comme couche conductrice transparente s'est imposé pour plusieurs raisons :

- Il fournit un grand nombre d'électrons libres, ce qui peut aider à augmenter la densité des électrons libres au sein des couches minces de VO<sub>2</sub>, favorisant ainsi la transition de phase à une température plus basse.
- En fonctionnant l'ITO avec le VO<sub>2</sub>, cette configuration peut être utilisée pour optimiser les contrastes de résistivité et de la transmission infrarouge.

Lorsque de petits satellites (micro/nanosatellites) orbitent dans l'espace, notamment dans la dernière couche de l'atmosphère appelée exosphère, ils entrent en contact avec différents éléments atmosphériques, ainsi qu'avec diverses radiations cosmiques, notamment les rayons gamma, les neutrons, etc. Étant donné cette exposition, évaluer la performance des revêtements de VO<sub>2</sub> face à ces éléments est devenu une étape critique dans le développement de ces satellites [31–33]. Par conséquent, des études approfondies ont été menées sur la réaction des couches minces de VO<sub>2</sub> lorsqu'elles sont exposées à des rayons gamma, avec des doses allant de 3 kGy jusqu'à 100 kGy (des doses typiques de celles rencontrées dans l'environnement spatial) [34]. Ces études ont révélé que le VO<sub>2</sub> demeure très stable au niveau de ses propriétés optiques. Cependant, les mesures électriques ont montré que la résistivité du revêtement diminue légèrement avec des doses d'irradiation gamma supérieures à 80 kGy, ce qui indique un affaiblissement de sa structure cristalline. De plus, la température de transition du VO<sub>2</sub> est légèrement abaissée pour des doses élevées de rayonnement gamma, également supérieures à 80 kGy [34]. Ces études favorisent l'intégration de VO<sub>2</sub> en tant que revêtement de protection pour les vaisseaux spatiaux. L'application d'une couche mince d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur le VO<sub>2</sub> permet d'augmenter l'absorption à haute température, tout en réduisant également l'absorption à basse température. Cette fine couche d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permet également de protéger la structure cristalline du VO<sub>2</sub> [35].

L'utilisation de la double couche FITO/VO<sub>2</sub>, comme nous l'avons suggéré, pourrait être très avantageuse pour éviter la diminution des propriétés électriques du VO<sub>2</sub>.

La prochaine étape consiste à fabriquer des doubles couches en se basant sur les résultats de ma thèse doctorale et à étudier les propriétés électriques et optiques de ces doubles couches dans la gamme visible, proche infrarouge, et surtout dans l'infrarouge, où les circuits électroniques des satellites produisent de la chaleur par rayonnement. Ces idées font avancer la recherche vers l'utilisation de ce type des couches vers la conception d'un micro/nanosatellite répondant aux exigences de l'Agence Spatiale Européenne (ESA), canadienne et de la NASA. À noter que cette étude scientifique est une recherche appliquée visant à évaluer les avantages de l'utilisation de la double couche. Plusieurs étapes doivent être franchies avant d'arriver à l'application finale. L'étude sur le VO<sub>2</sub> et le FITO constitue une première étape, qui montre des résultats encourageants.

## Conclusion générale

Nous avons mené une étude sur les propriétés thermochromes des couches minces de dioxyde de vanadium et les propriétés optoélectroniques des couches minces d'oxyde d'indium – étain en vue de leur utilisation en tandem. Cette association FITO/VO<sub>2</sub> présente plusieurs avantages, notamment :

- L'intégration d'une couche chauffante.
- La possibilité de la réduction de la température de transition du VO<sub>2</sub>.
- L'optimisation du comportement optique de ce tandem dans la gamme visible et le proche infrarouge.

Dans cette thèse doctorale, nous avons réalisé une étude approfondie des propriétés thermochromes de VO<sub>2</sub>. La partie la plus importante est que toutes les propriétés thermochromes, surtout les propriétés optiques et électriques, ont été étudiées sur le même échantillon. En réalisant l'incompatibilité spectrale entre le VO<sub>2</sub> (comme couche thermochrome) et l'ITO (comme couche conductrice transparente), nous avons fonctionnalisé les propriétés optoélectroniques d'ITO, que nous avons nommé FITO, en fonction de l'épaisseur. Ce travail sur le FITO porte un fort potentiel pour nous conduire vers des dispositifs thermochromes de nouvelles générations, c'est-à-dire des systèmes intégrés de VO<sub>2</sub> et de FITO. La première partie de notre travail a été consacrée à l'étude de la structure, des propriétés de transport électronique et de la dépendance des propriétés optiques des couches minces de VO<sub>2</sub> en fonction de l'épaisseur. Ceci nous a conduit aux résultats suivants : les états chimiques de nos couches minces de VO<sub>2</sub> étudiés indiquent la conversion efficace de vanadium en dioxyde de vanadium pour toutes les épaisseurs. La structure granulaire et la rugosité de leur surface augmentent avec l'augmentation de l'épaisseur, en raison de l'activation thermique accrue pendant leur oxydation, c'est-à-dire l'effet de l'augmentation de la coalescence des petits grains en gros grains avec l'augmentation du temps de recuit. Nous avons réalisé une étude novatrice et approfondie sur la variation du comportement électrique des couches minces de vanadium, de VO<sub>2</sub> (20 °C) et de VO<sub>2</sub> (90 °C) en fonction de leur taille à la lumière des théories existantes. Ceci nous a permis de conclure que toutes les couches minces dans les trois cas suit le modèle de Fuchs – Sondheimer, c'est-dire la diffusion des électrons est dominée par les deux surfaces externes, soit l'effet de taille 1-D. La concordance entre les résultats théoriques du Fuchs – Sondheimer et les mesures expérimentales de la résistance électrique dans les trois cas (V, VO<sub>2</sub> (20 °C) et VO<sub>2</sub> (90 °C)) confirme également la conversion prédominante du vanadium

en VO<sub>2</sub> pour toutes nos couches minces. Grâce à notre étude, nous avons réussi à calculer le libre parcours moyen pour ces couches minces de V, de VO<sub>2</sub> en-dessous et au-dessus de la T<sub>t</sub>. Les valeurs obtenues sont en accord avec leurs états respectifs : métallique, semi – conducteur et l'état quasi – métallique. Nous avons étudié aussi la variation de leur comportement optique en fonction de l'épaisseur, ce qui montre que la couche mince de 266 nm est la plus rentable au niveau de la commutation optique pour les applications futures. L'efficacité solaire des couches minces de VO<sub>2</sub> de différentes épaisseurs montre que notre couche mince de 118 nm présente une grande valeur de 16,2 % ; cette efficacité peut être améliorée par l'utilisation d'un système double couche FITO/VO<sub>2</sub>, où FITO pourrait agir comme une couche antireflet. La transmittance photopique intégrée des couches minces de VO<sub>2</sub> de différentes épaisseurs montre que les notre n'ont pas une grande efficacité photopique, mais l'utilisation de la couche mince de FITO comme une couche antireflet peut augmenter cette efficacité. Pour la première fois, nous avons réussi à comparer la température de transition déduite de l'hystérésis optique et celle déduite de l'hystérésis électrique du même échantillon de VO<sub>2</sub> ; les résultats montrent une différence très significative dans le comportement de commutation optique et électrique. Ceci souligne l'importance de distinguer la T<sub>t</sub> à utiliser dans les applications optiques de celle à utiliser dans les applications électriques à base de VO<sub>2</sub>. Nous avons utilisé la théorie de Drude pour déterminer approximativement la densité des électrons libres ainsi que les 3 ordres d'augmentation de celle-ci de la phase semi-conductrice à la phase quasi-métallique de VO<sub>2</sub>.

Nous avons présenté une étude novatrice et approfondie sur d'autres propriétés de transport des électrons des couches minces de VO<sub>2</sub> en fonction de l'épaisseur et de la température. Nous avons étudié, la résistance, le coefficient de température de résistance (TCR) avant et après la transition de phase, l'effet Hall, l'hystérésis thermique de la tension de Hall, la contribution de la densité d'électrons libres à chaque étape des cycles de chauffage et de refroidissement. Ce qui nous a conduits aux résultats suivants : une variation de la résistance dans le cycle d'hystérésis électrique de 2 à 3 ordres de grandeur est observée dans toutes nos couches minces de VO<sub>2</sub>, malgré la grande variation de l'épaisseur. Une diminution de la valeur de TCR (TCR négatif) avant et après la transition de phase a été observée dans toutes nos couches minces de VO<sub>2</sub>. Grâce aux mesures de l'effet Hall, nous avons réussi à calculer la densité des électrons libres (n<sub>e</sub>) ainsi que la mobilité ( $\mu$ ) des électrons en dessous et au-dessus de la T<sub>t</sub>. Nous avons pu déterminer aussi pour la première fois les cycles d'hystérésis thermique de la tension de Hall (U<sub>H</sub>) et les cycles d'hystérésis thermique de la densité d'électrons libres (n<sub>e</sub>) pendant la transition de phase, c'est-à-dire les cycles réversibles pendant la transition semi

– conducteur métal (SMT). Tous nos résultats indiquent le rôle prédominant de la transition de Mott – Hubbard (corrélation des électrons) dans nos couches minces de VO<sub>2</sub>.

La deuxième partie de la thèse a été consacrée à la fonctionnalisation optoélectronique des couches minces d'ITO en fonction de l'épaisseur. Nous avons réussi à créer des couches minces d'ITO avec des nouvelles propriétés (FITO) qui présentent une transmittance élevée sur une large gamme spectrale (visible et proche infrarouge) et une conductivité assez élevée. Nous avons également réussi à optimiser nos échantillons de FITO en fonction de l'épaisseur. Les états chimiques de nos échantillons de FITO déposés confirment clairement la reproduction exacte de la composition de la cible pulvérisée (95/5 %). Nous avons mené une étude originale et innovante sur la variation de la résistance en fonction de l'épaisseur à la lumière des théories existantes sur l'effet de taille (théoriques Fuchs – Sondheimer et Mayadas – Shatzkes). Et nous avons conclu que toutes nos couches minces de FITO suivent le modèle de Mayadas – Shatzkes, ce qui montre que la diffusion des électrons dans nos couches minces de FITO est dominée par les joints de grains. Contrairement aux couches minces d'ITO commercial, nos couches minces de FITO sont compatibles avec les dispositifs thermochromes à base de VO<sub>2</sub> surtout dans la région proche infrarouge. Elles peuvent être utilisées comme élément de chauffage efficace pour les dispositifs optoélectroniques et nous aider à baisser la température de transition des dispositifs thermochromes à base de VO<sub>2</sub>. L'utilisation d'une telle couche permettra également d'augmenter l'efficacité énergétique des panneaux solaire. D'autre part, grâce aux mesures de l'effet Hall, nous avons réussi à calculer la constante de Hall, la densité des électrons libres ( $n_e$ ), l'énergie d'activation, la mobilité ( $\mu$ ) des électrons, la fréquence de plasma, la longueur de plasma, la figure de mérite et la TCR en fonction de l'épaisseur de nos couches minces de FITO. La connaissance de la manifestation de toutes ces propriétés de transport des électrons et les propriétés optiques réalisées sur le même échantillon et sur des échantillons de différentes épaisseurs de notre nouveau FITO ouvrira sans doute une porte sur de nouvelles applications.

Les résultats de ce travail ont été publiés sous la forme de 5 articles scientifiques dans des journaux internationaux renommés.

## Perspectives

Une perspective intéressante découlant de ce travail de thèse serait d'exploiter les résultats obtenus pour optimiser les propriétés thermochromes en ajustant l'épaisseur des couches minces de VO<sub>2</sub> et de FITO. L'objectif serait d'étudier les propriétés thermochromes du système à double couche FITO/VO<sub>2</sub> dans le but de réduire la température de transition T<sub>t</sub> tout en conservant la commutativité optique et électrique du VO<sub>2</sub>. Cette réduction ouvrirait la voie à plusieurs nouvelles applications, telles que les fenêtres intelligentes et les micro/nanosatellites. La méthode d'étude consisterait à déposer des double couches par le système de pulvérisation cathodique magnétron radio fréquence, en suivant les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse doctorale, et à analyser les propriétés électriques, optiques, morphologiques et structurales du système FITO/VO<sub>2</sub>. Dans une étude future de ce système, en suivant l'approche utilisée pour l'étude des couches minces de VO<sub>2</sub> dans ce travail actuel, il pourrait être possible de suivre l'évolution de la densité des électrons (n<sub>e</sub>) en fonction de la température (hystérésis de n<sub>e</sub>) et d'identifier la raison exacte de la diminution de T<sub>t</sub>. Ainsi, le travail offre un potentiel important de contribuer de manière fondamentale à la compréhension du comportement dynamique des systèmes à base de VO<sub>2</sub>.

Une deuxième perspective intéressante consisterait à exploiter les résultats obtenus concernant les mesures de l'effet Hall, c'est-à-dire l'hystérésis thermique de la densité d'électrons libres, et à effectuer des mesures de diffraction des rayons X ainsi que de micro – Raman pour répondre à la question : est-ce que la transition de phase (SMT) est causée par la déformation structurale ou la forte corrélation des électrons.

## **Contribution d'auteur**

Sous la supervision de mes directeurs de thèse, j'ai participé à toutes les étapes de la recherche menées dans le cadre de cette thèse doctorale au laboratoire du Groupe de recherche sur les couches minces et la photonique (GCMP), de la préparation à la publication en passant par : L'étude bibliographique, suivre le protocole de recherche établi ; l'utilisation des machines scientifiques spécialisées (la pulvérisation cathodique magnétron, four à vide, Cary 5000, la microscopie à force atomique, l'effet Hall, l'ellipsométrie, la méthode 4 pointes, pasco capstone) ; effectuer toutes les expériences ; l'élaboration des échantillons ; l'analyse des résultats des machines (la spectrométrie photo-électronique, la microscopie électronique à balayage) ; l'utilisation des logiciels spécialisés (Matlab, Optikan II et Excel) ; démontrer, comprendre et appliquer les modèles théoriques (théorie Fuchs-Sondheimer et théorie Mayadas-Shatzkes) ; la création des graphiques/tableaux ; la collection des données au laboratoire ; leur analyse ; leur interprétation ; leur validation ; la rédaction de la version initiale des articles scientifiques ; leurs révisions ; leurs éditions et leurs publications (quatre articles publiés et un article soumis) ; la relecture critique ; la contribution intellectuelle ; la recommandation pour les futures recherches ; participer à la vulgarisation des résultats scientifiques dans des congrès ; la rédaction de la thèse.

J'ai assisté avec mes superviseurs de la thèse à la conception de la machine « Effet Hall » et « Effet Seebeck » ; l'identification des objectifs de recherche ; la reformulation des questions de recherche ; l'investigation, la méthodologie ; l'analyse formelle ; la validation des résultats et la rédaction – révision/édition des articles.

## Bibliographie

- [1] G. Gruner, «The dynamics of charge-density waves», Rev. Mod. Phys. 1988.
- [2] B.Y. Qu, Liang Liu, Y. Xie, B.C. Pan. Theoretical study of the new compound VO<sub>2</sub> (D), Physics Letters A, 2011.
- [3] Eyert, V. The Metal-Insulator Transitions of VO<sub>2</sub>: A Band Theoretical Approach. Annalen der Physik, 2002.
- [4] Wentzcovitch, Renata M. and Schulz, Werner W. and Allen, Philip B. VO<sub>2</sub> : Peierls or Mott-Hubbard ? A view from band theory. Phys. Rev. Lett, American Physical Society, 1994.
- [5] Budai, J. & Hong, Jiawang & Manley, M. & Specht, Eliot & Li, Chen & Tischler, Jonathan & Abernathy, Douglas & Said, Ayman & Leu, Bogdan & Boatner, Lynn & McQueeney, Robert & Delaire, Olivier. Metallization of vanadium dioxide driven by large phonon entropy. Nature, 2014.
- [6] Kim, Hyun-Tak and Lee, Yong Wook and Kim, Bong-Jun and Chae, Byung-Gyu and Yun, Sun Jin and Kang, Kwang-Yong and Han, Kang-Jeon and Yee, Ki-Ju and Lim, Yong-Sik. Monoclinic and Correlated Metal Phase in VO<sub>2</sub> as Evidence of the Mott Transition: Coherent Phonon Analysis. Phys. Rev. Lett, 2006.
- [7] G.V. Jorgenson and J.C. Lee, Large Area Chromogenics. Materials & Devices For Transmission control Eds. C.M. Lampert and C.G. Granqvist. SPIE Institute Series, Bellingham, 1990.
- [8] Batista, Carlos and Ribeiro, Ricardo and Teixeira, Vasco. Synthesis and characterization of VO<sub>2</sub>-based thermochromic thin films for energy-efficient windows. Nanoscale research letters, 2011.
- [9] T.V. Son, K. Zongo, C. Ba, G. Beydaghyan, A. Haché. Pure optical phase control with vanadium dioxide thin films. Optics Communications, 2014.
- [10] Zhang, Shuyan and Kats, Mikhail and Cui, Yanjie and Zhou, You and Yao, Yu and Ramanathan, Shiriram and Capasso, Federico. Current-modulated optical properties of vanadium dioxide thin films in the phase transition region. Applied Physics Letters, 2014.
- [11] Ohring M. Materials Science of Thin Films. Elsevier Academic press, New Jersey, 2001.
- [12] Mott, N. The Basis of the Electron Theory of Metals, with Special Reference to the Transition Metals. Proceedings of the Physical Society. Section A, 2002.
- [13] R. E. Peierls. Quantum Theory of Solids. Oxford, UK: Clarendon, 1964.
- [14] Deyi Fu, Kai Liu, Tao Tao, Kelvin Lo, Chun Cheng, Bin Liu, Rong Zhang, Hans A. Bechtel, and Junqiao Wu. Comprehensive study of the metal-insulator transition in pulsed laser deposited epitaxial VO<sub>2</sub> thin films. Journal of Applied Physics, 2013.
- [15] P. V. Ashrit, Transition Metal Oxide Thin film-based chromogenic and Devices, Series Editor Elsevier, Ghenadii Korotcenkov, 2017.
- [16] Choi Y, Kim HS, Lee H, Choi W, Kwon SJ, Han JH, Cho ES. Effects of Insertion of Ag Mid-Layers on Laser Direct Ablation of Transparent Conductive ITO/Ag/ITO Multilayers: Role of Effective Absorption and Focusing of Photothermal Energy. Materials (Basel), 2021.
- [17] Cao, Xun and Ping Jin. Solar Modulation Utilizing VO<sub>2</sub>-Based Thermochromic Coatings for Energy-Saving Applications. Emerging Solar Energy Materials, 2018.

- [18] Yanfeng Gao, Hongjie Luo, Zongtao Zhang, Litao Kang, Zhang Chen, Jing Du, Minoru Kanehira, Chuanxiang Cao. Nanoceramic VO<sub>2</sub> thermochromic smart glass: A review on progress in solution processing. *Nano Energy*, 2012.
- [19] Thameur Hajlaoui, Nicolas Émond, Christian Quirouette, Boris Le Drogoff, Joëlle Margot, Mohamed Chaker. Metal–insulator transition temperature of boron-doped VO<sub>2</sub> thin films grown by reactive pulsed laser deposition. *Scripta Materialia*, 2020.
- [20] G. Bader, P.V.Ashrit, F.E.Girouard and Vo-Van Truong. Reflection–transmission photoellipsometry: theory and experiments. *Applied Optics*, 1995.
- [21] Li, X., Cao, C., Liu, C. et al. Self-rolling of vanadium dioxide nanomembranes for enhanced multi-level solar modulation. *Nat Commun* 13, 7819 (2022)
- [22] Yuanyuan Cui, Yujie Ke, Chang Liu, Zhang Chen, Ning Wang, Liangmiao Zhang, Yang Zhou, Shancheng Wang, Yanfeng Gao, Yi Long, Thermochromic VO<sub>2</sub> for Energy-Efficient Smart Windows. *Joule*, 2018.
- [23] Z. Chen, Y. Gao, L. Kang, J. Du, Z. Zhang, H. Luo, H. Miao, and G. Tan. VO<sub>2</sub>-based double-layered films for smart windows : Optical design, all-solution preparation and improved properties. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011.
- [24] C. Wang, L. Zhao, Z. Liang, B. Dong, L. Wan, and S. Wang. New intelligent multifunctional SiO<sub>2</sub>/VO<sub>2</sub> composite films with enhanced infrared light regulation performance, solar modulation capability, and superhydrophobicity. *Physical Review B*, 2017.
- [25] M. Benkahoul, M.Chaker, J.Margot, E.Haddad, R.Kruzelecky, B.Wongc, W.Jamroz, and P.Poinas. Thermochromic VO<sub>2</sub> film deposited on Al with tunable thermal emissivity for space applications. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2011.
- [26] A. Hendaoui, N. Émond, S. Dorval, M. Chaker, and E. Haddad. VO<sub>2</sub>-based smart coatings with improved emittance-switching properties for an energy-efficient near room-temperature thermal control of spacecrafts. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2013.
- [27] X. Wang, Y. Cao, Y. Zhang, L. Yan, Y. Li, Fabrication of VO<sub>2</sub>-based multilayer structure with variable emittance, *Appl. Surf. Sci.* 2015.
- [28] R. Beaini, B. Baloukas, S. Loquai, J.E. Klemburg-Sapieha, L. Martinu, Thermochromic VO<sub>2</sub>-based smart radiator devices with ultralow refractive index cavities for increased performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2020.
- [29] Ali Hendaoui, VO<sub>2</sub>-based SRD Final report. Technical report, INRS, 2015.
- [30] Thameur Hajlaoui, Nicolas Émond, Christian Quirouette, Boris Le Drogoff, Joëlle Margot, Mohamed Chaker, Metal–insulator transition temperature of boron-doped VO<sub>2</sub> thin films grown by reactive pulsed laser deposition. *Scripta Materialia*, 2020.
- [31] P.V. Ashrit, B. Abdel Samad, K. Kougblenou, Tailoring of the thermochromic properties of vanadium dioxide thin films for heat management applications, *SVC Bull. Fall Winter*, 2018.
- [32] G.R. Khan, A. Kandasami, B.A. Bhat, Augmentation of thermoelectric performance of VO<sub>2</sub> thin films irradiated by 200 MeV Ag<sup>9+</sup>-ions, *Radiation Physics and Chemistry*, 2016.
- [33] Khan, G.R, Impact of ion irradiation, elemental doping and coating cycles on structural characteristic parameters of nanocrystalline VO<sub>2</sub> thin films. *Micro Nano Lett*, 2020.

- [34] I.G. Madiba, N. Émond, M. Chaker, F.T. Thema, S.I. Tadadjeu, U. Muller, P. Zolliker, A. Braun, L. Kotsedi, M. Maaza, Effects of gamma irradiations on reactive pulsed laser deposited vanadium dioxide thin films, *Applied Surface Science*, 2017.
- [35] K. Sun, C.A. Riedel, A. Urbani, M. Simeoni, S. Mengali, M. Zalkovskij, B. Bilenberg, C.H. de Groot, O.L. Muskens, VO<sub>2</sub> thermochromic metamaterial-based smart optical solar reflector, *ACS Photonics* 5, 2018.