جامعة سيدي محمد بن عبد الله بفاس
UNIVERSITÉ SIDI MOHAMED BEN ABDELLAH DE FES

كلية العلوم والتقنيات فاس
FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE FÈS

Centre d'Etudes Doctorales : Sciences et Techniques de l'Ingénieur

N° d'ordre : 44 /2021

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

Mr : Mohammed ZOUINI

Spécialité : Physique des matériaux et nanostructures

Discipline : Sciences Physique

Etude des propriétés optiques des couches minces du dioxyde de Vanadium dopées et applications nano technologiques industrielles.

Thèse présentée et soutenue le 25 Juin 2021 devant le jury composé de :

Nom Prénom	Titre	Etablissement	
Driss CHENOUNI	PES	ENS-FES	Président
Anouar JORIO	PES	FSDM-FES	Rapporteur
Haddou El Ghazi	PH	ENSAM-Casablanca	Rapporteur
Imad MANSOURI	PH	ENSAM-Meknès	Rapporteur
Hassan QJIDAA	PES	FSDM-FES	Examinateur
Zakia LAKHLIAI	PES	EST-FES	Examinateur
Ahmed TAHIRI	PH	ENS-FES	Directeur de thèse
Abdesselam MDAA	PES	ENS-FES	Invité

Laboratoire d'accueil : **Informatique et Physique Interdisciplinaire (IPI)**

Etablissement : Ecole Normale Supérieure de Fès

Dédicaces

A mes chers parents, ma mère et mon père, que dieu leurs conserve leur bonne santé, pour tous leur sacrifice, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études.

A mes chères sœurs Imane, Hanae pour leurs encouragements constants, et leur soutien moral.

A mes chers frères, El Mehdi, Taoufik, Azzedine pour leur soutien et leurs encouragements.

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

A mon cher professeur Abderrahim Ben chaib. Je le remercie chaleureusement de tout mon cœur, pour la gentillesse et la patience à mon égard durant mon parcours depuis le baccalauréat jusqu'à ce jour, pour les conseils et la documentation qu'il a bien voulu m'envoyer. Sa disponibilité permanente et conseils scientifiques pertinents qui ont largement contribué au bon déroulement de cette thèse.

Je le considère comme mon père spirituel, un modèle qui a eu une influence considérable dans la formation de ma personnalité.

A tous mes amis et collègues.

A tous ce qui ont joué un rôle crucial dans la réalisation de ce travail.

A tous ceux qui me sont chers.

Que ce travail soit l'accomplissement de vos souhaits tant attendus, et la fuite de votre soutien indéfectible.

Merci d'être toujours là pour moi.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de l' Informatique et Physique Interdisciplinaire de l'école normale supérieur (L'E.N.S) de Fès, sous la direction des professeurs **Ahmed TAHIRI et Abdesselam MDAA**.

J'exprime toute ma reconnaissance au professeur **Driss CHENOUNI,** *directeur de l'école normale supérieure (L'E.N.S) de Fès pour l'honneur qu'il me fait en présidant ce jury, ainsi que pour m'avoir assuré un environnement favorable pour mes travaux de recherche.*

Je voudrais exprimer mon respect à monsieur **Anouar JORIO** *professeur à la faculté des sciences Dhar El Mahraz de Fès pour l'honneur qu'il me fait de juger ce travail en acceptant d'être rapporteur.*

Mes vifs remerciements sont également à **Haddou El Ghazi** *professeur à l'École Nationale Supérieure des Arts et Métiers de Casablanca (ENSAM) pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail et d'être rapporteur.*

Je remercie monsieur **Imad MANSOURI** *professeur à l'École Nationale Supérieure des Arts et Métiers de Meknès pour l'honneur qu'il me fait, il a accepté d'être rapporteur.*

Il est agréable de remercier **Zakia LAKHLIAI**, *professeur à l'École Supérieure de Technologie de Fès et* **Hassan QJIDAA** *professeur à la faculté des sciences Dhar El Mahraz de Fès, qui me font l'honneur d'examiner mon travail de recherche et de faire partie de mon jury de thèse.*

Je tiens à remercier tous les membres du jury pour le temps consacré à la lecture de cette thèse, ainsi que pour les remarques pertinentes m'ayant permis de l'améliorer.

Quand à l'égard du professeur **Ahmed TAHIRI**, *ma dette est la plus grande, il m'a accueilli dans le groupe de recherche du laboratoire de l' Informatique et Physique Interdisciplinaire et sans cesse il m'a apporté des directives précieuses tant sur les discussions objectives, concepts et documentations, sans oublier son encadrement et ses conseils pédagogiques durant mes activités d'enseignement à l'école normale supérieure (L'E.N.S) de Fès en tant que doctorant contractuel.*

Je remercie infiniment monsieur **Abdesselam Mdaa** *pour les directives précieuses qu'il m'a toujours fourni au cours de la réalisation de ce travail, ainsi que ses précieux conseils et*

orientations, mais aussi pour sa disponibilité tout au long de la thèse et son dévouement. Il m'est particulièrement agréable d'exprimer ma gratitude et mes remerciements pour la confiance qu'il m'a témoignée depuis mon inscription dans ce sujet de thèse. Son impact et très grand dans la réalisation de ce travail de recherche concernant les matériaux intelligents en collaboration avec le professeur docteur Abderrahim Ben chaib.

Je remercie encore Monsieur ***El Mestafa El HADRAMI****, Vice-Doyen chargé de la recherche, de la formation continue et des relations extérieures pour son soutien permanent et sa disponibilité.*

J'exprime aussi toute ma sympathie au personnel administratif de l'école normale supérieure (L'E.N.S) de Fès, pour leurs gentillesses et la patience dont ils ont fait preuve à mon égard au cours de cette thèse, pour tous les conseils et la documentation qu'ils m'ont envoyés, pour l'hospitalité dont ils ont fait preuve à mon égard lors des séjours en tant que doctorant contractuel. Leurs disponibilités permanentes et leurs conseils pertinents ont largement contribué au bon déroulement de cette thèse.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction générale 1
Chapitre I : L'État de l'art sur le dioxyde de Vanadium VO2 ..... **3**
Introduction Chapitre I 5
I. Le Vanadium 5
II. Oxydes de Vanadium 7
III. Rappel bibliographique : Transition isolant-métal (MIT) 8
1. Types des isolants 8
2. Transition de Mott 8
3. Transition de Peierls 8
IV. Le dioxyde de Vanadium 9
1. Caractéristiques spécifiques du VO_2 9
2. Structure cristallographique du VO_2 10
3. Structure électronique du VO_2 12
4. L'effet du dopage sur le dioxyde de Vanadium 13
4.1. Type de dopage 13
4.2. Dopage du VO_2 par le molybdène Mo 13
4.3. Dopage du VO_2 par le tungstène W et le fluor F 15
4.4. Dopage du VO_2 par le titane Ti 15
4.5. Comparaison entre le dopage de VO_2 par le tungstène W et le Co-dopage de VO_2 par le tungstène W et le Titane Ti. 16
5. Activation du Transition de phase du VO_2 18
5.1. Activation thermique 18
5.2. Activation optique 19
5.3. Activation électrique 21
5.4. Activation électrochimique 21
5.5. Activation mécanique 22
5.6. Activation magnétique 23
6. Application industrielle de dioxyde de Vanadium 24
7. Méthodes de synthèse du VO_2 25
Conclusion Chapitre I 26
Références du Chapitre I 28
Liste de figures du Chapitre I 37
Liste de tableaux du Chapitre I 38

Chapitre II : Modélisation, simulation et analyse des propriétés optiques du dioxyde de Vanadium 39

Introduction Chapitre II 41

I. Modélisation des propriétés optiques par le modèle de Drude-Lorentz 41

1. Modèle de Drude : 41

2. Modèle de Lorentz : 44

3. Modèle de Drude-Lorentz 47

4. Les constantes optiques d'un semi-conducteur. 47

4.1 L'indice de réfraction n 47

4.2 Le coefficient d'absorption α 49

4.3 La constante diélectrique complexe ε 50

4.4 La réflectivité R ou coefficient de réflexion. 53

4.5 La transmittivité T ou coefficient de transmission 54

II. Étude comparative des constantes optiques du dioxyde de Vanadium dans ses deux états semi-conducteurs et métallique 55

1. Methode 55

2. Résultats et discussion 57

2.1. Analyse de la variation des constantes optiques distinctives du VO_2 58

2.1.1. La fonction diélectrique ε 58

2.1.2. La transmittivité T 59

2.1.3. La réflectivité R 60

2.1.4. L'indice de réfraction n 61

2.1.5. Le coefficient d'extinction k 61

2.1.6. Le coefficient d'absorption α 62

2.1.7. L'absorbance CoeffA 63

3. Discussion: 63

Conclusion Chapitre II 71

Références du Chapitre II 72

Liste de figures du Chapitre II 75

Liste de tableaux du Chapitre II 76

Chapitre III : L'intégration du dioxyde de vanadium dans les masses de stockage sous forme de couches minces et dans les carburants sous forme de nano-additifs. 77

Introduction Chapitre III 79

I. Modélisation mathématique de l'énergie dissipée dans le dioxyde de Vanadium 80

II. L'exploitation de l'énergie dissipée dans le dioxyde de Vanadium 84

1. Domaine de l'informatique 84

1.1. Types de stockage de l'information 84
1.2. La vitesse de stockage des données dans les mémoires optiques et les masses de stockage 85
1.2.1. L'énergie dissipée dans le VO_2 pur et le VO_2 dopé par 5% W 85
1.2.2. Le temps Δt de stockage de l'information dans le VO_2 pur et dopé par 5% au W et 15 % au Cr 88
2. Domaine de l'énergie 93
2.1. Aperçus biblioghraphique 93
2.2. L'utilisation de nanoparticules de dioxyde de vanadium comme nano-additifs dans les carburants. 94
Conclusion Chapitre III 97
Références du Chapitre III 98
Liste de figures du Chapitre III 100
Liste de tableaux du Chapitre III 101
Chapitre IV : L'intégration de couches minces de dioxyde de vanadium dans le vitrage du bâtiment 102
Introduction Chapitre IV 104
I. Vitrage intelligent des bâtiments 104
1. Fenêtres intelligentes 105
2. Vitrage thermo-chromes 108
3. Procédure numérique 110
3.1. Modélisation des conditions externes 111
3.2. Détermination de la température interne 112
II. Etude de l'effet du vitrage intelligent sur le bâtiment : 113
1. Descriptions du bâtiment étudié 113
2. L'effet du vitrage sur le bâtiment (Etude de cas) 115
Conclusion Chapitre IV 124
References du Chapitre IV 125
Liste de figures du Chapitre IV 129
Liste de tableaux du Chapitre IV 129
Conclusion générale 130
Production scientifique 132
Résumé 134

Introduction générale

La science et la technologie des nanostructures est un vaste domaine interdisciplinaire de recherche et développement qui a connu une croissance explosive ces dernières années. C'est la science qui aide à découvrir et à révolutionner les propriétés spécifiques des matériaux et qui donne la possibilité de manipuler et utiliser les matériaux à l'échelle atomique dans diverses applications industrielles.

Le dioxyde de Vanadium est l'un des matériaux qui attirent l'attention des chercheurs car ce matériau est bien connu comme un matériau thermochromique ayant une transition métal-isolant proche de la température ambiante d'environ $T_c = 68°C$. Cette transition de phase est réversible et se caractérise par la transition de l'état semi-conducteur à une température $T_c < 68°C$ à l'état métallique à une température $T_c > 68°C$, accompagnée par le changement des propriétés optiques (l'indice de réfaction n, le coefficient d'extinction k, la réflectivité R, la transmittivité T, le coefficient d'absorption α et l'absorbance CoeffA) du matériau.

Par ailleurs, l'adaptation de la transition de phase de ce matériau aux besoins technologiques spécifiques est un aspect important qui peut être réalisé que par le dopage en contrôlant la température de transition pour obtenir les fonctionnalités spécifiques requises pour la fabrication de différents dispositifs en fonction de leurs domaines d'utilisation.

Et grâce à ces propriétés exceptionnelles, le dioxyde de Vanadium devient un matériau candidat approprié pour la fabrication de divers dispositifs dans différents domaines tels que la thermique, l'optique, l'électricité, l'électrochimie, la mécanique et le magnétisme.

Dans ce contexte, les travaux de cette thèse visent à valoriser et à exploiter l'énorme potentiel technologique du dioxyde de Vanadium, afin de créer la possibilité de concevoir et de réaliser divers dispositifs industriels.

À cet égard, quatre chapitres sont consacrés à ce manuscrit, dont le contenu est structuré comme suit :

Dans **le chapitre I**, nous présentons un aperçu bibliographique du Vanadium et de ses différents oxydes, ainsi qu'une brève description des théories décrivant la transition isolant-métal, suivie d'une présentation descriptive du dioxyde de Vanadium, tout en précisant l'effet du dopage, qui joue un rôle clé dans la programmation et l'adaptation des propriétés de ce matériau par rapport aux différentes activations de sa transition de phase (thermique, optique, électrique,

électrochimique et mécanique) au service d'une utilisation nanotechnologique, autrement dit les applications industrielles basées sur la transition semi-conducteur-métal du VO_2.

Une brève discussion sur les principaux procédés de dépôt et de synthèse du VO_2 est exposée à la fin de ce chapitre.

Dans **le chapitre II**, nous allons étudier et discuter les propriétés optiques du dioxyde de Vanadium afin d'analyser la variation de ces constantes optiques distinctives. Dans cette perspective nous avons décrit et rappelé les deux modèles : celui de Drude et le modèle de Lorentz qui décrivent la réponse optique du matériau a l'état semi-conducteur et métal. La combinaison de ces deux modèles appelée modèle Drude-Lorentz nous permet d'extraire la variation des différentes fonctions optiques T, R, n, k, α et CoeffA à partir de la fonction diélectrique ε de ce matériau . Cela nous permettra de mieux comprendre le mécanisme de sa transition phase-isolant-métal, et de mieux utiliser ses caractéristiques pour son intégration future dans des composants ou des systèmes de dispositifs.

Dans **le chapitre III**, nous présentons notre contribution à l'étude et à l'analyse de deux applications basées sur l'utilisation du dioxyde de vanadium. Cette étude comporte deux parties principales.

- La première partie décrit la possibilité d'utiliser des couches minces de VO_2 dans les mémoires optiques pour augmenter la vitesse de stockage.
- La seconde partie se concentre sur l'usage des nanoparticules de VO_2 comme additifs dans les carburants pour améliorer le processus de combustion et les performances du moteur.

Dans **le chapitre IV**, nous présentons les avantages du vitrage intelligent dans les bâtiments, considéré comme un moyen approprié d'économiser l'énergie et d'assurer la conformité thermique. Ces vitrages à base de VO_2, appelés "fenêtres intelligentes", ont l'avantage de permettre une bonne luminosité en hiver en restant transparents et d'empêcher la chaleur de pénétrer dans les maisons en été, devenant ainsi opaques au soleil tout en maintenant une vue parfaite sur l'extérieur. Ils permettent ainsi de réaliser des économies d'énergie été/hiver. Dans ce contexte, nous avons étudié l'effet de trois types de vitrages, (simple vitrage, vitrage à base de VO_2 non dopé et vitrage à base de VO_2 dopé par le tungstène W) sur le confort thermique du bâtiment, en se basant sur la variation des propriétés optiques et notamment la transmittivité, qui explique le comportement thermique du vitrage.

Chapitre I : L'État de l'art sur le dioxyde de Vanadium VO_2

Table des matières Chapitre I

Chapitre I : L'État de l'art sur le dioxyde de Vanadium VO_2 3
Introduction Chapitre I 5
I. Le Vanadium 5
II. Oxydes de Vanadium 7
III. Rappel bibliographique : Transition isolant-métal (MIT) 8
1. Types des isolants 8
2. Transition de Mott 8
3. Transition de Peierls 8
IV. Le dioxyde de Vanadium 9
1. Caractéristiques spécifiques du VO_2 9
2. Structure cristallographique du VO_2 10
3. Structure électronique du VO_2 12
4. L'effet du dopage sur le dioxyde de Vanadium 13
4.1. Type de dopage 13
4.2. Dopage du VO_2 par le molybdène Mo 13
4.3. Dopage du VO_2 par le tungstène W et le fluor F 15
4.4. Dopage du VO_2 par le titane Ti 15
4.5. Comparaison entre le dopage de VO_2 par le tungstène W et le Co-dopage de VO_2 par le tungstène W et le Titane Ti. 16
5. Activation du Transition de phase du VO_2 18
5.1. Activation thermique 18
5.2. Activation optique 19
5.3. Activation électrique 21
5.4. Activation électrochimique 21
5.5. Activation mécanique 22
5.6. Activation magnétique 23
6. Application industrielle de dioxyde de Vanadium 24
7. Méthodes de synthèse du VO_2 25
Conclusion Chapitre I 26
Références du chapitre I 28
Liste de figures du chapitre I 37
Liste de tableaux 38

Introduction Chapitre I

La recherche en physique de la matière condensée se concentre actuellement sur l'étude des matériaux à transition de phase. Dans ce chapitre, nous allons d'abord aborder, à partir de la littérature, le matériau Vanadium et les différents oxydes de Vanadium, puis nous allons présenter un bref aperçu sur le mécanisme et les types de transition de phase isolante/métallique.

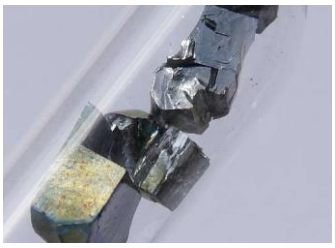
Ensuite, la dernière partie de ce chapitre sera consacrée à une discussion plus approfondie sur le dioxyde de vanadium VO_2, qui est un oxyde métallique, qui se caractérise par sa transition de phase entre les états semi-conducteur et métallique à une température de 68°C. Ce phénomène le qualifie de matériau intelligent, sa structure cristalline change brusquement en quelques nanosecondes, passant du monoclinique au rutile tétragonal. Dans la phase semi-conductrice, il présente un gap d'environ 0,7 eV. Plus de détails sur sa structure et son comportement électronique seront présentés dans cette partie, y compris l'effet de dopage sur la couche mince de ce matériau.

Nous décrirons également dans cette partie, sa transition de phase qui peut être induite par différents stimuli externes tels que la variation de température (activation thermique), l'impulsion lumineuse (activation optique), les champs électriques (activation électrique), la réaction électrochimique (activation électrochimique), la pression (activation mécanique) ou par un champ magnétique (activation magnétique).

Et nous terminons cette partie de ce chapitre par une brève présentation des différentes méthodes de synthèse de films de VO_2.

I. Le Vanadium

Le vanadium est un élément chimique portant le symbole V et le numéro atomique 23. C'est un métal de transition dur, gris argenté et malléable. Ce métal élémentaire est rarement présent dans la nature, notamment dans certains minerais. Il est principalement utilisé dans les alliages. Il fait partie du groupe 5, période 4, et du bloc d dans le tableau de Mendeleïev, il est solide à l'état ordinaire.



Vanadium Métal

Tableau I.1. Quelques caractéristiques du Vanadium [1]

Synonymes, noms commerciaux:	Vanadium
Formule brute:	V
Numéro atomique	23
Description générale:	Métal ductile de couleur gris acier
Nom de la substance:	Vanadium
Masse atomique relative:	50,94 g
Masse volumique:	6,11 g/cm^3 à 18,7°C
Point d'ébullition:	3 380°C
Point de fusion:	1 930°C
Solubilité:	Insoluble dans l'eau, l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique de même que dans les lessives alcalines à température normale; soluble dans l'acide fluorhydrique et dans l'acide nitrique.

La configuration électronique du Vanadium à l'état fondamental est la suivante :
$1S^2\ 2S^2\ 2p^6\ 3S^2\ 3p^6\ 3d^3\ 4S^2$, qui peut être reformulé sous une forme abrégée : [Ar] $3d^3 4S^2$.

La couche de valence de Vanadium : $3d^3 4S^2$.

Les atomes de vanadium occupent dans le cristal les nœuds d'un cubique à face centrée

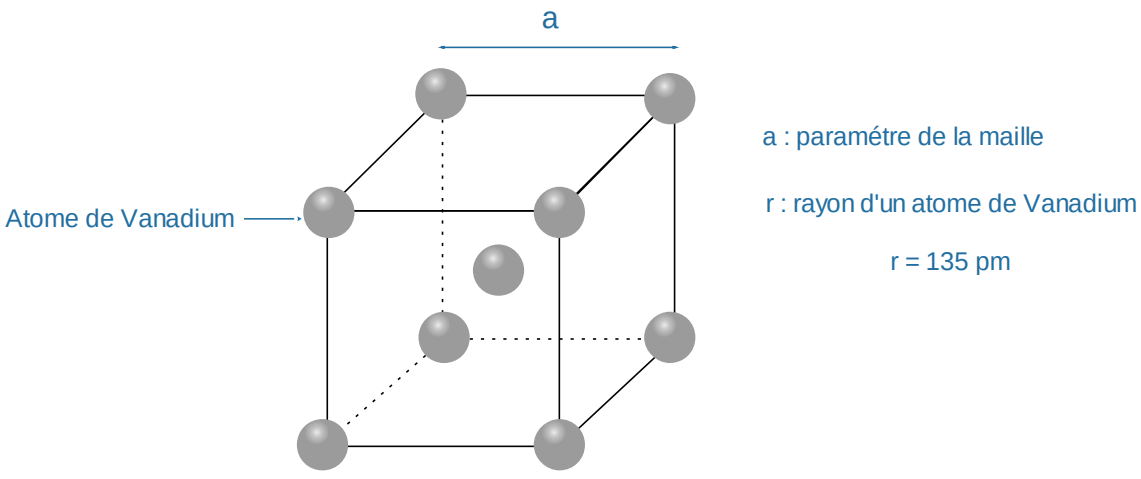


Figure I.1. Structure cristalline : cubique centré (c.c) [1]

Le paramètre de maille a, et d la grande diagonale du cube :

$$d = 4r = a\sqrt{3}\ ;\ \ a = \frac{4}{\sqrt{3}}\ r = \frac{4\sqrt{3}}{3}\ r\ ;\ \ a = 311{,}7691\ pm$$

II. Oxydes de Vanadium



Schéma I.1. Les oxydes de Vanadium

Une série d'oxydes de Vanadium présentant de fortes corrélations électrons-électrons font l'objet de la transition entre l'état isolant et métallique (MIT). En effet, plusieurs oxydes de vanadium présentent une transition métal-isolant, ce qui explique la pertinence des recherches sur ces oxydes. Cette transition de phase des oxydes de Vanadium, est obtenue sous l'effet d'une température de transition θ, qui fait changer sa structure de l'état semi-conducteur à l'état métallique, entraînant ainsi la modification de ses propriétés optiques, électroniques, chimiques, mécaniques sur une période de quelques nanosecondes (**tableau I.2)**.

Ces oxydes de Vanadium ont suscité un grand intérêt pour la compréhension physique du rôle des corrélations électrons-électrons dans le comportement de transition de phase, mais aussi pour un large éventail d'applications technologiques, telles que les transistors Mott, les fenêtres intelligentes et les dispositifs énergétiques, etc. [2]. Jusqu'à présent, les exemples bien connus d'oxydes de Vanadium présentant un comportement en transition de phase appartiennent à deux classes spéciales sont notables, appelées respectivement phases de Magnéli (V_nO_{2n-1} est égal $VO_{2-1/n}$) avec $4 \leq n \leq 9$ et phases de Wadsley (V_nO_{2n+1} est égal $VO_{2+1/n}$) avec $1 \leq n \leq 6$ [3].

La famille V_nO_{2n+1} compte moins de membres que celle des phases de Magnéli. Seule la phase de Magnéli V_7O_{13} est métallique et ne présente pas de transition métal-isolant).

Nous sommes particulièrement intéressés à l'étude des propriétés de transition de phase métal-isolant du dioxyde de vanadium VO_2 qui subit une transition métal-isolant à une température proche de la température ambiante (68°C)

Tableau I.2. Températures de transition de phase des différents oxydes de Vanadium [1]

Oxydes de vanadium	VO	V_2O_3	V_2O_5	VO_2	V_3O_5	V_4O_7	V_5O_9	V_6O_{11}	V_8O_{15}	V_6O_{13}
Température de transition (°C)	-148	-113	257	**68**	157	-23	-138	-103	-203	-123

III. Rappel bibliographique : Transition isolant-métal (MIT)

1. Types des isolants

On peut classer les isolants suivant le type d'interactions qui ont lieu dans la maille. [4]

- **Isolant de Mott** : dû à l'interaction électron-électron. Les électrons et les trous sont donc suffisamment liés pour empêcher les électrons de conduire le courant électrique.
- **Isolant de Peierls** : Interaction des électrons avec la maille. Cette interaction résulte dans la formation d'un réseau périodique de déformation statique.

2. Transition de Mott

La transition de Mott est basée sur une interaction purement électronique au sein du matériau [5]. La transition se produit dans les isolants Mott au moment où la densité de charge atteint une valeur critique dite n_c. Dans ce cas, l'interaction électron-trou devient négligeable devant celle des électrons en raison de la répulsion colombienne qui provoque une transition vers un état métallique. La densité de charge critique (n_c) est définie comme suit :

$$(n_c)^{\frac{1}{3}} \cdot r_c = 0.25 \quad (\text{Où } r_c : \text{est le rayon atomique de Bohr}).$$

3. Transition de Peierls

La transition de Peierls [6] est un exemple de transition de phase thermodynamique (rupture de symétrie) dans laquelle le gap disparaît en appliquant une distorsion au réseau. Lorsque la température diminue suffisamment, la structure se déforme et la variation de la distance entre les atomes se déclenche. De plus, une localisation des électrons est provoquée

par la diminution de l'énergie qui devient trop faible, ce qui entraîne la formation d'un état isolant appelé isolant de Peierls (**figure I.2**).

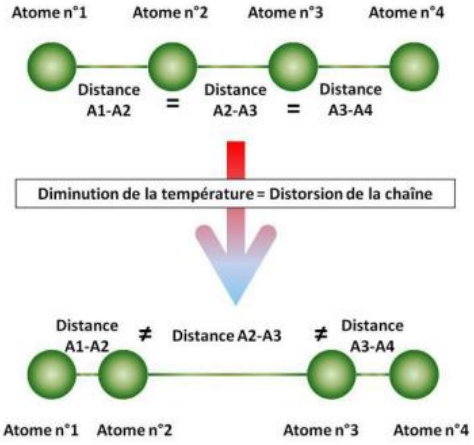


Figure I.2 : Transition de Peierls dans le cas d'une chaine atomique linéaire. [7]

IV. Le dioxyde de Vanadium

1. Caractéristiques spécifiques du VO_2

Les matériaux "chromogènes" sont ceux qui présentent des changements dans leurs propriétés optiques en raison d'un stimulus externe. Les plus courants sont les matériaux photochromiques, thermochromiques et électrochromiques, où les stimuli sont respectivement l'irradiation par la lumière (photons), le changement de température et l'application d'un courant électrique. Ainsi, un matériau thermochromique change de couleur lorsqu'il atteint une "température de transition" caractéristique. De manière générale, le thermochromisme est la modification des propriétés optiques d'un matériau en fonction de la température.

Parmi les matériaux thermochromiques, le dioxyde de Vanadium. Depuis sa découverte en 1959 par F. J. Morin [5], qui a mis en évidence sa transition métal-isolant (MIT) réversible à une température critique de 68 °C. Au cours de cette transition de phase, le VO_2 subit des changements réversibles et spectaculaires de ses propriétés physiques (résistance électrique, transmission optique et conductivité thermique) en réponse à divers stimuli externes, notamment les photons, la température, le champ électrique, le champ magnétique, la chimie-électrique et la mécanique **(Schéma I.2)**. La manipulation du MIT VO_2 par des stimuli externes est un domaine de recherche actif qui fait du VO_2 un matériau très intéressant pour les nouveaux dispositifs électroniques et optiques. Par exemple, le MIT activé thermiquement a été largement étudié pour des applications électro/thermochromiques, [8-10] actionneurs [11], et thermoélectriques [12,13], tandis que la manipulation du champ électrique peut être utilisée

pour les dispositifs de mémoire [14-16] et le transistor à effet de champ Mott (FET) [17]. En outre, les photodétecteurs à base de VO_2 [18-20], et les techniques de pompage et de sondage optique [21,22], constituent un moyen efficace d'étudier la dynamique de transition de phase dans le VO_2. Dans le cas du MIT du VO_2 initié par une réaction électrochimique, ce dernier présente un potentiel dans le dispositif électrochromique [8].

Cette transition de phase réversible est le résultat d'une interaction entre les mécanismes de type Mott et Peierls [23]. Selon Lui et al [24], la nature physique du MIT fait l'objet d'un débat de longue date, et la difficulté d'attribuer l'importance relative de chaque mécanisme réside dans le défi que représente le découplage des parties structurelles et électroniques de la transition de phase ultrarapide. En effet, il est difficile de comprendre complètement le MIT du VO_2 en utilisant un seul modèle, et la coopération de ces deux mécanismes est fortement soutenue en considérant la cinétique de la transition de phase [25], et le mécanisme peut également varier en fonction de différents stimuli.



Schéma I.2 Différents types d'activation de la transition de phase du VO_2

2. Structure cristallographique du VO_2

En effet, le dioxyde de Vanadium passe d'une structure monoclinique (M) à basse température à une structure quadratique / Rutile (R) à haute température [26]. (**Figure I.3)**

La phase rutile est caractérisée par les paramètres de maille $a_R = b_R = 4.53$ Å et $c_R = 2.87$ Å, avec des liaisons d_{v-o} des octaèdres VO_6 de valeur 1.94 Å. [27]. Et quand le changement de phase s'effectue, les paramètres de maille deviennent : $a_M = 2c_R = 5.74$ Å, $b_M = 4.52$ Å

et $c_M = 5.37$ Å ; et la longueur des liaisons d_{v-o} varie entre 1.26 Å et 2.05 Å. C'est la phase monoclinique.

Comme le montre la **figure I.4a-b** [28], pour le VO_2(R) tétragonal, les ions vanadium sont alignés sur une ligne avec une distance moyenne V-V la plus proche de 2,88 Å, le long de l'axe c_R, ce qui est inférieur à la distance d'interaction V-V critique de 2,94 Å. Par conséquent, les électrons d'orbitale d, sont partagés par tous les atomes de vanadium dans le VO_2(R), ce qui entraîne le comportement métallique. Alors que pour VO_2(M), en raison de la distorsion de la structure, il existe deux distances V-V différentes (0,262 et 0,316 nm), et les chaînes d'atomes de vanadium de type zigzag se sont formées le long de l'axe a_M (ou axe c_R). La plus grande distance V-V (0,316 nm) entraîne la localisation des électrons d'orbitale d, à l'intérieur du dimère V-V et donne lieu au comportement isolant de VO_2(M).

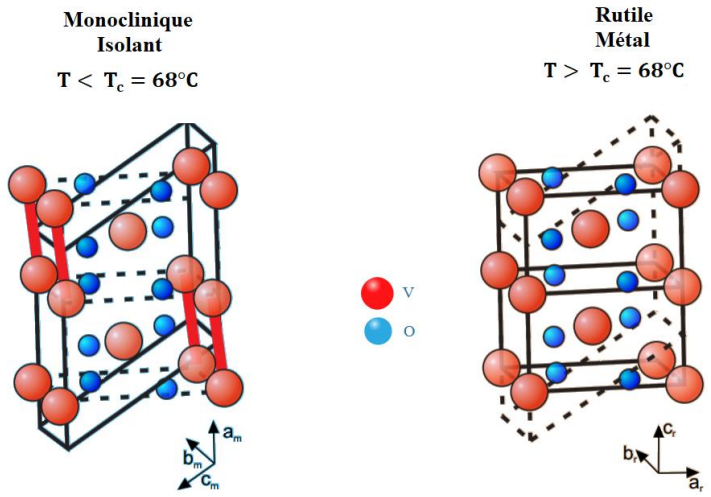


Figure I.3. Structures cristallographiques du dioxyde de vanadium. **[26]**

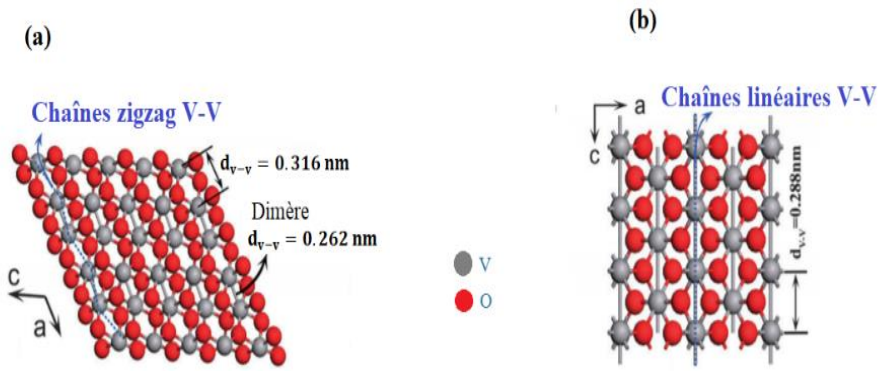


Figure I.4. (a) Projection sur l'axe b de la phase monoclinique avec les chaînes d'atomes de vanadium en zigzag. (b) projection sur l'axe b de la phase de rutile avec les chaînes V-V linéaires [28]

Pour la transition de phase de VO_2(M) à VO_2(R), la légère distorsion des chaînes linéaires V-V vers le motif en zigzag conduit au processus MIT.

3. Structure électronique du VO_2

Pendant la transition de phase isolant-métal, la structure de bande de VO_2 change également. A l'état métallique du dioxyde de vanadium, la structure tétragonal rutile, est constituée de deux bandes $3d_{//}$ et $3d_{\pi}$ qui se chevauchent. En passant de la phase métallique à la phase isolante, la bande $3d_{//}$ est doublée, ce qui entraîne la création d'une bande interdite (gap d'énergie) $E_g = 0.7$ ev entre la bande $3d_{//}$ et la bande vide immédiatement au-dessus de la bande $2d_{\pi}$.

A l´état semi-conducteur, la structure cristalline monoclinique de VO_2 est décrite par : $\begin{cases} a \neq b \neq c \\ \alpha = \gamma = 90° \neq \beta \end{cases}$

A l´état métallique, la structure rutile (tétragonale) de VO_2 est décrite par : $\begin{cases} a = b \neq c \\ \alpha = \beta = \gamma = 90° \end{cases}$

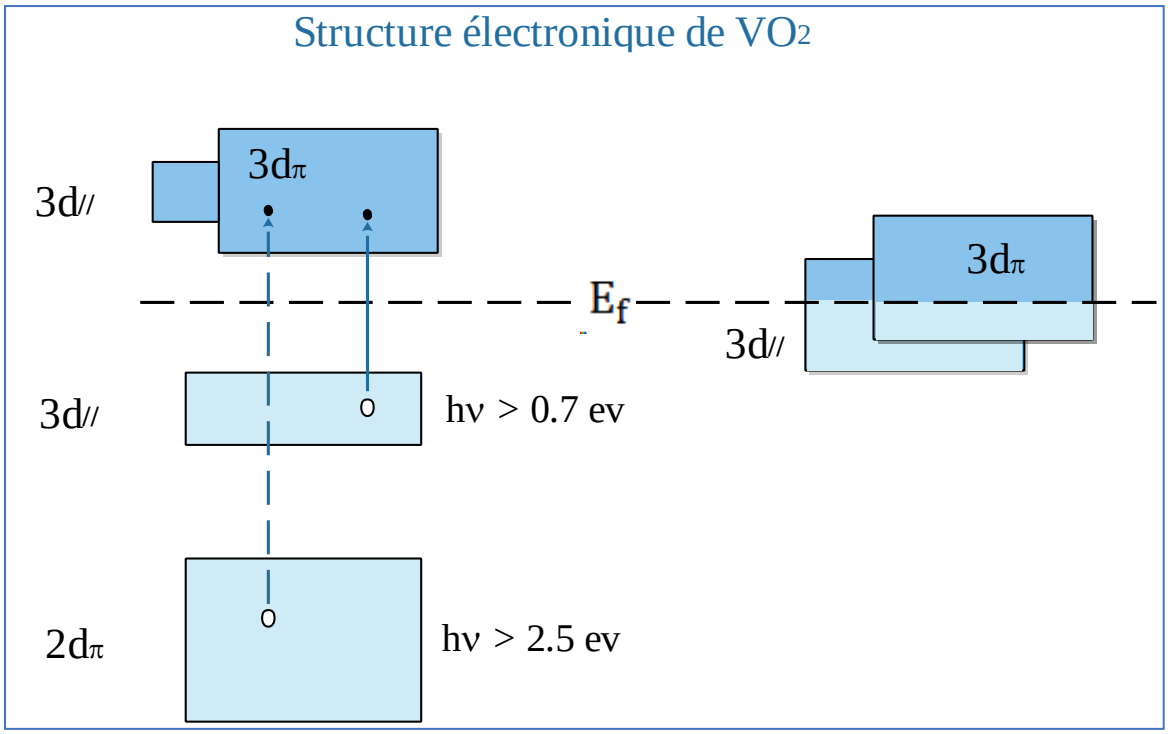


Figure I.5. Représentation de la structure électronique du dioxyde de vanadium dans la phase monoclinique à gauche et tétragonale à droite

4. L’effet du dopage sur le dioxyde de Vanadium

La température de transition du VO_2 est relativement égale à 68 °C. Cependant, pour des applications pratiques, la température de transition doit être modifiée pour atteindre la température spécifique dictée par les exigences de l'appareil et de son environnement de fonctionnement. La méthode la plus courante pour modifier la température de transition est le dopage, qui implique l'incorporation intentionnelle d’impureté atomes ou ions (dopants) dans le réseau cristallin. En effet, plusieurs éléments dopants ont été testés pour avoir la possibilité de contrôler et de surveiller en diminuant ou en augmentant la température de transition du VO_2.

Dans cette section, nous essayons de décrire quelques études bibliographiques traitant l'effet du dopage sur la transition de phase de VO_2.

4.1. Type de dopage

Le dopage en impuretés des donneurs (type n) ou des accepteurs (type p) influence les propriétés optiques du VO_2. Il est important de noter que les dopants de type n dont la valence est supérieure à quatre tels que W^{6+}, Mo^{6+}, Ta^{5+}, Nb^{5+}, augmentent la densité électronique n_c du VO_2, et diminuent la température de transition du VO2 pur [29-31]. Inversement, les dopants de type p de valence inférieure ou égale à 4, tels que Ge^{+4}, Al^{+3}, Cr^{3}, Fe^{3+}, Ti^{4+} augmentent la température de transition [32,33]. En revanche, le dopage a pour conséquence de dégrader les propriétés optiques [34] de cette transition, associant une augmentation de la largeur de l’hystérésis optique et une diminution de son amplitude.

4.2. Dopage du VO_2 par le molybdène Mo

Selon l'étude de Hanlon et al [35], l'effet du dopage au Mo affecte les propriétés thermochromiques du VO_2. Comme le montre la **figure I.6**, la conductivité des films de VO_2 dopé et non dopé augmente avec l'augmentation de la température, et la modification du pourcentage du dopant Mo entraîne une réduction de la largeur de l'hystérésis et une diminution de la température de transition, qui atteint 24°C pour 7% de Mo.

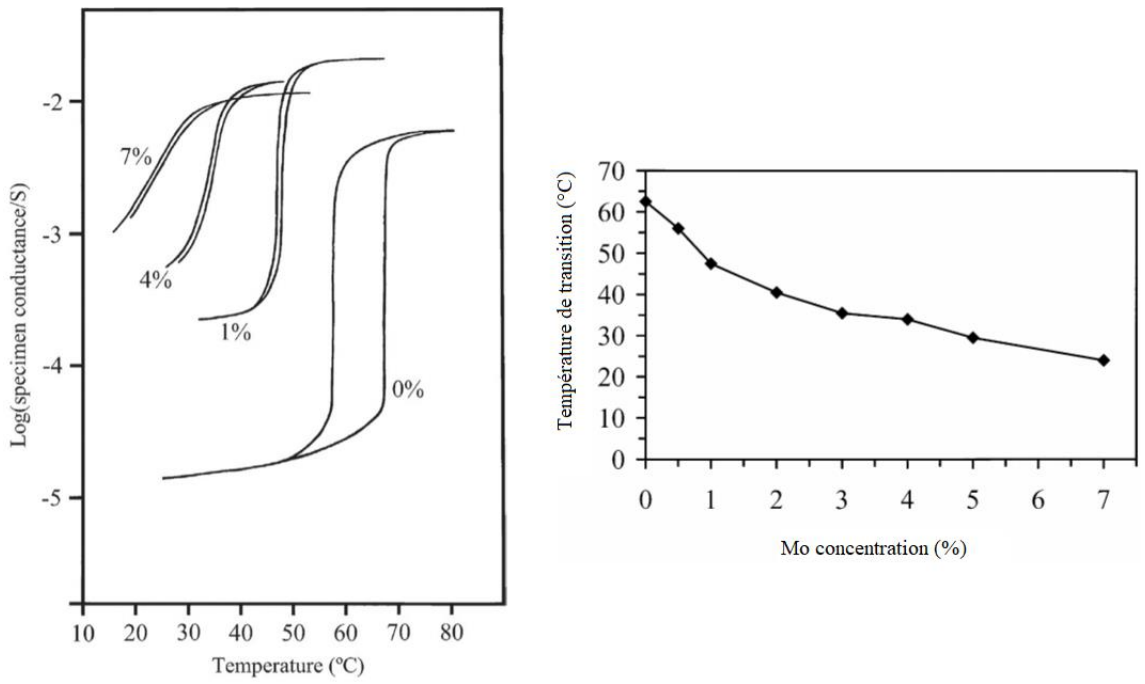


Figure I.6. Comparaison de la conductivité électrique des films de VO_2 non dopés et dopés au Mo en fonction de la température [35]

De plus, ces chercheurs ont noté que la réflectance optique à l'état semi-conducteur augmentait légèrement en fonction de la quantité de dopant supplémentaire, tandis que la réflectance à l'état métallique restait constante. (**Figure I.7)**

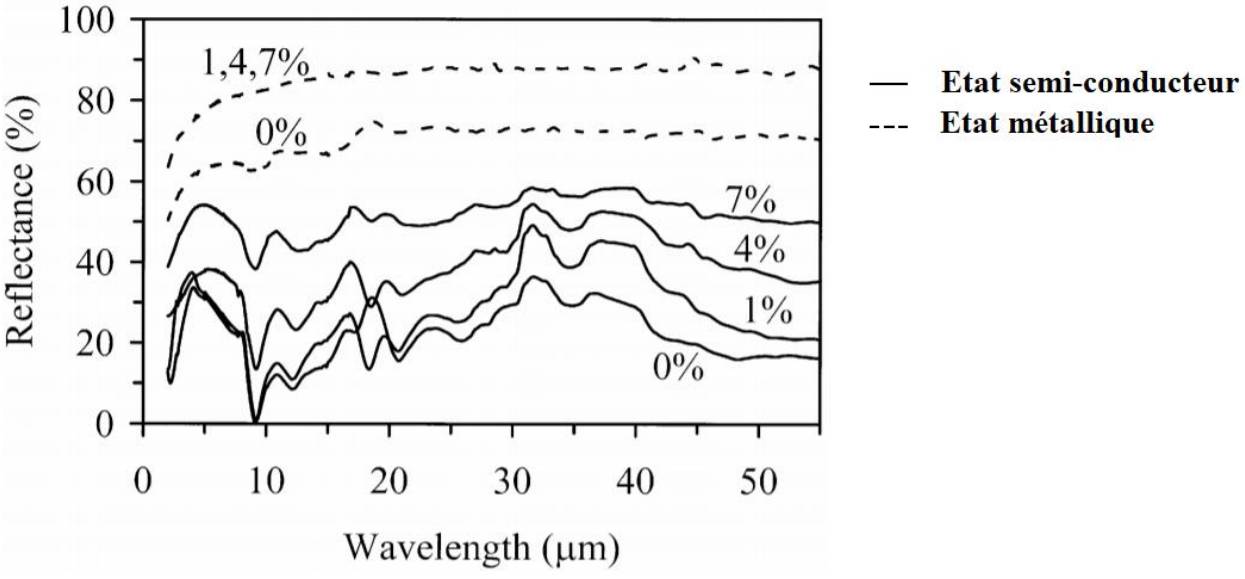


Figure I.7. Réflexion des films de VO_2 dopés au molybdène à l'état semi-conducteur et à l'état métallique [35].

4.3. Dopage du VO_2 par le tungstène W et le fluor F

Les effets du dopage au VO_2 par le tungstène W et le fluor F, sont présentés dans le travail de Burkhardt et al [36]. Ils ont constaté que ces deux dopants provoquent une diminution de la température de transition (T_c= 27°C pour 1.8% W et T_c= 17°C pour 1.2% F) et réduisent l'hystérésis, ce qui entraîne une variation de la transmittance entre les états de basse et de haute température. La **figure I.8** montre la variation de la transmission en fonction de la température pour des couches minces de VO_2 non dopé, et dopé au tungstène W et au fluor F.

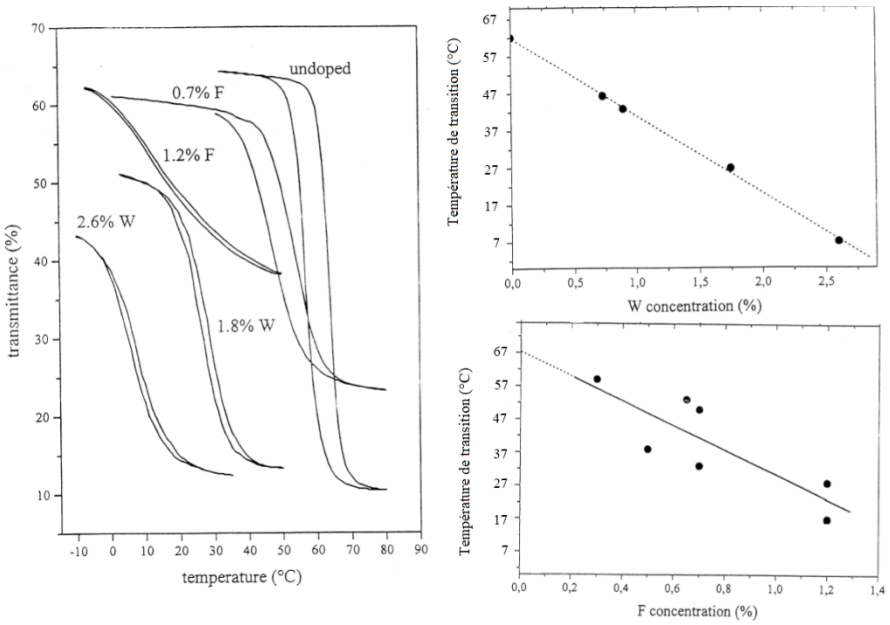


Figure I.8. Comparaison des boucles d'hystérésis de transmission pour les couches minces de VO_2 non dopées, dopées au W et dopées au F. [36]

4.4. Dopage du VO_2 par le titane Ti

Le dopage du VO_2 par le Ti est largement étudié dans l'étude de Du et al [37]. La variation de la transmission infrarouge en fonction de la température dans la transition de phase entre les états semi-conducteur et métallique a été déterminée pour le VO_2 non dopé et dopé au Ti. Comme le montre la **figure I.9**, lorsque la teneur en Ti augmente, la température de transition augmente directement (de 67°C à 82,5°C pour une teneur de 0,091) et entraîne une diminution de la largeur de l'hystérésis.

Grâce à cette étude, l'effet du dopage au Ti sur les propriétés optiques du VO_2 a été expliqué et a fourni des informations considérables pour le développement de divers dispositifs optiques en raison des propriétés uniques de transition de phase du VO_2 dopé au Ti.

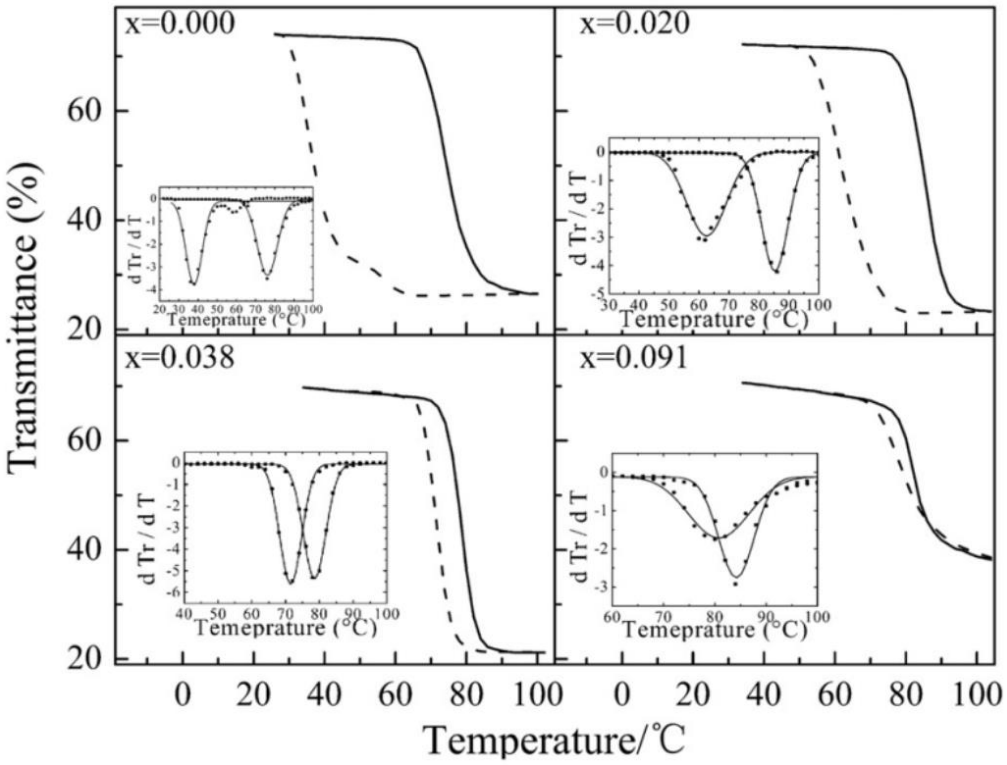


Figure I.9. Boucles d'hystérésis de la transmittance en fonction de la température, pour des films du dioxyde de vanadium dopé avec différentes teneurs en Ti. [37].

4.5. Comparaison entre le dopage de VO_2 par le tungstène W et le Co-dopage de VO_2 par le tungstène W et le Titane Ti.

Une étude comparative a été réalisée par Soltani et al [38] à propos des effets du dopage au tungstène W et du Co-dopage au tungstène W et au titane Ti sur le VO_2. Ils ont analysé la transmission par des cycles de chauffage et de refroidissement de couches minces de VO_2 non dopé, dopé au W (1,4 %) et Co-dopé au W (1,4 %) et au Ti (12 %). Dans **la figure I.10**, la transmission diminue (c'est-à-dire que les échantillons sont plus opaques) avec l'augmentation de la température pour le VO_2 dopé et non dopé. En effet, les deux éléments dopants W et Ti affectent considérablement la transmission à l'état semi-conducteur : la transmission passe de 50 % pour le film non dopé, à environ 40 % pour le film de VO_2 Co-dopé W-Ti et à environ 30 % pour le VO_2 dopé au W. À l'état métallique, tous les films sont complètement opaques. La largeur d'hystérésis (environ 5 °C) du VO_2 dopé au W reste la même que celle du VO_2 non dopé, mais le VO_2 Co-dopé au W et Ti supprime presque complètement l'hystérésis - un fait qui peut être exploité dans la fabrication de modulateurs optiques. La température de transition du VO_2 est considérablement affectée par le dopage W, elle chute à environ 36°C pour 1,4% du dopant W et se trouve ainsi réduite à une température de 22,85°C pour 1% du dopant W.

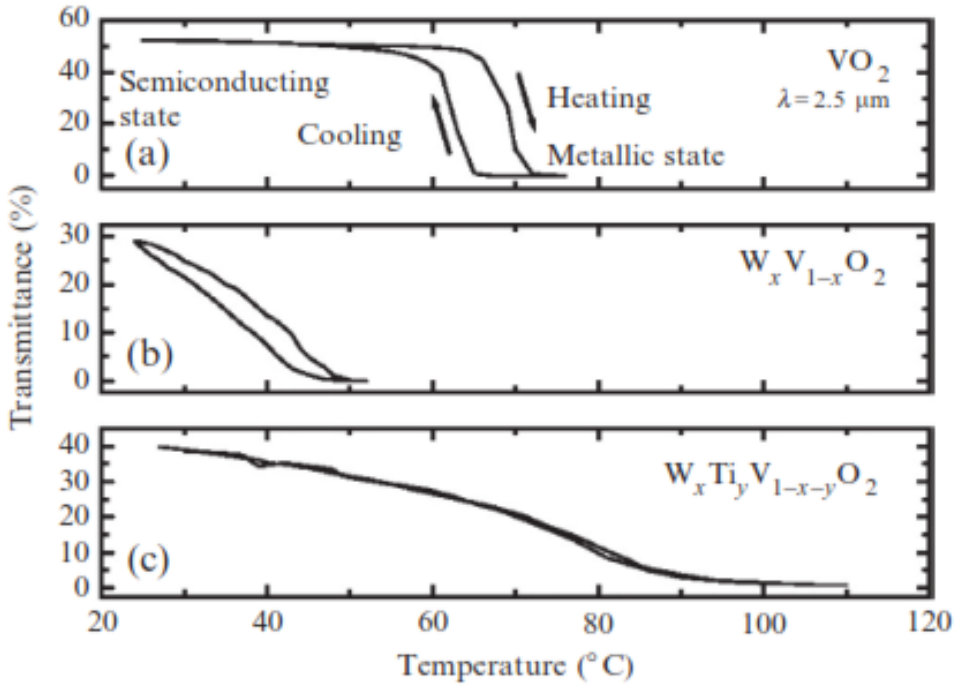


Figure I.10. Comparaison des boucles d'hystérésis optiques de la transmission IR en fonction de la température dans les cycles de chauffage et de refroidissement. (a) VO_2 non dopé, (b) VO_2 dopé avec W(1,4at.%), et (c) VO_2 co-dopé avec Ti (12 at.%)-W(1,4 at.%) [38]

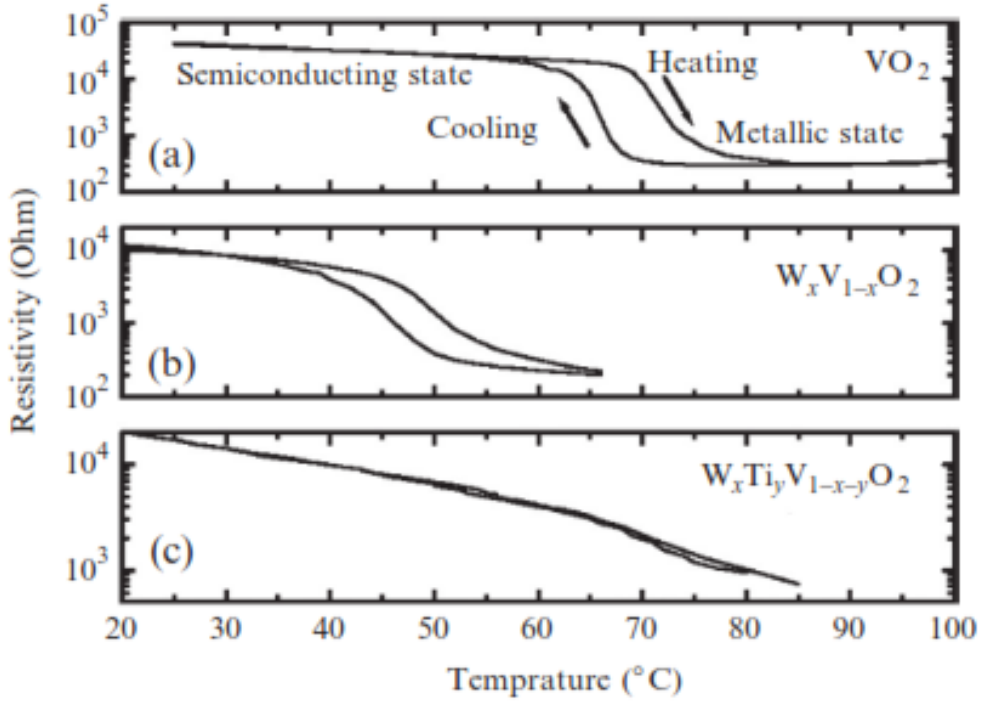


Figure I.11. Comparaison de la variation de la résistivité électrique en fonction de la température : (a) VO_2 non dopé, (b) VO_2 dopé au W(1,4at.%), et (c) VO_2 co-dopé au Ti(12at.%)-W(1,4at.%).[38].

Outre cette influence sur les propriétés optiques, le dopage du VO_2 par le W et le Ti affecte également la résistivité électrique. Comme le montre la **figure I.11**, la résistivité de tous les échantillons diminue quand la température augmente (c'est-à-dire quand l'échantillon passe à son état métallique, il est un meilleur conducteur). Le dopage au W a relativement peu d'effet sur la résistivité de l'état métallique, mais diminue la résistivité de l'état semi-conducteur (c'est-à-dire que le dopage aux métaux rend l'état semi-conducteur plus métallique) en raison de l'augmentation du nombre de porteurs de charge dans le film résultant de la présence du dopant donneur W.

Comparée au VO_2 dopé au W, la résistivité électrique du VO_2 co-dopé au W-Ti est accrue dans les deux états. Dans le film W-Ti co-dopé, la concentration de Ti (12 at.%) est beaucoup plus élevée que celle du dopant W (1,4 at.%). Par conséquent, les accepteurs de Ti compensent le donneur W, ce qui entraîne une diminution de la charge globale du porteur et une amélioration de la résistivité dans les deux états.

5. Activation du Transition de phase du VO_2

5.1. Activation thermique

La transition de phase du VO_2 sera déclenchée lorsque la température ambiante atteindra 68 °C. Dans l'ensemble du MIT, plusieurs propriétés telles que les constantes optiques, la structure du réseau, le paramètre du réseau et la conductivité électrique du VO_2 changent brusquement et ces changements de propriétés induits par la chaleur incitent à appliquer le VO_2 dans des dispositifs d'activation thermique. Par exemple, les dispositifs thermo-optiques tels que les fenêtres intelligentes et le camouflage sont basés sur le changement significatif de l'indice de réfraction (n) et du coefficient d'extinction (k) pendant le MIT **(figure I.12**) [39], et qui conduit aux réponses optiques telles que le changement de la transmittance et de la réflectance **(figure I.13)** à différentes longueurs d'onde [40]. Parallèlement, les dispositifs thermomécaniques tels que le résonateur et l'actionneur sont basés sur la contraction du cristal le long de l'axe c (≈1%) et l'expansion dans la direction de l'axe a (≈0.6%) lorsque le MIT se produit [93]. De plus, comme la conductivité du VO_2 change jusqu'à cinq fois au MIT en raison du chevauchement et de la séparation des bandes d'énergie dans le cristal, [2,44] la fabrication de capteurs de température et d'autres dispositifs électriques activés thermiquement devient possible.

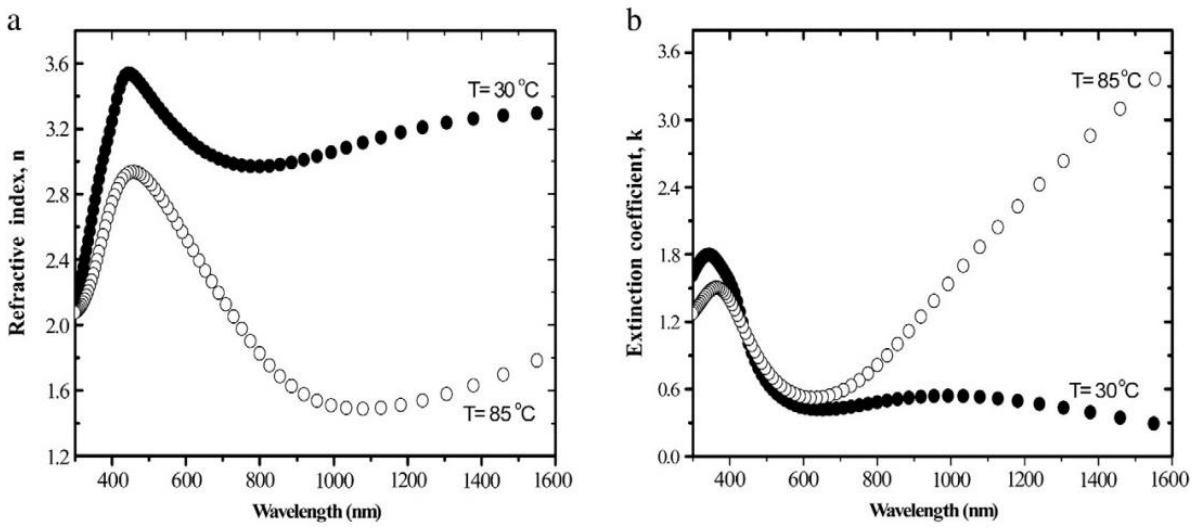


Figure I.12. Constantes optiques : (a) l'indice de réfraction (n). (b) le coefficient d'extinction (k) en fonction de la longueur d'onde et de la température pour un film de VO_2 intrinsèque [39].

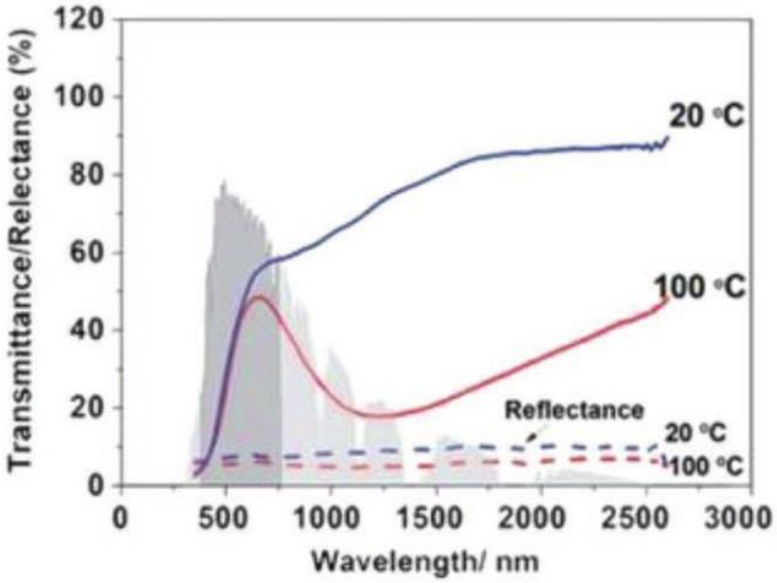


Figure I.13. Transmission et réflectivité optique d'un film de VO_2 en fonction de la longueur d'onde et de la température [40]

5.2.Activation optique

La transition de phase déclenchée par les stimuli optiques fait du VO_2 un matériau attrayant pour les chercheurs. Les études sur sa réponse promettent non seulement la compréhension de la physique dans les systèmes à forte corrélation électro-électron et électron-phonon, mais facilitent également le développement de tous les dispositifs optiques, photodétecteurs, phototransistors et actionneurs.

Bien que de grands efforts de recherche aient été consacrés à la compréhension de la dynamique ultrarapide pendant la transition de phase du VO_2 photoinduit, les contributions relatives de la distorsion du réseau et/ou des corrélations électron-électron dans la transition restent floues. Néanmoins, le caractère unique de la réponse de photoexcitation ultrarapide promet de réconcilier le débat sur la transition "Peierls ou Mott-Hub-bard", qui dure depuis des décennies, en démêlant les processus électroniques ou cristallographiques qui se déroulent à des moments très différents et leurs contributions relatives à la transition entre l'isolant et le métal [41]. Les techniques laser ultrarapides ont servi avec succès d'outils puissants pour révéler des états transitoires tels que la diffraction ultra-rapide des électrons [42], la microscopie optique en champ proche à balayage [43], la spectroscopie d'absorption transitoire d'UV extrême de quelques femtosecondes [44], la microscopie photocourant à balayage [45], et la spectroscopie cohérente des phonons. [46]. Wegkamp et al [47], ont résumé des découvertes récentes et ont fourni une image complète de la transition ultra-rapide photoexcitée dans le VO_2. **(Figure I.14)**

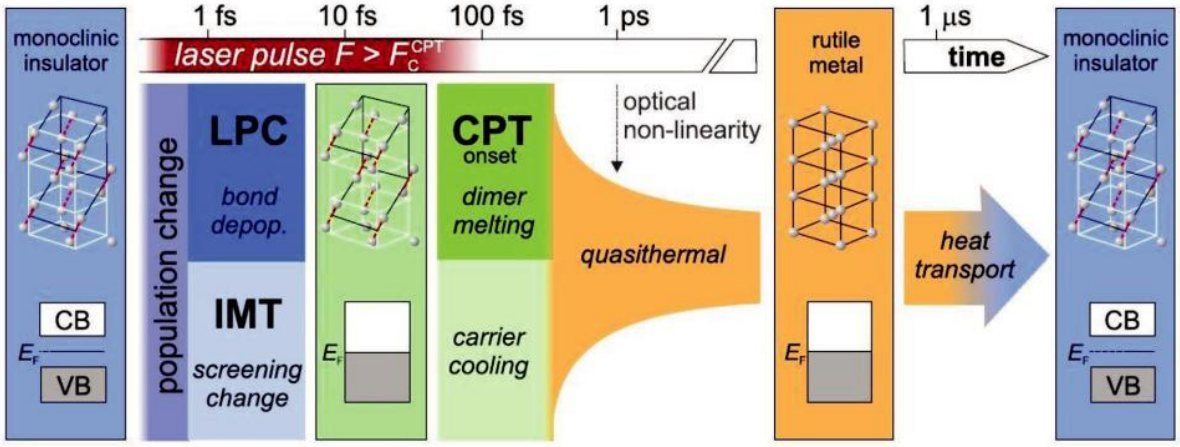


Figure I.14. Illustration de la transition de phase ultrarapide photoinduite dans le système VO_2 déclenchée par l'approche de la photoexcitation. [47]

Lorsqu'une impulsion laser est appliquée avec une fréquence (F) supérieure au seuil de la transition de phase cristallographique (FCPT C), la population d'états électroniques dans l'isolateur monoclinique d'équilibre initial (**colonne bleue gauche de la figure I.14**) change, générant un plasma fortement hors équilibre. Ceci modifie l'interaction de Coulomb écrantée, en changeant la conductivité en quelques femtosecondes en initiant le dépeuplement des orbitales de liaison V-V et le changement de potentiel du réseau (LPC) sur les mêmes échelles de temps. L'état transitoire hors équilibre présente une conductivité du métal tout en maintenant une symétrie monoclinique (**colonne verte de la figure I.14**). Il est suivi par les dimères V, de sorte que la relaxation des électrons et des trous excités entraîne un transfert d'énergie vers le

réseau. Après une évolution quasi-thermique (échelle picoseconde), l'état atteint celui de la phase métallique tétragonale (rutile) d'équilibre (**colonne orange de la figure I.14**). Enfin, le cristal libère sa chaleur et se détend pour revenir à la phase isolante monoclinique (**colonne bleue droite de la figure I.14**) avec des bandes de conduction et de valence distinctes.

Sur la base de ces résultats, Wegkamp et al, ont affiné le débat et ont suggéré qu'avec une excitation optique suffisamment forte, les voies structurelles et électroniques fonctionnent simultanément, les deux provenant d'un processus électronique purement photoinduit. Ils ont suggéré que le processus de réseau jouait un rôle important dans la stabilisation de la phase métallique sur des échelles de temps plus longues.

5.3.Activation électrique

L'activation électrique du MIT de VO_2, crée un potentiel pour l'électronique à faible consommation d'énergie, tandis que les mécanismes d'activation électrique du MIT sont encore en débat. L'un des mécanismes concerne l'injection directe d'électrons ou de trous par un champ électrique. Stefanovich et al [48], ont rapporté que le MIT du VO_2 était initié par l'injection d'électrons avec un champ électrique appliqué. Ils ont comparé le temps de commutation expérimental avec le temps de retard calculé (le temps nécessaire pour que la température du canal atteigne T_c à partir de la température ambiante). Ils ont indiqué que l'augmentation de la densité d'électrons induisait un MIT autre que le chauffage du réseau. Un autre mécanisme déclenchant le MIT activé électriquement dans le VO_2 est le chauffage par effet Joule ou mécanisme électrothermique par fusion locale des isolateurs sous l'effet du courant traversant le VO_2 [49]. De plus, certains chercheurs pensent que le MIT de VO_2 stimulé par l'électricité résulte du couplage de l'induction de mécanismes électriques et thermiques [50].

5.4.Activation électrochimique

Le mécanisme de fonctionnement reste un sujet débattu, impliquant la complexité du MIT de VO_2 induit électro-chimiquement. Nakano et ses collègues [51] ont préparé un transistor à effet de champ constitué d'un film mince de VO_2 comme canal et d'un liquide ionique comme grille. Un MIT spectaculaire a été observé dans le VO_2 à travers cette grille liquide ionique (**figure I.15**). L'application d'une tension de grille a entraîné une baisse de la température du MIT sur le canal, avec des tensions suffisamment élevées pour stabiliser l'état métallique à toutes les températures. Nakano et ses collègues ont initialement attribué ce changement de conductivité

à la relocalisation collective de bloc de porteur induite par l'accumulation de charges électrostatiques à l'interface liquide ionique.

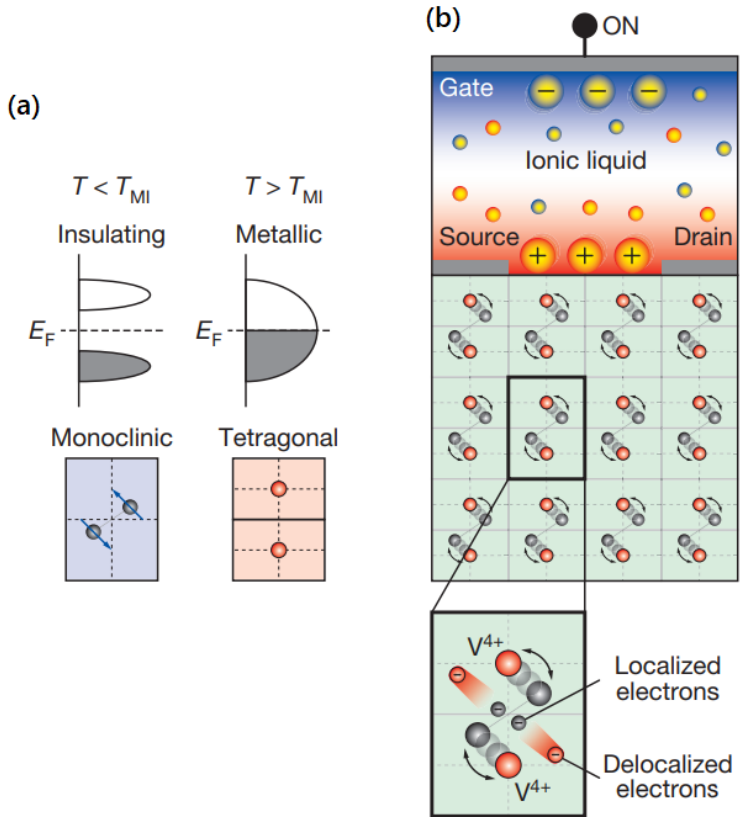


Figure I.15. (a) Schémas de la transition métal-isolant du premier ordre (MIT) dans le VO_2. (b) Schéma d'un transistor électrique à double couche (EDLT) basé sur le VO_2, permettant potentiellement la commutation électrique de la MIT entre la phase tétragonale métallique et la phase monoclinique isolante.[51]

5.5.Activation mécanique

La traction et la compression sont un autre moyen prometteur de déclencher le MIT du VO_2 **(figure I.16a)**. Une contrainte externe suffisante sur les cristaux de VO_2 peut induire le réarrangement des atomes de Vanadium entre la chaîne V-V et la dimérisation V-V ainsi que modifier la bande interdite qui se chevauche [52,53]. Dans la phase métallique à haute température (rutile, R), toutes les chaînes sont droites et périodiques, tandis que dans la phase isolante (monoclinique, M) à basse température, chaque chaîne est dimérisée. L'application de la contrainte révèle de nouvelles phases : les phases de transition M1 M2 et T [54].

La phase M1 représente la même phase monoclinique que la phase M décrite précédemment, tandis que les phases M2 et T sont toutes deux isolants. Lorsque la contrainte de traction est

appliquée, la phase monoclinique M2 comporte une moitié d'ions Vanadium formant des chaînes V-V et l'autre moitié restante des dimères V-V, et la phase triclinique T est intermédiaire entre M1 et M2 pendant l'étirement (**figure I.16b)**. L'étirement du réseau interne affecte également de manière significative la température de transition T_c, qui peut être principalement générée par le décalage du réseau cristallin et les défauts atomiques. Des travaux de synthèse ont été réalisés pour illustrer la relation entre la contrainte appliquée et le processus de changement de phase de VO_2 [55-58]. Par ailleurs, ce processus d'activation montre des applications potentielles dans les transistors contrôlés par contrainte [59] et la peau électronique [60].

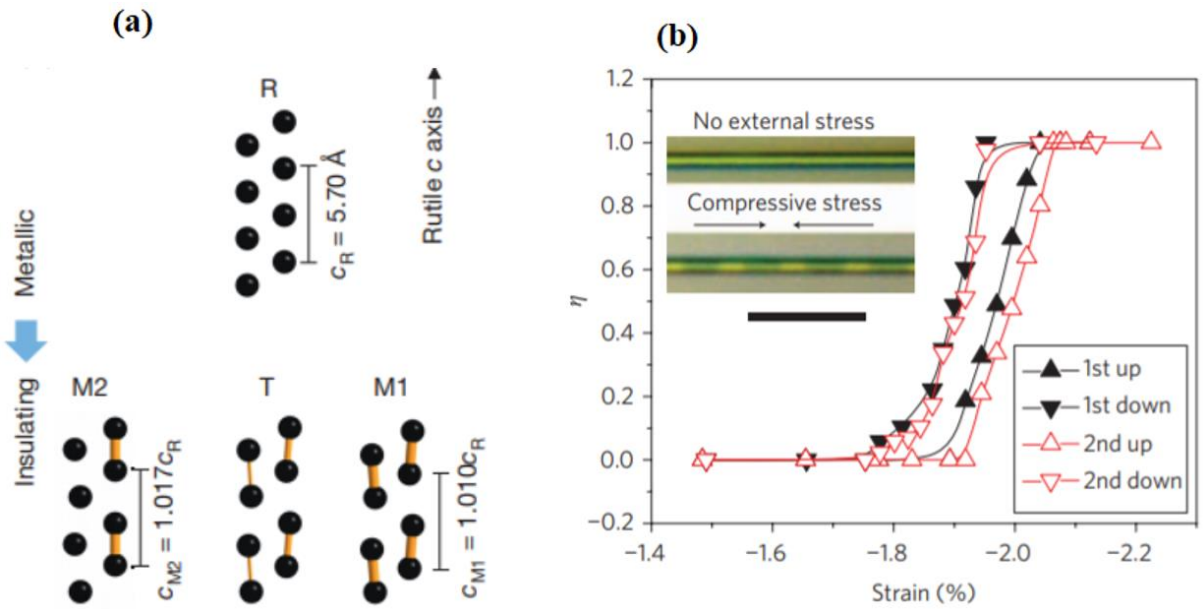


Figure I.16. (a) Arrangement des ions de vanadium dans les phases impliquées dans le MIT, indiquant leurs différentes périodes de chaîne du vanadium et leur dimérisation (jaune) [54]. (b) La compression uniaxiale induit de manière réversible une transition métal-isolant (MIT) à température ambiante dans les faisceaux de VO_2 fixés. [55].

5.6. Activation magnétique

L'activation de MIT du VO_2 est généralement associée à des changements de la susceptibilité magnétique (χ) en raison des changements électroniques et structurels [61]. Klein a prédit qu'il est possible d'induire le MIT du VO_2 en appliquant un champ magnétique suffisamment fort [62]. En ce qui concerne l'origine du magnétisme dans le VO_2, il est largement admis que les électrons délocalisés et localisés induits par la transition de phase de la structure sont responsables du VO_2(R) paramagnétique et du VO_2(M) non magnétique, respectivement [63].

Cette activation magnétique de MIT du VO_2, lui permettent d'avoir des applications potentielles dans les capteurs magnétiques [64] et dans la réfrigération magnétique [65].

6. Application industrielle de dioxyde de Vanadium

La transition de phase réversible, ultrarapide du dioxyde de vanadium (VO_2) fait de lui un matériau "intelligent" intrigant. Sa transition cristallographique de la phase monoclinique à la phase tétragonale peut être déclenchée par divers stimuli, notamment des perturbations optiques, thermiques, électriques, électrochimiques, et mécaniques. Par conséquent, le développement de dispositifs intelligents à hautes performances basés sur le VO_2 connaît une croissance rapide. Les **schémas I.3, 4** résument systématiquement les technologies émergentes basées sur le VO_2 en fonction du type d'activation avec leurs réponses correspondantes. Les applications potentielles de ces dispositifs sont vastes et comprennent les instruments de camouflage [66,67], les radiateurs passifs [68,69], les résonateurs [70-72], les actionneurs [73-78], les capteurs [79,80], les mémoires [81,82], les photodétecteurs [83-85], les interrupteurs [48,50,86], les transistors à effet de champ [87-89], et plus encore.

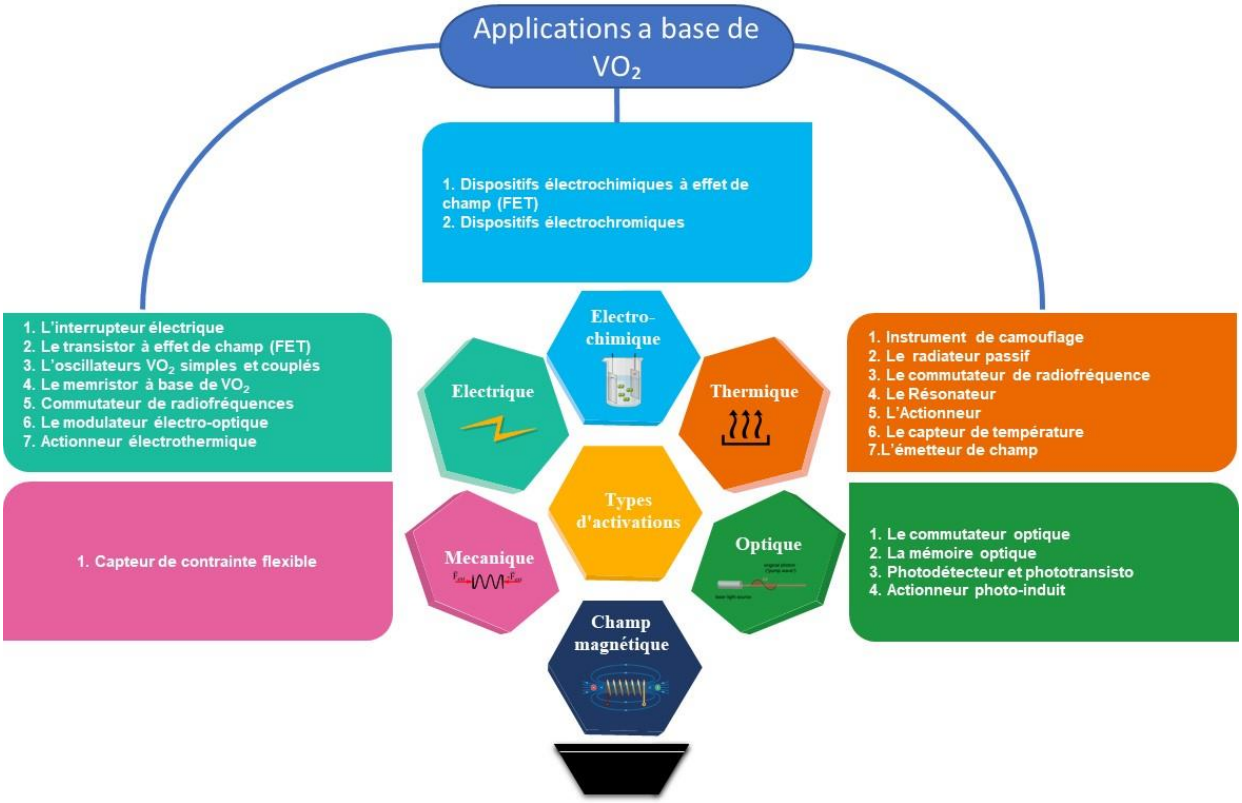


Schéma I.3 . Applications à base de dioxyde de Vanadium

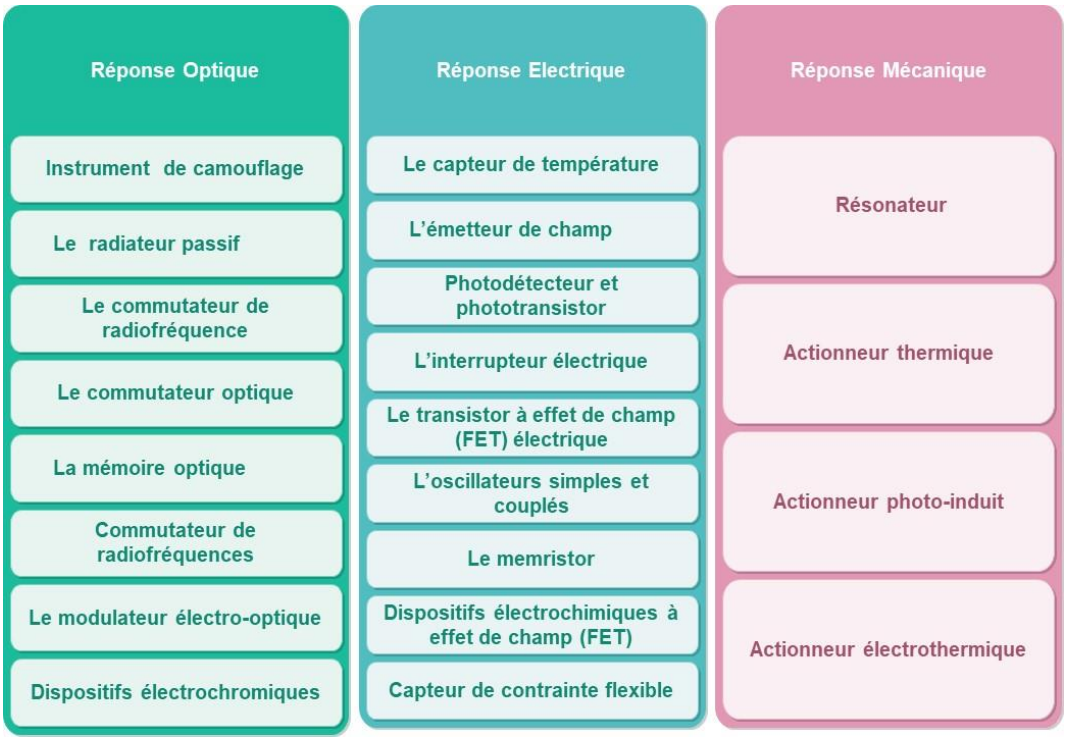


Schéma I.4 . Différents types de réponse par rapport aux applications à base de VO_2

Grâce à ces nombreuses recherches et réalisation, nous pouvons constater que ce matériau est très utile dans le domaine technologique et industriel.

7. Méthodes de synthèse du VO_2

Plus récemment, l'intérêt pour les films de nanoparticules de VO_2 pour les applications industrielles nanotechnologiques a augmenté, ainsi que les performances fonctionnelles de ces dispositifs qui dépendent largement de la taille, de la morphologie, du dopage et de la cristallinité du VO_2. Pour ces raisons, diverses méthodes ont été exploitées pour synthétiser ce matériau VO_2.

Les méthodes les plus courantes utilisées sont les procédés de dépôt physique en phase vapeur (PVD), notamment la pulvérisation cathodique [90,91] et le dépôt par laser pulsé [92,93]. D'autres méthodes, telles que le sol-gel [94,95] et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [96, 97], ont permis de produire avec succès des films de VO2. Certains de ces procédés de fabrication sont illustrés dans le **schéma I.5**

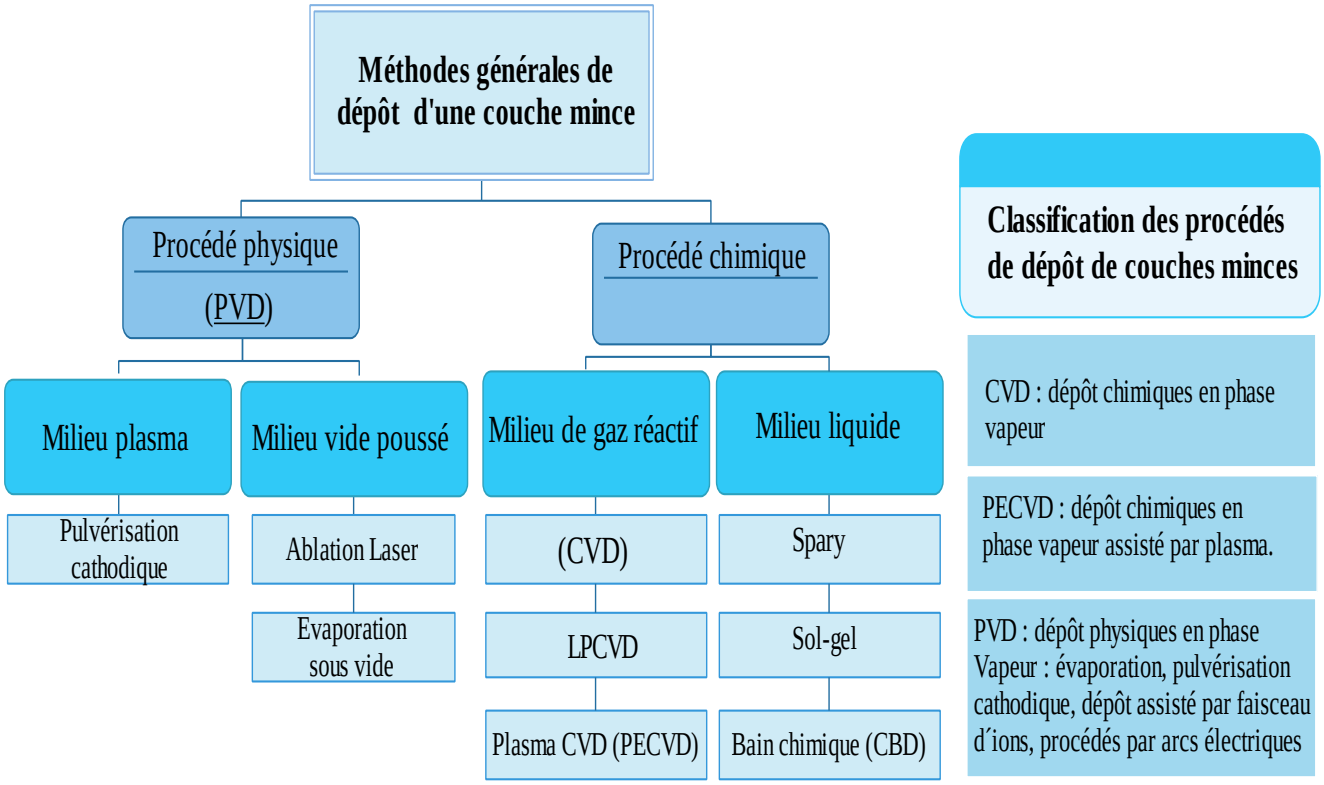


Schéma I.5 . Procédés de fabrication d'une couche mince de dioxyde de Vanadium

Conclusion Chapitre I

Dans ce premier chapitre, nous avons mis en évidence l'intérêt du dioxyde de vanadium qui est l'un des matériaux intelligents en raison de sa transition de phase réversible isolant-métal à 68°C. Au-delà de cette température proche de la température ambiante, cette transition présente l'avantage de pouvoir être déclenchée par l'action de différents stimuli (optiques, thermiques, électriques, électrochimiques, mécaniques et même magnétiques) et de provoquer des variations importantes des propriétés du matériau. La caractéristique ultra-rapide et réversible de la transition de phase isolation-métal fait du VO_2 un matériau attrayant et commutable qui peut faire l'objet de recherches approfondies dans un large éventail d'applications. Ainsi, il est possible de réaliser de nombreux dispositifs pour différents domaines d'application industrielle et de concevoir de nouveaux dispositifs intelligents basés sur le VO_2.

Nous avons également présenté brièvement quelques méthodes d'élaboration des couches minces de ce matériau, et grâce à ces différentes techniques de dépôt, il est ainsi possible de connaître et de contrôler les propriétés macroscopiques et microscopiques du matériau.

Dans le deuxième chapitre, nous allons effectuer une étude comparative des propriétés optiques d'une couche mince de dioxyde de vanadium, tout en analysant le comportement de ce matériau à l'état de semi-conducteur et à l'état métallique.

Références du Chapitre I

[1].Abderrahim BEN CHAIB. (2017).Contributions à l'étude Des Propriétés Optiques Du Dioxyde De Vanadium VO_2. Thèse de doctorat. Faculté des Sciences Fès.

[2].Kritikos, L., Zambelis, L., Papadimitropoulos, G., & Davazoglou, D. (2007). Structure and electrical properties of selectively chemically vapor deposited vanadium oxide films from Vanadium tri-i-propoxy oxide vapors. Surface and Coatings Technology, 201(22-23), 9334–9339. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.05.016

[3].Bahlawane, N., & Lenoble, D. (2014). Vanadium Oxide Compounds:Structure, Properties, and Growth from the Gas Phase. Chemical Vapor Deposition, 20(7-8-9), 299–311. doi:10.1002/cvde.201400057

[4].Metcalf, P. A., Guha, S., Gonzalez, L. P., Barnes, J. O., Slamovich, E. B., & Honig, J. M. (2007). Electrical, structural, and optical properties of Cr-doped and non-stoichiometric V_2O_3 thin films. Thin Solid Films, 515(7-8), 3421–3425. doi:10.1016/j.tsf.2006.10.003

[5].Mott, N. F. (1968). Metal-Insulator Transition. Reviews of Modern Physics, 40(4), 677–683. doi:10.1103/revmodphys.40.677

[6].Peierls, R. E. Quantum theory of Solids. Clarendon Press. Oxford, 1955.

[7].Leroy, J. « Caractéristiques électriques non-linéaires de la transition isolant-métal du dioxyde de vanadium (VO_2) ; application à la conception de métamatériaux accordables dans le domaine térahertz », Université de Limoges, 2013.

[8].Dahlman, C. J., LeBlanc, G., Bergerud, A., Staller, C., Adair, J., & Milliron, D. J. (2016). Electrochemically Induced Transformations of Vanadium Dioxide Nanocrystals. Nano Letters, 16(10), 6021–6027. doi:10.1021/acs.nanolett.6b01756.

[9].Li, M., Magdassi, S., Gao, Y., & Long, Y. (2017). Hydrothermal Synthesis of VO_2 Polymorphs: Advantages, Challenges and Prospects for the Application of Energy Efficient Smart Windows. Small, 13(36), 1701147. doi:10.1002/smll.201701147.

[10].Liu, M., Su, B., Kaneti, Y. V., Chen, Z., Tang, Y., Yuan, Y., et al. (2016). Dual-Phase Transformation: Spontaneous Self-Template Surface-Patterning Strategy for Ultra-transparent VO_2 Solar Modulating Coatings. ACS Nano, 11(1), 407–415. doi:10.1021/acsnano.6b06152.

[11].Viswanath, B., Ko, C., & Ramanathan, S. (2011). Thermoelastic switching with controlled actuation in VO_2 thin films. Scripta Materialia, 64(6), 490–493. doi:10.1016/j.scriptamat.2010.11.018.

[12].Ma, H., Hou, J., Wang, X., Zhang, J., Yuan, Z., Xiao, L., et al. (2016). Flexible, All-Inorganic Actuators Based on Vanadium Dioxide and Carbon Nanotube Bimorphs. Nano Letters, 17(1), 421–428. doi:10.1021/acs.nanolett.6b04393.

[13].Lee, S., Hippalgaonkar, K., Yang, F., Hong, J., Ko, C., Suh, J., et al. (2017). Anomalously low electronic thermal conductivity in metallic vanadium dioxide. Science, 355(6323), 371–374. doi:10.1126/science.aag0410.

[14].Driscoll, T., Kim, H.-T., Chae, B.-G., Kim, B.-J., Lee, Y.-W., Jokerst, N. M., et al. (2009). Memory Metamaterials. Science, 325(5947), 1518–1521. doi:10.1126/science.1176580.

[15].Vardi, N., Anouchi, E., Yamin, T., Middey, S., Kareev, M., Chakhalian, J., et al. (2017). Ramp-Reversal Memory and Phase-Boundary Scarring in Transition Metal Oxides. Advanced Materials, 29(21), 1605029. doi:10.1002/adma.201605029.

[16]. Bae, S.-H., Lee, S., Koo, H., Lin, L., Jo, B. H., Park, C., & Wang, Z. L. (2013). The Memristive Properties of a Single VO2Nanowire with Switching Controlled by Self-Heating. Advanced Materials, 25(36), 5098–5103. doi:10.1002/adma.201302511.

[17].Nakano, M., Shibuya, K., Okuyama, D., Hatano, T., Ono, S., Kawasaki, M., et al. (2012). Collective bulk carrier delocalization driven by electrostatic surface charge accumulation. Nature, 487(7408), 459–462. doi:10.1038/nature11296.

[18].Li, Z., Hu, Z., Peng, J., Wu, C., Yang, Y., Feng, F., et al. (2013). Ultrahigh Infrared Photoresponse from Core-Shell Single-Domain-VO_2/V_2O_5Heterostructure in Nanobeam. Advanced Functional Materials, 24(13), 1821–1830. doi:10.1002/adfm.201302967.

[19].Markov, P., Marvel, R. E., Conley, H. J., Miller, K. J., Haglund, R. F., & Weiss, S. M. (2015). Optically Monitored Electrical Switching in VO_2. ACS Photonics, 2(8), 1175–1182. doi:10.1021/acsphotonics.5b00244.

[20].Wu, J. M., & Chang, W. E. (2014). Ultrahigh Responsivity and External Quantum Efficiency of an Ultraviolet-Light Photodetector Based on a Single VO2 Microwire. ACS Applied Materials & Interfaces, 6(16), 14286–14292. doi:10.1021/am503598g.

[21].Hilton, D. J., Prasankumar, R. P., Fourmaux, S., Cavalleri, A., Brassard, D., El Khakani, M. A., et al. (2007). Enhanced Photosusceptibility nearTcfor the Light-Induced Insulator-to-Metal Phase Transition in Vanadium Dioxide. Physical Review Letters, 99(22). doi:10.1103/physrevlett.99.226401.

[22].Liu, M., Hwang, H. Y., Tao, H., Strikwerda, A. C., Fan, K., Keiser, G. R., et al. (2012). Terahertz-field-induced insulator-to-metal transition in vanadium dioxide metamaterial. Nature, 487(7407), 345–348. doi:10.1038/nature11231.

[23].Weber, C., O'Regan, D. D., Hine, N. D. M., Payne, M. C., Kotliar, G., & Littlewood, P. B. (2012). Vanadium Dioxide: A Peierls-Mott Insulator Stable against Disorder. Physical Review Letters, 108(25). doi:10.1103/physrevlett.108.256402.

[24].Liu, K., Lee, S., Yang, S., Delaire, O., & Wu, J. (2018). Recent progresses on physics and applications of vanadium dioxide. Materials Today. doi:10.1016/j.mattod.2018.03.029.

[25].Yao, T., Zhang, X., Sun, Z., Liu, S., Huang, Y., Xie, Y., et al. (2010). Understanding the Nature of the Kinetic Process in aVO_2 Metal-Insulator Transition. Physical Review Letters, 105(22). doi:10.1103/physrevlett.105.226405.

[26].Shao, Z., Cao, X., Luo, H., & Jin, P. (2018). Recent progress in the phase-transition mechanism and modulation of vanadium dioxide materials. NPG Asia Materials, 10(7), 581–605. doi:10.1038/s41427-018-0061-2.

[27].Cavalleri, A., Dekorsy, T., Chong, H. H. W., Kieffer, J. C., & Schoenlein, R. W. (2004). Evidence for a structurally-driven insulator-to-metal transition inVO_2: A view from the ultrafast timescale. Physical Review B, 70(16). doi:10.1103/physrevb.70.161102.

[28].Wu, C., Feng, F., & Xie, Y. (2013). Design of vanadium oxide structures with controllable electrical properties for energy applications. Chemical Society Reviews, 42(12), 5157. doi:10.1039/c3cs35508j.

[29].Berezina, O. Y., Velichko, A. A., Lugovskaya, L. A., Pergament, A. L., Stefanovich, G. B., Artyukhin, D. V., & Strelkov, A. N. (2007). Properties of tungsten-doped vanadium oxide films. Technical Physics Letters, 33(7), 552–555. doi:10.1134/s1063785007070048.

[30].Piccirillo, C., Binions, R., & Parkin, I. P. (2008). Synthesis and characterisation of W-doped VO_2 by Aerosol Assisted Chemical Vapour Deposition. Thin Solid Films, 516(8), 1992–1997. doi:10.1016/j.tsf.2007.06.009.

[31].Jiazhen, Y., Yue, Z., Wanxia, H., & Mingjin, T. (2008). Effect of Mo-W Co-doping on semiconductor-metal phase transition temperature of vanadium dioxide film. Thin Solid Films, 516(23), 8554–8558. doi:10.1016/j.tsf.2008.05.021.

[32].Y. Wu, L. Fan, S. Chen, S. Chen, F. Chen, C. Zou, Z. Wu, « A novel route to realize controllable phases in aluminum (Al^{3+})-doped VO_2 system and the metal-insulator transition modulation », Mater. Lett.

[33].Beteille, F., Livage, J.: Optical switching in VO_2 thin films. J. Sol-Gel Sci Technology (1998).

[34].Wang, X.-J., Liu, Y.-Y., Li, D.-H., Feng, B.-H., He, Z.-W., & Qi, Z. (2013). Structural and optical properties of tungsten-doped vanadium dioxide films. Chinese Physics B, 22(6), 066803. doi:10.1088/1674-1056/22/6/066803.

[35].Hanlon, T. J., Coath, J. A., & Richardson, M. A. (2003). Molybdenum-doped vanadium dioxide coatings on glass produced by the aqueous sol–gel method. Thin Solid Films, 436(2), 269–272. doi:10.1016/s0040-6090(03)00602-3.

[36].Burkhardt, W., Christmann, T., Meyer, B. ., Niessner, W., Schalch, D., & Scharmann, A. (1999). W- and F-doped VO_2 films studied by photoelectron spectrometry. Thin Solid Films, 345(2), 229–235. doi:10.1016/s0040-6090(98)01406-0.

[37].Du, J., Gao, Y., Luo, H., Kang, L., Zhang, Z., Chen, Z., & Cao, C. (2011). Significant changes in phase-transition hysteresis for Ti-doped VO2 films prepared by polymer-assisted deposition. Solar Energy Materials and Solar Cells, 95(2), 469–475. doi:10.1016/j.solmat.2010.08.035.

[38].Soltani, M., Chaker, M., Haddad, E., Kruzelecky, R. V., & Margot, J. (2004). Effects of Ti–W codoping on the optical and electrical switching of vanadium dioxide thin films grown by a reactive pulsed laser deposition. Applied Physics Letters, 85(11), 1958–1960. doi:10.1063/1.1788883.

[39].Kana Kana, J. B., Ndjaka, J. M., Vignaud, G., Gibaud, A., & Maaza, M. (2011). Thermally tunable optical constants of vanadium dioxide thin films measured by spectroscopic ellipsometry. Optics Communications, 284(3), 807–812. doi:10.1016/j.optcom.2010.10.009.

[40].Chen, Z., Gao, Y., Kang, L., Cao, C., Chen, S., & Luo, H. (2014). Fine crystalline VO2 nanoparticles: synthesis, abnormal phase transition temperatures and excellent optical properties of a derived VO2 nanocomposite foil. Journal of Materials Chemistry A, 2(8), 2718. doi:10.1039/c3ta14612j.

[41].Wentzcovitch, R. M., Schulz, W. W., & Allen, P. B. (1994). VO_2: Peierls or Mott-Hubbard? A view from band theory. Physical Review Letters, 72(21), 3389–3392. doi:10.1103/physrevlett.72.3389.

[42]. Morrison, V. R., Chatelain, R. P., Tiwari, K. L., Hendaoui, A., Bruhács, A., Chaker, M., & Siwick, B. J. (2014). A photoinduced metal-like phase of monoclinic VO2revealed by ultrafast electron diffraction. Science, 346(6208), 445–448. doi:10.1126/science.1253779.

[43].O'Callahan, B. T., Jones, A. C., Hyung Park, J., Cobden, D. H., Atkin, J. M., & Raschke, M. B. (2015). Inhomogeneity of the ultrafast insulator-to-metal transition dynamics of VO_2. Nature Communications, 6(1). doi:10.1038/ncomms7849.

[44].Jager, M. F., Ott, C., Kraus, P. M., Kaplan, C. J., Pouse, W., Marvel, R. E., et al. (2017). Tracking the insulator-to-metal phase transition in VO_2 with few-femtosecond extreme UV transient absorption spectroscopy. Proceedings of the National Academy of Sciences, 114(36), 9558–9563. doi:10.1073/pnas.1707602114.

[45].Kasırga, T. S., Sun, D., Park, J. H., Coy, J. M., Fei, Z., Xu, X., & Cobden, D. H. (2012). Photoresponse of a strongly correlated material determined by scanning photocurrent microscopy. Nature Nanotechnology, 7(11), 723–727. doi:10.1038/nnano.2012.176.

[46].Rini, M., Hao, Z., Schoenlein, R. W., Giannetti, C., Parmigiani, F., Fourmaux, S., et al. (2008). Optical switching in VO_2 films by below-gap excitation. Applied Physics Letters, 92(18), 181904. doi:10.1063/1.2921784.

[47].Wegkamp, D., & Stähler, J. (2015). Ultrafast dynamics during the photoinduced phase transition in VO_2. Progress in Surface Science, 90(4), 464–502. doi:10.1016/j.progsurf.2015.10.001.

[48].Stefanovich, G., Pergament, A., & Stefanovich, D. (2000). Electrical switching and Mott transition in VO_2. Journal of Physics: Condensed Matter, 12(41), 8837–8845. doi:10.1088/0953-8984/12/41/310.

[49].Zimmers, A., Aigouy, L., Mortier, M., Sharoni, A., Wang, S., West, K. G., et al. (2013). Role of Thermal Heating on the Voltage Induced Insulator-Metal Transition inVO2. Physical Review Letters, 110(5). doi:10.1103/physrevlett.110.056601.

[50].Li, D., Sharma, A. A., Gala, D. K., Shukla, N., Paik, H., Datta, S., et al. (2016). Joule Heating-Induced Metal–Insulator Transition in Epitaxial VO_2/TiO_2 Devices. ACS Applied Materials & Interfaces, 8(20), 12908–12914. doi:10.1021/acsami.6b03501.

[51].Nakano, M., Shibuya, K., Okuyama, D., Hatano, T., Ono, S., Kawasaki, M., et al. (2012). Collective bulk carrier delocalization driven by electrostatic surface charge accumulation. Nature, 487(7408), 459–462. doi:10.1038/nature11296.

[52].Berglund, C. N., & Guggenheim, H. J. (1969). Electronic Properties of VO_2 near the Semiconductor-Metal Transition. Physical Review, 185(3), 1022–1033. doi:10.1103/physrev.185.1022.

[53].Pouget, J. P., Launois, H., D'Haenens, J. P., Merenda, P., & Rice, T. M. (1975). Electron Localization Induced by Uniaxial Stress in Pure VO2. Physical Review Letters, 35(13), 873–875. doi:10.1103/physrevlett.35.873.

[54].Park, J. H., Coy, J. M., Kasirga, T. S., Huang, C., Fei, Z., Hunter, S., & Cobden, D. H. (2013). Measurement of a solid-state triple point at the metal–insulator transition in VO_2. Nature, 500(7463), 431–434. doi:10.1038/nature12425.

[55].Cao, J., Ertekin, E., Srinivasan, V., Fan, W., Huang, S., Zheng, H., et al. (2009). Strain engineering and one-dimensional organization of metal–insulator domains in single-crystal vanadium dioxide beams. Nature Nanotechnology, 4(11), 732–737. doi:10.1038/nnano.2009.266.

[56].Cao, J., Gu, Y., Fan, W., Chen, L. Q., Ogletree, D. F., Chen, K., et al. (2010). Extended Mapping and Exploration of the Vanadium Dioxide Stress-Temperature Phase Diagram. Nano Letters, 10(7), 2667–2673. doi:10.1021/nl101457k.

[57].Fan, L. L., Chen, S., Luo, Z. L., Liu, Q. H., Wu, Y. F., Song, L., et al. (2014). Strain Dynamics of Ultrathin VO_2 Film Grown on TiO_2 (001) and the Associated Phase Transition Modulation. Nano Letters, 14(7), 4036–4043. doi:10.1021/nl501480f.

[58].Arcangeletti, E., Baldassarre, L., Di Castro, D., Lupi, S., Malavasi, L., Marini, C., et al. (2007). Evidence of a Pressure-Induced Metallization Process in MonoclinicVO2. Physical Review Letters, 98(19). doi:10.1103/physrevlett.98.196406.

[59].Wu, W., Wei, Y., & Wang, Z. L. (2010). Strain-Gated Piezotronic Logic Nanodevices. Advanced Materials, 22(42), 4711–4715. doi:10.1002/adma.201001925.

[60].Kim, D.-H., Lu, N., Ma, R., Kim, Y.-S., Kim, R.-H., Wang, S., et al. (2011). Epidermal Electronics. Science, 333(6044), 838–843. doi:10.1126/science.1206157.

[61].Lee, K. W., Kweon, J. J., Lee, C. E., Gedanken, A., & Ganesan, R. (2010). Infrared-wave number-dependent metal–insulator transition in vanadium dioxide nanoparticles. Applied Physics Letters, 96(24), 243111. doi:10.1063/1.3454783.

[62]. Klein, A. P. (1970). Magnetic field dependence of the metal-insulator "Mott transition": a study of the compound VO_2. Journal of Physics C: Solid State Physics, 3(3), L66–L71. doi:10.1088/0022-3719/3/3/031.

[63].Kawakubo, T. (1965). Crystal Distortion and Electric and Magnetic Transition in VO_2. Journal of the Physical Society of Japan, 20(4), 516–520. doi:10.1143/jpsj.20.516.

[64].Singh, D., Yadav, C. S., & Viswanath, B. (2017). Magnetoresistance across metal–insulator transition in VO_2 micro crystals. Materials Letters, 196, 248–251. doi:10.1016/j.matlet.2017.03.066.

[65].Wu, C., Zhang, X., Dai, J., Yang, J., Wu, Z., Wei, S., & Xie, Y. (2011). Direct hydrothermal synthesis of monoclinic VO_2(M) single-domain nanorods on large scale displaying magnetocaloric effect. Journal of Materials Chemistry, 21(12), 4509. doi:10.1039/c0jm03078c.

[66].Kats, M. A., Blanchard, R., Zhang, S., Genevet, P., Ko, C., Ramanathan, S., & Capasso, F. (2013). Vanadium Dioxide as a Natural Disordered Metamaterial: Perfect Thermal Emission and Large Broadband Negative Differential Thermal Emittance. Physical Review X, 3(4). doi:10.1103/physrevx.3.041004

[67].Xiao, L., Ma, H., Liu, J., Zhao, W., Jia, Y., Zhao, Q., et al. (2015). Fast Adaptive Thermal Camouflage Based on Flexible VO2/Graphene/CNT Thin Films. Nano Letters, 15(12), 8365–8370. doi:10.1021/acs.nanolett.5b04090.

[68].Benkahoul, M., Chaker, M., Margot, J., Haddad, E., Kruzelecky, R., Wong, B., … Poinas, P. (2011). Thermochromic VO2 film deposited on Al with tunable thermal emissivity for space applications. Solar Energy Materials and Solar Cells, 95(12), 3504–3508. doi:10.1016/j.solmat.2011.08.014.

[69].Taylor, S., Yang, Y., & Wang, L. (2017). Vanadium dioxide based Fabry-Perot emitter for dynamic radiative cooling applications. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 197, 76–83. doi:10.1016/j.jqsrt.2017.01.014 .

[70].Holsteen, A., Kim, I. S., & Lauhon, L. J. (2014). Extraordinary Dynamic Mechanical Response of Vanadium Dioxide Nanowires around the Insulator to Metal Phase Transition. Nano Letters, 14(4), 1898–1902. doi:10.1021/nl404678k.

[71].Rúa, A., Cabrera, R., Coy, H., Merced, E., Sepúlveda, N., & Fernández, F. E. (2012). Phase transition behavior in microcantilevers coated with M1-phase VO2 and M2-phase VO2:Cr thin films. Journal of Applied Physics, 111(10), 104502. doi:10.1063/1.4716191.

[72].Manca, N., Pellegrino, L., Kanki, T., Yamasaki, S., Tanaka, H., Siri, A. S., & Marré, D. (2013). Programmable Mechanical Resonances in MEMS by Localized Joule Heating of Phase Change Materials. Advanced Materials, 25(44), 6430–6435. doi:10.1002/adma.201302087.

[73].Mirfakhrai, T., Madden, J. D. W., & Baughman, R. H. (2007). Polymer artificial muscles. Materials Today, 10(4), 30–38. doi:10.1016/s1369-7021(07)70048-2.

[74].Vaia, R., & Baur, J. (2008). MATERIALS SCIENCE: Adaptive Composites. Science, 319(5862), 420–421. doi:10.1126/science.1152931.

[75].Koerner, H., White, T. J., Tabiryan, N. V., Bunning, T. J., & Vaia, R. A. (2008). Photogenerating work from polymers. Materials Today, 11(7-8), 34–42. doi:10.1016/s1369-7021(08)70147-0.

[76].Liu, K., Cheng, C., Cheng, Z., Wang, K., Ramesh, R., & Wu, J. (2012). Giant-Amplitude, High-Work Density Microactuators with Phase Transition Activated Nanolayer Bimorphs. Nano Letters, 12(12), 6302–6308. doi:10.1021/nl303405g.

[77].Wang, K., Cheng, C., Cardona, E., Guan, J., Liu, K., & Wu, J. (2013). Performance Limits of Microactuation with Vanadium Dioxide as a Solid Engine. ACS Nano, 7(3), 2266–2272. doi:10.1021/nn305419e.

[78].Liu, K., Cheng, C., Suh, J., Tang-Kong, R., Fu, D., Lee, S., et al. (2013). Powerful, Multifunctional Torsional Micromuscles Activated by Phase Transition. Advanced Materials, 26(11), 1746–1750. doi:10.1002/adma.201304064.

[79].Kim, B.-J., Lee, Y. W., Chae, B.-G., Yun, S. J., Oh, S.-Y., Kim, H.-T., & Lim, Y.-S. (2007). Temperature dependence of the first-order metal-insulator transition in VO2 and programmable critical temperature sensor. Applied Physics Letters, 90(2), 023515. doi:10.1063/1.2431456.

[80].Yang, Z., Ko, C., Balakrishnan, V., Gopalakrishnan, G., & Ramanathan, S. (2010). Dielectric and carrier transport properties of vanadium dioxide thin films across the phase transition utilizing gated capacitor devices. Physical Review B, 82(20). doi:10.1103/physrevb.82.205101.

[81].Wuttig, M., & Yamada, N. (2007). Phase-change materials for rewriteable data storage. Nature Materials, 6(11), 824–832. doi:10.1038/nmat2009.

[82].Lei, D. Y., Appavoo, K., Ligmajer, F., Sonnefraud, Y., Haglund, R. F., & Maier, S. A. (2015). Optically-Triggered Nanoscale Memory Effect in a Hybrid Plasmonic-Phase Changing Nanostructure. ACS Photonics, 2(9), 1306–1313. doi:10.1021/acsphotonics.5b00249.

[83].Lee, M. M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T. N., & Snaith, H. J. (2012). Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. Science, 338(6107), 643–647. doi:10.1126/science.1228604.

[84].Dam, J. S., Tidemand-Lichtenberg, P., & Pedersen, C. (2012). Room-temperature mid-infrared single-photon spectral imaging. Nature Photonics, 6(11), 788–793. doi:10.1038/nphoton.2012.231.

[85].McDonald, S. A., Konstantatos, G., Zhang, S., Cyr, P. W., Klem, E. J. D., Levina, L., & Sargent, E. H. (2005). Solution-processed PbS quantum dot infrared photodetectors and photovoltaics. Nature Materials, 4(2), 138–142. doi:10.1038/nmat1299.

[86]. Zhou, Y., Chen, X., Ko, C., Yang, Z., Mouli, C., & Ramanathan, S. (2013). Voltage-Triggered Ultrafast Phase Transition in Vanadium Dioxide Switches. IEEE Electron Device Letters, 34(2), 220–222. doi:10.1109/led.2012.2229457.

[87].Abbas, K., Hwang, J., Bae, G., Choi, H., & Kang, D. J. (2017). Control of Multilevel Resistance in Vanadium Dioxide by Electric Field Using Hybrid Dielectrics. ACS Applied Materials & Interfaces, 9(15), 13571–13576. doi:10.1021/acsami.6b16424.

[88].Yajima, T., Nishimura, T., & Toriumi, A. (2015). Positive-bias gate-controlled metal–insulator transition in ultrathin VO2 channels with TiO2 gate dielectrics. Nature Communications, 6(1). doi:10.1038/ncomms10104.

[89].Shukla, N., Thathachary, A. V., Agrawal, A., Paik, H., Aziz, A., Schlom, D. G., et al. (2015). A steep-slope transistor based on abrupt electronic phase transition. Nature Communications, 6(1). doi:10.1038/ncomms8812.

[90].Mahan JE. Physical vapor deposition of thin films, by John E. Mahan. Wiley-VCH; 2000, ISBN: 0-471-33001-9, pp. 336.

[91].Chen, X., Li, J., & Lv, Q. (2013). Thermoelectrical and optical characteristics research on novel nanostructured VO2 thin film. Optik - International Journal for Light and Electron Optics, 124(15), 2041–2044. doi:10.1016/j.ijleo.2012.06.045.

[92].Chrisey DB, Hubler GK. Pulsed laser deposition of thin films. In: Chrisey DB, Hubler GK, editors. Pulsed laser deposition of thin films. Wiley-VCH; May 2003. p. 648, ISBN: 0-471-59218-8.

[93].Eason R. Pulsed laser deposition of thin films: applications-led growth of functional materials. New York: John Wiley & Sons; 2007.

[94].Chen, H.-K., Hung, H.-C., Yang, T. C.-K., & Wang, S.-F. (2004). The preparation and characterization of transparent nano-sized thermochromic VO_2–SiO_2 films from the sol–gel process. Journal of Non-Crystalline Solids, 347(1-3), 138–143. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2004.07.065 .

[95].Wu, Y. F., Fan, L. L., Chen, S. M., Chen, S., Zou, C. W., & Wu, Z. Y. (2013). Spectroscopic analysis of phase constitution of high quality VO_2 thin film prepared by facile sol-gel method. AIP Advances, 3(4), 042132. doi:10.1063/1.4802981.

[96].Maruyama, T., & Ikuta, Y. (1993). Vanadium dioxide thin films prepared by chemical vapour deposition from vanadium(III) acetylacetonate. Journal of Materials Science, 28(18), 5073–5078. doi:10.1007/bf00361182.

[97].Ibisate, M., Golmayo, D., & López, C. (2008). Vanadium dioxide thermochromic opals grown by chemical vapour deposition. Journal of Optics A: Pure and Applied Optics, 10(12), 125202. doi:10.1088/1464-4258/10/12/125202.

Liste de figures du Chapitre I

Figure I.1. Structure cristalline : cubique centré (c.c) [1] 6

Schéma I.1. Les oxydes de Vanadium 7

Figure I.2 : Transition de Peierls dans le cas d'une chaine atomique linéaire. [7] 9

Schéma I.2 Différents types d'activation de la transition de phase du VO_2 10

Figure I.3. Structures cristallographiques du dioxyde de vanadium. **[26]** 11

Figure I.4. (a) Projection sur l'axe b de la phase monoclinique avec les chaînes d'atomes de vanadium en zigzag. (b) projection sur l'axe b de la phase de rutile avec les chaînes V-V linéaires [28] 11

Figure I.5. Représentation de la structure électronique du dioxyde de vanadium dans la phase monoclinique à gauche et tétragonale à droite 12

Figure I.6. Comparaison de la conductivité électrique des films de VO_2 non dopés et dopés au Mo en fonction de la température [35] 14

Figure I.7. Réflexion des films de VO_2 dopés au molybdène à l'état semi-conducteur et à l'état métallique [35]. 14

Figure I.8. Comparaison des boucles d'hystérésis de transmission pour les couches minces de VO_2 non dopées, dopées au W et dopées au F. [36] 15

Figure I.9. Boucles d'hystérésis de la transmittance en fonction de la température, pour des films du dioxyde de vanadium dopé avec différentes teneurs en Ti. [37]. 16

Figure I.10. Comparaison des boucles d'hystérésis optiques de la transmission IR en fonction de la température dans les cycles de chauffage et de refroidissement. (a) VO_2 non dopé, (b) VO_2 dopé avec W(1,4at.%), et (c) VO_2 co-dopé avec Ti (12 at.%)-W(1,4 at.%) [38] 17

Figure I.11. Comparaison de la variation de la résistivité électrique en fonction de la température : (a) VO_2 non dopé, (b) VO_2 dopé au W(1,4at.%), et (c) VO_2 co-dopé au Ti(12at.%)-W(1,4at.%).[38]. 17

Figure I.12. Constantes optiques : (a) l'indice de réfraction (n). (b) le coefficient d'extinction (k) en fonction de la longueur d'onde et de la température pour un film de VO_2 intrinsèque [39]. 19

Figure I.13. Transmission et réflectivité optique d'un film de VO_2 en fonction de la longueur d'onde et de la température [40]..... 19

Figure I.14. Illustration de la transition de phase ultrarapide photoinduite dans le système VO_2 déclenchée par l'approche de la photoexcitation. [47] 20

Figure I.15. (a) Schémas de la transition métal-isolant du premier ordre (MIT) dans le VO_2. (b) Schéma d'un transistor électrique à double couche (EDLT) basé sur le VO_2, permettant potentiellement la commutation électrique de la MIT entre la phase tétragonale métallique et la phase monoclinique isolante.[51]..... 22

Figure I.16. (a) Arrangement des ions de vanadium dans les phases impliquées dans le MIT, indiquant leurs différentes périodes de chaîne du vanadium et leur dimérisation (jaune) [54]. (b) La compression uniaxiale induit de manière réversible une transition métal-isolant (MIT) à température ambiante dans les faisceaux de VO_2 fixés. [55]. 23

Schéma I.3 . Applications à base de dioxyde de Vanadium..... 24

Schéma I.4 . Différents types de réponse par rapport aux applications à base de VO_2..... 25

Schéma I.5 . Procédés de fabrication d'une couche mince de dioxyde de Vanadium..... 26

Liste de tableaux du Chapitre I

Tableau I.1. Quelques caractéristiques du Vanadium [1] 6

Tableau I.2. Températures de transition de phase des différents oxydes de Vanadium [1]..... 8

Chapitre II : Modélisation, simulation et analyse des propriétés optiques du dioxyde de Vanadium

Table des matières Chapitre II

Introduction chapitre II 41

I.Modélisation des propriétés optiques par le modèle de Drude-Lorentz 41

1. Modèle de Drude : 41

2. Modèle de Lorentz : 44

3. Modèle de Drude-Lorentz 47

4. Les constantes optiques d'un semi-conducteur. 47

4.1 L'indice de réfraction n 47

4.2 Le coefficient d'absorption α 49

4.3 La constante diélectrique complexe ε 50

4.4 La réflectivité R ou coefficient de réflexion. 53

4.5 La transmittivité T ou coefficient de transmission 54

II.Étude comparative des constantes optiques du dioxyde de Vanadium dans ses deux états semi-conducteurs et métallique 55

1. Methode 55

2. Résultats et discussion 57

2.1. Analyse de la variation des constantes optiques distinctives du VO_2 58

2.1.1. La fonction diélectrique ε 58

2.1.2. La transmittivité T 59

2.1.3. La réflectivité R 60

2.1.4. L'indice de réfraction n 61

2.1.5. Le coefficient d'extinction k 61

2.1.6. Le coefficient d'absorption α 62

2.1.7. L'absorbance CoeffA 63

3. Discussion: 63

Conclusion 71

Références du chapitre II 72

Liste de figures du chapitre II 75

Liste de tableaux du chapitre II 76

Introduction Chapitre II

Les matériaux sont désormais au cœur du développement technologique car la connaissance et le contrôle des propriétés macroscopiques et microscopiques de ces matériaux permettent de les utiliser plus efficacement et de développer de nouveaux matériaux pour une meilleure adaptation aux applications nanotechnologiques spécifiques ; ce qui nous conduit à une évolution significative vers la manipulation des cellules et des matériaux à l'échelle nanométrique [1-8].

Dans ce chapitre, nous décrirons la réponse optique de la couche mince de dioxyde de vanadium **[9-18].** Dans l'infrarouge, le visible et l'ultraviolet, à l'état semi-conducteur à une température de 30°C en faisant une comparaison avec son état métallique à 85°C à partir des données fournies par le tableau d'ellipsometrie spectroscopique [19]. Pour ce faire, nous simulerons les différentes constantes optiques T, R, n, k, α et CoeffA à partir de la fonction diélectrique ε de ce matériau en faisant varier l'énergie des photons incidents. Cette étude a pour objectif d'utiliser ces couches minces de VO_2 dans diverses applications nanotechnologiques - telles que les fenêtres intelligentes, les panneaux solaires, l'efficacité énergétique des bâtiments, les chauffe-eau solaires - en exploitant efficacement les points caractéristiques, notamment les maximums et minimums de ces constantes optiques.

I. Modélisation des propriétés optiques par le modèle de Drude-Lorentz

Dans un rayonnement, le champ électrique est probablement couplé aux moments dipolaires associés aux mouvements des entités chargées telles que les phonons, les polarons ou le plasmon et permet ainsi de les révéler. Cette réponse est appelée permittivité ou fonction diélectrique liée à la conductivité optique du matériau.

Le champ électrique $\vec{E}$ et le déplacement électrique $\vec{D}$ sont reliés par la relation $\vec{D} = \varepsilon\varepsilon_0 \cdot \vec{E}$; où ε est la fonction diélectrique et ε_0 la constante diélectrique du vide. Par ailleurs, la fonction diélectrique peut être exprimée en fonction de la susceptibilité χ tel que :

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi(\omega) \qquad (1)$$

1. Modèle de Drude :

Le modèle de Drude (1900) [20,21] est basé sur la théorie cinétique des électrons dans un métal qui suppose que le matériau a des ions positifs immobiles et un gaz d'électrons non interactif. Ce modèle simple utilise la théorie mécanique classique de l'électron libre. Il a été construit afin

d'expliquer les propriétés de transport des électrons de conduction dans les métaux [22, 23].De même, il décrit bien les propriétés optiques des métaux.

En effet, l'équation du mouvement des électrons libres est définie par l'équation résultant de la relation fondamentale de la dynamique suivante:

$$m\frac{d^2\vec{R}}{dt^2} = -m\Gamma_d\frac{d\vec{R}}{dt} - e\vec{E} \quad (2)$$

Où e : charge effective et Γ_d: la fréquence des collisions

La solution de cette équation s'écrit sous forme d'onde plane :

$$\vec{R} = \vec{R}_0 exp[i(\omega t - \vec{q}\cdot\vec{r})] \quad (3)$$

En substituant dans l'équation de mouvement précédente, on a la solution :

$$\vec{R} = \frac{-e\cdot\vec{E}}{m(-\omega^2 + i\Gamma_d\cdot\omega)}$$

$$\vec{R} = \frac{1}{m}\cdot\frac{-e\cdot\vec{E}}{(-\omega^2 + i\Gamma_d\cdot\omega)} \quad (4)$$

Le moment dipolaire induit $\vec{d}$ est lié à $\vec{R}$ par cette relation :

$$\vec{d} = -e\cdot\vec{R}$$

$$\vec{d} = \frac{e^2}{m}\cdot\frac{\vec{E}}{(-\omega^2 + i\Gamma_d\cdot\omega)} \quad (5)$$

La polarisabilité α(ω) est donnée par $d(\omega) = \alpha(\omega)\cdot E(\omega)$ où :

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2}{m}\cdot\frac{1}{(-\omega^2 + i\Gamma_d\cdot\omega)} \quad (6)$$

La polarisation par unité de volume est donnée par :

$$\vec{P} = N\cdot\alpha(\omega)\cdot E(\omega) = \varepsilon_0\cdot\chi(\omega)\cdot E(\omega) \quad (7)$$

Où N est la densité d'oscillateurs par unité de volume

La susceptibilité $\chi(\omega)$ est déduite de l'équation précédente :

$$\chi(\omega) = \left(\frac{N\cdot e^2}{\varepsilon_0 m}\right)\cdot\frac{1}{(-\omega^2 + i\Gamma_d\cdot\omega)}$$

$$\chi(\omega) = \frac{{\omega_p}^2}{(-\omega^2 + i\Gamma_d \cdot \omega)} \quad (8)$$

ω_p : la fréquence de plasma $\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{\varepsilon_0 \mu}}$

La fonction diélectrique est alors donnée par cette relation :

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi(\omega) = 1 + \frac{{\omega_p}^2}{(-\omega^2 + i\Gamma_d \cdot \omega)} \quad (9)$$

Notez que pour $\omega \to \infty$, $\varepsilon(\infty) = 1$ alors il est possible de réécrire la fonction diélectrique comme :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{{\omega_p}^2}{-\omega^2 + i\Gamma_d \cdot \omega} \quad (10)$$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$$

Les parties réelles $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaires $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique sont données par :

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{{\omega_p}^2}{\omega^2 + {\Gamma_d}^2}$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{{\omega_p}^2 \cdot \Gamma_d}{\omega \cdot (\omega^2 + {\Gamma_d}^2)}$$

Comportement de la fonction diélectrique de Drude

- ω_p est la fréquence du plasma correspondant à la position de l'énergie des photons où $\varepsilon_r(\omega)$ est approximativement égale à zéro. Lorsque ω_p augmente, alors l'amplitude de $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ augmente également.
- Si $\omega < \omega_p$ alors la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ est négative : tout champ électrique ne peut pas pénétrer le métal qui est totalement réfléchissant. Les constantes optiques du matériau sont complexes.
- Si $\omega = \omega_p$ alors la partie réelle de la fonction diélectrique est nulle. Cela signifie que tous les électrons oscillent en phase sur toute la longueur de propagation du matériau.
- Si $\omega > \omega_p$, la réflectivité diminue et le métal devient transparent. L'indice de réfraction du matériau est presque réel.

Comme les électrons de conduction sont considérés comme libres, l'oscillateur de Drude est une extension d'un seul l'oscillateur de Lorentz à un cas où la force de rappel et la fréquence de résonance sont nulles ($\Gamma_0 = 0,\ \omega_t = 0$) .

2. Modèle de Lorentz :

La théorie classique de Lorentz (1878) [24-26] est basée sur la théorie classique de l'interaction entre la lumière et la matière et il est utilisé pour décrire la polarisation dépendante de la fréquence due à la charge liée. La formule de dispersion lorentzienne provient de la solution de l'équation d'un électron lié à un noyau entraîné par un champ électrique oscillant E. La réponse est équivalente à la masse classique sur un ressort qui a un amortissement et une force motrice externe. Il génère des oscillations harmoniques amorties.

Ce modèle peut être utilisé pour décrire la réponse en fréquence de nombreux matériaux et montre généralement une forte dispersion autour de la fréquence de résonance [27-29]. Il est surtout adapté aux matériaux qui ont des électrons liés, avec la possibilité d'avoir de nombreux oscillateurs dans un système donné [30-33]. Il est valable pour les semi-conducteurs et les isolants. C'est un modèle de l'oscillateur harmonique forcé et amortie.

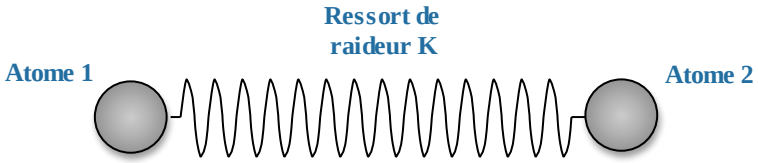


Schéma II.1: Représentation simplifié du modèle d'oscillateur de Lorentz pour deux atomes

Si on considère le cas simplifié d'un système de deux atomes de masse réduite μ, liés par une constante de force K, en état de vibration forcée l'un par rapport à l'autre à cause du couplage du moment dipolaire et du champ électrique $\vec{E}$, l'équation du mouvement s'écrit :

$$\mu\frac{d^2\vec{R}}{dt^2} = -\mu\Gamma_0\frac{d\vec{R}}{dt} - K\vec{R} - e\vec{E} \qquad (11)$$

Où e : charge effective et Γ_0 : le coefficient d'amortissement.

La solution de cette équation s'écrit sous forme d'onde plane :

$$\vec{R} = \vec{R}_0 \exp[i(\omega t - \vec{q}\cdot\vec{r})] \qquad (12)$$

En substituant dans l'équation de mouvement précédente, on a la solution :

$$\vec{R} = \frac{-e \cdot \vec{E}}{\mu\left(\frac{K}{\mu} - \omega^2 + i\Gamma_0 \cdot \omega\right)}$$

$$\vec{R} = \frac{1}{\mu} \cdot \frac{-e \cdot \vec{E}}{(\omega_t{}^2 - \omega^2 + i\Gamma_0 \cdot \omega)} \quad (13)$$

Où $\omega_t = \sqrt{\frac{K}{\mu}}$ est la fréquence propre de l'oscillateur.

Le moment dipolaire induit $\vec{d}$ est lié à $\vec{R}$ par cette relation :

$$\vec{d} = -e \cdot \vec{R}$$

$$\vec{d} = \frac{e^2}{\mu} \cdot \frac{\vec{E}}{(\omega_t{}^2 - \omega^2 + i\Gamma_0 \cdot \omega)} \quad (14)$$

La polarisabilité α(ω) est donnée par $d(\omega) = \alpha(\omega) \cdot E(\omega)$ où :

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2}{\mu} \cdot \frac{1}{(\omega_t{}^2 - \omega^2 + i\Gamma_0 \cdot \omega)} \quad (15)$$

En prenant la somme du moment dipolaire d'un seul atome sur tous les atomes d'un volume, il en résulte que la polarisation par unité de volume est donnée par :

$$\vec{P} = N \cdot \alpha(\omega) \cdot E(\omega) = \varepsilon_0 \cdot \chi(\omega) \cdot E(\omega)$$

Où N est la densité d'oscillateurs par unité de volume

La susceptibilité électrique χ est la réponse impulsionnelle d'une résonance atomique, obtenue à partir de l'équation précédente :

$$\chi(\omega) = \left(\frac{N \cdot e^2}{\varepsilon_0 \mu}\right) \cdot \frac{1}{(\omega_T{}^2 - \omega^2 + i\Gamma_0 \cdot \omega)}$$

$$\chi(\omega) = \frac{\omega_p{}^2}{(\omega_t{}^2 - \omega^2 + i\Gamma_0 \cdot \omega)} \quad (16)$$

ω_p : la fréquence de plasma $\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{\varepsilon_0 \mu}}$

La fonction diélectrique est alors donnée par cette relation :

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi(\omega) = 1 + \frac{\omega_p{}^2}{(\omega_t{}^2 - \omega^2 + i\Gamma_0 \cdot \omega)} \quad (17)$$

Les limites ε_s et ε_∞ de la fonction diélectrique respectivement aux basses et hautes fréquences sont données par :

$$\begin{cases} \varepsilon_s = \varepsilon(\omega \to 0) = 1 + \dfrac{{\omega_p}^2}{{\omega_t}^2} \\ \varepsilon_\infty = \varepsilon(\omega \to \infty) = 1 \end{cases}$$

L'expression de la fonction diélectrique pour un seul oscillateur de Lorentz est donnée par :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot {\omega_t}^2}{({\omega_t}^2 - \omega^2 + i\Gamma_0 \cdot \omega)} \tag{18}$$

Avec ε_∞ est la constante diélectrique à haute fréquence, elle prend en compte la contribution de la transition inter-bandes à haute énergie. Généralement, $\varepsilon_\infty = 1$ mais peut être supérieure à 1 si des oscillateurs à plus haute énergie existent et ne sont pas pris en compte. La constante $\varepsilon_s(\varepsilon_s > \varepsilon_\infty)$ donne la valeur de la fonction diélectrique statique à une fréquence nulle.

La différence $\varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ représente la force de l'oscillateur de Lorentz unique. Plus elle est grande, plus la largeur Γ_0 du pic de l'oscillateur de Lorentz unique est petite.

ω_t est la fréquence de résonance de l'oscillateur dont l'énergie correspond au pic d'absorption.

S'il y a plus d'un oscillateur, la fonction diélectrique est supposée être égale à la somme des contributions des différents oscillateurs.

Pour N oscillateurs de Lorentz :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot {\omega_t}^2}{({\omega_t}^2 - \omega^2 + i\Gamma_0 \cdot \omega)} + \sum_{j=1}^{N} \frac{f_j \cdot {\omega_{0j}}^2}{{\omega_{0j}}^2 - \omega^2 + i\gamma_j \cdot \omega} \tag{19}$$

Sous réserve que $\omega_t \neq 0$, f_j est force d'oscillateur définie par :

$$f_j = \frac{{e_j}^2 \cdot N_j}{\varepsilon_0 \mu_j \cdot {\omega_{0j}}^2} \tag{20}$$

ω_{0j} (j = 1, 2 ... N) est l'énergie de résonance (pic) d'un oscillateur pour un ensemble de plusieurs oscillateurs lorentziens.

γ_j (j = 1, 2 ... N) est le paramètre d'élargissement correspondant à l'énergie de pic de chaque oscillateur.

3. Modèle de Drude-Lorentz

Le modèle d'oscillateur de Lorentz fonctionne bien pour les isolateurs et les semi-conducteurs au-dessus de la bande interdite. Le modèle de Drude décrit bien les propriétés optiques des métaux mais ne prend pas en compte la notion d'énergie de la bande interdite optique E_g.

La combinaison des deux modèles est souvent adéquate lorsque le matériau est un peu conducteur et a un caractère métallique, d'où le modèle de Drude-Lorentz :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\cdot {\omega_t}^2}{{\omega_t}^2 - \omega^2 + i\Gamma_0 \cdot \omega} + \sum_{j=1}^{N} \frac{f_j \cdot {\omega_{0j}}^2}{{\omega_{0j}}^2 - \omega^2 + i\gamma_j \cdot \omega} + \frac{{\omega_p}^2}{-\omega^2 + i\Gamma_d \cdot \omega} \qquad (21)$$

4. Les constantes optiques d'un semi-conducteur.

L'interaction des semi-conducteurs avec la lumière est d'une importance décisive pour les dispositifs photoniques et optoélectroniques ainsi que pour la caractérisation des propriétés des semi-conducteurs. Lorsque la lumière frappe un semi-conducteur, la réflexion, la transmission et l'absorption sont prises en compte, comme pour tout matériau diélectrique.

La réponse du semi-conducteur dépend largement de l'énergie photonique (ou longueur d'onde) de la lumière et divers processus contribuent à la fonction diélectrique. L'énergie et la longueur d'onde d'un photon sont liées par : $E = h\nu = hc/\lambda$

En général, dans un semi-conducteur, la propagation d'une onde électromagnétique dépend de la pression et de la température extérieures et elle peut être modifiée par des champs électriques ou magnétiques. Lorsqu'un semi-conducteur n'a pas d'état énergétique entre la bande de valence et la bande de conduction, il est transparent à la lumière caractérisée par une fréquence de ω inferieure à la fréquence critique ω_0, où $\omega_0 = \frac{E_g}{\hbar}$, E_g l'énergie de gap du semi-conducteur et $\hbar$ la constante de Planck réduite.

Dans cette section, nous mentionnerons les différentes constantes et propriétés optiques de ce matériau.

4.1 L'indice de réfraction n

En optique, l'indice de réfraction (également connu sous le nom d'indice réfractif) d'un matériau est un nombre sans dimension qui décrit la vitesse à laquelle la lumière se déplace à travers le matériau. Il est défini comme : $n = c/v$

Soit une onde plane électromagnétique qui se propage suivant (oz) et polarisée selon (ox).

En appliquant les équations de Maxwell, la composante E_x du vecteur champ électrique $\vec{E}$ satisfait donc à l'équation différentielle :

$$\mu\varepsilon\frac{d^2E_x(z)}{dt^2}+4\pi\sigma\mu\frac{dE_x(z)}{dt}=c^2\frac{\partial^2E_x(z)}{\partial z^2} \quad (22)$$

où :

c : la vitesse de la lumière dans le vide

μ : la perméabilité (μ=1).

ε : la constante diélectrique du matériau.

σ : la conductivité électrique du semi-conducteur.

La solution de cette équation est de la forme :

$$E_x=E_0\exp[i(\omega t-q\cdot z)] \quad (23)$$

De plus, en ce qui concerne la fréquence angulaire de l'onde ω, qui indique le changement angulaire par unité de temps, et le nombre d'onde (ou nombre d'onde angulaire) q, qui représente la proportionnalité entre la fréquence angulaire ω et la vitesse linéaire (vitesse de propagation) : $v=\frac{\omega}{q}$

L'équation (23) devient :

$$E_x=E_0\exp\left[i\omega\left(t-\frac{z}{v}\right)\right] \quad (24)$$

Avec $v=\frac{c}{N}$ est la vitesse de propagation de l'onde dans ce milieu, et $N=n-ik$ représente l'indice de réfraction complexe du semi-conducteur.

n : l'indice de réfraction partie réelle, il affecte la phase de l'onde électromagnétique.

k : le coefficient d'extinction, ou l'indice d'atténuation, il agit sur l'amplitude de l'onde.

Nous pouvons écrire :

$$E_x=E_0e^{\left(-\omega\frac{kz}{c}\right)}\cdot\exp\left[i\omega\left(t-\frac{nz}{c}\right)\right] \quad (25)$$

Nous constatons la décroissance exponentielle de l'amplitude de l'onde électromagnétique plane.

Par substitution de cette expression dans l'équation (22) on a :

$$\varepsilon = \mathrm{i}\left(\frac{4\pi\sigma}{\omega} - 2nk\right) + n^2 - k^2 \tag{26}$$

Donc

$$\varepsilon = \mathrm{n}^2 - \mathrm{k}^2 \;\; ; \;\; \mathrm{nk} = \frac{2\pi\sigma}{\omega} \tag{27}$$

Or, $\mathrm{n}^2 - \mathrm{k}^2 = (\mathrm{n}+\mathrm{k})(\mathrm{n}-\mathrm{k})$, d'où :

$$\varepsilon^2 = (\mathrm{n}+\mathrm{k})^2(\mathrm{n}-\mathrm{k})^2 = (\mathrm{n}^2+\mathrm{k}^2)^2 - \left(\frac{4\pi\sigma}{\omega}\right)^2 \tag{28}$$

Cela nous a conduit à trouver les équations suivantes:

$$\mathrm{n}^2 = \frac{\varepsilon}{2}\cdot\left(\sqrt{1+\left(\frac{4\pi\sigma}{\varepsilon\omega}\right)^2}+1\right) \tag{29}$$

$$\mathrm{k}^2 = \frac{\varepsilon}{2}\cdot\left(\sqrt{1+\left(\frac{4\pi\sigma}{\varepsilon\omega}\right)^2}-1\right) \tag{30}$$

4.2 Le coefficient d'absorption α

Dans le processus d'absorption, l'énergie est transférée du champ électromagnétique au semi-conducteur. Dans le cas d'un processus d'absorption linéaire, lorsque la probabilité d'absorption de la lumière est proportionnelle à l'intensité entrante, la diminution de l'intensité dans le milieu absorbant est exponentielle (loi de Lambert-Beer) :

$$\mathrm{I} = \mathrm{I}_0 \exp(-\alpha z) \tag{31}$$

I est l'intensité de l'onde électromagnétique traversant une épaisseur z du semi-conducteur est proportionnelle au carré de l'amplitude, moyennée dans le temps sur de nombreuses oscillations de l'onde, ce qui équivaut à :

$$\mathrm{I} = |\mathrm{E_x}|^2 = \left|\mathrm{E_0 e}^{\left(-\omega\frac{\mathrm{kz}}{\mathrm{c}}\right)}\cdot\exp\left[\mathrm{i}\omega\left(\mathrm{t}-\frac{\mathrm{nz}}{\mathrm{c}}\right)\right]\right|^2$$

$$\mathrm{I} = |\mathrm{E_x}|^2 = \mathrm{E_0 e}^{\left(-\omega\frac{\mathrm{kz}}{\mathrm{c}}\right)}\cdot\exp\left[\mathrm{i}\omega\left(\mathrm{t}-\frac{\mathrm{nz}}{\mathrm{c}}\right)\right]\cdot\mathrm{E_0 e}^{\left(-\omega\frac{\mathrm{kz}}{\mathrm{c}}\right)}\cdot\exp\left[-\mathrm{i}\omega\left(\mathrm{t}-\frac{\mathrm{nz}}{\mathrm{c}}\right)\right]$$

$$I = {E_0}^2 \cdot \exp\left(-\frac{2\omega k z}{c}\right)$$

On pose $I_0 = {E_0}^2$,

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{2\omega k z}{c}\right) \tag{32}$$

Et d'après l'équation (31) et (32) :

$$\alpha = \frac{2\omega k}{c} \tag{33}$$

Le coefficient d'absorption, il peut être mesuré par un photomultiplicateur.

4.3 La constante diélectrique complexe ε

Le théorème de fluctuation dissipation fait la liaison entre la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la constante diélectrique ε et sa partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$, par les relations de Kramers-Kronig [34] , qui sont des relations entre la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique. Elles sont de nature générale et sont basées sur les propriétés d'une fonction de réponse analytique complexe $f(\omega) = f_1(\omega) + i f_2(\omega)$

$$f(\omega) = \frac{1}{\pi i} P\left\{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(s)}{s-\omega} ds\right\} \tag{34}$$

Où $P\{\ldots.\ \}$ est la valeur principale de Cauchy

Nous mettons en équation les parties réelles de l'équation (34) pour obtenir :

$$f_1(\omega) = \frac{1}{\pi} P\left\{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{f_2(s)}{s-\omega} ds\ \right\} = \frac{1}{\pi} P\left\{\int_0^{\infty} \frac{f_2(s)}{s-\omega} ds + \int_{-\infty}^{0} \frac{f_2(s)}{s-\omega} ds\ \right\}$$

$$= \frac{1}{\pi} P\left\{\int_0^{\infty} \frac{f_2(s)}{s-\omega} ds - \int_0^{-\infty} \frac{f_2(s)}{s-\omega} ds\ \right\}$$

$$f_1(\omega) = \frac{1}{\pi} P\left\{\int_0^{\infty} \frac{f_2(s)}{s-\omega} ds - \int_0^{\infty} \frac{f_2(-s)}{-s-\omega} d(-s)\ \right\}$$

D'après les conditions de Kramers-Kronig , la fonction $f_1(\omega)$ est paire et la fonction $f_2(\omega)$ est impaire par rapport au réel ω : $f_1(-s) = f_1(s)$; $f_2(-s) = -f_2(s)$; $\frac{1}{s+\omega} + \frac{1}{s-\omega} = \frac{2s}{s^2-\omega^2}$

$$f_1(\omega) = \frac{1}{\pi} P\left\{\int_0^{\infty} \frac{f_2(s)}{s-\omega} ds + \int_0^{\infty} \frac{f_2(s)}{s+\omega} d(s)\ \right\}$$

$$f_1(\omega) = \frac{2}{\pi} \mathrm{P} \left\{ \int_0^\infty \frac{\mathrm{s} \cdot f_2(s)}{s^2 - \omega^2} \mathrm{ds} \right\} \tag{35}$$

Il s'agit d'une des relations Kramers-Kronig. L'autre relation fait suite à l'assimilation des parties imaginaires de l'équation (34) :

$$f_2(\omega) = -\frac{1}{\pi} \mathrm{P} \left\{ \int_{-\infty}^\infty \frac{f_1(s)}{\mathrm{s} - \omega} \mathrm{ds} \right\} = -\frac{1}{\pi} \mathrm{P} \left\{ \int_{-\infty}^0 \frac{f_1(s)}{\mathrm{s} - \omega} \mathrm{ds} + \int_0^\infty \frac{f_1(s)}{\mathrm{s} - \omega} \mathrm{ds} \right\}$$

$$f_2(\omega) = -\frac{1}{\pi} \mathrm{P} \left\{ \int_{-\infty}^\infty \frac{f_1(s)}{\mathrm{s} - \omega} \mathrm{ds} \right\} = -\frac{1}{\pi} \mathrm{P} \left\{ -\int_0^{-\infty} \frac{f_1(s)}{\mathrm{s} - \omega} \mathrm{ds} + \int_0^\infty \frac{f_1(s)}{\mathrm{s} - \omega} \mathrm{ds} \right\}$$

$$f_2(\omega) = -\frac{1}{\pi} \mathrm{P} \left\{ -\int_0^\infty \frac{f_1(-s)}{-\mathrm{s} - \omega} \mathrm{d}(-\mathrm{s}) + \int_0^\infty \frac{f_1(s)}{\mathrm{s} - \omega} \mathrm{ds} \right\}$$

$$f_2(\omega) = -\frac{1}{\pi} \mathrm{P} \left\{ -\int_0^\infty \frac{f_1(s)}{\mathrm{s} + \omega} \mathrm{d}(\mathrm{s}) + \int_0^\infty \frac{f_1(s)}{\mathrm{s} - \omega} \mathrm{ds} \right\}$$

$$f_2(\omega) = -\frac{1}{\pi} \mathrm{P} \left\{ \int_0^\infty \frac{-(\mathrm{s} - \omega) + (\mathrm{s} + \omega)}{(\mathrm{s} + \omega)(\mathrm{s} - \omega)} f_1(s) \cdot \mathrm{d}(\mathrm{s}) \right\}$$

$$f_2(\omega) = -\frac{1}{\pi} \mathrm{P} \left\{ \int_0^\infty \frac{2\omega}{s^2 - \omega^2} f_1(s) \cdot \mathrm{d}(\mathrm{s}) \right\}$$

D'ou

$$f_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \mathrm{P} \left\{ \int_0^\infty \frac{f_1(s)}{s^2 - \omega^2} \mathrm{d}(\mathrm{s}) \right\} \tag{36}$$

Pour la fonction diélectrique complexe, il s'écrit sous la forme: $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, et d'après Kramers-Kronig, la susceptibilité peut être interprétée comme la transformée de Fourier de la polarisation dépendant du temps dans le semi-conducteur après un champ électrique pulsé infiniment court, c'est-à-dire la réponse impulsionnelle de la polarisation : $f(\omega) = \chi(\omega) = \chi_1(\omega) + i\chi_2(\omega)$

$$\chi_1(\omega) = \frac{2}{\pi} \mathrm{P} \left\{ \int_0^\infty \frac{\mathrm{s} \cdot \chi_2(s)}{s^2 - \omega^2} \mathrm{ds} \right\} \tag{37}$$

$$\chi_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \mathrm{P} \left\{ \int_0^\infty \frac{\chi_1(s)}{s^2 - \omega^2} \mathrm{d}(\mathrm{s}) \right\} \tag{38}$$

Et puisque $\varepsilon(\omega) = 1 + \chi(\omega)$, on trouve les relations de Kramers-Kronig concernent la constante diélectrique :

$$\varepsilon_1(\omega) = \frac{2}{\pi} \mathrm{P} \left\{ \int_0^\infty \frac{\mathrm{s} \cdot \chi_2(s)}{s^2 - \omega^2} \mathrm{ds} \right\} \tag{39}$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \mathrm{P} \left\{ \int_0^\infty \frac{\chi_1(s)}{s^2 - \omega^2} \mathrm{d(s)} \right\} \tag{40}$$

Avec $\begin{cases} \chi_1(s) = \varepsilon_1(s) - 1 \\ \chi_2(s) = \varepsilon_2(s) \end{cases}$

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \mathrm{P} \left\{ \int_0^\infty \frac{\mathrm{s} \cdot \varepsilon_2(s)}{s^2 - \omega^2} \mathrm{ds} \right\} \tag{41}$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \mathrm{P} \left\{ \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(s) - 1}{s^2 - \omega^2} \mathrm{d(s)} \right\} \tag{42}$$

Des relations équivalentes pour l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k seront démontrées. Rappellent que l'indice de réfraction et la susceptibilité sont liés :

$$\mathrm{n}(s) + \mathrm{ik}(s) = \sqrt{1 + \chi(s)}$$

Pour les petites susceptibilités (c'est-à-dire $|\chi(s)| < 1$), l'équation ci-dessus peut être simplifiée en utilisant l'approximation binomiale :

$$\mathrm{n}(s) + \mathrm{ik}(s) = 1 + \frac{\chi(s)}{2} = 1 + \frac{\chi_1(s)}{2} + i\frac{\chi_2(s)}{2}$$

En mettant à égalité les parties réelles et imaginaires des deux côtés de l'équation, on obtient :

$$\begin{cases} \mathrm{n}(s) = 1 + \dfrac{\chi_1(s)}{2} \\ \mathrm{k}(s) = \dfrac{\chi_2(s)}{2} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} 2\mathrm{n}(\omega) - 2 = \chi_1(\omega) \\ 2\mathrm{k}(\omega) = \chi_2(\omega) \end{cases}$$

D'après les équations (37) et (38), en peut donc conclure de cette façon les équations de n et k :

$$n(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \mathrm{P} \left\{ \int_0^\infty \frac{\mathrm{s} \cdot k(s)}{s^2 - \omega^2} \mathrm{ds} \right\} \tag{43}$$

$$k(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \mathrm{P} \left\{ \int_0^\infty \frac{\mathrm{n}(s) - 1}{s^2 - \omega^2} \mathrm{d(s)} \right\} \tag{44}$$

Étant donné que le coefficient d'absorption est lié au coefficient d'extinction par $\alpha(\omega) = \frac{2\omega \mathrm{k}(\omega)}{c}$ il s'ensuit qu'avec $k(s) = \frac{c}{2s}\alpha(s)$:

$$n(\omega) = 1 + \frac{c}{\pi} P\left\{\int_0^{\infty} \frac{\alpha(s)}{s^2 - \omega^2} ds\right\} \quad (43)$$

$$\alpha(\omega) = -\frac{4\omega^2}{\pi c} P\left\{\int_0^{\infty} \frac{n(s) - 1}{s^2 - \omega^2} d(s)\right\} \quad (44)$$

L'indice de réfraction n est égal à $n = \sqrt{\varepsilon\mu}$ où ε est la permittivité relative du matériau et μ est sa perméabilité relative. La plupart des matériaux naturels sont non magnétiques aux fréquences optiques, c'est-à-dire que μ est très proche de 1, donc n est approximativement $\sqrt{\varepsilon}$. Dans ce cas particulier, la permittivité relative complexe ε, avec les parties réelles et imaginaires ε_1 et ε_2, et l'indice de réfraction complexe N, avec les parties réelles et imaginaires n et k suivent la relation :

$$\varepsilon = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) = N^2 \quad (45)$$

$$N^2 = (n - ik)^2 = n^2 - k^2 - 2ink$$

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad ; \quad \varepsilon_2(\omega) = 2nk \quad (46)$$

Et par suite on a les relations qui lient n et k à ε_1 et ε_2 :

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\varepsilon_1 + \sqrt{{\varepsilon_1}^2 + {\varepsilon_2}^2}\right\}^{\frac{1}{2}} \quad (47)$$

$$k = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{-\varepsilon_1 + \sqrt{{\varepsilon_1}^2 + {\varepsilon_2}^2}\right\}^{\frac{1}{2}} \quad (48)$$

$$\alpha = \frac{2\omega \cdot k}{c} = \frac{4\pi\nu \cdot k}{c} = \frac{4\pi \cdot k}{\lambda}$$

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda}\frac{1}{\sqrt{2}}\left\{-\varepsilon_1 + \sqrt{{\varepsilon_1}^2 + {\varepsilon_2}^2}\right\}^{\frac{1}{2}} \quad (49)$$

On peut ainsi calculer la variation n(ω) lorsque le spectre d'absorption α(ω) est connu.

4.4 La réflectivité R ou coefficient de réflexion.

Les mesures optiques qui donnent les informations les plus complètes sur le système électronique sont les mesures de la réflectivité de la lumière à incidence normale sur les monocristaux. Le coefficient de réflectivité R est une fonction complexe définie à la surface du cristal comme le rapport entre l'intensité réfléchie I_R et l'intensité incident I_0 :

Il est défini comme suit :

$$R = \frac{I_R}{I_0} = \frac{l'intensité\ réflechie}{l'intensité\ incidente}$$

L'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction K dans le cristal sont liés à la réflectivité à incidence normale par :

$$R = \left|\frac{n + ik - 1}{n + ik + 1}\right|^2$$

D'où

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \qquad (50)$$

La réflectivité R subit une dispersion anormale dans l'infrarouge et tend vers 1 lorsque la fréquence ω de l'onde incidente est pratiquement égale à la fréquence plasma ω_p du matériau, où : $\omega_p = \left(\frac{4\pi n_p e^2}{m^* \varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}}$ et n_p : la concentration des porteurs de charges (électrons, trous,…).

4.5 La transmittivité T ou coefficient de transmission

La transmittivité ou coefficient de transmission décrit la quantité de lumière qui traverse un échantillon sans changement. En d'autres termes, il s'agit de la lumière qui n'est ni absorbée, ni diffusée, ni réfléchie. Dans la plupart des cas, la lumière diffusée et/ou réfléchie est minuscule et non significative. La transmission est généralement mesurée en pourcentage.

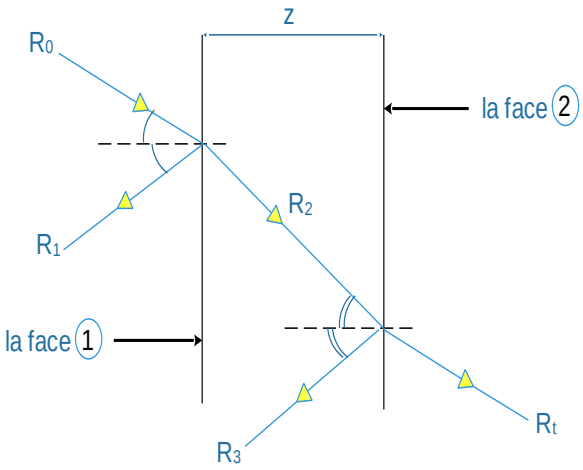
Ce coefficient est défini comme le rapport entre l'intensité de la lumière transmise I_t à travers une couche du matériau d'épaisseur z et l'intensité incidente I_0

$$T = \frac{I_t}{I_0} \qquad (51)$$

En générale : $T = 1 - R -$ CoeffA

$$T = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha z)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha z)} \qquad (52)$$

Où R est la réflectivité et α le coefficient d'absorption de cette couche mince.



R_0 rayon incident d'intensité I_0
R_1 rayon refléchit sur la face (1)
R_2 rayon transmis d'intensité I_1
R_t rayon transmis à partir de la face (2) et d'intesité I_t
R_3 rayon refléchit sur la face (2)

Couche mine du dioxyde de vanadium

Sur la face (1) de cette couche on a : $I_0 = I_1 + I_{R_1}$; or $I_{R_1} = RI_0$, donc $I_1 = (1 - R)I_0$.

Sur la face (2) de cette couche mince, l'intensité I qui atteint cette face est : $I = I_1 \exp(-\alpha z)$, et par suite

$$I = (1 - R)I_0 \exp(-\alpha z)$$

Finalement l'intensité transmise vaut :

$$I_t = (1 - R)I \cong (1 - R)^2 I_0 \exp(-\alpha z)$$

D'où :

$$T = \frac{I_t}{I_0} \cong (1 - R)^2 \exp(-\alpha z) \qquad (53)$$

Cette expression est obtenue en faisant négliger $R^2 \exp(-2\alpha z)$ devant 1 dans la formule (52).

Donc, nous pouvons calculer le coefficient d'absorption α et déduire le coefficient d'extinction k à partir du spectre de la transmittivité T et de la réflectivité R d'un film mince d'épaisseur connue z, en utilisant la formule : $k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi}$

II. Étude comparative des constantes optiques du dioxyde de Vanadium dans ses deux états semi-conducteurs et métallique

1. Methode

Le modèle de Drude-Lorentz, représentant l'équation 3, nous permet de calculer les constantes optiques du dioxyde de vanadium dans les états semi-conducteur et métallique, en se basant sur

le nombre d'oscillateurs détectés pour chaque état de ce matériau au cours de cette étude de spectroscopie ellipsométrique. Dans l'état semi-conducteur, nous avons remarqué qu'il y a sept oscillateurs ; alors que dans l'état métallique, il y en a quatre.

L'expression de la fonction complexe de ce matériau prend les formes similaires suivantes :

$$\varepsilon(\omega) = (n(\omega) + ik(\omega))^2 \tag{54}$$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) - i\varepsilon_2(\omega) \tag{55}$$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\cdot {\omega_t}^2}{{\omega_t}^2 - \omega^2 + i\Gamma_0 \cdot \omega} + \sum_{j=1}^{N} \frac{f_j \cdot {\omega_{0j}}^2}{{\omega_{0j}}^2 - \omega^2 + i\gamma_j \cdot \omega} + \frac{{\omega_p}^2}{-\omega^2 + i\Gamma_d \cdot \omega} \tag{56}$$

Pour l'état semi-conducteur du VO_2, la fonction diélectrique devient :

$$\varepsilon_{SC} = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\cdot {\omega_t}^2}{{\omega_t}^2 - \omega^2 + i\Gamma_0 \cdot \omega} + \sum_{j=1}^{N=7} \frac{f_j \cdot {\omega_{0j}}^2}{{\omega_{0j}}^2 - \omega^2 + i\gamma_j \cdot \omega} \tag{57}$$

Pour l'état métallique de VO_2, la fonction diélectrique devient :

$$\varepsilon_M = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\cdot {\omega_t}^2}{{\omega_t}^2 - \omega^2 + i\Gamma_0 \cdot \omega} + \sum_{j=1}^{N=4} \frac{f_j \cdot {\omega_{0j}}^2}{{\omega_{0j}}^2 - \omega^2 + i\gamma_j \cdot \omega} + \frac{{\omega_p}^2}{-\omega^2 + i\Gamma_d \cdot \omega} \tag{58}$$

Les constantes optiques du dioxyde de vanadium sont représentées par les équations suivantes :

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\varepsilon_1 + ({\varepsilon_1}^2 + {\varepsilon_2}^2)^{\frac{1}{2}}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{59}$$

$$k = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(-\varepsilon_1 + ({\varepsilon_1}^2 + {\varepsilon_2}^2)^{\frac{1}{2}}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{60}$$

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \tag{61}$$

$$\alpha = \frac{4\pi \cdot k \cdot \omega \cdot 10^5}{12.424125} \tag{62}$$

$$T = \frac{(1-R)^2 \cdot e^{-\alpha \cdot z}}{1 - R^2 \cdot e^{-2\alpha \cdot z}} \;\; ; \;\; z = 100\, nm \tag{63}$$

$$\text{CoeffA} = 1 - \frac{(1-\text{R})^2 \cdot e^{-\alpha \cdot z}}{1-\text{R}^2 \cdot e^{-2\alpha \cdot z}} - \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (64)$$

Sur la base des paramètres [19] du tableau 1, nous simulons les propriétés optiques du VO_2 à l'état de semi-conducteur et de métal en fonction de l'énergie des photons incidents.

Tableau II.1 Oscillateurs lorentziens et paramètres de Drude de la loi de dispersion utilisée pour reproduire les constantes diélectriques expérimentales d'un film mince de VO_2 (100 nm) à son état semi-conducteur θ = 30 °C et à son état métallique θ = 85 °C [19].

		$Oscill_1$	$Oscill_2$	$Oscill_3$	$Oscill_4$	$Oscill_5$	$Oscill_6$	$Oscill_7$
VO_2 (100nm)	f_j	0,67	- 0,46	1,11	2,38	1,6	3,4	0,54
θ = 30°C	ω_{0j}	1,02	1,92	1,39	3,45	4,28	7,57	2,98
$\boldsymbol{\varepsilon_\infty = 0.47}$	γ_j	0,54	3,02	0,88	1,34	2,24	2,02	0,65
$\boldsymbol{\varepsilon_s = 2.64}$								
$\boldsymbol{\omega_t = 0.89\ eV}$								
$\boldsymbol{\Gamma_0 = 1.21\ eV}$								
$\boldsymbol{\omega_p = 0}$								
$\boldsymbol{\Gamma_d = 0}$								

		$Oscill_1$	$Oscill_2$	$Oscill_3$	$Oscill_4$
VO_2 (100nm)	f_j	0,87	1,76	2,35	-8
θ = 85°C	ω_{0j}	2,87	3,46	5,26	0,57
$\boldsymbol{\varepsilon_\infty = 2.95}$	γ_j	0,77	1,34	2,81	3,7
$\boldsymbol{\varepsilon_s = -13.90}$		4,47			
$\boldsymbol{\omega_t = 0.86\ eV}$		0,82			
$\boldsymbol{\Gamma_0 = 3.75\ eV}$					
$\boldsymbol{\omega_p = 4.47\ eV}$					
$\boldsymbol{\Gamma_d = 0.82\ eV}$					

2. Résultats et discussion

Nous nous concentrerons sur les maximums et les minimums qui sont décrits par nos courbes simulées de chaque constante optique de cette couche mince de dioxyde de vanadium dans chaque domaine spectral.

Ces points caractéristiques permettent d'appliquer ces couches minces de VO_2 dans diverses applications.

2.1. Analyse de la variation des constantes optiques distinctives du VO_2

2.1.1. La fonction diélectrique ε

A l'état semi-conducteur du dioxyde de Vanadium, la constante diélectrique partie réelle ε_1 est décrite par un maximum $\varepsilon_1 \cong 11.87$ pour $\hbar\omega \cong 0.001242eV$ dans l'I.R lointain, un minimum $\varepsilon_1 \cong 7.92$ pour $\hbar\omega \cong 1.5eV$ dans le proche I.R, un maximum $\varepsilon_1 \cong 10.95$ pour $\hbar\omega \cong 2.69eV$ dans le spectre visible et un minimum $\varepsilon_1 \cong 2.086$ pour $\hbar\omega \cong 4.4eV$ dans le spectre l'U.V, comme décrit ci-dessous dans la **figure II.1(a).**

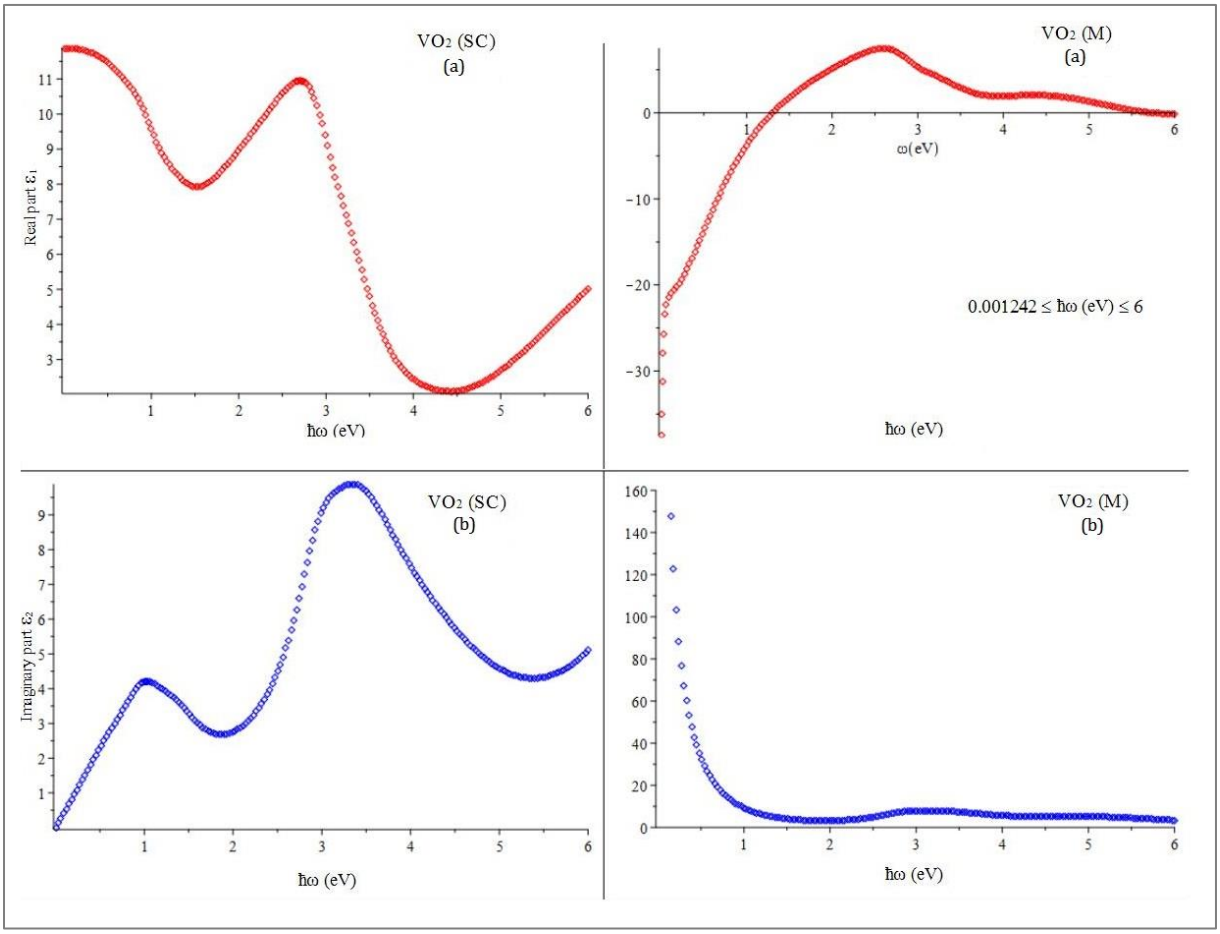


Figure II.1 La variation de la fonction diélectrique ε du dioxyde de Vanadium dans les états semi-conducteur et métallique : (a) la partie réelle ε_1, (b) la partie imaginaire ε_2

Du même, la **figure II.1(b)** montre que la constante diélectrique partie imaginaire ε_2 prend un maximum $\varepsilon_2 \cong 4.2$ pour $\hbar\omega \cong 1.04eV$ dans le proche I.R, un minimum $\varepsilon_2 \cong 2.68$ pour $\hbar\omega \cong 1.9eV$ dans le spectre visible, un maximum $\varepsilon_2 \cong 9.88$ pour $\hbar\omega \cong 3.34eV$ et un minimum $\varepsilon_2 \cong 4.3$ pour $\hbar\omega \cong 5.39eV$ dans le spectre l'U.V.

A l'état métal du dioxyde de Vanadium, pour la constante diélectrique partie réelle ε_1, nous voyons qu'elle est négative dans le spectre infrarouge, le matériau est alors réflectif à partir du spectre infrarouge jusqu'au spectre visible. Par contre, nous observons qu'elle devient positive dans le spectre ultraviolet; le matériau dans ce cas est transmitif, où la constante diélectrique partie réelle ε_1 croît lentement (**Figure II.1(a)**). Le long de l'intervalle $0.001242 < \hbar\omega(eV) < 6$, nous constatons que la constante diélectrique partie imaginaire ε_2 est positive et décroît quand l'énergie $\hbar\omega$ du photon augmente, comme le montre **la figure II.1(b)**.

2.1.2. La transmittivité T

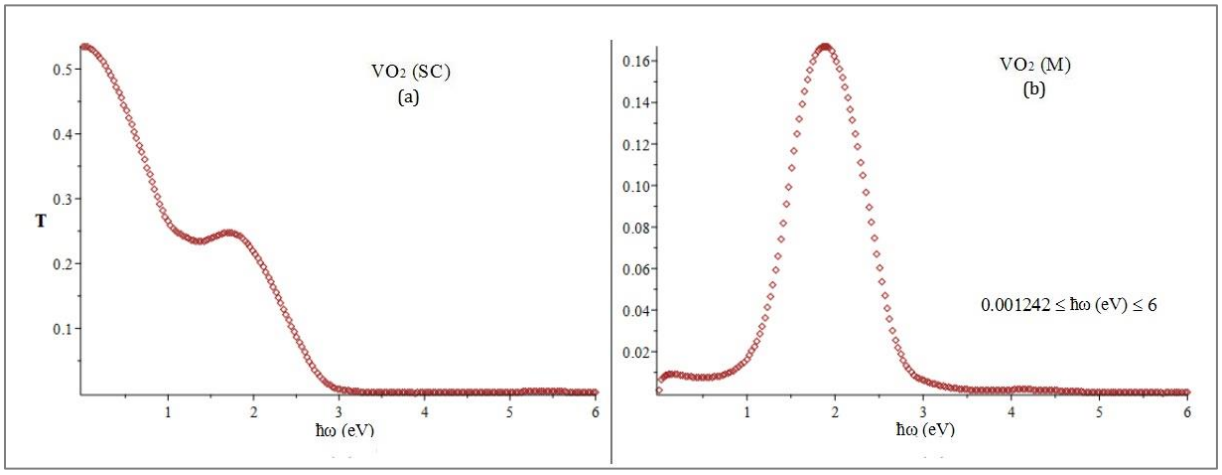


Figure II.2 La variation de la transmittivité T du dioxyde de Vanadium : (a) à l'état de semi-conducteur, (b) à l'état de métal.

La figure II.2(a) montre que pour l'état semi-conducteur de VO_2, la transmittivité T diminue dans l'I.R lointain, quand l'énergie du photon $\hbar\omega$ augmente, elle continue à décroitre dans le moyen I.R et atteint un minimum $T \cong 0.23$ dans le proche I.R pour $\hbar\omega \cong 1.33eV$. Une brève augmentation définie par un maximal $T \cong 0.25$ pour $\hbar\omega \cong 1.72eV$ dans le spectre visible.
Dans l'U.V la transmittivité T diminue brutalement, elle devient minimale et très faible environ 0.001 pour $\hbar\omega \cong 4.7$ eV, puis atteint un léger maximum $T \cong 0.0025$ pour $\hbar\omega \cong 5.4$ eV. Par la suite elle continue à décroitre jusqu'à 0.001 pour l'énergie du photon $\hbar\omega \cong 6$ eV.
A l'état métal du dioxyde de Vanadium, la transmittivité T croit quand l'énergie du photon $\hbar\omega$ augmente dans l'I.R lointain. Elle atteint un maximum $T \cong 0.009$ pour $\hbar\omega \cong 0.151$ eV, puis un minimum $T \cong 0.0074$ pour $\hbar\omega \cong 0.5$ eV dans le moyen I.R et elle croit jusqu'à ce qu'elle atteint un maximum $T \cong 0.169$ pour $\hbar\omega \cong 1.879$ eV dans le spectre visible. Dans le spectre U.V, la transmittivité T décroit vers un minimum $T \cong 0.0015$ pour $\hbar\omega \cong 3.69$ eV, elle atteint

ensuite un maximum T ≅ 0.0018 pour ħω ≅ 1.879 eV, puis elle chute vers une très faible valeur T ≅ $1.8 \cdot 10^{-4}$ pour ħω ≅ 6 eV, comme le montre la **figure II.2(b).**

2.1.3. La réflectivité R

Dans la **figure II.3(a),** la réflectivité R de l'état semi-conducteur du VO2 croît dans l'I.R lointain si l'énergie du photon ħω augmente et atteint 0. 3027 lorsque ħω = 0.04141eV. Elle subit une brève augmentation dans le moyen I.R, environ de R ≅ 0.3028 pour ħω ≅ 0.29eV, puis elle diminue jusqu'à ce qu'elle prenne la valeur R ≅ 0.295 pour ħω ≅ 0.887eV. Elle continue à chuter dans le proche I.R lorsque l'énergie du photon incident augmente.

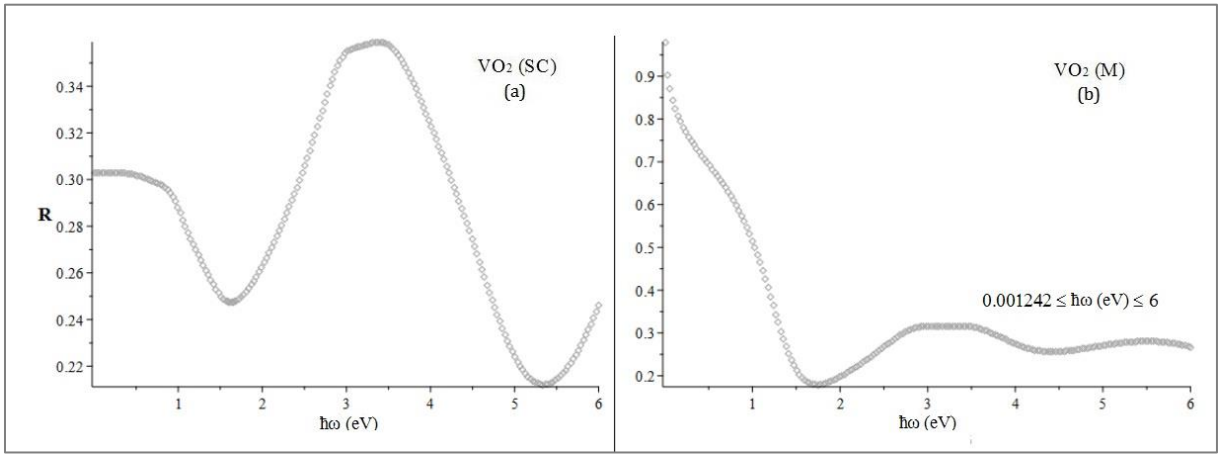


Figure II.1 La variation de la réflectivité R du dioxyde de Vanadium : (a) à l'état de semi-conducteur, (b) à l'état de métal.

Dans le visible, elle atteint un minimum R ≅ 0.2473 pour ħω ≅ 1.64eV.

Pour le spectre U.V la réflectivité R augmente jusqu'à un maximum 0.36 pour ħω ≅ 3.47 eV, puis elle décroît vers un minimum 0.212 pour ħω ≅ 5.34 eV et augmente vers une valeur R ≅ 0.246 pour ħω ≅ 6 eV.

Dans l'état métal de VO_2, la réflectivité R décroît dans l'I.R lointain quand l'énergie du photon ħω augmente, il continue à diminuer dans le moyen et le proche I.R, jusqu'à ce qu'elle atteigne un minimum R ≅ 0.18 pour ħω ≅ 1.724eV, puis elle augmente vers R ≅ 0.31 pour ħω ≅ 3.1eV dans le spectre visible.

La réflectivité R diminue vers un minimum R ≅ 0.251 pour ħω ≅ 4.42eV, puis il augmente vers un maximum R ≅ 0.277 pour ħω ≅ 5.46eV, ensuite elle décroit vers R ≅ 0,26 pour ħω ≅ 6eV dans le spectre U.V, cela est clairement indiqué dans la **figure II.3(b).**

2.1.4. L'indice de réfraction n

La **figure II.4(a)** montre que l'indice de réfraction à l'état de semi-conducteur du dioxyde de vanadium, se caractérise par deux maximums presque égaux, $n_1 \cong 3.446$ pour $\hbar\omega \cong 0.001242eV$ et $n_2 \cong 3.447$ pour $\hbar\omega \cong 2.78$ eV, autour desquelles le matériau VO_2 est absorbant. Lorsque l'indice de réfraction n augmente en fonction de l'énergie $\hbar\omega$, le matériau transmet de la lumière. Cependant, lorsque n diminue pour atteindre deux minimums, ce matériau réfléchit la lumière. Ces deux minimums sont d'environ 2.86 pour $\hbar\omega \cong 1.554$ eV dans le spectre visible et 1.979 pour $\hbar\omega \cong 4.82$ eV dans l'ultraviolet.

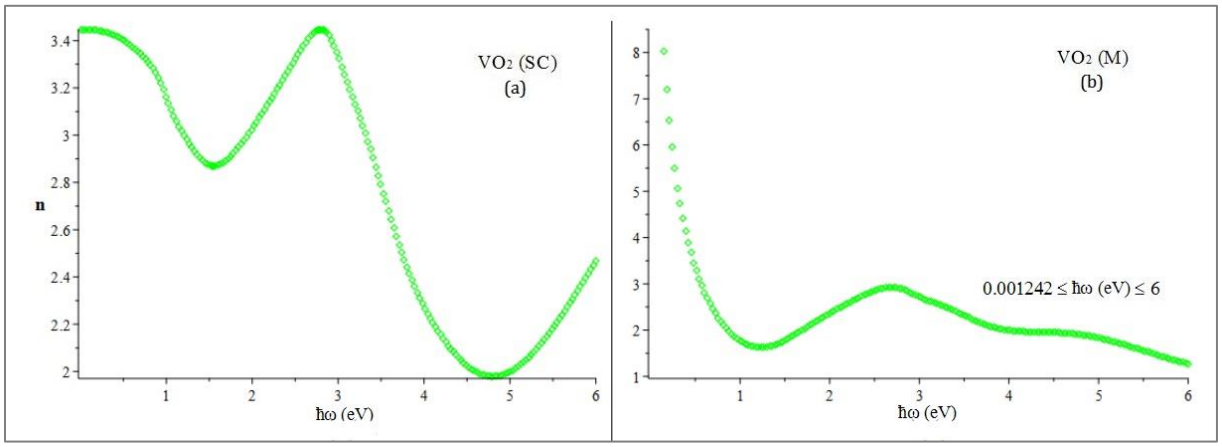


Figure II.2 La variation de l'indice de réfraction n du dioxyde de Vanadium : (a) à l'état de semi-conducteur, (b) à l'état de métal.

Une chute brutale de l'indice de réfraction à l'état métal, dans l'I.R lointain et le moyen I.R, il prend un munimum d'environ 1.652 pour $\hbar\omega \cong 1.225$ eV dans le proche I.R, et un maximum d'environ 2.65 pour $\hbar\omega \cong 2.67$ eV dans le visible, puis il diminue jusqu'à ce qu'il atteint la valeur $n \cong 1.28$ pour $\hbar\omega \cong 6$ eV dans l'U.V, comme on le voit dans la **figure II.4(b).**

2.1.5. Le coefficient d'extinction k

Comme indiqué dans la **figure II.5(a),** le coefficient d'extinction k du dioxyde de vanadium semi-conducteur augmente dans les spectres I.R lointain et le moyen I.R, jusqu'à ce qu'il atteint un maximum $k \cong 0.676$ pour $\hbar\omega \cong 1.08$ eV dans le spectre proche I.R. Dans le spectre visible, il prend un minimum $k \cong 0.451$ pour $\hbar\omega \cong 1.93$ eV, un maximum $k \cong 1.754$ pour $\hbar\omega \cong 3.61$ eV et un minimun $k \cong 0.981$ pour $\hbar\omega \cong 5.63$ eV.

Pour l'etat metal de VO_2, ce coefficient chute brutalement dans le spectre I.R, il prend un minimum $k \cong 0.675$ pour $\hbar\omega \cong 2.08$ eV et un maximum $k \cong 1.543$ pour $\hbar\omega \cong 3.31$ eV dans le spectre U.V, comme le montre la **figure II.5(b)**.

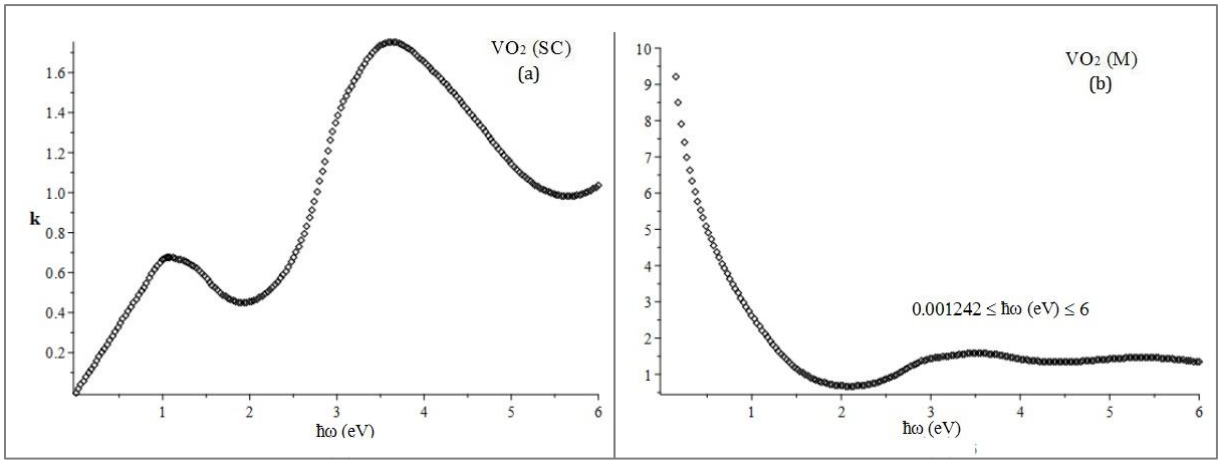


Figure II.5. La variation du coefficient d'extinction k du dioxyde de Vanadium : (a) à l'état de semi-conducteur, (b) à l'état de métal.

2.1.6. Le coefficient d'absorption α

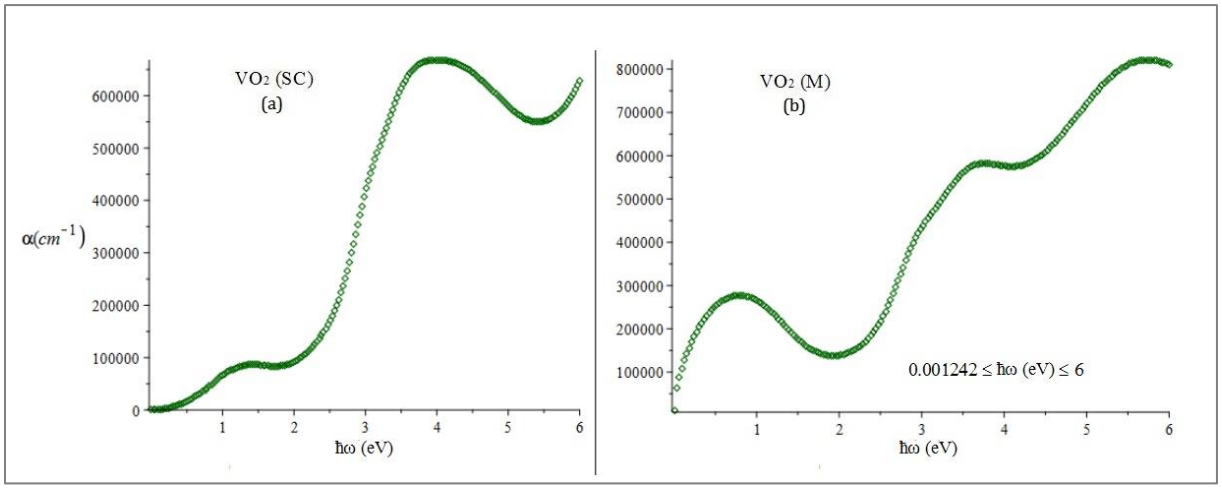


Figure II.6. La variation du coefficient d'absorption α du dioxyde de Vanadium : (a) à l'état de semi-conducteur, (b) à l'état de métal.

Dans l'état semi-conducteur de VO_2, le coefficient d'absorption α prend un maximum $\alpha \cong 87351\ cm^{-1}$ pour $\hbar\omega \cong 1.41$ eV dans le spectre I.R, puis un minimum $\alpha \cong 86732\ cm^{-1}$ pour $\hbar\omega \cong 1.9$ eV dans le spectre visible. Dans le spectre U.V il est caractérisé par un maximum $\alpha \cong 668424\ cm^{-1}$ pour $\hbar\omega \cong 4.01$ eV et un minimum $\alpha \cong 549814\ cm^{-1}$ pour $\hbar\omega \cong 5.42$ eV, comme l'illustre la **figure II.6(a).**

Dans son état métal, il atteint un maximum $\alpha \cong 277232\ cm^{-1}$ pour $\hbar\omega \cong 0.783$ eV dans le spectre I.R, un minimum $\alpha \cong 137542 cm^{-1}$ pour $\hbar\omega \cong 1.9$ eV dans le spectre visible, un maximum $\alpha \cong 582335\ cm^{-1}$ pour $\hbar\omega \cong 3.76$ eV, un minimum $\alpha \cong 576922 cm^{-1}$ pour $\hbar\omega \cong 4.14$ eV et un maximum $\alpha \cong 821507\ cm^{-1}$ pour $\hbar\omega \cong 5.72$ eV dans le spectre U.V. comme le montre la **figure II.6(b).**

2.1.7. L'absorbance CoeffA

Comme le décrit **la figure II.7(a),** à l'état de semi-conducteur, le VO_2, l'absorbance CoeffA est caractérisée par : un maximum $CoeffA \cong 0.511$ pour $\hbar\omega \cong 1.449$ eV dans le spectre I.R, un minimum $CoeffA \cong 0.503$ pour $\hbar\omega \cong 1.74$ eV, un maximum $CoeffA \cong 0.637$ pour $\hbar\omega \cong 2.77$ eV dans le spectre visible et un minimum $CoefA \cong 0.640$ pour $\hbar\omega \cong 3.46$ eV, un maximum de $CoeffA \cong 0.785$ pour $\hbar\omega \cong 5.27$ eV dans le spectre U.V.

Pour l'etat métal, l'absorbance augmente dans le spectre I.R, jusqu'à ce qu'il atteint un maximum $CoeffA \cong 0.68$ pour $\hbar\omega \cong 1.554$ eV puis un minimum $CoeffA \cong 0.64$ pour $\hbar\omega \cong 2.02$ eV dans le spectre visible. Elle prend un maximum $CoeffA \cong 0.742$ pour $\hbar\omega \cong 4.43$ eV et un minimum $CoeffA \cong 0.719$ pour $\hbar\omega \cong 5.57$ eV dans le spectre U.V. Ceci est illustré dans la **figure II.7(b).**

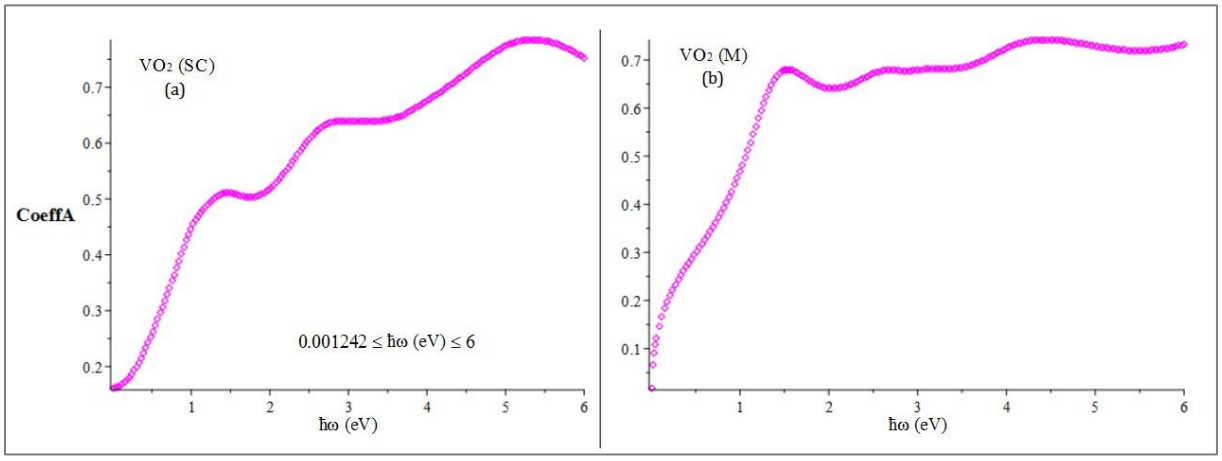


Figure II.7 La variation de l'absorbance CoeffA du dioxyde de Vanadium ; (a) à l'état de semi-conducteur, (b) à l'état de métal.

3. Discussion:

- Pour l'état semi-conducteur de VO_2 : l'indice de réfraction diminue par l'augmentation de l'énergie des photons incidents de l'infrarouge jusqu'à l'ultraviolet, alors que le coefficient d'extinction k croît.

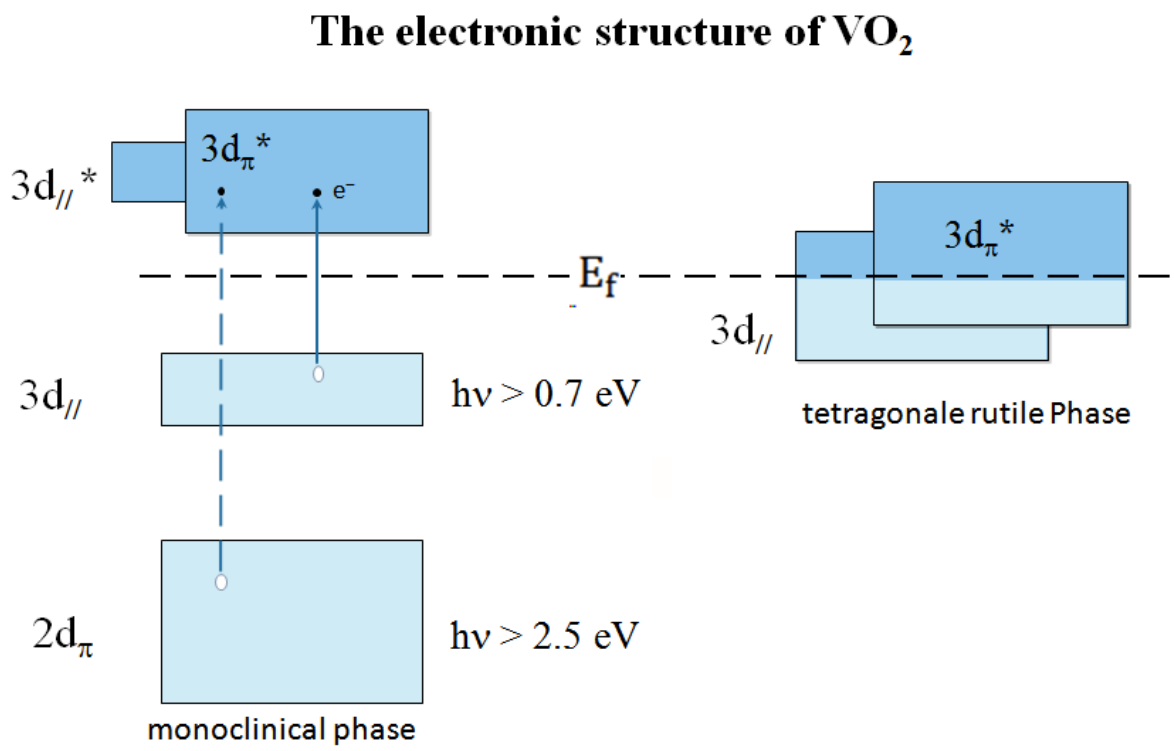
- Pour l'état metal de VO_2 : la phase de l'onde incidente diminue par la chute de l'indice de réfraction, et l'amplitude de l'onde décroît énormément dans l'infrarouge et légerement dans le visible jusqu'à l'ultraviolet.
- La variation du coefficient d'extinction k nous informe sur l'évolution de l'amplitude de l'onde lumineuse qui se propage dans le dioxyde de vanadium en fonction de l'énergie ħω des photons incidents dans chaque domaine spectral. Alors que la variation de l'indice de réfraction n, en fonction de l'énergie ħω des photons incidents reflète des informations intéressantes sur l'évolution de la phase ϕ de l'onde lumineuse qui se propage dans ce matériau, soit dans l'état semi-conducteur ou métal. On voit une décroissance exponentielle de k et de n pour le VO_2 métal.

Le **tableau II.2** résume la variation de l'amplitude et la phase de l'onde lumineuse incidente à travers le film de VO_2, ceci est décrit successivement par l'évolution de l'indice de réfraction n et du coefficient d'extinction k dans les spectres infrarouge, visible et ultraviolet. Ce qui nous permet de connaitre l'intensité lumineuse transmise, réfléchie, et absorbée par cette couche mince du dioxyde de Vanadium.

Tableau II.2. La comparaison des valeurs de n, k au bord du spectre IR, du visible et de l'UV du VO_2 dans les états semi-conducteurs et métal.

	VO_2 (SC)		**VO_2 (M)**	
ħω(eV)	**n**	**k**	**n**	**k**
0.001242	3.446	0.00079	98.9	99.15
0.04141	3.446	0.026	16.51	17.46
0.887	3.257	0.6	1.96	3.04
1.553	2.869	0.546	1.87	1.042
3.1	3.23	1.47	2.65	1.45
6	2.46	1.035	1.28	1.32

Le **schéme. II.2** décrit Les transitions bande à bande pour l'état semi-conducteur de VO_2, si l'énergie des photons incidents est supérieure au gap 0.7eV ou à 2.5 eV ; ces transitions sont donc responssables de la variation de la reflectivité, la transmittivité et du CoeffA de cette couche mince. Alors que pour l'état métal la mobilité des électrons libres influent néttement sur ces constantes optiques selon le spéctre lumineux.



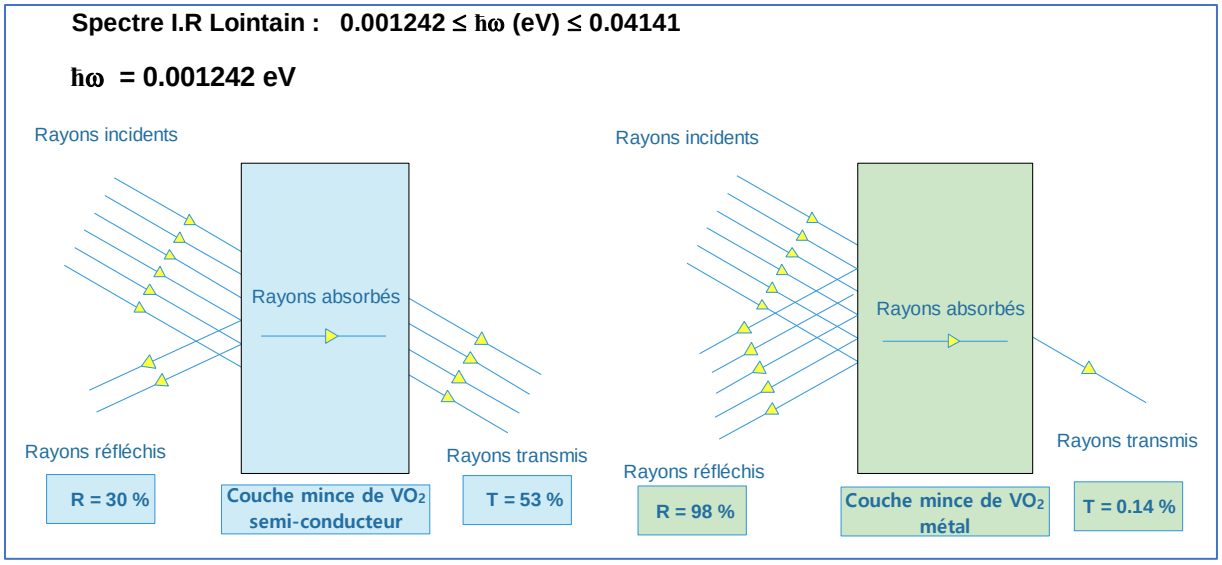
Scheme II.2. Représentation de la structure de bande électronique du dioxyde de Vanadium dans la phase monoclinique, à gauche, et dans la phase tétragonale, à droite.

D'après nos résultats illustrés dans le **tableau II.3**, on remarque bien que la relation $\mathrm{CoeffA} + \mathrm{T} + \mathrm{R} = 1$, est bien vérifiée dans cette étude. Ce qui nous permet de créer une carte d'identification optique globale de ce matériau, afin de faire un bon choix de son utilité pratique selon le spectre énergétique des photons incidents.

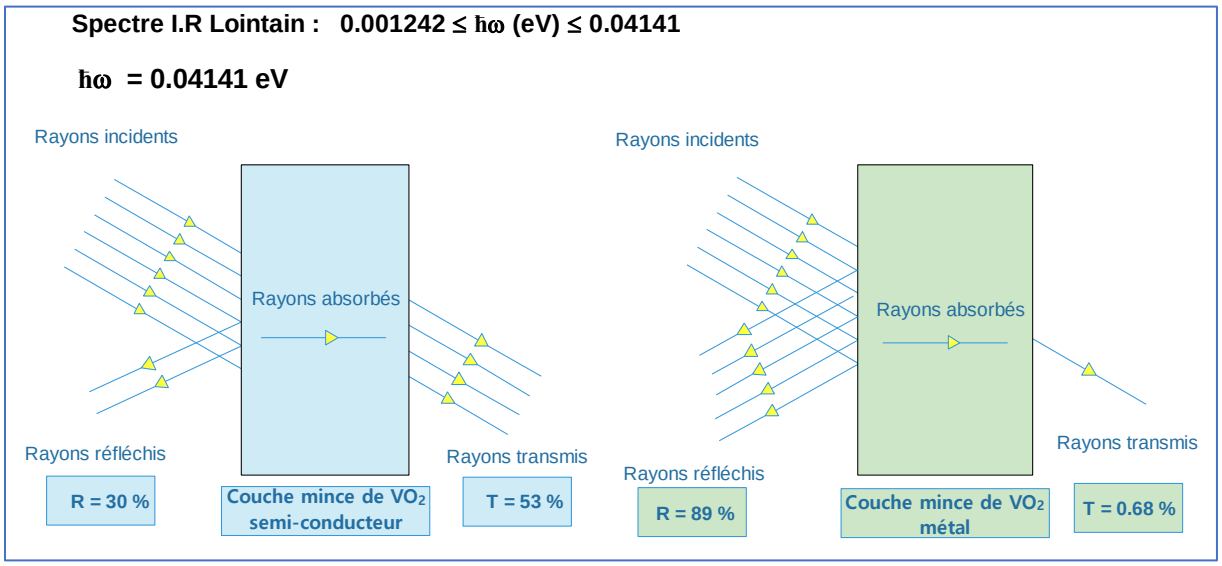
Tableau II.3. La comparaison des valeurs de R, T et CoeffA au bord de l'IR, des spectres visible et UV du VO_2 dans les états semi-conducteurs et métal.

	VO_2 (SC)			**VO_2 (M)**		
ħω(eV)	**R**	**T**	**CoeffA**	**R**	**T**	**CoeffA**
0.001242	0.3	0.53	0.16	0.98	0.0014	0.018
0.04141	0.3	0.53	0.16	0.89	0.0068	0.1
0.887	0.29	0.29	0.4	0.56	0.012	0.42
1.553	0.24	0.24	0.5	0.19	0.125	0.67
3.1	0.35	0.004	0.63	0.31	0.0048	0.68
6	0.24	0.001	0.75	0.26	$1.8 \cdot 10^{-4}$	0.73

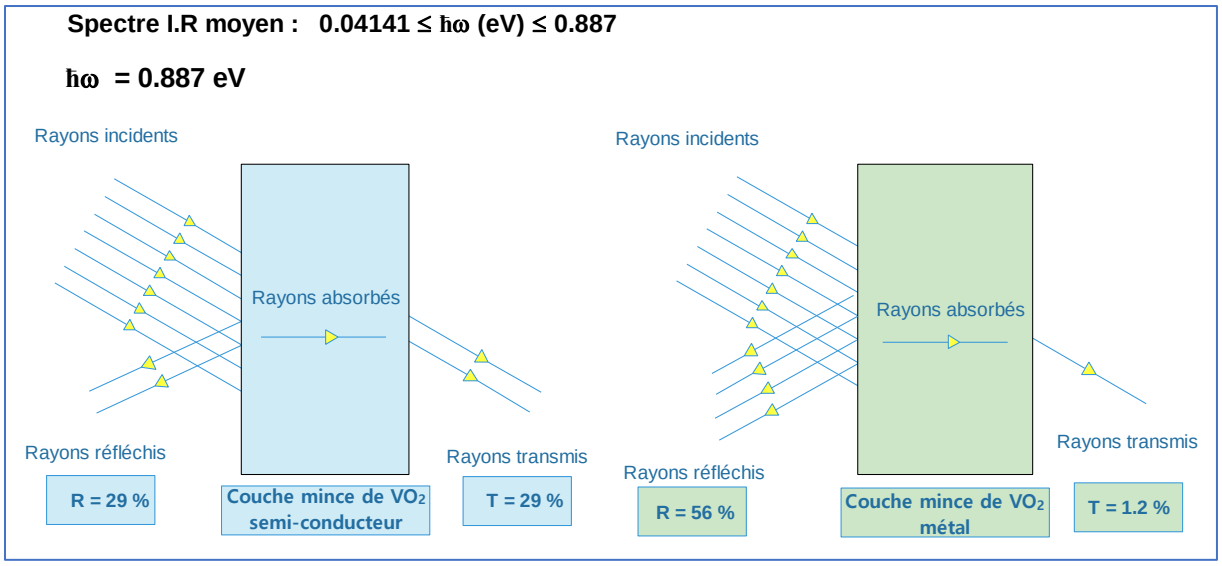
À partir des données du **tableau II.3**, nous allons expliquer la réponse optique de cette couche mince du dioxyde de Vanadium aux bornes de chaque domaine spectral à l'aide des schémas suivants :



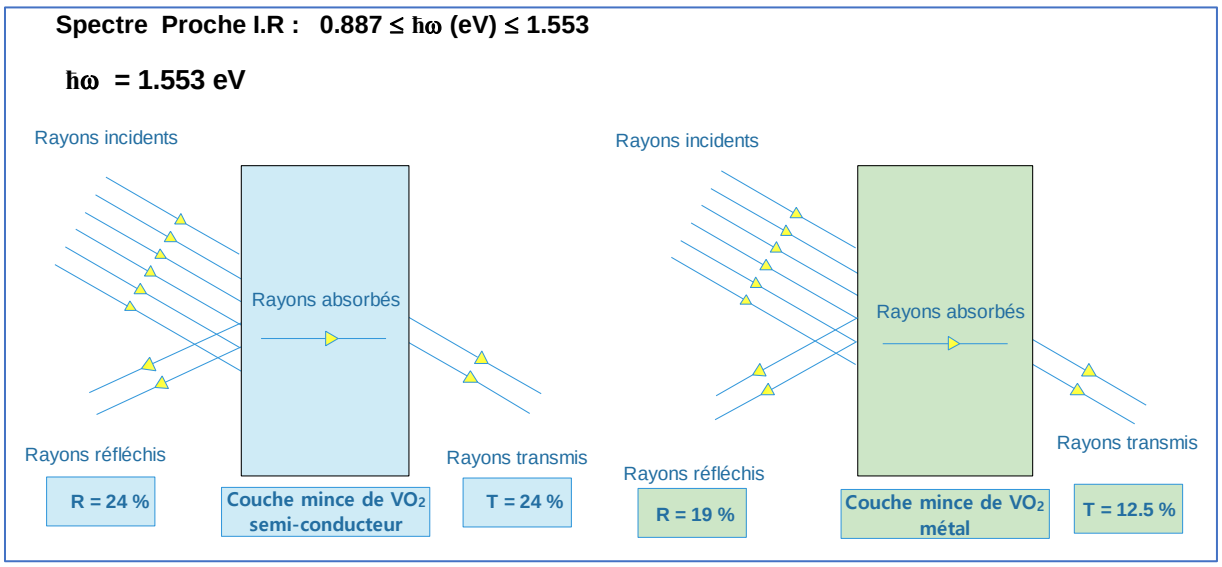
Schémas II.3. La réflectivité, la transmittivité en pourcentage de VO_2 dans l'infrarouge lointain pour l'énergie du photon incident $\hbar\omega = 0.001242\ eV$ pour les deux états métal et semi-conducteur.



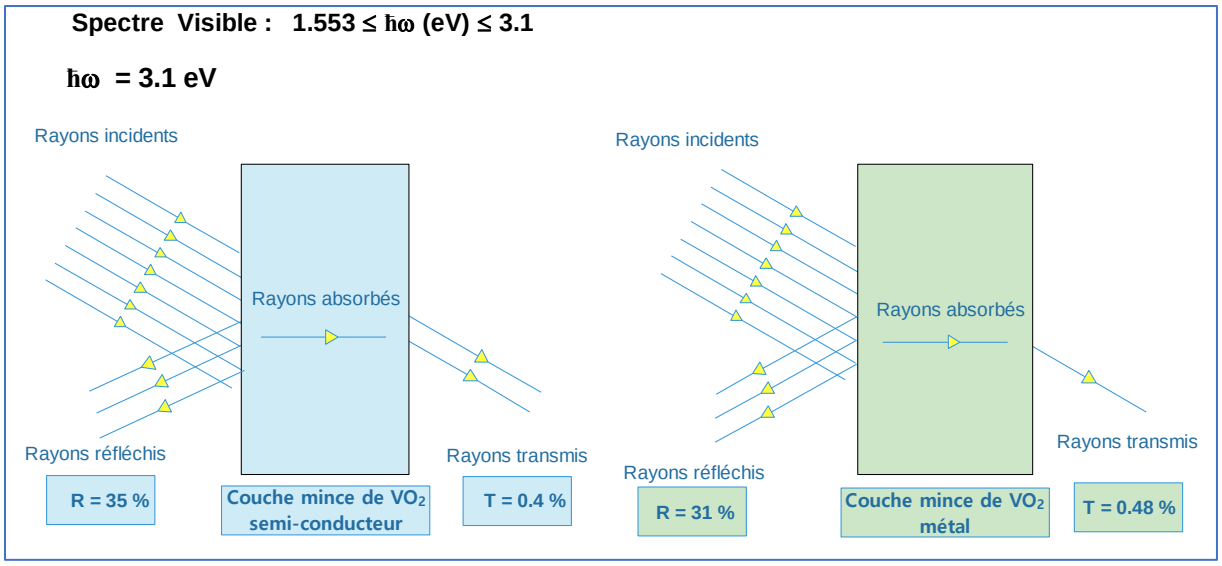
Schémas II.4. La réflectivité, la transmittivité en pourcentage de VO_2 dans l'infrarouge lointain pour l'énergie du photon incident $\hbar\omega = 0.04141\ eV$ pour les deux états métal et semi-conducteur.



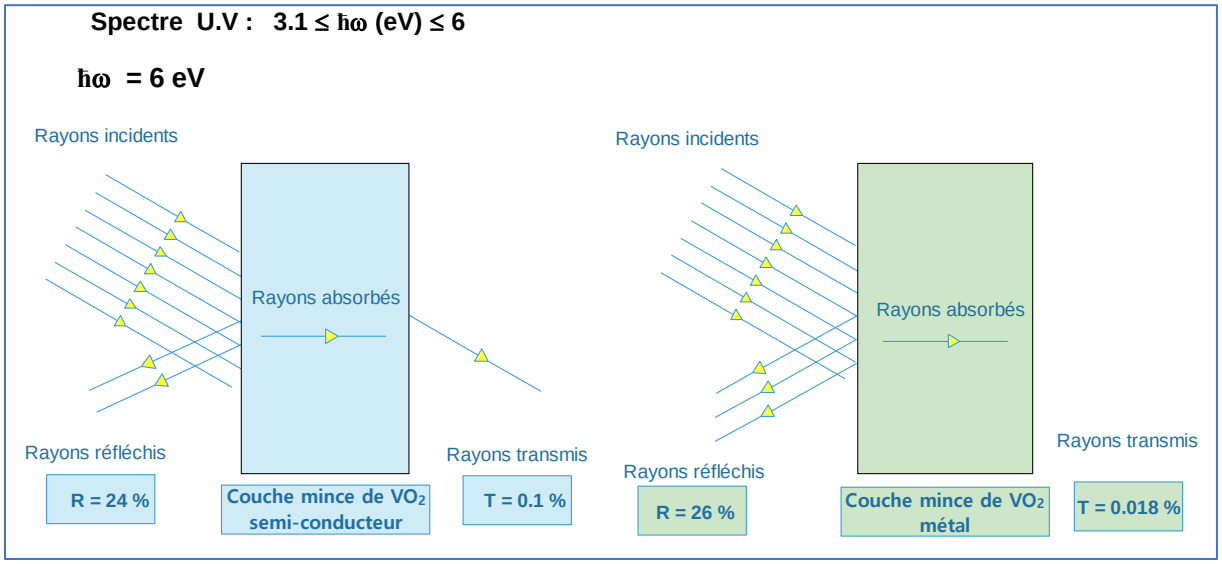
Schémas II.5. La réflectivité, la transmittivité en pourcentage de VO_2 dans l'infrarouge moyen pour l'énergie du photon incident $\hbar\omega = 0.887$ eV pour les deux états métal et semi-conducteur.



Schémas II.6. La réflectivité, la transmittivité en pourcentage de VO_2 dans l'infrarouge proche pour l'énergie du photon incident $\hbar\omega = 1.533$ eV pour les deux états métal et semi-conducteur.



Schémas II.7. La réflectivité, la transmittivité en pourcentage de VO_2 dans le visible pour l'énergie du photon incident $\hbar\omega = 3.1$ eV pour les deux états métal et semi-conducteur.



Schémas II.8. La réflectivité, la transmittivité en pourcentage de VO_2 dans le spectre U.V pour l'énergie du photon incident $\hbar\omega = 6$ eV pour les deux états métal et semi-conducteur.

A l'aide de cette modélisation, nous constatons que :

- Dans le spectre l'I.R lointain $0.001242 < \hbar\omega(eV) < 0.04242$:

Le **schéma II.3** montre que la couche mince de VO_2 semi-conducteur est énormément transmittive, T ≅ 53 % ainsi que sa réflectivité R ≅ 30 % et son absorbance coeffA ≅ 16 %, tandis que la couche mince de VO_2 métal est très réfléchissante R ≅ 98 % ; très faiblement transmittive T ≅ 0.14 % et moins absorbante coeffA ≅ 1,8 % pour $\hbar\omega = 0.001242$ eV, alors

que, selon le **schéma II.4**, pour $\hbar\omega = 0.04141$ eV nous remarquons que dans l'état semi-conducteur, de VO_2, la transmittivité T, la réflectivité R et l'absorbance ne changent pas, même chose pour l'état métal qui reste très réfléchissante $R \cong 89\ \%$ et peu absorbante $coeffA \cong 10\ \%$ et très faiblement transmittive $T \cong 0.68\ \%$,

- Le **schéma II.5** indique que dans le spectre l'I.R moyen pour $\hbar\omega = 0{,}887$ eV :

La couche mince de VO_2 à l'état métal est très réfléchissante $R \cong 56\ \%$, alors que sa transmittivité est très faible $T \cong 1.2\ \%$, son absorbance est $coeffA \cong 42\ \%$.

Pour l'état semi-conducteur de VO_2 nous constatons que cette couche mince est transmittive, réflective et absorbante à cause de la transition électronique de la bande de conduction $3d_{\|}$ vers $3d_{\pi}^{*}$ (bande de valence) puisque $\hbar\omega > E_g$ (l'énergie des photons incidents est plus élevée que l'énergie du gap).

- Le **schéma II.6** montre que dans le spectre proche I.R pour $\hbar\omega = 1.553$ eV:

La couche mince de VO_2 métal reste réfléchissante, transmittive et très absorbante ($T \cong 12.5\ \%$, $R \cong 19\ \%$, $coeffA \cong 67\ \%$) car pour $\hbar\omega < \omega_p$, l'onde lumineuse incidente est réfléchie. Dans ce cas les intensités, réfléchie I_r, absorbée I_a et transmise I_t sont reliées à l'intensité incidente I_0 par les relations suivantes:

$$I_r \cong 19\ \% \cdot I_0 \quad ; \quad I_a \cong 67\ \% \cdot I_0 \quad ; \quad I_t \cong 12.5\ \% \cdot I_0$$

La couche mince de VO_2 semi-conducteur est transmittive, réfléchissante et plus absorbante ($T \cong 24\ \%$, $R \cong 24\ \%$, $coeffA \cong 50\ \%$), ceci est dû à la transition électrique bande-bande car $\hbar\omega > E_g$.

- Le **schéma II.7** indique que dans le spectre visible pour $\hbar\omega = 3.1$ eV :

Le dioxyde de vanadium à l'état métal reste réfléchissant, très faiblement transmittive, et très absorbant ($T \cong 0.48\ \%$, $R \cong 31\ \%$, $coeffA \cong 68\ \%$), ceci est due aux électrons libres et aussi à l'ionisation de quelques atomes du milieu qui devient absorbant.

La couche mince du dioxyde de vanadium semi-conducteur est réfléchissante, très faiblement transmittive et très absorbante ($T \cong 0.4\ \%$, $R \cong 35\ \%$, $coeffA \cong 63\ \%$) on explique ce comportement optique par la transition électronique bande-bande, à partir de la bande de conduction $3d_{\|}$ vers $3d_{\pi}$ car $\hbar\omega > 0.7$ eV et aussi de la bande $2d_{\pi}$ vers $3d_{\pi}$ car $\hbar\omega > 2.5$ ev en utilisant la structure de bande du dioxyde de vanadium semi-conducteur. Le milieu devient

ionisé, il devient assez absorbant des rayons incidents et la réflectivité est due à la transition électronique bande à bande.

- Le **schéma II.8** montre que dans le spectre ultraviolet pour $\hbar\omega = 6$ eV :

Le dioxyde de vanadium à l'état métal, est réfléchissant, presque non transmittive et énormément absorbant ($T \cong 0.018\ \%, R \cong 26\ \%$, coeffA $\cong 73\ \%$). Dans ce cas l'énergie des photons incidents est supérieure à $\omega_p = 4.47$eV, les ondes lumineuses incidentes sont très faiblement transmises, alors que celles qui sont absorbés sont très énormes. On dit que l'absorbance de ces ondes dans le métal est grande si $\hbar\omega > \omega_p$. Même si $\hbar\omega > E_g$, les électrons libres sont attirés vers les charges positives oscillantes de ce milieu qui devient absorbant. On retient pour le VO_2 métal, si $\hbar\omega < \omega_p$, les photons incidents sont très réfléchis (R est élevée et T faible), c'est le cas de son comportement optique dans l'I.R et le visible, alors que dans l'U.V, à cause de $\hbar\omega > \omega_p$, c'est l'absorbance CoeffA qui domine, la transmittivité est faible et la réflectivité est environ de 26 %.

La couche mince du dioxyde de vanadium à l'état semi-conducteur est réfléchissante et très absorbante ($T \cong 0.1\ \%$, $R \cong 24\ \%$, coeffA $\cong 75\ \%$), et très faiblement transmittive, car le milieu devient très ionisé par les transitions bande-bande, des électrons de bande $3d_{\|}$ vers $3d_{\pi}^{*}$ (en effet $\hbar\omega = 6$ eV, $E_g = 0.7$ eV, $\hbar\omega > E_g$), et ceux de la bande $2d_{\pi}$ vers $3d_{\pi}^{*}$ (car $\hbar\omega > 2.5$ eV), ceci est nettement visualisé dans la structure de bande de VO_2 à l'état semi-conducteur. La réflectivité est donc due à ces transitions électroniques, et l'absorbance élevée s'explique par l'ionisation du milieu.

Dans l'infrarouge, le dioxyde de Vanadium métal est très réflectif ($0.5 \leq R \leq 0.9$), alors que sa transmittance est très faible ($T \leq 0.0068$). Pour le VO_2 semi-conducteur, sa transmittivité T est : $(0.29 \leq T \leq 0.53)$, on voit bien dans cette variation que T atteint un maximum et un minimum. Dans l'ultraviolet, la réflectivité du dioxyde de Vanadium métal diminue avec l'augmentation de l'énergie $\hbar\omega$ des photons incidents, alors que sa transmittivité subit une forte diminution visible ($R \cong 0.26\ ; T \cong 1.8 \cdot 10^{-4}$ pour $\hbar\omega = 6$ eV). La réflectivité de VO_2 semi-conducteur décroit de 0.35 jusqu'à 0.21 pour $\hbar\omega \cong 5.30$ eV puis elle augmente légèrement vers 0.24 pour $\hbar\omega = 6$ eV, la réflectivité minimale $R_{min} = 0.21$ pour $\hbar\omega \cong 5.30$ eV

Le **tableu II.4** représente le comportement de l'absorption par unité de longueur le long de cette couche mince de l'infrarouge jusqu'à l'utraviolet. Ainsi que le seuil d'absorption dans les deux états semiconducteur et métal.

Tableau II.4 La comparaison des valeurs de α au bord de l'IR, du spectre visible et de l'UV du VO2 dans les états semi-conducteurs et métal**.**

	VO_2 (SC)	VO_2 (M)
ħω(eV)	**α**	**α**
0.001242	0.099	$1.2 \cdot 10^4$
0.04141	111.14	$7.3 \cdot 10^4$
0.887	$5.1 \cdot 10^4$	$2.73 \cdot 10^5$
1.553	$8.5 \cdot 10^4$	$1.63 \cdot 10^5$
3.1	$4.6 \cdot 10^5$	$4.57 \cdot 10^5$
6	$6.28 \cdot 10^5$	$8.01 \cdot 10^5$

A partir de cette étude, en collectant les points spécifiques de ces courbes - notamment les points maximum et minimum de ces fonctions optiques de ce matériau dans les spectres infrarouge, ultraviolet et visible - nous pouvons faire une programmation fonctionnelle d'une pratique souhaitée de ce matériau en fonction de l'application utilisée [35].

Conclusion Chapitre II

À partir des paramètres physiques de la table de spectroscopie ellipsométrique, nous pouvons extraire le taux de variation des constantes optiques de la couche mince de VO2 à l'état de semi-conducteur ou à l'état métallique en fonction de l'énergie des photons incidents dans chaque spectre, de l'infrarouge à l'ultraviolet. Cette étude montre l'utilité pratique de ce matériau dans le monde des nanotechnologies.

Le prochain chapitre sera dédié à l'étude de deux applications du VO_2, l'une dans le domaine de l'informatique, qui consiste à utiliser des couches minces de VO_2 dans les mémoires optiques pour augmenter la vitesse de stockage, et l'autre dans le domaine de l'énergie, qui offre la possibilité d'utiliser des nanoparticules de VO_2 dans les carburants afin d'améliorer le processus de combustion et les performances du moteur.

Références du Chapitre II

[1] Li H, Wang X, Zhu X, Duan X, Pan A. Composition modulation in one-dimensional and two-dimensional chalcogenide semiconductor nanostructures. Chemical Society Reviews.2018;47(20):7504–21.

[2] Li H, Wu X, Liu H, Zheng B, Zhang Q, Zhu X, et al. Composition-Modulated Two-Dimensional Semiconductor Lateral Heterostructures via Layer-Selected Atomic Substitution. ACS Nano; 2016 Dec 21;11(1):9617

[3] Li H, Liu H, Zhou L, Wu X, Pan Y, Ji W, et al. Strain-Tuning Atomic Substitution in Two-Dimensional Atomic Crystals. ACS Nano; 2018 Apr 24;12(5):4853–60.

[4] F.J. Morin, Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature, Phys. Rev. Lett. 3 (1959) 34–36. doi:10.1103/PhysRevLett.3.34.

[5] C. Kübler, H. Ehrke, R. Huber, R. Lopez, A. Halabica, R.F. Haglund, A. Leitenstorfer, Coherent structural dynamics and electronic correlations during an ultrafast insulator-to-metal phase transition in VO2, Phys. Rev. Lett. 99 (2007) 1–4. doi:10.1103/PhysRevLett.99.116401.

[6] R.J.O. Mossanek, M. Abbate, Optical response of metallic and insulating VO2 calculated with the LDA approach, J. Phys. Condens. Matter. 19 (2007) 346225. doi:10.1088/0953-8984/19/34/346225.

[7] O.Y. Berezina, a. a. Velichko, L. a. Lugovskaya, a. L. Pergament, G.B. Stefanovich, Metal-semiconductor transition in nonstoichiometric vanadium dioxide films, Inorg. Mater. 43 (2007) 505–511. doi:10.1134/S0020168507050123.

[8] J. Cao, Y. Gu, W. Fan, L.Q. Chen, D.F. Ogletree, K. Chen, N. Tamura, M. Kunz, C. Barrett, J. Seidel, J. Wu, Extended mapping and exploration of the vanadium dioxide stress-temperature phase diagram, Nano Lett. 10 (2010) 2667–2673. doi:10.1021/nl101457k.

[9] L. Kang, Y. Gao, Z. Chen, J. Du, Z. Zhang, H. Luo, Pt/VO2 double-layered films combining thermochromic properties with low emissivity, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 94 (2010) 2078–2084. doi:10.1016/j.solmat.2010.06.023.

[10] Kana, J. K., Ndjaka, J. M., Vignaud, G., Gibaud, A., Maaza, M., Optics Communications, 2011, vol. 284, no 3, p. 807-812.

[11] A. Ben Chaib, A. Mdaa, I. Zorkani, A. Jorio, Optical properties of the Vanadium dioxide, J. Adv. Phys. 8 (2015) 2148–2155.

[12] A. Ben Chaib, A. Mdaa, I. Zorkani, A. Jorio, Optical properties of a thin layer of the Vanadium dioxide at the metal state, J. Adv. Phys. 9 (2015) 1–8.

[13] A. Ben chaib, Z. Mohammed, I. Zorkani, A. Mdaa, A. Jorio, Study of the Absorptance of a Thin Layer of the Vanadium Dioxide, Indian J. Sci. Technol. 9 (2016). doi:10.17485/ijst/2016/v9i48/100111.

[14] Lappalainen J, Heinilehto S, Jantunen H, Lantto V. Electrical and optical properties of metal-insulator-transition VO2 thin films. Journal of Electroceramics. (2008) 22(1-3),73–7

[15] Cavalleri, T. Dekorsy, H. H. W. Chong, J. C. Kieffer, R. W. Schoenlein,"Evidence for a structurally-driven insulator- to-metal transition in VO2: A view from the ultrafast timescale", Physical Review B, 70, (2004).

[16] Eyert, V.: The metal-insulator transitions of VO2:A band theoretical approach. Ann. Phys (2002Gmelin Handbook. Section Vanadium Oxides. 1990;16:482.

[17] Paradis, S., Laou, P., Alain, D., "Doped Vanadium Dioxide with Enhanced Infrared Modulation", Technical Memorandum DRDC-VALCARTIER-TM-2007-002, 4 (2007).

[18] Andersson G, Paju J, Lang W, Berndt W. Studies on Vanadium Oxides. I. Phase Analysis. Acta Chemica Scandinavica. Danish Chemical Society; 1954;8:1599–606

[19] Kana, J. K., Vignaud, G., Gibaud, A., & Maaza, M. Thermally driven sign switch of static dielectric constant of VO2 thin film. Optical Materials, (2016). 54, 165-169.

[20] Drude, Paul (1900). "Zur Elektronentheorie der metalle". Annalen der Physik 306 (3): 566.

[21] Drude, Paul (1900). "Zur Elektronentheorie der Metalle; II. Teil. Galvanomagnetische und thermomagnetische Effecte". Annalen der Physik 308 (11): 369

[22] Fox M (2010) Optical properties of solids, 2nd edn. Oxford University Press, Oxford, pp 33–44

[23] Chuang S (2009) Physics of photonic devices, 2nd edn. Wiley, New York, pp 193–196

[24] H.A. Lorentz, The motion of electrons in metallic bodies. I Proceedings Koninklijke Akademie van Wetenschappen 7: 438-453 (1905).

[25] H.A. Lorentz, The motion of electrons in metallic bodies. II Proceedings Koninklijke Akademie van Wetenschappen 7: 585-593 (1905)

[26] H.A. Lorentz, The motion of electrons in metallic bodies. III Proceedings Koninklijke Akademie van Wetenschappen 7: 684-691 (1905)

[27] Rivas JG, Snchez-Gil JA, Kuttge M, Bolivar PH, Kurz H (2006) Optically switchable mirrors for surface plasmon polaritons propagating on semiconductor surfaces. Phys Rev B 74:245–324

[28] Huang Y, Ho ST (2006) Computational model of solid state, molecular, or atomic media for FDTD simulation based on a multilevel multi-electron system governed by Pauli exclusion and Fermi-Dirac thermalization with application to semiconductor photonics. Opt Express 14:3569–3587

[29] Hryciw A, Jun YC, Brongersma ML (2010) Plasmonic: electrifying plasmonics on silicon. Nat Mater 9:3–4

[30] Lee KH, Ahmed I, Goh RSM, Khoo EH, Li EP, Hung TGG (2011) Implementation of the FDTD method based on the Lorentz-Drude model on GPU for plasmonics applications. Prog Electromagnet Res 116:441–456

[31] Janke C, Rivas JG, Bolivar PH, Kurz H (2005) All optical switching of electromagnetic radiation through subwavelength apertures. Opt Lett 30(18):2357–2359

[32] Ahmed I, Khoo E, Kurniawan O, Li E (2011) Modeling and simulation of active plasmonics with the FDTD method by using solid state and Lorentz–Drude dispersive model. J Opt Soc Am B 28(3):325–359

[33] Van Exter M, Grischkowsky D (1990) Optical and electronics properties of doped silicon from 0.1 to 2 THz. Appl Phys let 56(17):1694–1696

[34] R. De L. Kronig , W. G Penney . "Quantum Mechanics of Electrons in Crystal Lattices". Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences; 1931 Feb 3;130(814):499–513

[35] Zouini M, Chaib AB, Mdaa A, el Khattabi EM. Information Restitution in the Optical Memories using a Thin Layer of the Vanadium Dioxide. Journal of Engineering Science and Technology Review, 11(5), 26–34 (2018).

Liste de figures du Chapitre II

Schéma II.1: Représentation simplifié du modèle d'oscillateur de Lorentz pour deux atomes 44

Figure II.1 La variation de la fonction diélectrique ε du dioxyde de Vanadium dans les états semi-conducteur et métallique : (a) la partie réelle ε_1, (b) la partie imaginaire ε_2 58

Figure II.2 La variation de la transmittivité T du dioxyde de Vanadium : (a) à l'état de semi-conducteur, (b) à l'état de métal. 59

Figure II.3 La variation de la réflectivité R du dioxyde de Vanadium : (a) à l'état de semi-conducteur, (b) à l'état de métal. 60

Figure II.4 La variation de l'indice de réfraction n du dioxyde de Vanadium : (a) à l'état de semi-conducteur, (b) à l'état de métal..... 61

Figure II.5. La variation du coefficient d'extinction k du dioxyde de Vanadium : (a) à l'état de semi-conducteur, (b) à l'état de métal..... 62

Figure II.6. La variation du coefficient d'absorption α du dioxyde de Vanadium : (a) à l'état de semi-conducteur, (b) à l'état de métal..... 62

Figure II.7 La variation de l'absorbance CoeffA du dioxyde de Vanadium ; (a) à l'état de semi-conducteur, (b) à l'état de métal. 63

Scheme II.2. Représentation de la structure de bande électronique du dioxyde de Vanadium dans la phase monoclinique, à gauche, et dans la phase tétragonale, à droite. 65

Schémas II.3. La réflectivité, la transmittivité en pourcentage de VO_2 dans l'infrarouge lointain pour l'énergie du photon incident $\hbar\omega = 0.001242\ \text{eV}$ pour les deux états métal et semi-conducteur. 66

Schémas II.4. La réflectivité, la transmittivité en pourcentage de VO_2 dans l'infrarouge lointain pour l'énergie du photon incident $\hbar\omega = 0.04141\ \text{eV}$ pour les deux états métal et semi-conducteur. 66

Schémas II.5. La réflectivité, la transmittivité en pourcentage de VO_2 dans l'infrarouge moyen pour l'énergie du photon incident $\hbar\omega = 0.887\ \text{eV}$ pour les deux états métal et semi-conducteur. 67

Schémas II.6. La réflectivité, la transmittivité en pourcentage de VO_2 dans l'infrarouge proche pour l'énergie du photon incident $\hbar\omega = 1.533\ \text{eV}$ pour les deux états métal et semi-conducteur. 67

Schémas II.7. La réflectivité, la transmittivité en pourcentage de VO_2 dans le visible pour l'énergie du photon incident $\hbar\omega = 3.1\ \text{eV}$ pour les deux états métal et semi-conducteur. 68

Schémas II.8. La réflectivité, la transmittivité en pourcentage de VO_2 dans le spectre U.V pour l'énergie du photon incident $\hbar\omega = 6\ \text{eV}$ pour les deux états métal et semi-conducteur. 68

Liste de tableaux du Chapitre II

Tableau II.1 Oscillateurs lorentziens et paramètres de Drude de la loi de dispersion utilisée pour reproduire les constantes diélectriques expérimentales d'un film mince de VO_2 (100 nm) à son état semi-conducteur θ = 30 °C et à son état métallique θ = 85 °C [19]. 57

Tableau II.2. La comparaison des valeurs de n, k au bord du spectre IR, du visible et de l'UV du VO_2 dans les états semi-conducteurs et métal. 64

Tableau II.3. La comparaison des valeurs de R, T et CoeffA au bord de l'IR, des spectres visible et UV du VO_2 dans les états semi-conducteurs et métal. 65

Tableau II.4 La comparaison des valeurs de α au bord de l'IR, du spectre visible et de l'UV du VO_2 dans les états semi-conducteurs et métal. 71

Chapitre III : L'intégration du dioxyde de vanadium dans les masses de stockage sous forme de couches minces et dans les carburants sous forme de nano-additifs.

Table des matières Chapitre III

Introduction Chapitre III 79
I. Modélisation mathématique de l'énergie dissipée dans le dioxyde de Vanadium 80
II. L'exploitation de l'énergie dissipée dans le dioxyde de Vanadium 84
1. Domaine de l'informatique 84
1.1. Types de stockage de l'information 84
1.2. La vitesse de stockage des données dans les mémoires optiques et les masses de stockage 85
2. Domaine de l'énergie 93
2.1. Aperçus biblioghraphique 93
2.2. L'utilisation de nanoparticules de dioxyde de vanadium comme nano-additifs dans les carburants. 94
Conclusion Chapitre III 97
Références du chapitre III 98
Liste de figures du Chapitre III 100
Liste de tableaux du Chapitre III ..... **Erreur ! Signet non défini.**

Introduction Chapitre III

Aujourd'hui, les nanotechnologies sont devenues une partie très importante de notre vie quotidienne, contribuant à l'amélioration significative de nombreux secteurs technologiques et industriels tels que les technologies de l'information, la sécurité intérieure, la médecine, les transports, l'énergie, la sécurité alimentaire, les sciences de l'environnement et bien d'autres encore. De plus, dans le contexte de l'évolution scientifique et technologique, les nanotechnologies sont devenues le principal axe de recherche de tous les chercheurs. De nombreux avantages des nanotechnologies dépendent de la capacité à adapter les structures des matériaux à des échelles inférieures à 100 nanomètres pour obtenir des nanomatériaux composés de nanoparticules, ce qui élargit considérablement les concepts de la science des matériaux. Ces nanoparticules sont incluses en tant que nano-additifs dans différents domaines. Les nanoparticules de dioxyde de titane TiO_2, dans les écrans solaires [1], les nanoparticules dans les emballages alimentaires [2] ; les nanoparticules d'oxyde de zinc ZnO, dans les écrans solaires, dans les revêtements extérieurs et dans les peintures [1,3] ; les nanoparticules d'oxyde de cérium CeO_2 [4,5] agissant comme catalyseur pour les carburants. Cela donne lieu à de nouvelles découvertes telles que les matériaux intelligents. Il existe notamment des matériaux qui ont la capacité de recevoir des informations de leur environnement et d'interagir avec cet environnement en modifiant leurs propriétés (optiques, électriques, mécaniques...) suite à des stimuli externes. Nous avons étudié le dioxyde de vanadium VO_2, un matériau qui fait actuellement l'objet de recherches pour le développement de nouvelles technologies, et la possibilité d'intégrer des nanoparticules de ce matériau dans le domaine de l'énergie, sachant qu'il est considéré comme un matériau intelligent.

Dans le spectre infrarouge, pendant le chauffage et le refroidissement de ce matériau, une boucle d'hystérésis est apparue. En physique, une boucle d'hystérésis représente une quantité d'énergie dissipée [6,7] dans ce matériau en traversant cette boucle complètement ou partiellement. Nous allons essayer de faire une modélisation mathématique de la boucle d'hystérésis optique [8,9], tout au long de la transition de phase VO_2 (semi-conducteur) ⇄ VO_2 (métal), lors d'un chauffage suivi d'un refroidissement entre les températures $\theta_1 = 30°C$ et $\theta_2 = 100°C$ ou entre $\theta_1 = 30°C$ et θ_i tels que $\theta_1 < \theta_i < \theta_2$. Dans ce chapitre, nous abordons notamment, la simulation et l'analyse de l'énergie dissipée à l'état pur et dopé avec 5% W et 15% Cr de dioxyde de Vanadium, et l'exploitation de cette énergie dissipée dans ce matériau qui lui permet d'être un matériau prometteur dans différents domaines. En informatique, l'utilisation de cette énergie dissipée comme moyen d'augmenter la vitesse de stockage des

données dans les mémoires optiques et les masses de stockage. Dans le domaine de l'énergie : l'utilisation de nanoparticules de dioxyde de vanadium comme nano-additifs dans les carburants pour réduire l'énergie dissipée par la combustion.

I. Modélisation mathématique de l'énergie dissipée dans le dioxyde de Vanadium

Cette section traite la modélisation mathématique de l'énergie dissipée dans le dioxyde de Vanadium. Nous nous sommes basés sur les résultats bibliographiques référencés par [10,11], concernant l'étude de la transmittivité T d'une couche mince de dioxyde de Vanadium.

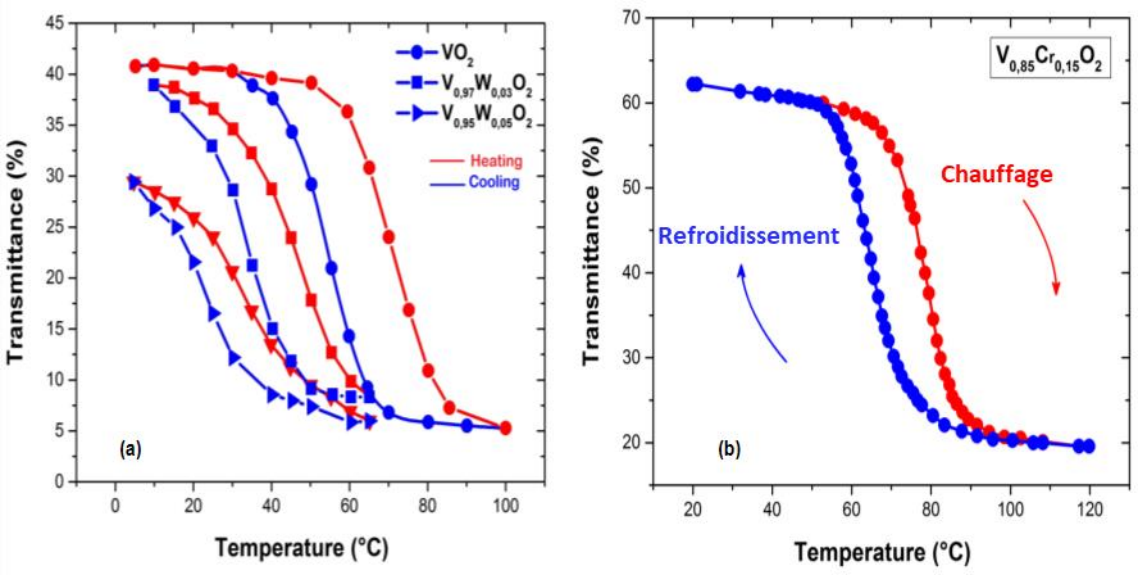


Figure. III.1 Transmittivité d'une couche mince de dioxyde de Vanadium pendant le chauffage et le refroidissement pour λ=2000nm. (a) VO_2 W-dopé par Batista et al. [10]. (b) VO_2 dopé au Cr par Beteille et Livage [11].

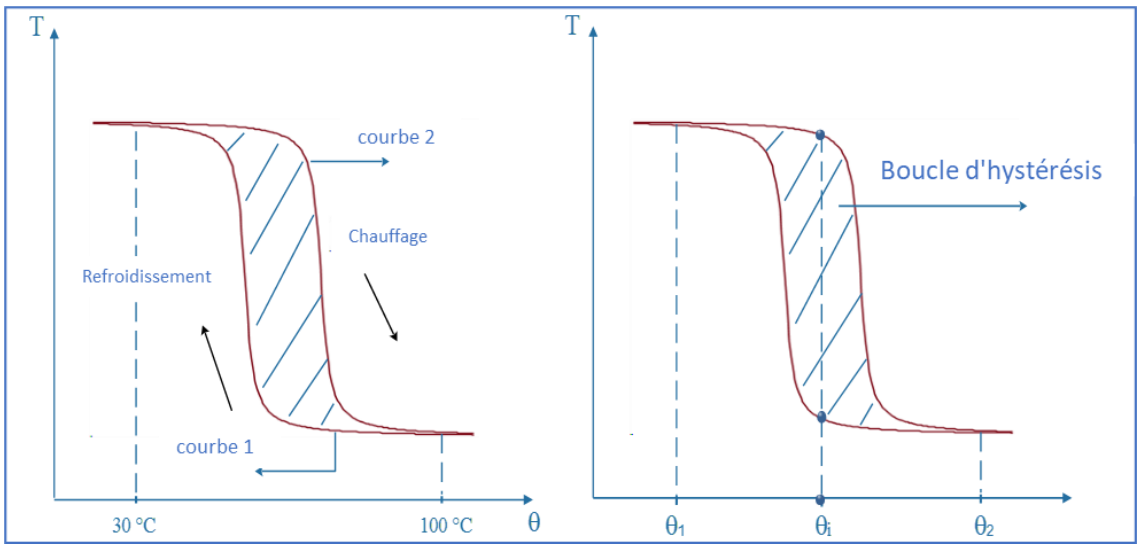


Schéma. III.1 La variation de la transmittivité T d'une couche mince de dioxyde de Vanadium avec la boucle d'hystérésis

Selon la **figure III.1** et comme indiqué dans le schéma1, nous modélisons l'expression mathématique de la transmittivité T pour l'état pur et dopé (5% W et 15% Cr) du dioxyde de Vanadium dans différents intervalles de température θ.

À l'état pur du VO_2, pour une température de 5°C <θ< 30°C, l'expression de la transmittivité T, en chauffage et en refroidissement, est :

$$\begin{cases} T = a\theta + C_1 \\ a \to 0 \; ; \quad C_1 = cste \end{cases}$$

Pour une température de 5°C < θ < 30°C, la transmittivité est constante et prend la valeur :

$$T = C_1 = 40.3\ \%$$

Lorsque les limites de l'intervalle de température $\theta_1 < \theta < \theta_2$ prennent les valeurs θ_1 = 30°C et θ_2 = 100°C, la courbe de transmittivité T devient exponentielle, et les expressions mathématiques T en chauffage et en refroidissement sont :

En chauffant: $$\begin{cases} T_1 = A \exp(-b_1\theta) \\ b_1 = cste > 0 \; ; \quad A = cste \end{cases}$$

En refroidissant: $$\begin{cases} T_2 = B \exp(-b_2\theta) \\ b_2 = cste > 0 \; ; \quad B = cste \end{cases}$$

Où, A, B, b_1 et b_2 sont des constantes que l'on peut déterminer graphiquement, à partir de la courbe d'hystérésis:

A = 4.100765 % ; B = 3.956749 % ; b_1 = 0.040547(°C)$^{-1}$; b_2 = 0.0532(°C)$^{-1}$.

Pour l'état dopé du VO_2 de 5% W, les limites de température $\theta_1 < \theta < \theta_2$, prend les valeurs θ_1 = 5°C et θ_2 = 65°C, et les expressions mathématiques T en chauffage et refroidissement sont:

En chauffant: $$\begin{cases} T_1 = A \exp(-b_1\theta) \\ b_1 = cste > 0 \; ; \quad A = cste \end{cases}$$

En refroidissant: $$\begin{cases} T_2 = B \exp(-b_2\theta) \\ b_2 = cste > 0 \; ; \quad B = cste \end{cases}$$

Où, A = 0.508193 %; B = 0.543532 %; b_1 = 0.033509 (°C)$^{-1}$; b_2 = 0.04621 (°C)$^{-1}$

Pour l'état dopé du VO_2 par 15% de Cr, les limites de température $\theta_1 < \theta < \theta_2$, prend les valeurs θ_1 = 53°C et θ_2 = 117°C, et les expressions mathématiques T en chauffage et refroidissement sont:

En chauffant: $\begin{cases} T_1 = A\exp(-b_1\theta) \\ b_1 = cste > 0\ ; \quad A = cste \end{cases}$

En refroidissant: $\begin{cases} T_2 = B\exp(-b_2\theta) \\ b_2 = cste > 0\ ; \quad B = cste \end{cases}$

Où, A = 4.045339 % ; B = 16.135495 % ; b_1 = 0.036154 $(°C)^{-1}$; b_2 = 0.048012 $(°C)^{-1}$

Nous calculons la surface I comprise entre deux courbes 1 et 2 de la boucle d'hystérésis dans le matériau VO_2 pendant cette variation de haut en bas comme indiqué dans le **schéma III.1**, par l'équation (1):

$$|I| = \frac{E_{dissipée}}{h\nu} = \frac{E_{dissipée}}{\hbar\omega} \qquad \text{(III. 1)}$$

Nous posons:

$$I_1 = \int_{\theta_1}^{\theta_2} T_1 d\theta \quad ; \quad I_2 = \int_{\theta_2}^{\theta_1} T_2 d\theta \qquad \text{(III. 2)}$$

$$I = I_2 - I_1 \qquad \text{(III. 3)}$$

Ainsi:

$$I = -\int_{\theta_1}^{\theta_2} T_1 d\theta + \int_{\theta_2}^{\theta_1} T_2 d\theta \qquad \text{(III. 4)}$$

$$I = -\int_{\theta_1}^{\theta_2} A\exp(-b_1\theta)d\theta - \int_{\theta_1}^{\theta_2} B\exp(-b_2\theta)d\theta$$

$$I = \frac{A}{b_1}[\exp(-b_1\theta)]_{\theta_1}^{\theta_2} + \frac{B}{b_2}[\exp(-b_2\theta)]_{\theta_2}^{\theta_1}$$

$$I = \frac{A}{b_1}(\exp(-b_1\theta_2) - \exp(-b_1\theta_1)) + \frac{B}{b_2}(\exp(-b_2\theta_2) - \exp(-b_2\theta_1))$$

$$I = \frac{A}{b_1}\left(e^{-b_1\theta_2} - e^{-b_1\theta_1}\right) + \frac{B}{b_2}\left(e^{-b_2\theta_2} - e^{-b_2\theta_1}\right) \qquad \text{(III. 5)}$$

L'énergie dissipée dans ce matériau pendant cette boucle d'hystérésis est :

$$E_{dissipée} = |I| \cdot h\nu \qquad \text{(III. 6)}$$

Pour $\theta_1 < \theta_i < \theta_2$,

$$\begin{cases} 30°C < \theta_i < 100°C \text{ pour le } VO_2 \text{ pur} \\ 5\,°C < \theta_i < 65°C \text{ pour le } VO_2\ W-\text{dopé} \\ 53\,°C < \theta_i < 117°C \text{ pour le } VO_2\ Cr-\text{dopé} \end{cases}$$

$E_{dissipée} = |I'_2 - I'_1| \cdot h\nu$,

Où:

$$I'_1 = \int_{\theta_1}^{\theta_i} T_1 d\theta \quad ; \quad I'_2 = \int_{\theta_2}^{\theta_i} T_2 d\theta \qquad \text{(III. 7)}$$

$$I' = I'_2 - I'_1 \qquad \text{(III. 8)}$$

$$I'_1 = \int_{\theta_1}^{\theta_i} A \exp(-b_1\theta) d\theta \quad ; \quad I'_2 = \int_{\theta_2}^{\theta_i} B \exp(-b_2\theta) d\theta$$

$$I'_1 = -\frac{A}{b_1}[\exp(-b_1\theta)]_{\theta_1}^{\theta_i} \quad ; \quad I'_2 = -\frac{B}{b_2}[\exp(-b_2\theta)]_{\theta_2}^{\theta_i}$$

$$I'_1 = -\frac{A}{b_1}(\exp(-b_1\theta_i) - \exp(-b_1\theta_1)) \quad ; \quad I'_2 = -\frac{B}{b_2}(\exp(-b_2\theta_i) - \exp(-b_2\theta_2))$$

$$I' = \frac{A}{b_1}(\exp(-b_1\theta_i) - \exp(-b_1\theta_1)) - \frac{B}{b_2}(\exp(-b_2\theta_i) - \exp(-b_2\theta_2)) \qquad \text{(III. 9)}$$

$$E_{dissipée} = h\nu \cdot \left|\frac{A}{b_1}(\exp(-b_1\theta_i) - \exp(-b_1\theta_1)) - \frac{B}{b_2}(\exp(-b_2\theta_i) - \exp(-b_2\theta_2))\right| \text{(III.10)}$$

Nous remarquons que l'énergie dissipée $E_{dissipée}$ dans le dioxyde de vanadium dépend de deux paramètres: la fréquence ν des photons incidents et la température θ.

A partir de l'expression de l'énergie dissipée $E_{dissipée}$, nous pouvons extraire la variation de la transmittivité T selon θ pour une fréquence fixe ν.

II. L'exploitation de l'énergie dissipée dans le dioxyde de Vanadium

1. Domaine de l'informatique

1.1. Types de stockage de l'information

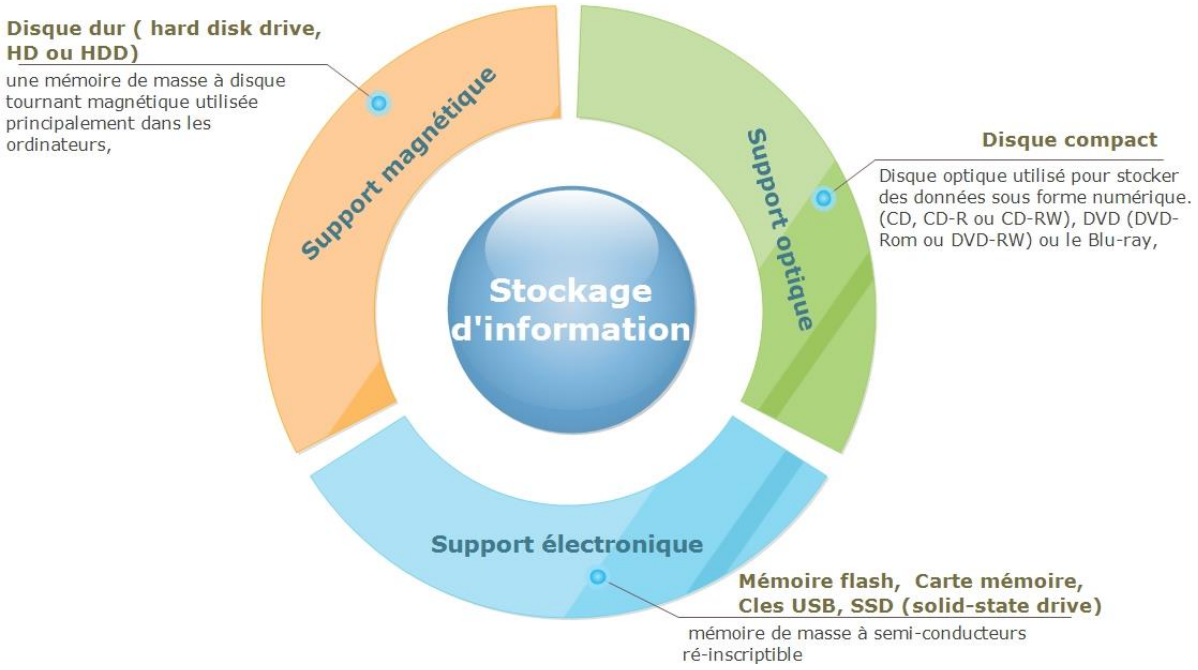


Schéma III.2. Types de stockage de l'information

Le stockage des données est une opération qui consiste à enregistrer des informations sur un support de stockage. Parmi ces supports, il existe trois principaux types de supports, tel que présenté dans le **schéma III.2** :

- Support magnétique
- Support optique
- Support électronique

En effet, le stockage de l'information est l'une des fonctions essentielles d'un ordinateur à usage général.

Habituellement, un enregistrement peut être effectué avec presque n'importe quelle forme d'énergie. Par exemple, le stockage électronique de données nécessite de l'énergie électrique pour stocker et récupérer les données.

1.2. La vitesse de stockage des données dans les mémoires optiques et les masses de stockage.

1.2.1. L'énergie dissipée dans le VO_2 pur et le VO_2 dopé par 5% W

Conformément à la modélisation mathématique des fonctions qui limitent la boucle d'hystérésis optique concernant la variation de la transmittivité T en fonction de la température θ, on peut calculer l'énergie dissipée E dans une couche mince de dioxyde de vanadium pur et dopé W ou dopé Cr [10,11], dans le spectre infrarouge pour une fréquence ν ou une énergie déterminée ħω, en traversant complètement ou partiellement cette boucle d'hystérésis comme le montre la **figure III.1**. On peut constater que la transmittivité T de cette couche mince de VO_2 pur et dopé varie en décroissant exponentiellement entre les limites de l'hystérésis mais de façon irréversible lors d'un chauffage suivi d'un refroidissement et réciproquement. Ceci a produit une énergie dissipée dans ce matériau.

En fixant la fréquence de l'infrarouge lointain à ħω = 0,001242 eV et en faisant varier la température θ comme le montre la **figure III.2**. On peut observer que l'énergie dissipée dans le VO_2 intrinsèque ainsi que dans le VO_2 dopé de type n à 5% W augmente avec l'augmentation de la température.

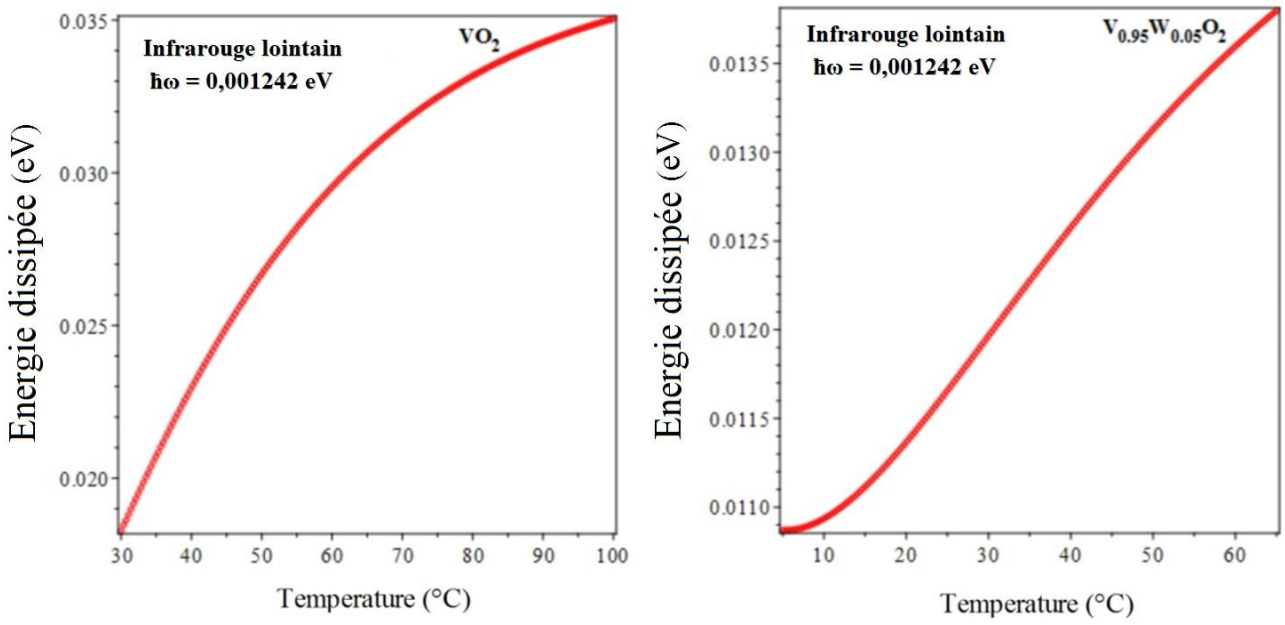


Figure. III.2 L'énergie dissipée dans le VO_2 pur et le VO_2 dopé par 5% W en fonction de la température dans l'infrarouge lointain pour ħω = 0,001242 eV

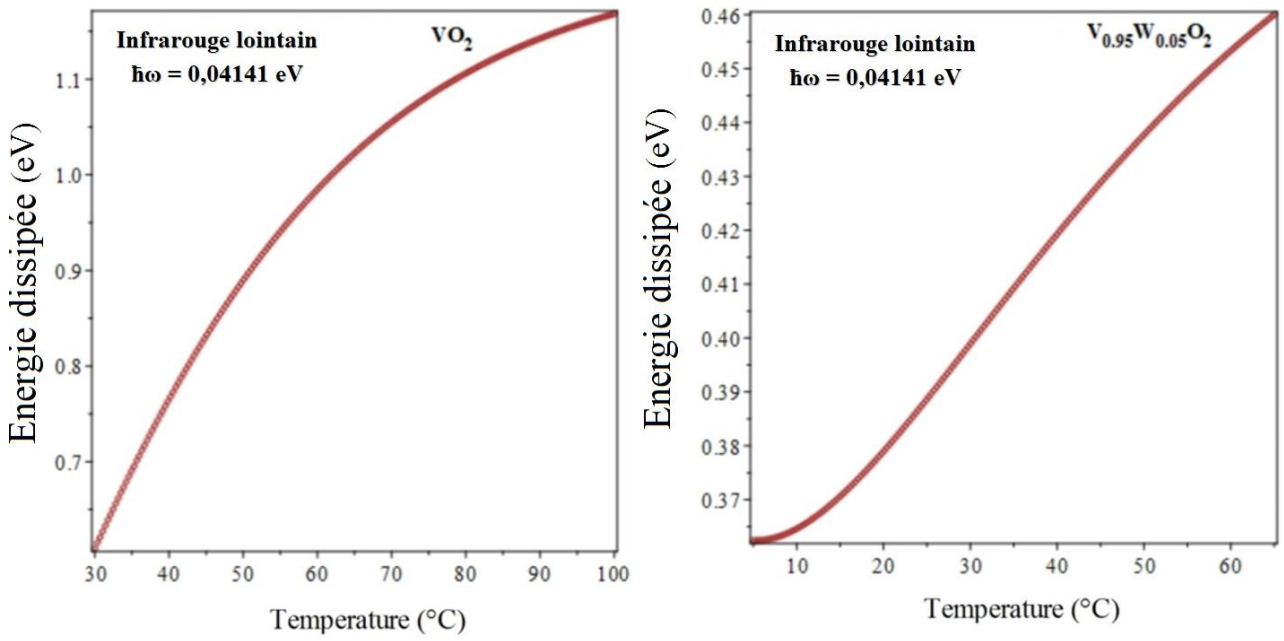


Figure. III.3 L'énergie dissipée dans le VO2 pur et le VO2 dopé par 5% W en fonction de la température dans l'infrarouge lointain pour ħω = 0,04141 eV

Concernant la **figure III.3**, on remarque que pour l'infrarouge lointain dont la fréquence est ħω = 0.04141 eV, on obtient des résultats ayant les mêmes courbures que celles obtenues dans la **figure III.2** et qui décrivent l'augmentation de l'énergie dissipée dans le VO_2 intrinsèque ainsi que dans le VO_2 dopé n à 5% W en fonction de la température. Ainsi que pour les fréquences de l'infrarouge moyen ħω = 0,887 eV et du proche infrarouge ħω = 1,553 eV, comme le montrent les **figure III.4 et 5**.

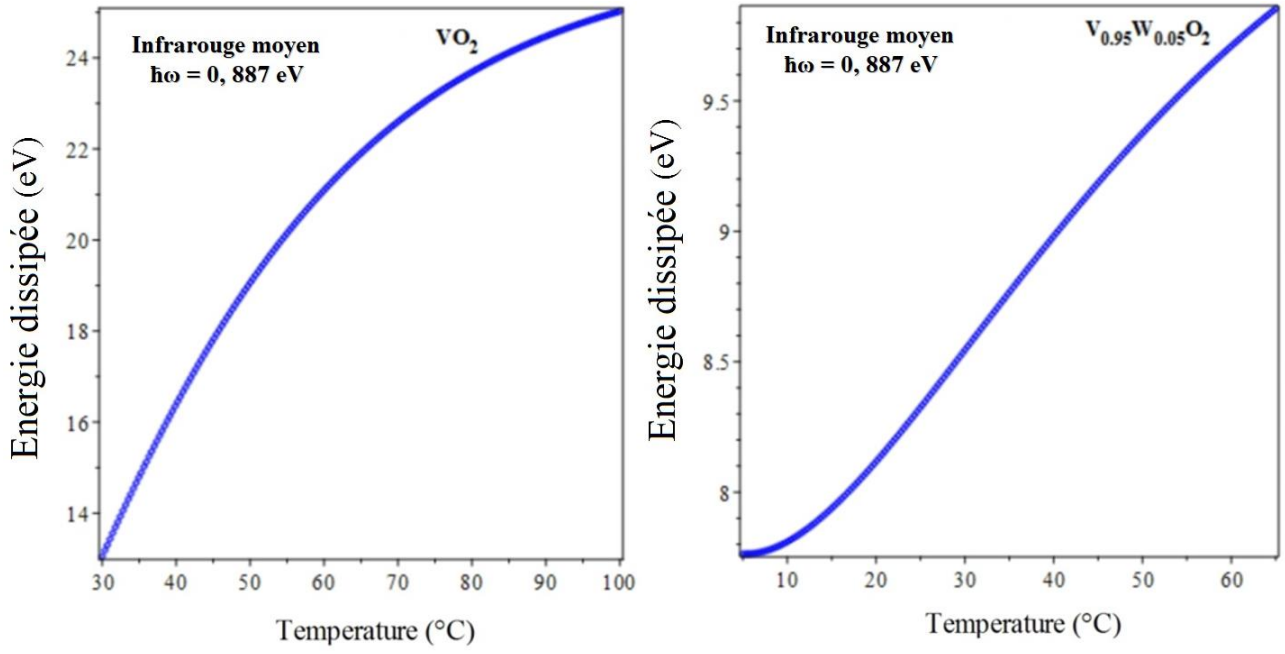


Figure. III.4 L'énergie dissipée dans le VO_2 pur et le VO_2 dopé par 5% W en fonction de la température dans l'infrarouge moyen pour ħω = 0,887 eV

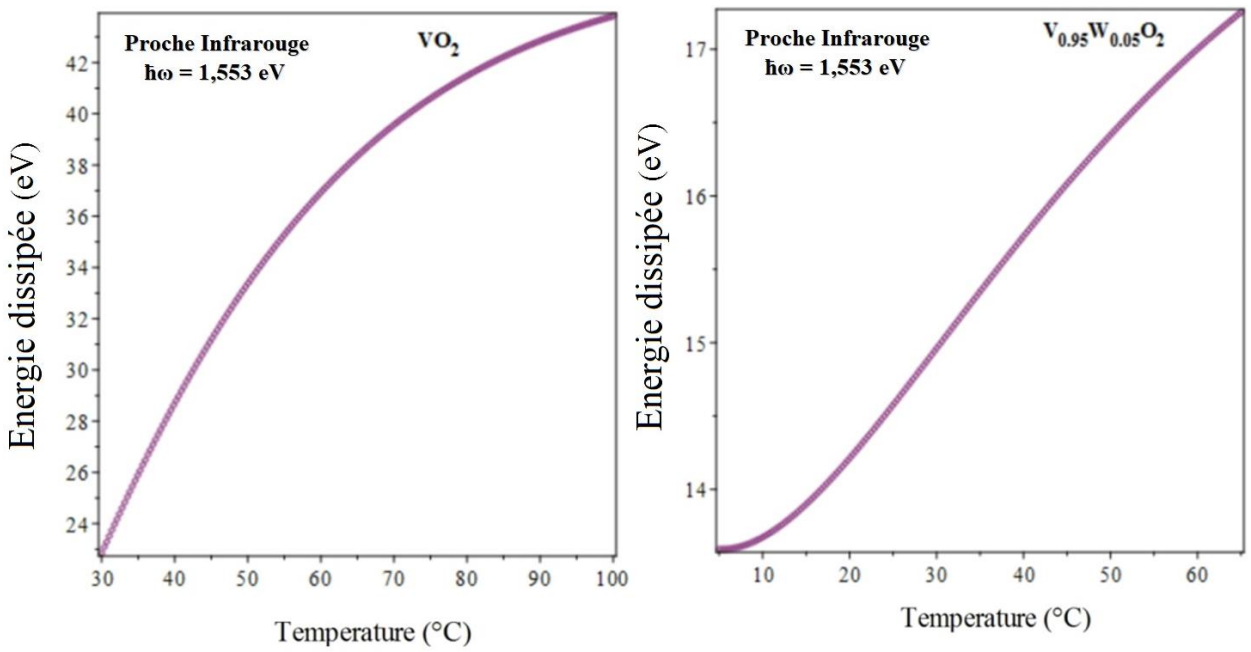


Figure. III.5 L'énergie dissipée dans le VO_2 pur et le VO_2 dopé par 5% W en fonction de la température dans le proche infrarouge pour $\hbar\omega = 1.553$ eV

Dans ce contexte, ces résultats nous permettent de constater :

- La diminution de l'amplitude de la transmittivité T et d'envisager la phase de transition de cette couche mince de l'état semi-conducteur à l'état métallique et réciproquement.
- Cette énergie dissipée nous permet également de consulter les transitions électroniques déférentes à l'état semi-conducteur puisqu'elle est liée à l'énergie lumineuse ħω des photons incidents pour les températures données, et qu'elle provoque l'excitation des électrons des bandes d'énergie du VO_2 pur d'une part, et pour le VO_2 dopé W, d'autre part, nous pouvons contrôler l'augmentation de cette énergie dissipée en fonction de la température. Dans l'infrarouge, cette énergie dissipée E dans cette boucle d'hystérésis peut être convertie en d'autres formes d'énergie qui deviendront utiles, telles que les mémoires optiques ou la masse de stockage, les détecteurs de l'infrarouge, les chauffe-eaux solaires, où elle est utilisée pour des températures de déclenchement de pompes qui aident à faire circuler les fluides dans les réseaux thermiques.
- Si nous effectuons une fréquence de 50 ou 1000 fois ou plus de cette boucle d'hystérésis concernant la transmittivité T de cette couche mince de VO_2 [41], nous constatons que l'énergie dissipée E devient importante en valeur que nous pouvons transformer selon nos besoins utilitaires ou particuliers.

Il est donc nécessaire de savoir et de pouvoir calculer cette énergie dissipée dans ce matériau lors d'une transition de phase thermochromique.

1.2.2. Le temps Δt de stockage de l'information dans le VO_2 pur et dopé par 5% au W et 15 % au Cr

Selon le principe d'incertitude de Heisenberg [12], $\Delta E \cdot \Delta t \cong \hbar/2$ ou $\Delta x \cdot \Delta p \cong \hbar/2$. Ce principe qui met en relation le temps et l'énergie où ΔE représente la dispersion énergétique responsable du stockage de l'information et Δt la durée caractéristique du stockage de l'information. Cette énergie ΔE peut être dissipée dans les mémoires optiques (ou masse de stockage) fabriqués par des couches minces de dioxyde de vanadium pur ou dopé afin de pouvoir calculer le temps Δt de stockage de l'information. En effet, si l'énergie ΔE est faible alors Δt est grande et inversement. Ceci est réalisable dans le spectre infrarouge, comme le montrent les tableaux 1, 2 et 3 qui sont extraits respectivement des **figures III.6, 7 et 8**.

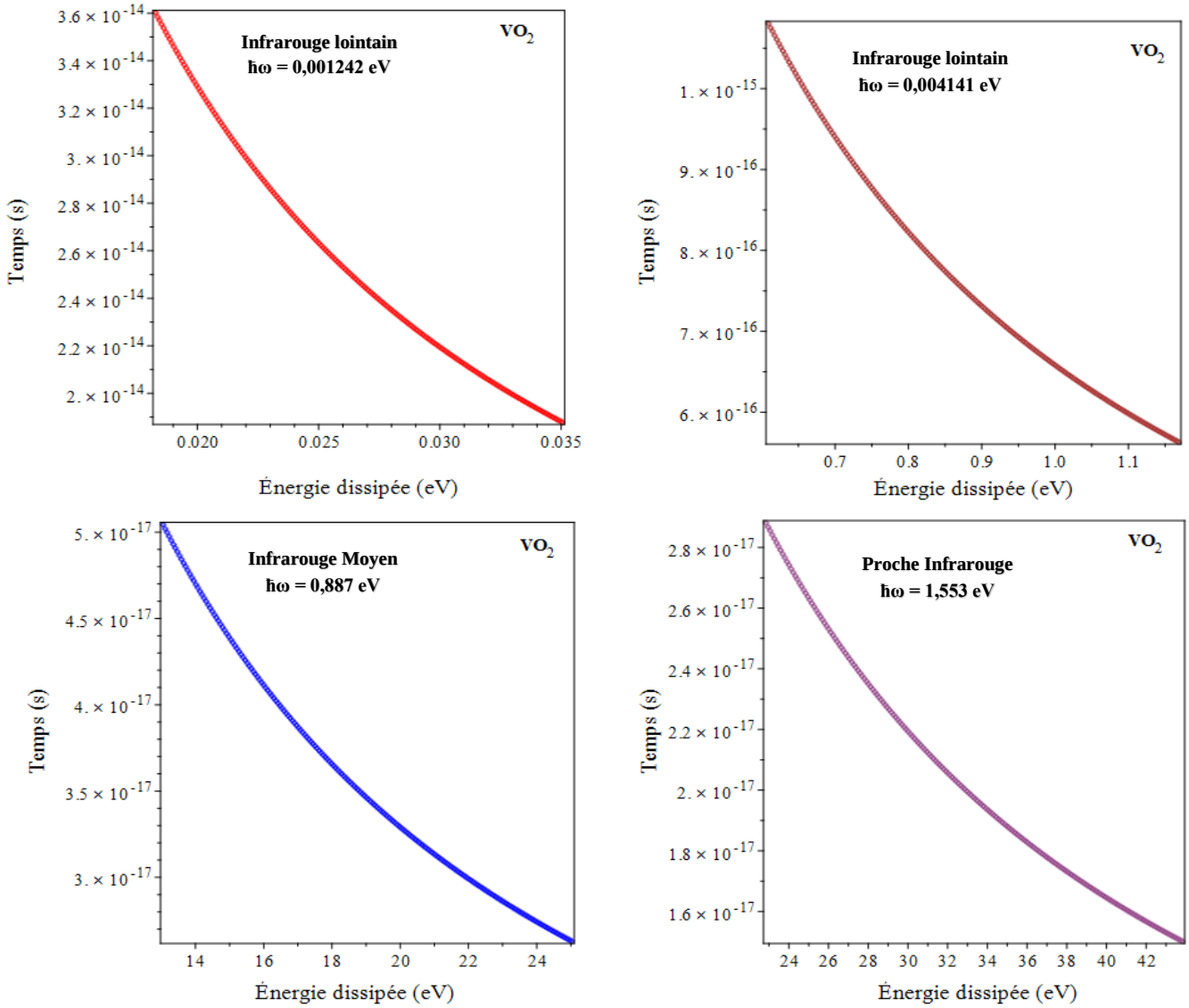


Figure. III.6 Variation du temps de stockage Δt en fonction de l'énergie dissipée dans l'infrarouge pour le VO_2 pur.

En ce qui concerne la variation du temps de stockage Δt en fonction de l'énergie dissipée dans l'infrarouge pour le VO_2 pur, pour différentes valeurs de fréquences infrarouges, on observe une diminution de l'énergie dissipée en fonction du temps, comme le montre la **figure.III.6.**

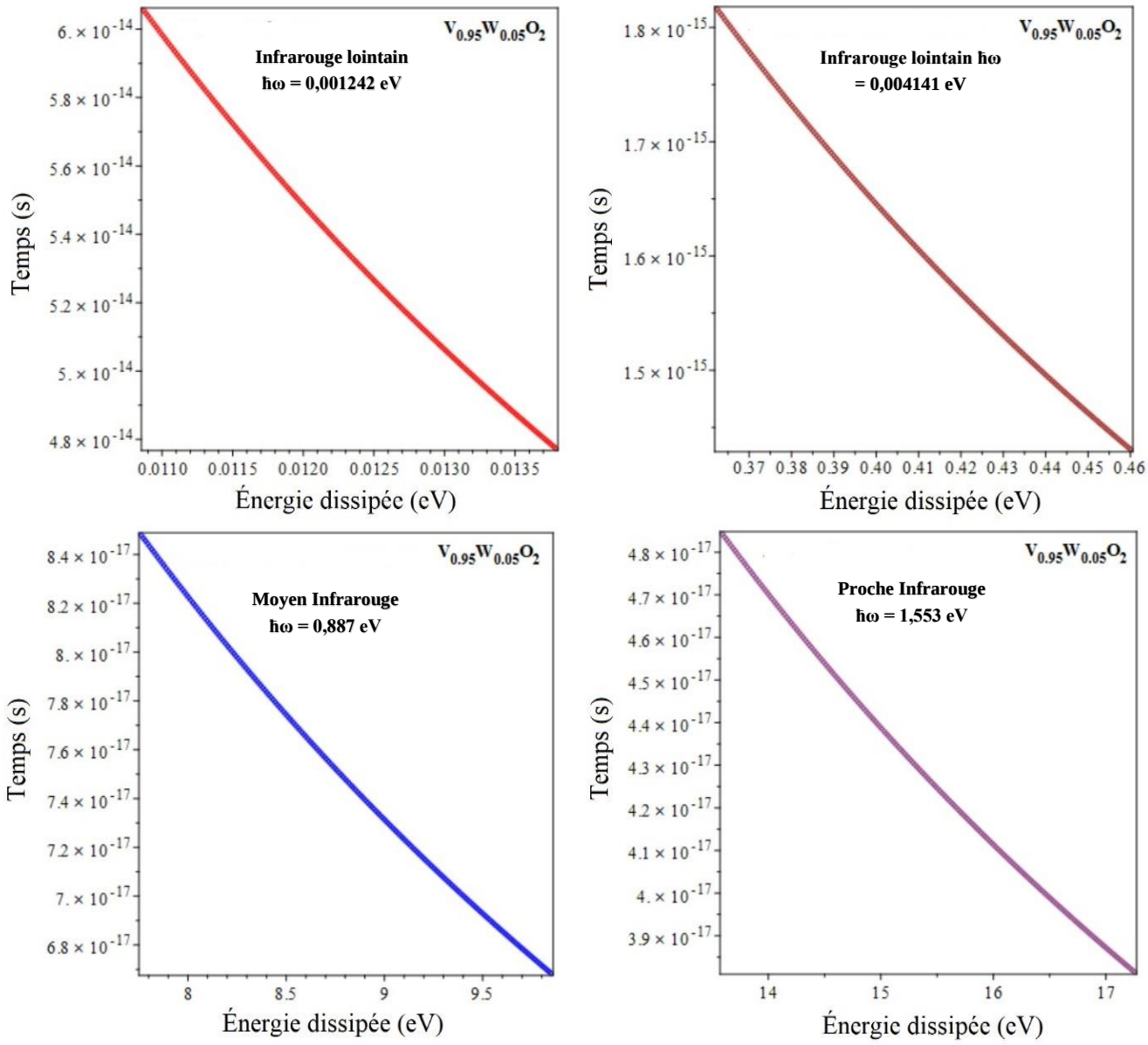


Figure. III.7 Variation du temps de stockage Δt en fonction de l'énergie dissipée dans l'infrarouge pour le VO_2 dopé W.

Concernant la variation du temps de stockage Δt en fonction de l'énergie dissipée infrarouge pour le VO_2 dopé par 5% de W. Comme indiqué dans la **figure.III.7**, nous remarquons que pour différentes valeurs de fréquences infrarouges, il y a toujours une diminution de l'énergie dissipée en fonction du temps.

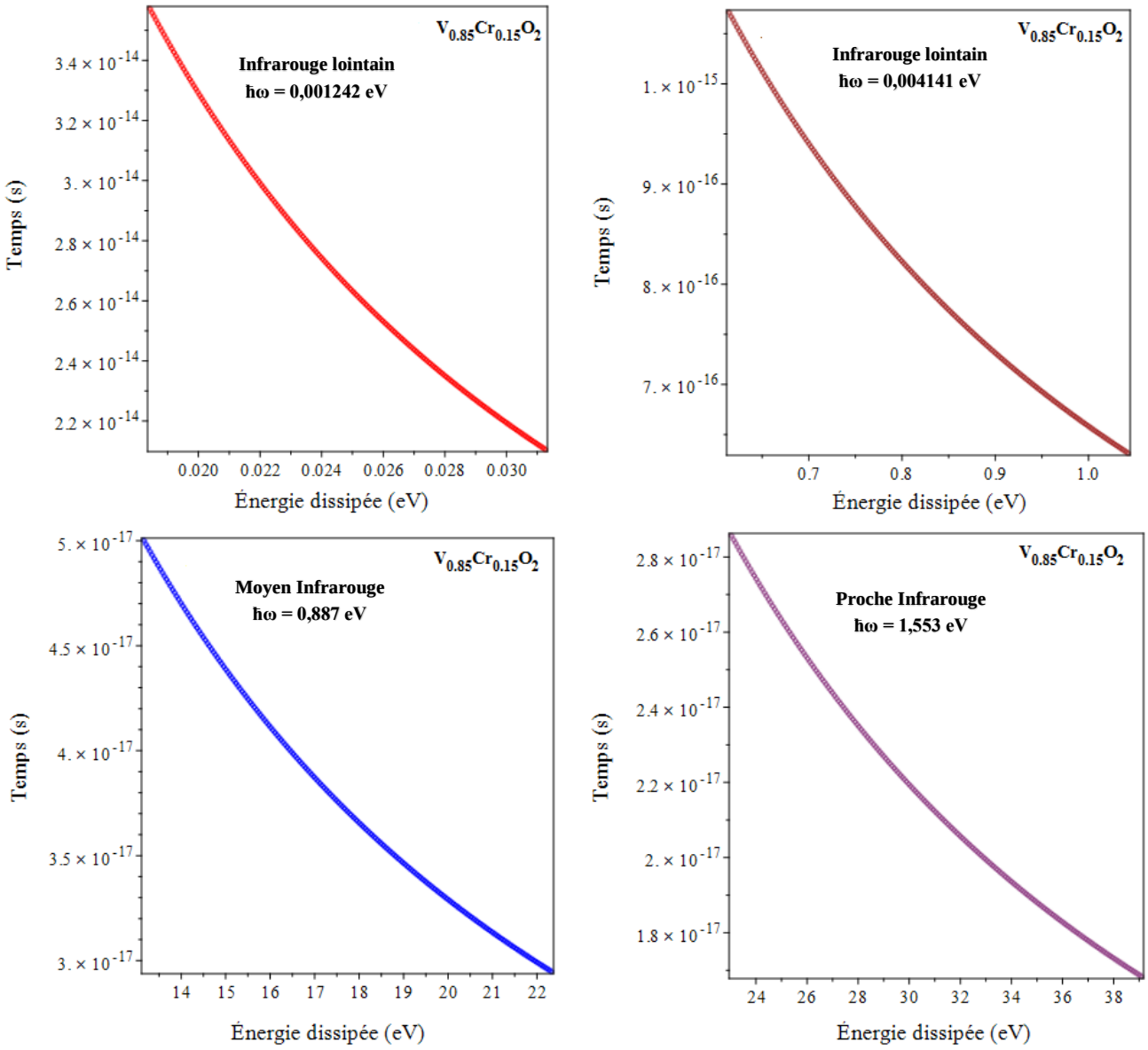


Figure. III.8 Variation du temps de stockage Δt en fonction de l'énergie dissipée dans l'infrarouge pour le VO_2 dopé au Cr.

La **figure.III.8**, montre que dans le cas du VO_2 dopé par 15% de Cr, la variation du temps de stockage Δt en fonction de l'énergie dissipée infrarouge pour différentes valeurs de fréquences infrarouges, présente toujours une diminution de l'énergie dissipée en fonction du temps.

Tableau III.1. Quelques valeurs du temps de stockage en fonction de l'énergie dissipée dans l'I.R pour le VO2 pur

Énergie du photon dans l'I.R. ħω (eV)	**Énergie dissipée E (eV)**	**Temps de stockage Δt (ns)**
0.001242	0.034	$2 \cdot 10^{-5}$
0.04141	1.15	$5.6 \cdot 10^{-7}$
0.887	25	$2.6 \cdot 10^{-8}$
1.553	43	$1.5 \cdot 10^{-8}$

Après avoir analysé la **figure III.6**, nous avons recueilli quelques valeurs du temps de stockage en fonction de l'énergie dissipée, ce qui nous permet de constater que lorsque l'énergie dissipée augmente, le temps de stockage diminue simultanément, ce qui entraîne une augmentation du taux de stockage. Comme on peut le voit dans le **tableau III.1**

Tableau III.2. Quelques valeurs du temps de stockage en fonction de l'énergie dissipée dans l'I.R pour le VO2 dopé au W

Énergie du photon dans l'I.R. ħω (eV)	**Énergie dissipée E (eV)**	**Temps de stockage Δt (ns)**
0.001242	0.013	$4.77 \cdot 10^{-5}$
0.04141	0.46	$1.43 \cdot 10^{-6}$
0.887	9.85	$6.68 \cdot 10^{-8}$
1.553	17.25	$3.81 \cdot 10^{-8}$

D'après le **tableau III.2**, nous pouvons constater que les valeurs collectées du temps de stockage en fonction de l'énergie dissipée dans l'infrarouge pour VO_2 dopé à 5% W à partir de la **figure III.7**, démontrent également que lorsque l'énergie dissipée augmente, le temps de stockage diminue simultanément, ce qui engendre une augmentation du taux de stockage.

Tableau III.3. Quelques valeurs du temps de stockage en fonction de l'énergie dissipée dans l'I.R pour le VO2 dopé au Cr

Énergie du photon dans l'I.R. ħω (eV)	**Énergie dissipée E (eV)**	**Temps de stockage Δt (ns)**
0.001242	0.032	$2.1 \cdot 10^{-5}$
0.04141	1.041	$6.32 \cdot 10^{-7}$
0.887	22.31	$3 \cdot 10^{-8}$
1.553	39.07	$1.68 \cdot 10^{-8}$

Selon le **tableau III.3**, qui représente des valeurs collectées à partir de la figure III.8, relatives au temps de stockage et à l'énergie dissipée dans l'IR pour le VO_2 dopé avec 15% de Cr, nous constatons également la même observation que celle observée pour le VO_2 pur et dopé avec 5% de W. C'est-à-dire que lorsque l'énergie dissipée augmente, le temps de stockage diminue simultanément, ce qui conduit à une augmentation du taux de stockage.

Sur la base de ces résultats, nous constatons que :

- Le temps de restitution Δt augmente avec le dopage de type n, alors que le dopage de type p n'a pas une grande influence sur ce temps.
- Le dopage d'une couche mince de VO_2 diminue la transmittivité. La surface de la boucle d'hystérésis diminue par le film de VO_2 dopé au tungstène W, ce qui permet d'augmenter le temps de stockage Δt des informations dans les masses de stockage.
- Pour le dopage au tungstène VO_2, on peut voir que l'énergie dissipée augmente avec l'énergie des photons incidents dans l'infrarouge, et pour chaque zone de l'I.R., on a :

$$\frac{\Delta t(\text{ W} - \text{doped VO}_2)}{\Delta t(\text{pure VO}_2)} \cong 2.5$$

Dans cette étude, nous avons noté que le temps de stockage Δt dans un film mince de dioxyde de vanadium dopé au W est le multiple du temps de stockage dans un film mince de dioxyde de vanadium pur par un facteur d'environ 2,5. Et pour le VO_2 dopé au Cr, ce temps Δt est du même ordre de grandeur que celui du VO_2 pur.

Pour cela, nous suggérons fortement la fabrication de masses de stockage et de mémoires optiques basées sur le type n dopé au dioxyde de vanadium (5%W), puisque nous pouvons

exploiter l'augmentation de cette énergie dissipée en fonction de la température, comme un moyen d'augmenter la vitesse de stockage des informations.

2. Domaine de l'énergie

2.1. Aperçus biblioghraphique

Sans énergie, pas de vie, pas de développement. Or, aujourd'hui, la consommation élevée de l'énergie basée sur les ressources fossiles qui libèrent de grandes quantités de CO_2, provoque un basculement vers un déséquilibre climatique de forte ampleur et une dégradation importante de notre planète. L'humanité a donc relevé le défi pour résoudre ces problèmes le plus rapidement possible [13]. Une série de conférences et de sommets internationaux donnent naissance à un nouveau concept « Développement durable ». Ce concept tel qu'il est défini par l'assemblée générale des nations unies est « un développement qui répond aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures à répondre à leurs propres besoins ». Suite au sommet de la Terre à Rio en 1992, et le protocole de Kyoto en 1997, plusieurs objectifs à suivre sont fixés au niveau international pour tendre vers un développement durable qui définit les principes d'un progrès conciliant l'économique, et l'accès aux mêmes ressources pour tous au niveau social ainsi la préservation des ressources pour l'environnement.

Le secteur de transport est l'une des plus grandes sources d'émissions de gaz à effet de serre (GES) à l'échelle mondial. Ce secteur représente environ 24 % des émissions mondiales [14,15]. Ces émissions proviennent principalement de la combustion de combustibles fossiles, dont 90 % sont à base de pétrole, qui sont utilisés par les voitures, les camions, les navires, les trains et les avions. Par conséquence il joue un rôle important dans l'atténuation du changement climatique mondial.

Actuellement, ce secteur est devenu le centre de la recherche pour le développement de nouvelles technologies visant à réduire ces émissions de CO_2. De nombreuses recherches ont été menées dans le domaine de la production de carburant pour répondre aux préoccupations environnementales croissantes. Des formulations de carburant et des différents additifs [16-20] sont maintenant conçus pour améliorer la consommation de carburant et réduire les émissions nocives. En particulier, les émissions de fumée du moteur, qui résultent d'une combustion incomplète, contribuent de manière significative à l'effet de serre. Ces émissions peuvent être réduites grâce à l'utilisation d'additifs dans le carburant [21] qui aident à promouvoir une

combustion plus complète et plus propre. Par conséquent, cela a des effets positifs sur la qualité de l'air, en particulier dans les zones urbaines où le trafic routier est généralement intense.

Dans ce contexte, la possibilité d'étudier l'effet des nano-additifs dans les carburants sur les performances des moteurs a ouvert un large éventail de moyens potentiels pour les chercheurs de réduire la consommation de carburant et ainsi diminuer les émissions de CO_2.

2.2. L'utilisation de nanoparticules de dioxyde de vanadium comme nano-additifs dans les carburants.

En fixant la fréquence du spectre infrarouge et en faisant varier la température θ, afin d'analyser le comportement de l'énergie dissipée en fonction de la température.

Dans l'infrarouge lointain pour ħω = 0,001242 eV et ħω = 0,04141 eV et comme le montrent les **figures III.9 et 10**, on peut observer que l'énergie dissipée dans le VO_2 dopé à 15% de Cr diminue avec l'augmentation de la température.

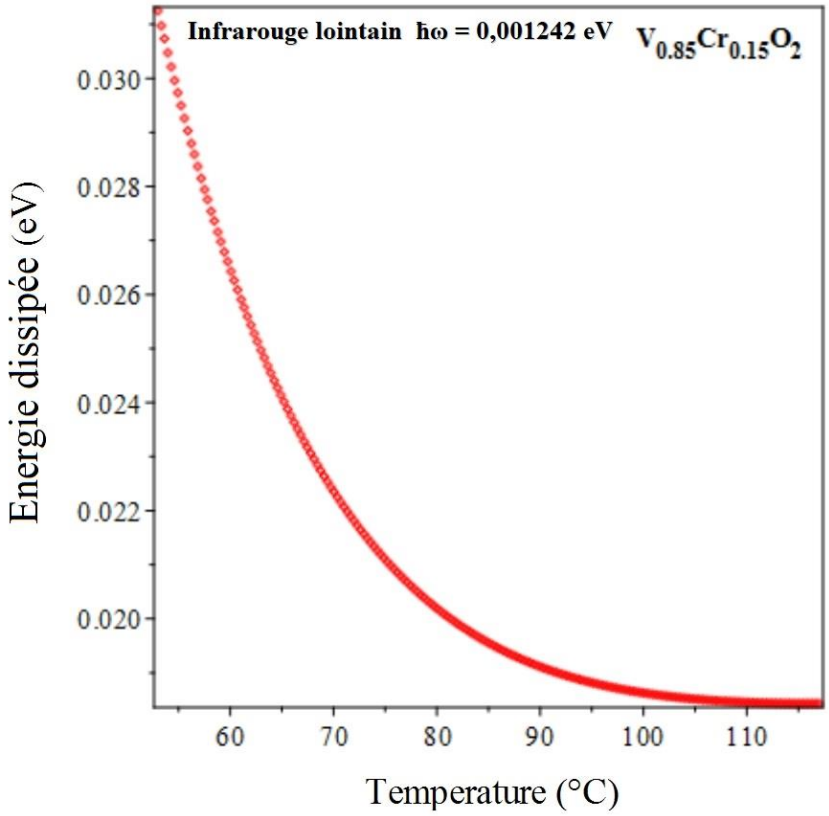


Figure. III.9 L'énergie dissipée dans le VO_2 pur et le VO_2 dopé par 15% Cr en fonction de la température dans l'infrarouge lointain pour ħω = 0,001242 eV

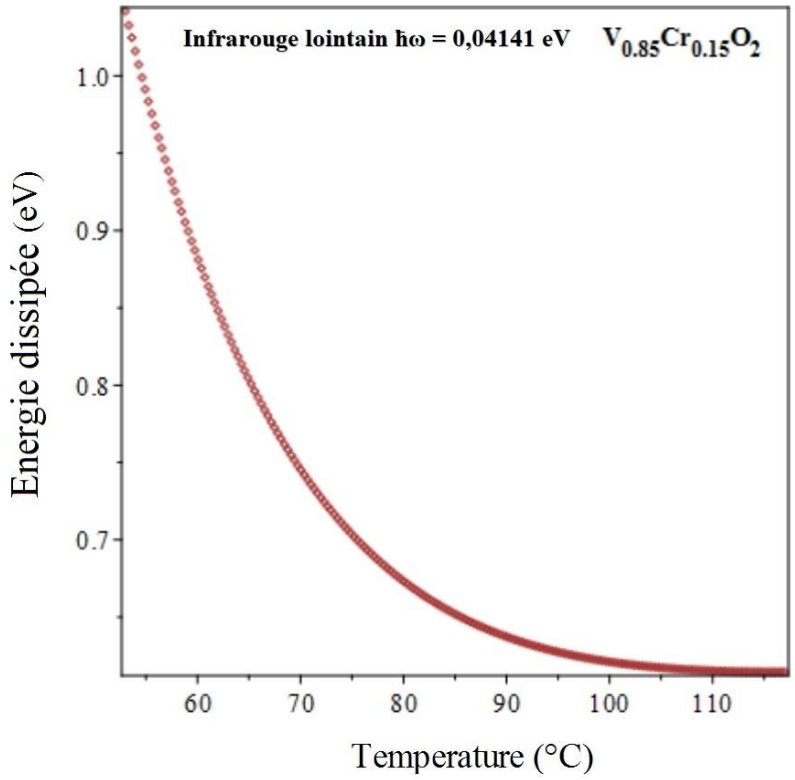


Figure. III.10 L'énergie dissipée dans le VO_2 pur et le VO_2 dopé par 15% Cr en fonction de la température dans l'infrarouge lointain pour ħω = 0,04141 eV

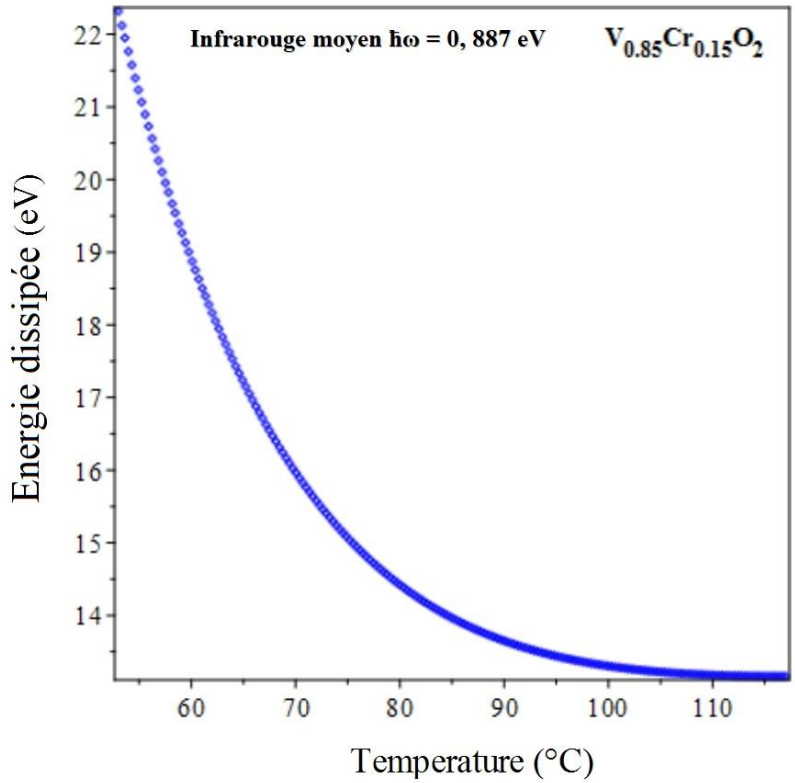


Figure. III.11 L'énergie dissipée dans le VO_2 pur et le VO_2 dopé par 15% Cr en fonction de la température dans l'infrarouge moyen pour ħω = 0,887 eV

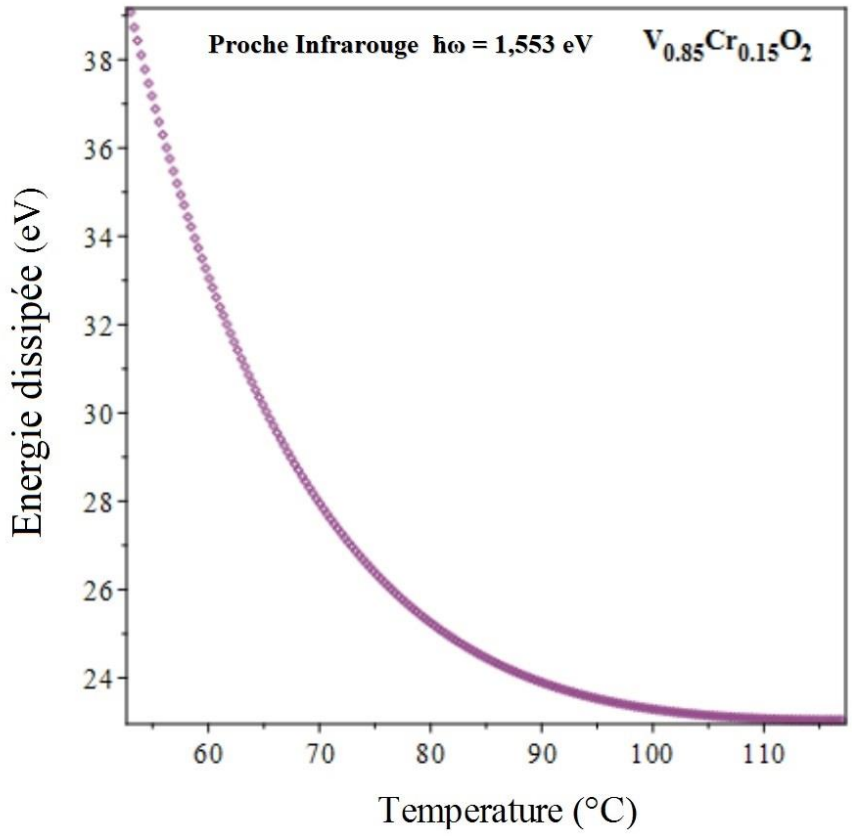


Figure. III.12 L'énergie dissipée dans le VO_2 pur et le VO_2 dopé par 15% Cr en fonction de la température dans le proche infrarouge pour $\hbar\omega = 1.553$ eV

De même, pour l'infrarouge moyen pour une fréquence $\hbar\omega = 0{,}887$ eV et l'infrarouge proche pour une fréquence $\hbar\omega = 1{,}553$ eV, on remarque une diminution de l'énergie dissipée avec l'augmentation de la température, comme le montrent les **figures III.11 et 12**.

Ces résultats obtenus ont montré que :

- Le dopage du dioxyde de vanadium de type n ou de type p réduit l'énergie dissipée par rapport à l'état pur de ce matériau.
- Lorsque le dopage est de type n, l'énergie dissipée augmente avec l'augmentation de la température dans le spectre infrarouge, en raison de la mobilité électronique dans ce matériau.
- Quand le dopage est de type p, l'énergie dissipée diminue par rapport à l'état pur du VO_2 car il y a un excès de trous créés par ce type de dopage.

Il est donc évident de considérer l'utilisation des nanoparticules de type p dopées au dioxyde de vanadium (15% Cr) comme un candidat approprié pour les nano-additifs dans les carburants qui peuvent réduire l'énergie dissipée par la combustion et optimiser l'efficacité énergétique.

Conclusion Chapitre III

La première partie de ce chapitre a été consacrée à la modélisation mathématique de l'énergie dissipée dans ce matériau à l'état pur et dopé (5%W et 15%Cr), lors d'une opération de refroidissement suivie d'un chauffage de ce matériau, qui est exprimée par une boucle d'hystérésis, dont l'aire correspond à l'énergie dissipée dans ce matériau.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons présenté nos résultats qui montrent que le dopage du dioxyde de vanadium de type n ou de type p réduit l'énergie dissipée par rapport à l'état pur de ce matériau. Nous avons également montré que lorsque le dopage est de type n, l'énergie dissipée augmente avec l'augmentation de la température dans le spectre infrarouge en raison de la mobilité des électrons dans ce matériau et inversement, lorsque le dopage est de type p, l'énergie dissipée diminue par rapport à l'état pur du VO_2 à cause d'un excès de trous créés par ce type de dopage. En outre, nous avons proposé d'utiliser ce matériau dans le domaine informatique comme une couche mince dans la fabrication de masses de stockage en exploitant son énergie dissipée dans le but d'augmenter la performance et la vitesse de stockage et dans le domaine énergétique comme un additif de nanoparticules dans le carburant afin de diminuer l'énergie dissipée due à la combustion incomplète et d'améliorer la performance du moteur.

Le chapitre IV décrit l'importance de la variation de la transmittivité T du VO_2 en fonction de la température à l'état pur non dopé et dopé W, sur le comportement thermique du matériau, ce qui permet d'envisager l'utilisation de couches minces de VO_2 dans le vitrage du bâtiment. Ainsi, une étude comparative a été réalisée entre trois types de vitrage, à savoir le simple vitrage, le vitrage à base de VO_2 non dopé et le vitrage à base de VO_2 dopé au W tungstène, afin d'analyser leur comportement thermique.

Références du Chapitre III

[1].Lu PJ, Fang SW, Cheng WL, Huang SC, Huang MC, Cheng HF. " Characterization of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreen powder by comparing different measurement methods" Journal of Food and Drug Analysis. (2018);26(3), 1192–200.

[2].Shivakumar N, Madhusudan P, Daniel SCGK. " Nanomaterials for Smart Food Packaging". Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications, (2018),260–70.

[3].Tornero, A.C. Fernández, M. García Blasco, M. Chiquirrín Azqueta, C. Fernández Acevedo, C. Salazar Castro, and S.J. Ramos López. "Antimicrobial Ecological Waterborne Paint Based on Novel Hybrid Nanoparticles of Zinc Oxide Partially Coated with Silver." Progress in Organic Coatings 121 (2018),130–141.

[4].Dhinesh B, Isaac JoshuaRamesh Lalvani J, Parthasarathy M, Annamalai K, "An experimental analysis on the influence of fuel borne additives on the single cylinder diesel engine powered by Cymbopogon flexuosus biofuel", Journal of the Energy Institute, 90(4), (2017) 634-645

[5].Annamalai M, Dhinesh B, Nanthagopal K, SivaramaKrishnan P, Isaac JoshuaRamesh Lalvani J, Parthasarathy M, Annamalai K, "An assessment on performance, combustion and emission behavior of a diesel engine powered by ceria nanoparticle blended emulsified biofuel", Energy Conversion and Management 123 (2016) 372-380.

[6].R.J.O. Mossanek, M. Abbate, Optical response of metallic and insulating VO2 calculated with the LDA approach, J. Phys. Condens. Matter. 19 (2007) 346225. doi:10.1088/0953-8984/19/34/346225.

[7].J.B.K. Kana, G. Vignaud, A. Gibaud, M. Maaza, Thermally driven sign switch of static dielectric constant of VO2 thin film, Opt. Mater. (Amst). 54 (2016) 165–169. doi:10.1016/j.optmat.2016.02.032.

[8].Klimov, V. A., Timofeeva, I. O., Khanin, S. D., Shadrin, E. B., Ilinskii, A. V., Silva-Andrade, F."Hysteresis loop construction for the metal-semiconductor phase transition in vanadium dioxide films". Technical Physics (2002), 47(9), 1134–1139.

[9].E Gagaoudakis, E., Kortidis, I., Michail, G., Tsagaraki, K., Binas, V., Kiriakidis, G., Aperathitis, E. "Study of low temperature rf-sputtered Mg-doped vanadium dioxide thermochromic films deposited on low-emissivity substrates" Thin Solid Films (2016).

[10].C. Batista, R.M. Ribeiro, V. Teixeira, Synthesis and characterization of VO2-based thermochromic thin films for energy-efficient windows., Nanoscale Res. Lett. 6 (2011) .

[11].Beteille, F., Livage, J.: Optical switching in VO2 thin films. J. Sol-Gel Sci Technology (1998).

[12].Messiah, A. : Mécanique quantique - volume 1, Dunod, pp. 114-117, pp. 269-270 (1995).

[13].« Almost Half of Global GDP Under Actual or Intended Net Zero Emission Targets », Energy and Climate Intelligence Unit, London, UK, 18th February, 2020 LINK : https://eciu.net/news-and-events/press-releases/2020/almost-half-of-global-gdp-under-actual-or-intended-net-zero-emissions-targets

[14].M. Crippa, G. Oreggioni, D. Guizzardi, M. Muntean, E. Schaaf, E. Lo Vullo, E. Solazzo, F. Monforti-Ferrario, J. G. J. Olivier and E. Vignati, “Fossil CO2 and GHG Emissions of All World Countries: 2019 Report”, EUR 29849 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2019 LINK https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/9d09ccd1-e0dd-11e9-9c4e-01aa75ed71a1/language-en

[15].J. Teter, P. Le Feuvre, M. Gorner and S. Scheffer, “Tracking Transport”, International Energy Agency (IEA), Paris, France, May, 2019 LINK : https://www.iea.org/reports/tracking-transport-2019

[16].Pandey, A., Nandgaonkar, M., Pandey, U., Suresh, S., et al., (2018). The effect of cerium oxide nanoparticles fuel additive on performance and emission of Karanja biodiesel fueled compression ignition military 585kW heavy duty diesel engine. SAE Technical Paper. DOI: 10.4271/2018-01-1818.

[17]."Combustion characteristics of fuel droplets with addition of nano and micron-sized aluminium particles", Y. Gan & L. Qiao, Combustion and Flame 2011. doi: 10.1016/j.combustflame.2010.09.005

[18].El-Seesy, Ahmed & Attia, Ali. (2018). The effect of Aluminum oxide nanoparticles addition with Jojoba methyl ester-diesel fuel blend on a diesel engine performance, combustion and emission characteristics. Fuel. 224. 147-166. doi: 10.1016/j.fuel.2018.03.076.

[19]."Effect of nano-fuel additive on emission reduction in a biodiesel fueled CI engine", D. Ganesh & G. Gowrishankar, 2011 International Conference on Electrical and Control Engineering. doi: 10.1109/ICECENG.2011.6058240

[20].Snow, S., McGee, J., Miller, D., Bass, V., Schladweiler, M., et al. (2014). Inhaled Diesel Emissions Generated With Cerium Oxide Nanoparticle Fuel Additive Induce Adverse Pulmonary and Systemic Effects.. Toxicological sciences : an official journal of the Society of Toxicology. 142. doi: 10.1093/toxsci/kfu187.

[21].Chandrasekaran, V., Arthanarisamy, M., Nachiappan, P., Dhanakotti, S., & Moorthy, B. (2016). The role of nano additives for biodiesel and diesel blended transportation fuels. Transportation Research Part D: Transport and Environment, 46, 145–156. doi:10.1016/j.trd.2016.03.015

Liste de figures du Chapitre III

Figure. III.1 Transmittivité d'une couche mince de dioxyde de Vanadium pendant le chauffage et le refroidissement pour λ=2000nm. (a) VO_2 W-dopé par Batista et al. [10]. (b) VO_2 dopé au Cr par Beteille et Livage [11]. 80

Schéma. III.1 La variation de la transmittivité T d'une couche mince de dioxyde de Vanadium avec la boucle d'hystérésis 80

Schéma III.2. Types de stockage de l'information 84

Figure. III.2 L'énergie dissipée dans le VO_2 pur et le VO_2 dopé par 5% W en fonction de la température dans l'infrarouge lointain pour $\hbar\omega = 0{,}001242$ eV 85

Figure. III.3 L'énergie dissipée dans le VO2 pur et le VO2 dopé par 5% W en fonction de la température dans l'infrarouge lointain pour $\hbar\omega = 0{,}04141$ eV 86

Figure. III.4 L'énergie dissipée dans le VO_2 pur et le VO_2 dopé par 5% W en fonction de la température dans l'infrarouge moyen pour $\hbar\omega = 0{,}887$ eV 86

Figure. III.5 L'énergie dissipée dans le VO_2 pur et le VO_2 dopé par 5% W en fonction de la température dans le proche infrarouge pour $\hbar\omega = 1.553$ eV 87

Figure. III.6 Variation du temps de stockage Δt en fonction de l'énergie dissipée dans l'infrarouge pour le VO_2 pur. 88

Figure. III.7 Variation du temps de stockage Δt en fonction de l'énergie dissipée dans l'infrarouge pour le VO_2 dopé W 89

Figure. III.8 Variation du temps de stockage Δt en fonction de l'énergie dissipée dans l'infrarouge pour le VO_2 dopé au Cr 90

Figure. III.9 L'énergie dissipée dans le VO_2 pur et le VO_2 dopé par 15% Cr en fonction de la température dans l'infrarouge lointain pour $\hbar\omega = 0{,}001242$ eV 94

Figure. III.10 L'énergie dissipée dans le VO_2 pur et le VO_2 dopé par 15% Cr en fonction de la température dans l'infrarouge lointain pour $\hbar\omega = 0{,}04141$ eV 95

Figure. III.11 L'énergie dissipée dans le VO_2 pur et le VO_2 dopé par 15% Cr en fonction de la température dans l'infrarouge moyen pour ħω = 0,887 eV 95

Figure. III.12 L'énergie dissipée dans le VO_2 pur et le VO_2 dopé par 15% Cr en fonction de la température dans le proche infrarouge pour ħω = 1.553 eV 96

Liste de tableaux du Chapitre III

Tableau III.1. Quelques valeurs du temps de stockage en fonction de l'énergie dissipée dans l'I.R pour le VO_2 pur 91

Tableau III.2. Quelques valeurs du temps de stockage en fonction de l'énergie dissipée dans l'I.R pour le VO_2 dopé au W 91

Tableau III.3. Quelques valeurs du temps de stockage en fonction de l'énergie dissipée dans l'I.R pour le VO_2 dopé au Cr 92

Chapitre IV : L'intégration de couches minces de dioxyde de vanadium dans le vitrage du bâtiment

Table des matières Chapitre IV

Introduction Chapitre IV 104
I. Vitrage intelligent des bâtiments 104
1. Fenêtres intelligentes 105
2. Vitrage thermo-chromes 108
3. Procédure numérique 110
3.1. Modélisation des conditions externes 111
3.2. Détermination de la température interne 112
II. Etude de l'effet du vitrage intelligent sur le bâtiment : 113
1. Descriptions du bâtiment étudié 113
2. L'effet du vitrage sur le bâtiment (Etude de cas) 115
Conclusion Chapitre IV 124
References du Chapitre IV 125
Liste de figures du Chapitre IV 129
Liste de tableaux du Chapitre IV 129

Introduction Chapitre IV

L'optimisation des conditions de confort au sein de bâtiments s'effectue non seulement à travers l'étude paramétrique des éléments passifs ou l'intégration des éléments actifs, mais aussi à travers l'intégration des éléments qui change leurs comportements thermiques en fonction des fluctuations extérieurs comme les vitres intelligents. À cet effet, l'analyse thermique de la conception composée par les fenêtres intelligentes a été réalisée. Ce sont des fenêtres recouvertes d'un film de dioxyde de vanadium dopé au tungstène, caractérisées par leur transition de phase, ce qui rend le coefficient de transmission élevé pour les basses températures, et faible pour les hautes températures. Cela permet d'optimiser le confort thermique d'une manière naturelle en été/hiver en diminuant la transmission du rayonnement solaire en été et en l'augmentant en hiver. Une étude comparative de quatre types de verre a été étudiée en été comme en hiver : verre simple SiO_2, dioxyde de vanadium non dopé, dioxyde de vanadium dopé à 3% de tungstène et 5% de tungstène, afin d'évaluer leur effet sur la température intérieure du bâtiment. Pour ces raisons, nous nous sommes appuyés sur la variation des propriétés optiques du VO_2 et en particulier, la variation de la transmitivité, en fonction de la température pendant le chauffage et le refroidissement d'une couche mince de ce matériau. Ce qui permet de créer un cycle d'hystérésis qui donne l'état thermique du matériau. Pour les propriétés du VO_2 non dopé, nous avons utilisé nos résultats précédents, et pour le VO_2 dopé au tungstène W, nous nous sommes appuyés sur les résultats des travaux de Batista et al [41].

I. Vitrage intelligent des bâtiments

Actuellement, l'attention mondiale s'est concentrée sur les problèmes liés aux changements climatiques qui ont été mis en évidence par de nombreux chercheurs (par exemple W. Neil Adger et al 2017) [1], et notamment la possibilité de limiter le réchauffement climatique à 2°C en 2100. Ceci apporte une grande responsabilité et un engagement vers cet objectif qui pousse les grands décideurs à réagir et à soutenir toute initiative innovante [2,3]. En conséquence, pour atteindre cet objectif, les chercheurs ce sont dirigés vers l'utilisation des nouvelles technologies et de nanotechnologies dites "green-tech" comme mentionné dans le livre de Geoffrey B et al 2011[4]. Ceci permettra d'ouvrir de nombreuses possibilités pour réduire la consommation d'énergie et d'améliorer le confort thermique. Ces deux facteurs ont fait l'objet d'études et de discussions dans le cadre de programmes et d'organismes internationaux comme le Programme des Nations Unies pour l'environnement et l'Agence internationale de l'énergie (AIE) [5,6]. Ils ont aussi fait l'objet de nos recherches antérieures, puisque nous avons décrit les différentes

façons d'assurer ce confort en consommant moins d'énergie dans le bâtiment [7]. Le secteur du bâtiment, qui représente actuellement un tiers de la consommation mondiale d'énergie selon l'Agence Internationale de l'Energie (AIE) [6], y compris ses structures, ses éclairages, ses systèmes de production d'énergie, etc [8-9]. Il pourrait réduire sensiblement ses émissions de CO_2 grâce à ses technologies vertes, puisque la majorité des habitants des pays industrialisés passent la majorité de leur temps dans les bâtiments et les véhicules. Ceci est le résultat d'une étude comparative des activités des citoyens du Canada et des Etats-Unis par J. A. Leech 2002 [10]. De plus, des études ont montré que les fenêtres intelligentes des bâtiments [11-13] sont considérées comme des moyens appropriés pour économiser l'énergie et assurer le confort thermique.

Le verre utilisé dans "Ces fenêtres intelligentes" [11,14-16] ont l'avantage à la fois de permettre une bonne pénétration du rayonnement en hiver tout en restant transparentes, et d'empêcher la chaleur de pénétrer dans les habitations en été. Et ce, tout en préservant une parfaite vision des extérieurs. Les fenêtres précitées permettent ainsi de réaliser des économies d'énergie en hiver. Elles sont particulièrement basées sur des matériaux dits intelligents, c'est-à-dire des matériaux qui ont la capacité de recevoir des informations sur leur environnement et d'interagir avec celui-ci en modifiant leurs propriétés (électriques, optiques, mécaniques, etc.) en fonction des stimuli extérieurs.

1. Fenêtres intelligentes

Il y a trois parties de l'énergie solaire qui sont importantes pour les fenêtres intelligentes : la lumière visible (380 nm-780 nm), le proche infrarouge (780 nm-3000 nm) et l'ultraviolet (moins de 300 nm), comme le montre la **figure IV.1**. Lorsque le rayonnement solaire interagit avec une surface, il peut être transmis, absorbé ou réfléchi. Ces processus dépendent de trois paramètres (longueur d'onde, angle d'incidence et propriétés optiques du matériau). La lumière tombant sur une surface peut être absorbée, transmise ou réfléchie en fonction des propriétés du matériau concerné (facteurs de réflexion, facteurs d'absorption et facteurs de transmission). La conservation totale de l'énergie solaire peut être calculée par la somme des fractions de transmittivité (T), d'absorbance CoeffeA et de réflectivité (R), comme indiqué dans l'équation :

$$\text{CoeffeA}\ (\lambda) + T(\lambda) + R(\lambda) = 100\ \%$$

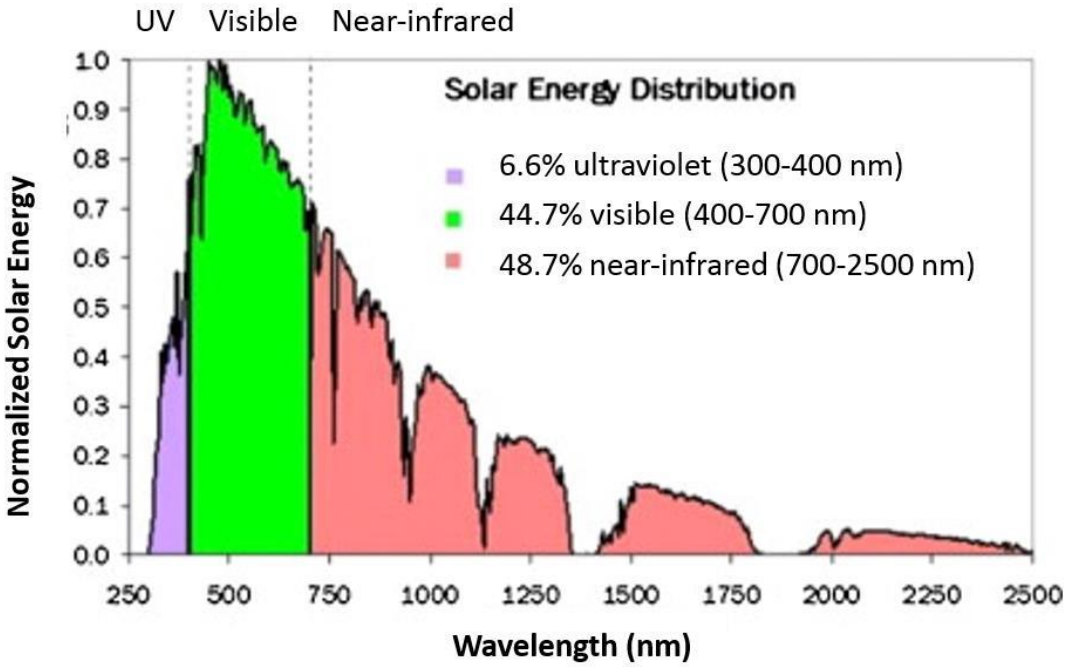


Figure IV.1. Répartition du rayonnement solaire [17]

Afin de réduire la consommation d'énergie et les pertes de chaleur des fenêtres et d'utiliser efficacement l'énergie solaire de la lumière du jour, les nouvelles technologies mettent l'accent sur les fenêtres économes en énergie, notamment les vitrages à contrôle solaire, les vitrages à absorption de couleurs et les vitrages multicouches [18]. Pour cette fin, plusieurs paramètres importants influencent le transfert de chaleur par les fenêtres ont été étudiés. Il s'agit par exemple, des conditions extérieures, de l'ombrage, de l'orientation du bâtiment, du type de fenêtre, des propriétés du verre et des caractéristiques du vitrage.

L'amélioration des caractéristiques de vitrage des fenêtres, telles que la transmission thermique et les paramètres solaires, est considérée comme la plus importante pour les fenêtres des bâtiments [19]. Il existe deux types de fenêtres intelligents modernes pour économiser l'énergie, à savoir : le vitrage intelligent passif et le vitrage intelligent actif. Le schéma des différentes fenêtres intelligentes est illustré à la **figure IV.2.**

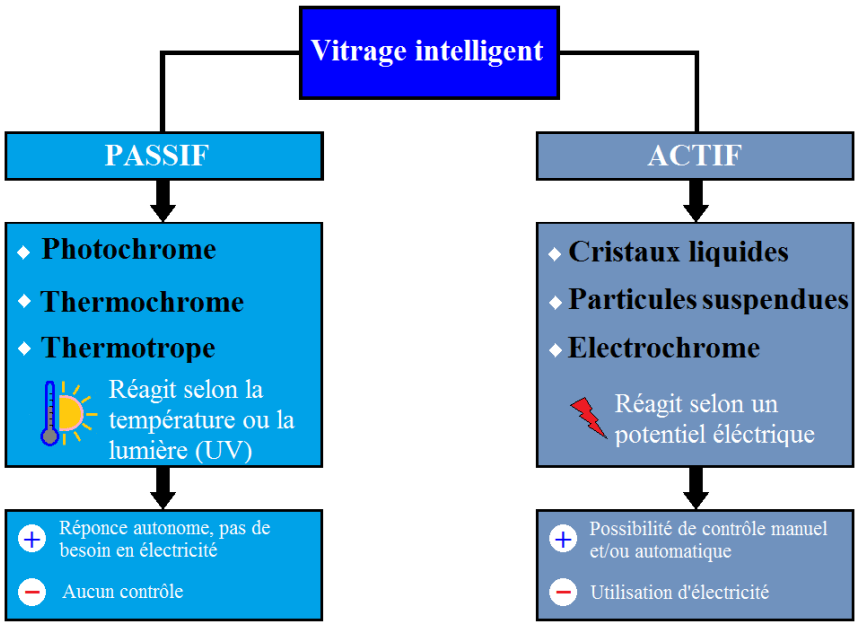


Figure IV.2. Différents types de revêtements de fenêtres intelligents.

On distingue deux types de vitrages intelligents :

- Vitrage Actif

Ces verres renfermant une couche de cristaux liquides peuvent changer d'apparence selon le champ électrique auxquels ils sont soumis. Ils ont une teinte translucide mais deviennent transparents dès qu'ils sont en contact avec une impulsion électrique.

- Vitrage passif

Ces verres sont soit Photochromes, soit Thermochromes ou Electrochromes,

Les verres photochromes quant à eux ont la particularité de varier leur teinte sous l'effet du rayonnement solaire et notamment des UV. L'action est plutôt rapide, de quelques secondes pour passer du transparent à l'opaque, et vice versa.

Les verres thermochromes varient de couleur en fonction de la température, à partir d'un certain niveau le vitrage s'assombrit. En général, il s'agit d'appliquer un film de cristaux liquides, par exemple, sur la vitre ou entre deux couches de verre.

Les verres électrochromes sont plus personnalisables car on peut changer la couleur sur commande grâce à un champ électrique. Le vitrage s'assombrit ou devient transparent selon le courant électrique que l'on applique.

2. Vitrage thermo-chromes

Les matériaux thermochromiques sont par définition, des matériaux dont les propriétés optiques changent en fonction de la température et ceci de façon réversible ou quasi réversible.

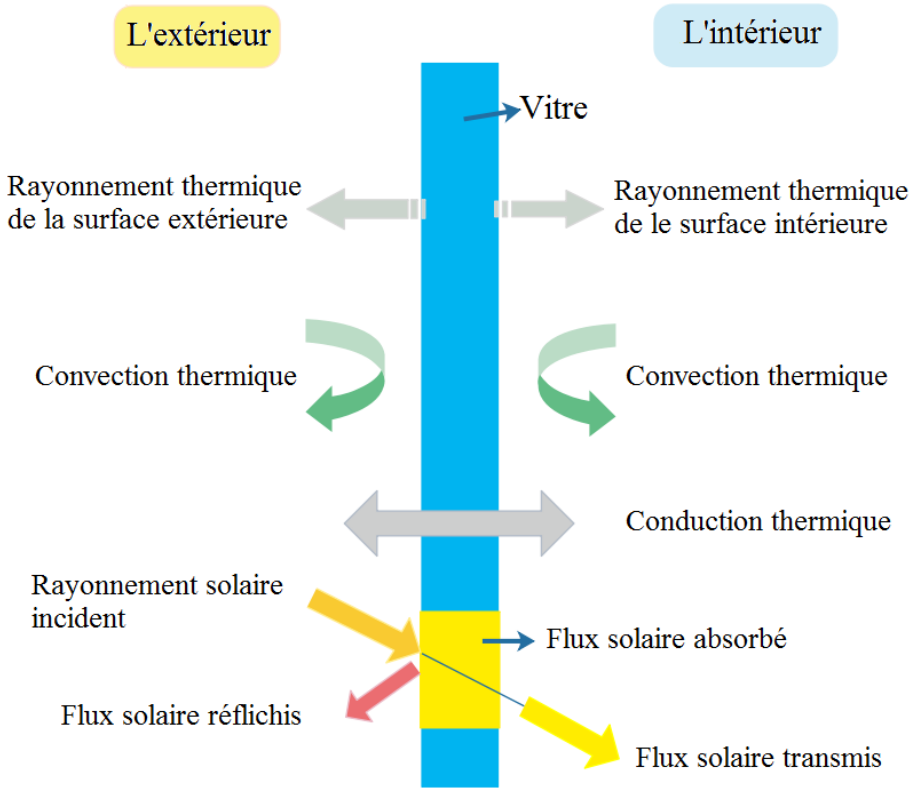


Figure IV.3. Représentation schématique du travail des matériaux thermochromiques.

Le vitrage thermochromique dite intelligente, est un type de verre réalisé avec des matériaux thermo-chromes qui ont la propriété optique de pouvoir faire varier le flux solaire des bâtiments par le changement de la réflectivité et de la transmittivité des dispositifs ainsi que la réduction de gain d'énergie solaire non désirée [20-22]. L'un de ces matériaux est le dioxyde de vanadium VO_2. Il a été découvert il y a plus de 50 ans par F.J. Morin [23]. Il a mis en évidence sa transition de phase réversible [24-30] de l'état semi-conducteur à son état métallique à une température de transition T_c = 68°C. Cette transition de phase génère alors des changements sur les propriétés optiques de ce matériau dans le domaine infrarouge [31-35]. Dans ce cadre, on observe une variation importante dans la transmission du film de VO_2 entre l'état isolant caractérisé par une transmission élevée (42% de 5°C) et l'état métallique, où la transmission est très faible (5% de 100°C).

Actuellement, ce matériau est devenu le centre de recherche en ce qui concerne le développement de nouvelles technologies, et en particulier les fenêtres intelligentes. Pour réaliser cette application dans la vie quotidienne, il est nécessaire d'abaisser la température critique T_c du dioxyde de vanadium en le dopant par différents éléments (molybdène, tungstène ou niobium) [36-41]. Par conséquent il est possible de diminuer sa température de transition jusqu'à l'ambiante ce qui le rend un candidat prometteur pour ce type d'applications.

D'après la **figure IV.4** tous les trois éléments ont montré une diminution linéaire de la température de transition avec l'augmentation de la concentration en éléments dopants (W, Mo et Nb). Le tungstène est clairement l'élément dopant le plus efficace, puisqu'avec un dopage un peu plus de 5% de cet élément, la température de transition du dioxyde de Vanadium VO_2 vitrage se trouve réduite jusqu'à 28 °C.

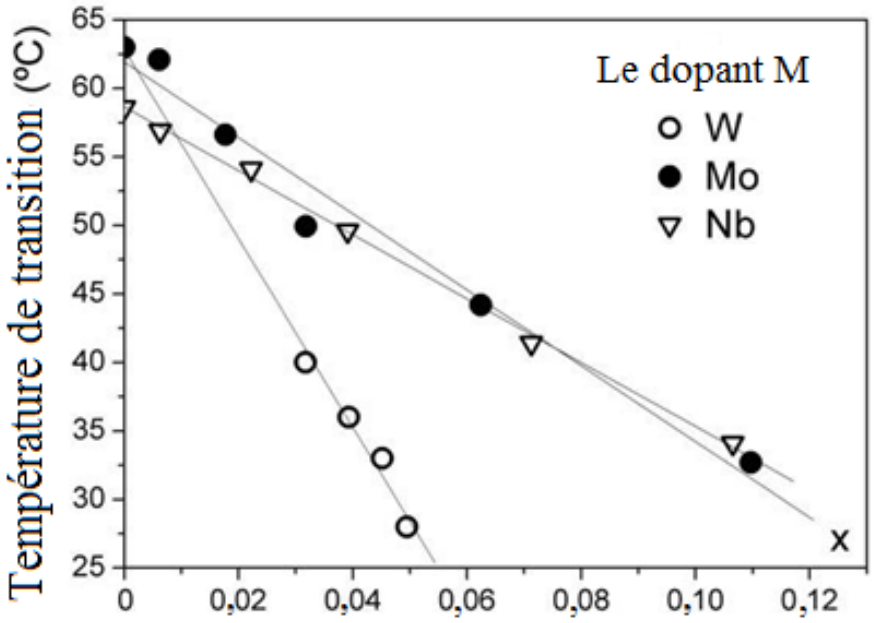


Figure IV.4. Variation de la température de transition de phase d'un film semi-conducteur métal ($V_{1-x}M_xO_2$) en fonction de sa teneur x en dopant [41].

Ces recherches antérieures ont contribué au développement de notre amélioration de ce verre intelligent par un modèle thermique. Ceci le rend flexible face aux changements climatiques et s'adapte pour rassurer le confort thermique du bâtiment. Ce modèle est réalisé par une étude du pourcentage de dopage bien déterminé en fonction des besoins de confort thermique intérieur et des conditions climatiques.

Au cours d'un chauffage suivi d'un refroidissement de ce matériau dans le spectre de l'infrarouge un cycle d'hystérésis est apparu (**figure IV.5,6)**

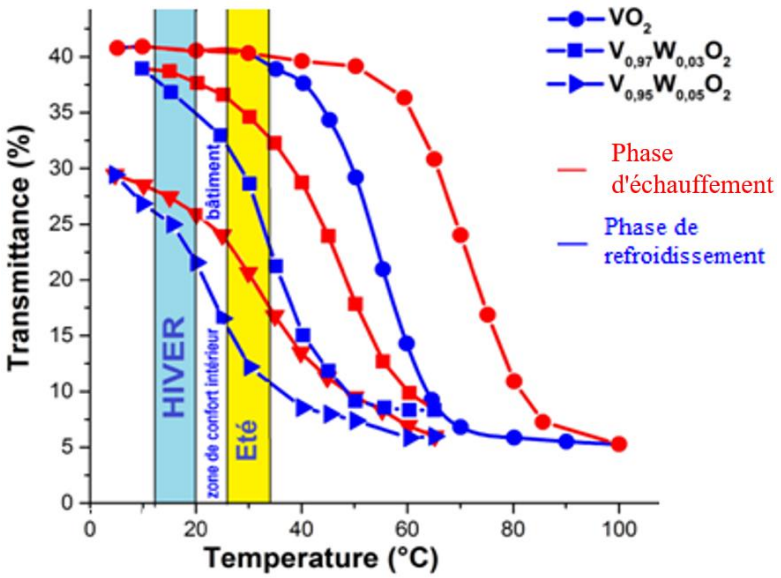


Figure IV.5. Evolution du coefficient de transmission du vitrage pour différents dopants en fonction de la température selon les phases d'échauffement et de refroidissement.

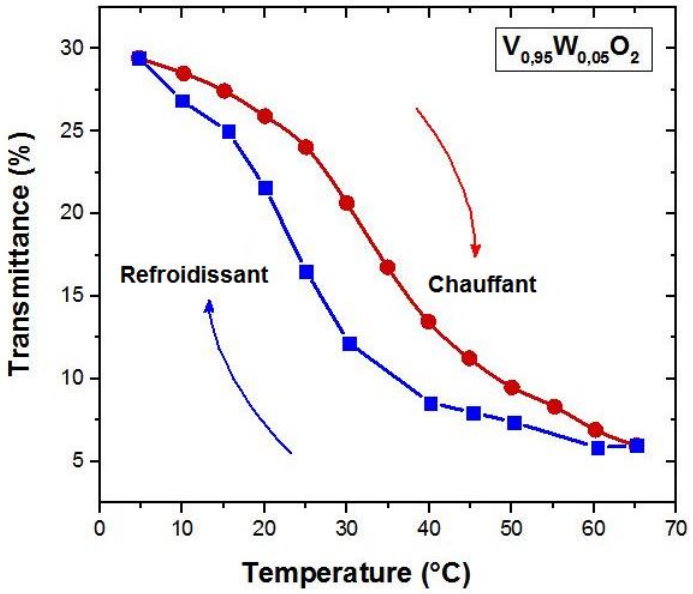


Figure IV.6. Transmission optique en fonction de la température.

3. Procédure numérique

Pour montrer l'effet de ces fenêtres intelligentes, un modèle numérique à l'état dynamique a été réalisé. Il dépend de trois sections, des conditions externes, des propriétés des matériaux et des conditions internes. Chaque section a été détaillée en fonction des variables locales, des paramètres du bâtiment et du couplage interne, pour analyser avec précision la méthodologie, ce qui conduit à l'optimisation des conditions de confort thermique en été/hiver.

3.1.Modélisation des conditions externes

Le rayonnement incident des murs extérieurs est évalué à l'aide des équations rapportées par Jannot Y [42], et validées par Bekkouche et al [43]. Le modèle solaire isotrope a été ajusté pour évaluer l'irradiation solaire G à chaque itération en utilisant la même étape de temps Δt avec le modèle thermique. Le rayonnement solaire direct reçu par la surface est donné comme suit:

$$G(t) = CI\, E_{sol} \exp(-\, ER\, m\, TL) \qquad (1)$$

Où :

E_{sol} est la constante solaire, qui s'exprime en fonction du nombre de jours j par :

$$E_{sol} = 1367 \times \left(1 + 0.0334 \times \frac{\cos(j-2.7206)}{365.25}\right) \qquad (2)$$

Le coefficient d'incidence CI caractérise la situation géométrique de la surface réceptrice du flux solaire. Il dépend de la hauteur h et de l'azimut α du soleil, de la direction o et de l'inclinaison i de cette surface et s'exprime comme suit :

$$CI = \sin(i) \times \cos(h) \times \cos(o - \alpha) + \cos(i) \times \sin(h) \qquad (3)$$

Notons que les paramètres h, α, o et i sont liés à l'angle horaire w, qui s'exprimée pour un pas de temps Δt, par :

$$w = 15\,(t - 12\,\Delta t)/\,\Delta t \qquad (4)$$

ER est l'épaisseur optique intégrale de Rayleigh, elle se calcule par :

$$ER = 1/(0.9\,m + 9.4) \qquad (5)$$

Sous un ciel clair, la masse d'air (ou masse optique d'air) m est définie comme étant la distance parcourue par le rayonnement solaire direct dans l'atmosphère terrestre pour arriver au sol. Par convention, on prend pour valeur de référence m = 1 qu'on note AM1 « *Air Mass One* ». AM1 est la distance parcourue par les rayons solaires traversant l'atmosphérique terrestre selon la verticale du lieu (soleil au zénith, h = 90°) au niveau de la mer (pression P_0 = 1013.25 mbar)

La valeur m = 0 (noté : AM0) est attribuée au rayonnement solaire arrivant à l'entrée de l'atmosphérique terrestre.

La masse d'air m est reliée à la hauteur angulaire du soleil h par :

$$m = OB = \frac{OA}{\cos(q)} = \frac{OA}{\sin(h)} = \frac{1}{\sin(h)} \qquad (6)$$

Afin de tenir compte de l'influence de la variation de la pression avec l'altitude du lieu m peut être déterminée par l'expression suivante :

$$m = \frac{P_{atm}}{101325 \times \sin(h) + 15198.75 \times (3.885 + h)^{-1.253}} \qquad (7)$$

Quant au facteur de turbidité TL, il dépend étroitement de la pression de vapeur P_v de l'eau dans l'atmosphère. Il est calculé à l'aide de la relation suivante :

$$TL = 2.4 + 14.6\times B = 0.4\times(1 + 2\times B)\times\ln(Pv) \qquad (8)$$

Pour notre latitude, nous supposons que la turbidité atmosphérique B est de 0,05 (zone urbaine).

Cette étude fonde nos conclusions sur le bilan thermique en supposant que la distribution de la température ne se propage que dans une seule direction, et que la pression de saturation de vapeur de l'eau est évaluée pour une température constante à l'intérieur du bâtiment.

3.2.Détermination de la température interne

Afin de juger de l'évolution de la température dans la maison sous l'influence des conditions météorologiques locales, il est impératif de déterminer cette température en tenant compte des échanges thermiques à travers les surfaces vitrées, celles liés au renouvèlement d'air dans la maison, aux apports internes (humains et appareillages) ainsi qu'aux échanges avec les faces internes des parois de la maison.

L'équation de température interne regroupant tous les paramètres et la variable influençant la performance thermique à l'intérieur des bâtiments a été déduite à l'état dynamique:

$$T_{in}^{k+1} = A\,T_{in}^{k} + B\,T_{ex}^{k} + \sum_{j=1}^{M}\left(\frac{S}{R_{cn+1}}\,T_{n}^{k}\right)_j + C\,G_{w}^{k} \qquad (9)$$

Avec :

$$\begin{cases} A = 1 - a\left(\sum_{j=1}^{M}\left(\frac{S}{R_{cn+1}}\right)_j - \frac{\rho_{air}\,c_{air}\,Q_v}{3600} - U_w\,S_w\right) \\ B = a\left(U_w\,S_w + \frac{\rho_{air}\,c_{air}\,Q_v}{3600}\right) \\ C = a\,F_s \\ a = \frac{\Delta t}{\rho_{air}\,c_{air}} \end{cases} \qquad (10)$$

Où :

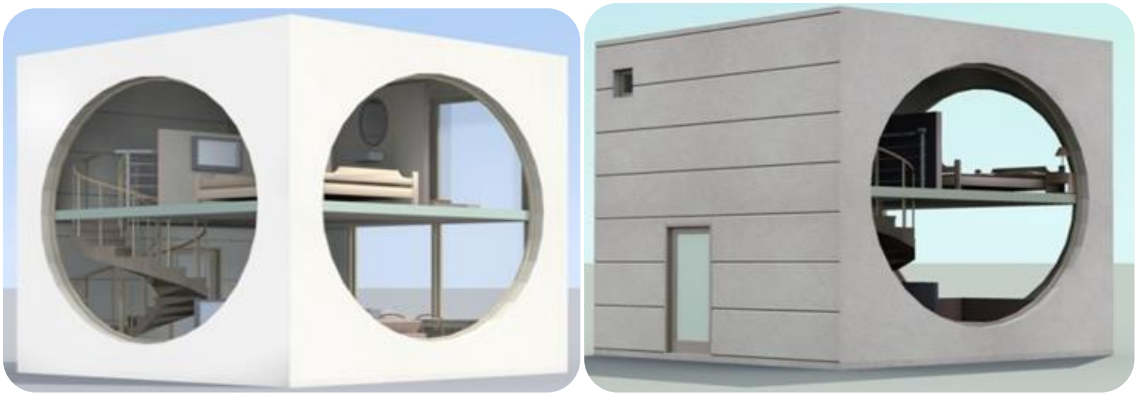
- n : le nombre total des partitions extérieures du bâtiment
- S_i : la surface de la cloison considérée
- $R_{ci(n+1)}$: la résistance thermique intérieure de la partition
- T_n^k : la température de la couche intérieure de l'itération k ("pas de temps").
- F_s : le facteur solaire
- G_w^k : le rayonnement solaire direct sur les fenêtres de l'itération k
- U_w : la transmission thermique totale
- S_w : la surface totale des fenêtres
- Q_v : le débit d'air.

L'équation (9) est utilisée pour déterminer la variation de la température interne du logement à chaque pas de temps. Notons que cette température est aussi bien corrélée à la température extérieure à celle de la face interne des parois de l'enveloppe du logement et aux apports externes directes à travers les surfaces transparentes.

II. Etude de l'effet du vitrage intelligent sur le bâtiment :

1. Descriptions du bâtiment étudié

Dans le cadre d'un projet collaboratif entre notre équipe et le cabinet de design ASM ART, il nous a été proposé de réaliser une analyse du comportement thermique d'un bâtiment passif d'une conception architecturale assez futuriste (**Figure IV.7**). A la base, ce projet a été dicté par le design d'un habitat passif dont le confort thermique est contrôlé à l'aide d'une circulation d'air dans l'enveloppe du bâtiment. Ce projet a en effet fait l'objet d'un concours international où il a été primé. Ceci sera fait en respectant la conception architecturale du bâtiment ainsi que le choix des matériaux de constructions proposés. Notre étude, a visé en premier lieu de dresser le comportement thermique du bâtiment et ce sans tenir compte de la circulation d'air. Notre objectif a été donc de focaliser notre analyse sur le comportement thermique dynamique des composants passifs de cet habitat.



(a) **(b)**

Figure IV.7. Image donnant une vue du bâtiment étudié :

(a) vue de côté Sud/Est, (b) vue côté Nord/Ouest.

Le bâtiment étudié est d'une forme cubique dont le côté est de 5 m. Il se compose de deux niveaux et présente la particularité de disposer de grandes surfaces vitrées. Ces surfaces vitrées occupent plus de 50% de la superficie des parois qui est de 25 m^2. Ainsi la surface vitrée des murs Sud/Est est de 12,56 m^2 (50,2%) alors qu'elle est de 13 m^2 (52%) pour le mur Ouest.

Les parois du bâtiment sont constituées de matériaux standards et ne présentant pas de propriétés thermo-physiques particulières et aucune couche isolante n'a été utilisée (**tableau IV.1**).

Tableau IV.1. Propriétés thermo-physiques des composants parois du bâtiment

	Matériaux	**Epaisseur (cm)**	**Capacité thermique (kJ/kg K)**	**Conductivité thermique (W/m K)**	**Masse volumique (kg/m^3)**
Murs extérieurs	Plâtre	1,5	1	0,4	1500
	Mortier de ciment	1,5	1	1,15	1700
	Brique	40	0,875	1,15	1800
Toiture	Dalle de sol	2	0,70	1,750	2300
	Mortier	15	0,65	1,750	1700
	Béton	20	1	1,150	2100
	Plâtre	1,5	1,00	0,4	1500

Comme première déduction, nous pouvons conclure que malgré le côté esthétique de ce bâtiment, il n'est pas forcément le plus adéquat pour avoir un comportement thermique approprié en terme de confort thermique interne et d'efficacité énergétique.

2. L’effet du vitrage sur le bâtiment (Etude de cas)

Le bâtiment étudié est situé à Fès (34° 03′ 00″ Nord, 4° 58′ 59″ Ouest). Cette ville, située dans la plaine de la Sais, entre le Rif, au Nord et le moyen Atlas au Sud, subit l’impact du versant montagneux. Nous allons étudier l’effet du vitrage intelligent sur ce bâtiment.

Tableau IV.2. La variation mensuelle de la température dans la ville de Fès

	Jan	Feb	Mar	Apr	May	June	July	August	Sept	Oct	Nov	Dec
Max	16°C	17°C	20°C	23°C	26°C	31°C	36°C	36°C	32°C	26°C	21°C	16°C
Min	4°C	5°C	8°C	9°C	12°C	15°C	18°C	18°C	16°C	13°C	8°C	6°C



Figure IV.8 . Vue d’une coupe transversale centrale du bâtiment étudié

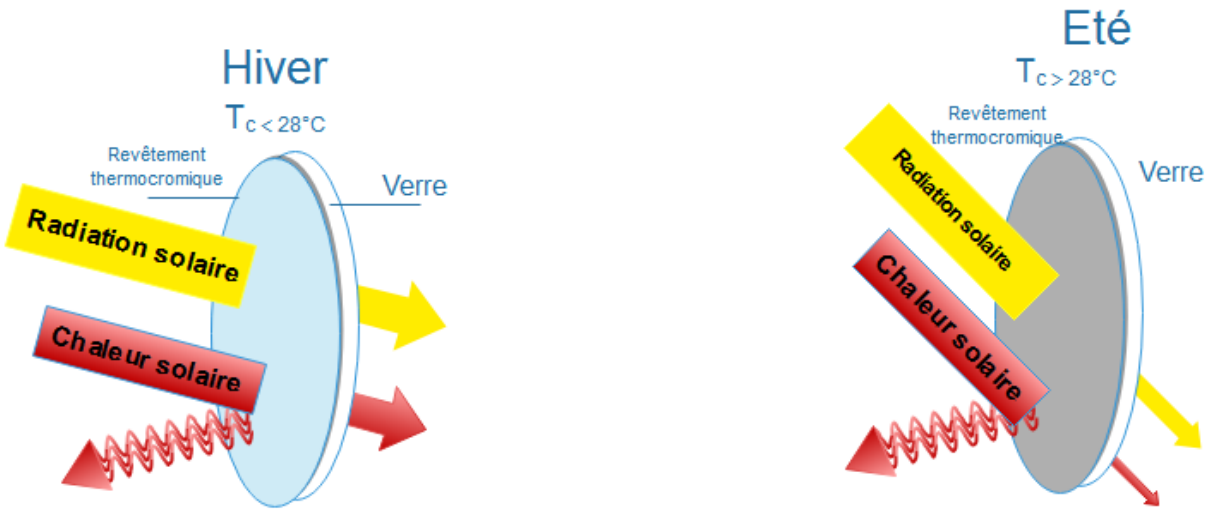


Figure IV.9 . Schémas des descriptifs techniques des fenêtres intelligentes

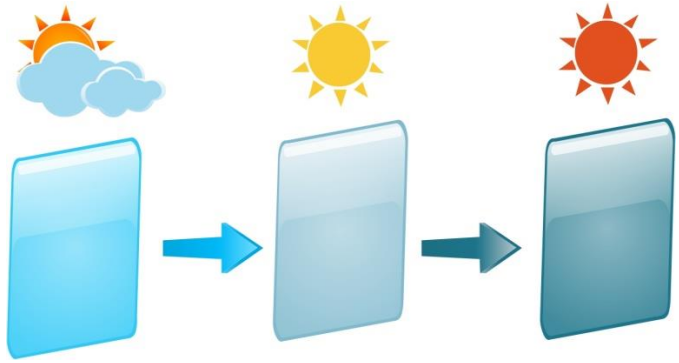


Figure IV.10. Schémas du descriptif fonctionnel d'un vitrage intelligent

L'analyse thermique de la fenêtre intelligente intégrée dans un bâtiment moderne a été réalisée. Pour ce faire, le diagnostic basé sur les résultats expérimentaux qui montrent la distribution du coefficient de transmission de la fenêtre en fonction de la température [41], en ne prenant que la température pour les périodes été/hiver. Quatre types de verre ont été étudiés en été : verre simple SiO2, verre au dioxyde de vanadium non dopé, verre au dioxyde de vanadium dopé à 3% de tungstène, et 5% de tungstène. Ceci va nous permettre d'évaluer l'effet des différents types de verre sur la température intérieure du bâtiment, ainsi que d'identifier le type de choix optimal pour atteindre les conditions de confort thermique été/hiver.

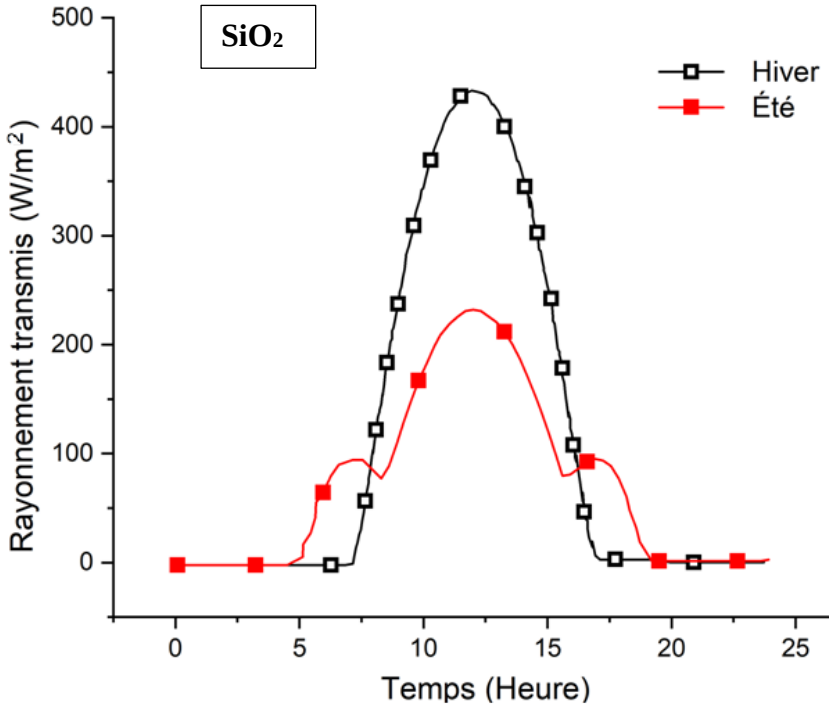


Figure IV.11. L'irradiation solaire transmise (été/hiver) par un verre simple (SiO_2).

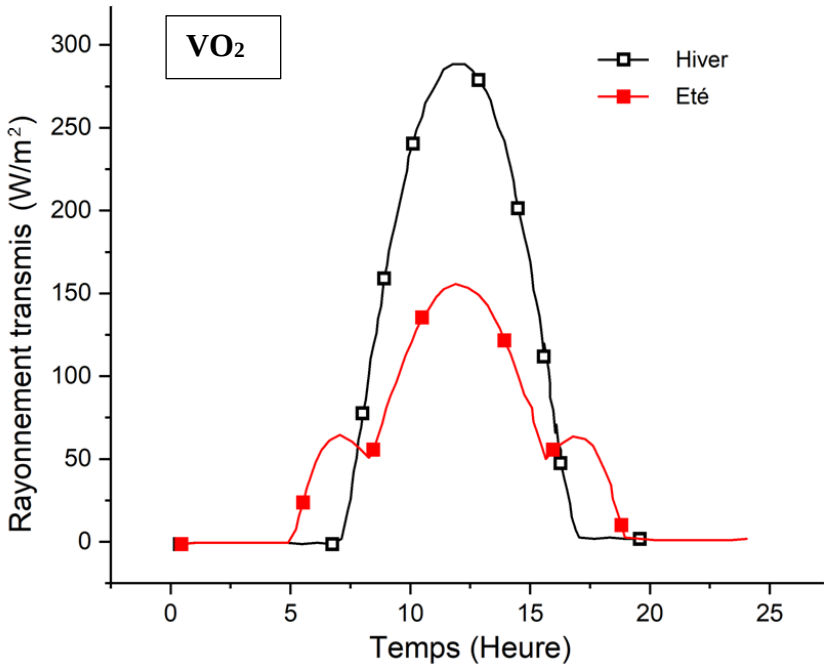


Figure IV.12. L'irradiation solaire transmise (été/hiver) par un verre en VO_2 pur.

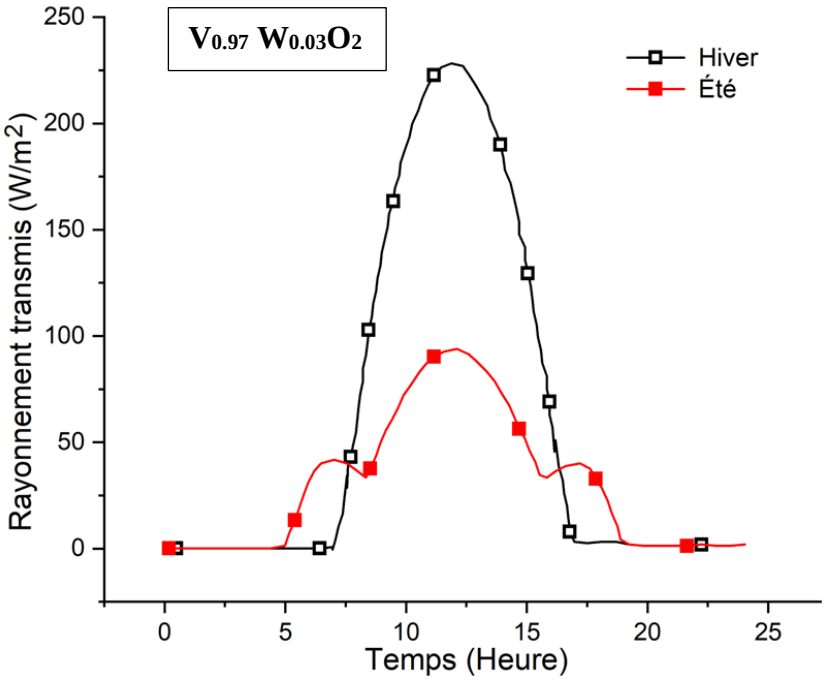


Figure IV.13. Rayonnement solaire transmis (été/hiver) par un vitrage en VO_2 dopé à 3% de tungstène.

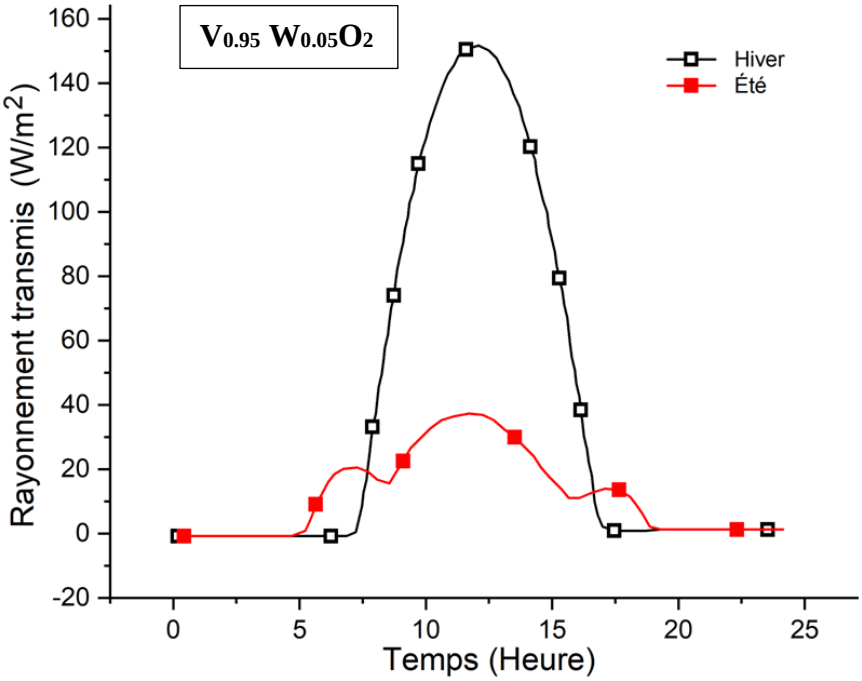


Figure IV.14. Rayonnement solaire transmis (été/hiver) par un vitrage au VO_2 dopé à 5% de tungstène.

La densité de flux solaire entrant dans le bâtiment à travers le vitrage, représente presque le double en hiver 450W/m^2 par rapport à l'été 240 W/m^2 dans le cas du verre simple SiO_2 (**Figure IV.11)** sous les conditions météorologiques de Fès. Ce qui est dû principalement à l'angle formé par le rayonnement solaire avec la perpendiculaire d'une surface vitrée.

En plus, on remarque que sur **les figures IV.12,13,14**, les radiations solaires transmises par le verre dirigé vers le nord n'apparaissent qu'en été, en raison de la durée d'ensoleillement disponible qui est longue en été et courte en hiver. Le tableau ci-dessous présente la densité thermique du flux entrant dans le bâtiment pour chaque type de vitrage.

Tableau. IV.3. Rayonnement transmis à l'intérieur du bâtiment selon le type de vitrage utilisé.

Type de vitrage utilisé	**Rayonnement transmis (W/m^2)**	
	Eté	**Hiver**
SiO_2	230	440
VO_2	150	290
$V_{0.97}W_{0.03}O_2$	90	230
$V_{0.95}W_{0.05}O_2$	40	140

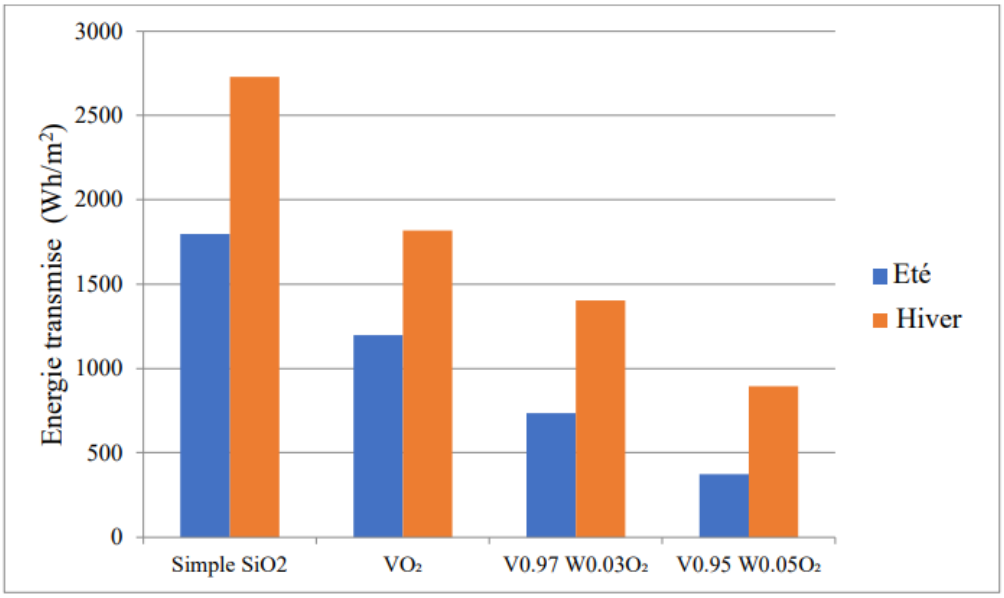


Figure IV.15. Energie transmise selon les saisons été/hiver.

Cette étude vise à augmenter la chaleur maximale en hiver et à la diminuer en été, sans utiliser l'élément actif (charges de chauffage et de refroidissement). Cela signifie que le choix des matériaux de construction doit être un élément qui transmettra une différence minimale d'énergie entre l'été et l'hiver. Comme le montre la **figure IV.14**, le verre au dioxyde de vanadium dopé à 5% de tungstène ($V_{0.95}W_{0.05}O_2$) présente une valeur optimale en terme d'énergie transmise, avec 525 Wh/m².

Tableau IV.4. Énergie transmise par chaque type de vitrage selon les saisons été/hiver.

Type de vitrage utilisé	Énergie transmis (W/m²)		
	Eté	Hiver	Ecart
SiO_2	1797	2728	931
VO_2	1198	1818	620
$V_{0.97}W_{0.03}O_2$	737	1404	667
$V_{0.95}W_{0.05}O_2$	371	896	525

Afin de mettre en évidence l'effet de phénomènes tels que l'inertie thermique, le déphasage et les variations d'amplitude de la température. Nous avons étudié l'effet de ce verre sur le comportement thermique du bâtiment en termes de température interne pendant 5 jours typiques entre janvier et juin, pendant les périodes été/hiver. Comme on peut le voir sur les **figures IV.16 et 17.**

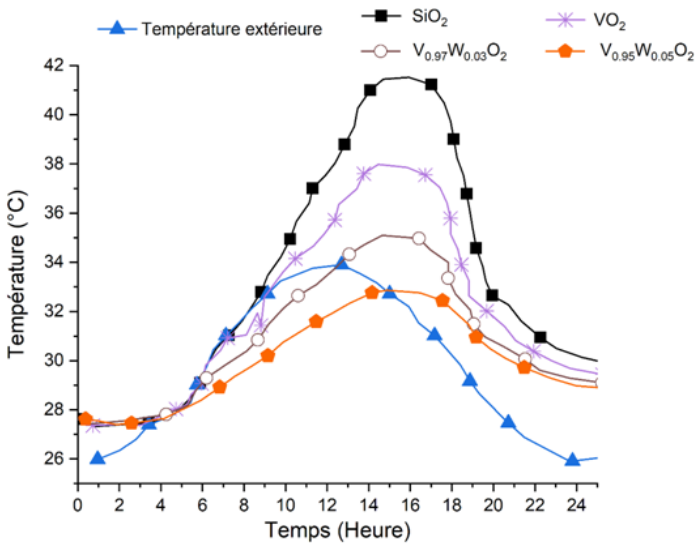


Figure IV.16. Variation de la température interne journalière (30 juin) en fonction de la nature du vitrage utilisé

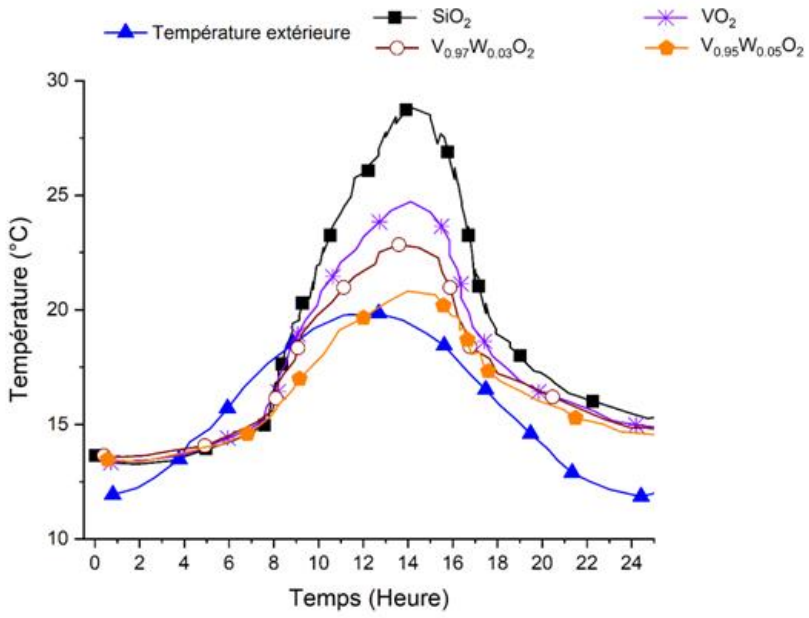


Figure IV.17. Variation de la température interne journalière (1 janvier) en fonction de la nature du vitrage utilisé

Nous remarquons que la température interne est plus élevée que la température externe en été et en hiver pour tous les cas. Ceci est dû à la transmission du rayonnement solaire par les fenêtres (toutes les fenêtres sont exposées au soleil) associé au fait que l'effet d'ombrage n'a pas été pris en compte. Donc cette étude a été faite en plein soleil, ce qui explique l'augmentation de la température interne dans les deux périodes. A titre d'exemple un verre en dioxyde de vanadium dopé à 5% de tungstène ($V_{0.95}W_{0.05}O_2$) transmette jusqu'à 14 kWh/jour de l'énergie en été, et 34 kWh/jour en hiver.

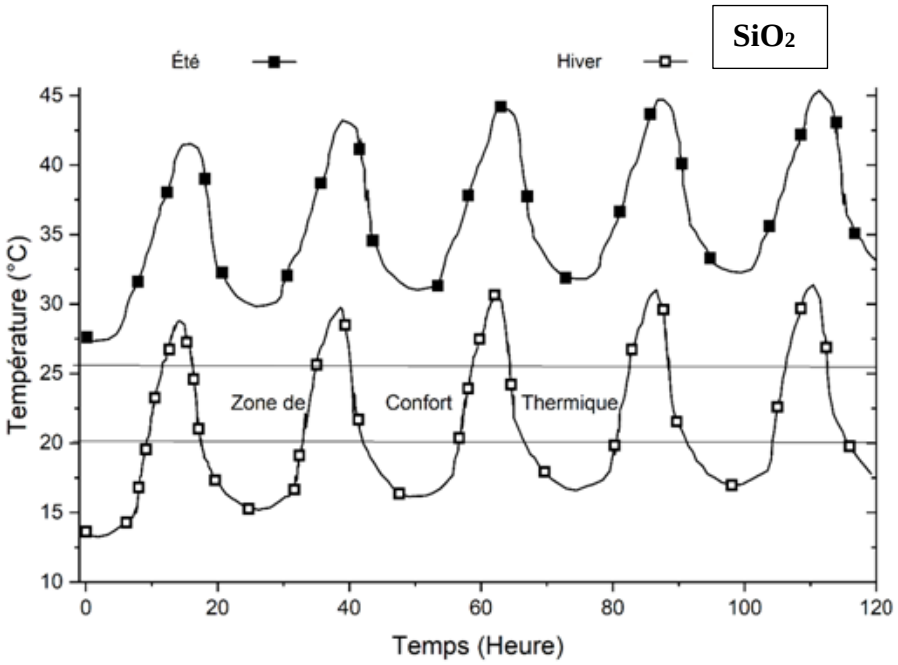


Figure IV.18. Effet d'un simple verre SiO_2 sur la température interne

On remarque, dans le cas d'un simple verre comme le montre **la figure IV.18**, que la température intérieure en été dépasse 42 °C avec une tendance de 1°C par jour, et le déphasage thermique de 2,5 heures, ce qui provoque la surchauffe du bâtiment. En hiver, la température augmente jusqu'à 28 °C avec un déphasage thermique d'environ 1,5 heures par rapport à la température extérieure. Les deux zones d'été/hiver sont loin de la zone de confort thermique.

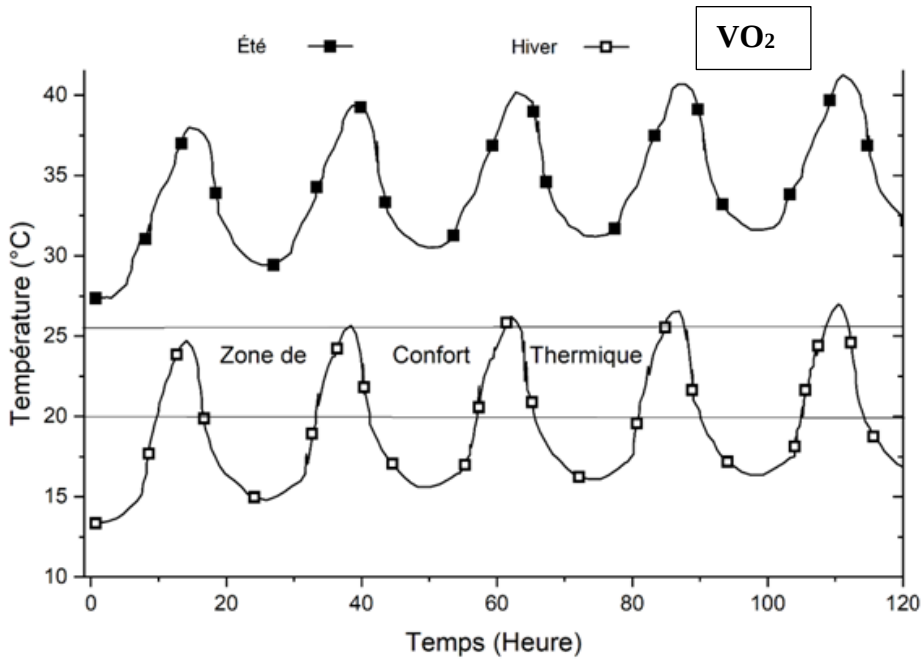


Figure IV.19. Effet du verre en oxyde de vanadium pur (VO_2) sur la température interne

Le verre avec une couche mince de dioxyde de vanadium non dopé VO_2 fait baisser la température intérieure jusqu'à 38°C en été avec un déphasage thermique de 3 heures par rapport à la température extérieure présentée par **la figure IV.19**. En hiver, la température intérieure est de 25 °C et fait un déphasage thermique de 2 heures avec la température extérieure.

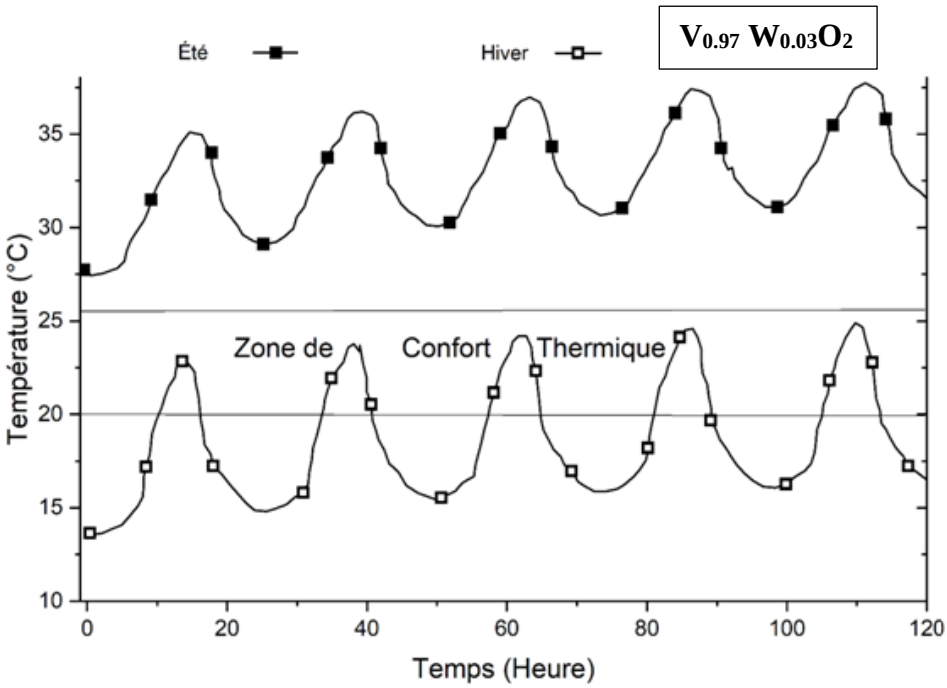


Figure IV.20. Effet du verre en oxyde de vanadium dopé avec 3 % de tungstène ($V_{0,97}W_{0,03}O_2$) sur la température interne

Pour le vitrage avec une couche mince de dioxyde de vanadium VO_2 dopé à 3% par du tungstène montré dans la **figure IV.20**, la température diminue jusqu'à 35 °C en été, avec un déphasage thermique de 4 heures avec la température extérieure. En hiver, la température intérieure diminue jusqu'à 23 °C avec un déphasage thermique d'environ 4 heures.

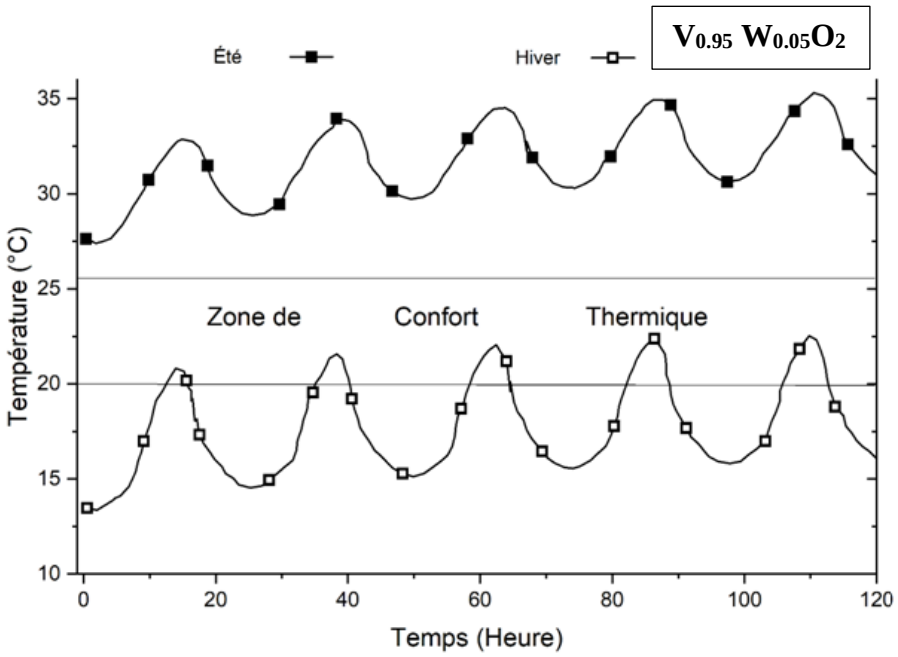


Figure IV.21. Effet du verre en oxyde de vanadium dopé avec 5% de tungstène ($V_{0,95}W_{0,05}O_2$) sur la température interne.

La figure IV.21 indique que le verre avec une couche mince de dioxyde de vanadium dopé avec 5% de tungstène provoque une baisse de la température intérieure à 33 °C en été, et d'un déphasage thermique de 4 heures avec la température extérieure. En hiver, la température intérieure du bâtiment est de 21°C dans le déphasage thermique par rapport à la température extérieure est de 4 heures. Les performances thermiques de chaque type de verres utilisés sont résumées sur le **tableau IV.5**.

Tableau IV.5. Performances thermiques de chaque type de verres en été et en hiver.

Saison	Type de Verre	Température intérieur (°C)	Déphasage thermique (heures)
Hiver	SiO_2	28	1,5
	VO_2	25	2
	$V_{0,97}W_{0,03}O_2$	23	3
	$V_{0,95}W_{0,05}O_2$	21	4
Eté	SiO_2	42	2,5
	VO_2	38	3
	$V_{0,97}W_{0,03}O_2$	35	4
	$V_{0,95}W_{0,05}O_2$	33	4

Les verres avec une couche mince de dioxyde de vanadium dopé à 5% de tungstène, présente une valeur minimale dans les bains thermiques de température en hiver en raison de leur faible coefficient de transmission, et aussi de leur déphasage thermique qui est d'environ 4 heures en été (**figure IV.21**)

Conclusion Chapitre IV

Dans ce chapitre, une analyse thermique de la pièce cubique composée de fenêtres intelligentes a été réalisée, en tenant compte des conditions météorologiques à Fès. Cette analyse vise à comparer l'effet de ces fenêtres sur le comportement thermique du bâtiment, en termes de température interne, déphasage, énergie transmise et puissance transmise en périodes été/hiver, sans changer la taille ou la dimension des matériaux de construction. A cet effet, les résultats ont été basés sur le choix optimal de vitrage intelligent permis pour transmettre le maximum de rayonnement en hiver et le minimum en été.

En utilisant le modèle thermique que nous avons établi, le résultat montre que le verre au dioxyde de vanadium dopé à 5% de tungstène présente le choix optimal en termes de puissance transmise ($40W/m^2$ en été et $140W/m^2$ en hiver), d'énergie transmise ($371Wh/m^2$) en été et $896Wh/m^2$ en hiver), de déphasage thermique (4 heures en été/hiver) et de température interne (33°C en été et 21°C en hiver).

References du Chapitre IV

[1] W.N. Adger, C. Butler, K. Walker-springett, W.N. Adger, C. Butler, K. Walker-springett, C. Butler, K. Walker-springett, Moral reasoning in adaptation to climate change Moral reasoning in adaptation to climate change, Env. Polit. 0 (2017) 1–20. doi:10.1080/09644016.2017.1287624.

[2] B. Richter, D. Goldston, G. Crabtree, L. Glicksman, D. Goldstein, D. Greene, D. Kammen, M. Levine, M. Lubell, M. Savitz, D. Sperling, F. Schlachter, J. Scofield, J. Dawson, How America can look within to achieve energy security and reduce global warming, Rev. Mod. Phys. 80 (2008) S1–S109. doi:10.1103/RevModPhys.80.S1.

[3] L.A.M. IPCC , in: B. Metz, O.R. Davidson, P. Bosch, R. Dave, Mitigation of climate change: Contribution of working group III to the fourth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2007.

[4] Geoffrey B. Smith and Claes-Goran S. Granqvist, GREEN NANOTECHNOLOGY Solutions for Sustainability and Energy in the Built Environment, Taylor and Francis Group, LLC, 2011.

[5] B UILDINGS AND CLIMATE CHANGE : Status, Challenges and Opportunities, United Nations Environment Programme, 2007.

[6] The International Energy Agency (IEA), Technology Roadmap Energy-efficient Buildings: Heating and Cooling Equipment, (2011).

E. M. El Khattabi and M. Mharzi, “Effect of locations and thicknesses for the different material constituting a building wall,” Energy Procedia, vol. 139, pp. 328–333, Dec. 2017.

[8] Farooq, Jasim, and Paawan Sharma. "Applications of Building Information Modeling in Electrical Systems Design." Journal of Engineering Science & Technology Review 10.6 (2017).

[9] Isa, Eleni, and Nicolas Sklavos. "Smart Home Automation: GSM Security System Design & Implementation." Journal of Engineering Science & Technology Review 10.3 (2017).

[10] J.A. Leech, W.C. Nelson, R.T. Burnett, S. Aaron, M.E. Raizenne, It’s about time: A comparison of Canadian and American time–activity patterns, J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol. 12 (2002) 427–432. doi:10.1038/sj.jea.7500244.

[11] S.M. Babulanam, T.S. Eriksson, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, Thermochromic VO2 films for energy-efficient windows, Sol. Energy Mater. 16 (1987) 347–363. doi:10.1016/0165-1633(87)90029-3.

[12] G. V. Jorgenson, J.C. Lee, Doped vanadium oxide for optical switching films, Sol. Energy Mater. 14 (1986) 205–214. doi:10.1016/0165-1633(86)90047-X.

[13] Y. Gao, C. Cao, L. Dai, H. Luo, M. Kanehira, Y. Ding, Z.L. Wang, Phase and shape controlled VO2 nanostructures by antimony doping, Energy Environ. Sci. 5 (2012) 8708. doi:10.1039/c2ee22290f.

[14] M. Kamalisarvestani, R. Saidur, S. Mekhilef, F.S. Javadi, Performance , materials and coating technologies of thermochromic thin fi lms on smart windows, Renew. Sustain. Energy Rev. 26 (2013) 353–364. doi:10.1016/j.rser.2013.05.038.

[15] H. Ye, L. Long, Solar Energy Materials & Solar Cells Smart or not ? A theoretical discussion on the smart regulation capacity of vanadium dioxide glazing, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 120 (2014) 669–674. doi:10.1016/j.solmat.2013.10.018.

[16] H. Ye, X. Meng, B. Xu, Theoretical discussions of perfect window , ideal near infrared solar spectrum regulating window and current thermochromic window, Energy Build. 49 (2012) 164–172. doi:10.1016/j.enbuild.2012.02.011.

[17] H. Jelle, B.P., S.E. Kalnæs, and T. Gao, Low-emissivity materials for building applications: a state-of-the-art review and future research perspectives. Energy and Buildings, 2015. 96: p. 329-356.

[18] Sekhar, S. and K.L.C. Toon, On the study of energy performance and life cycle cost of smart window. Energy and Buildings, 1998. 28(3): p. 307-316.

[19] Zhou, J., et al., VO2 thermochromic smart window for energy savings and generation. Scientific reports, 2013. 3.

[20] Long, Linshuang, and Hong Ye. "How to be smart and energy efficient: A general discussion on thermochromic windows." Scientific reports 4 (2014).

[21] Zhang, Jing, et al. "Mesoporous SiO 2/VO2 double-layer thermochromic coating with improved visible transmittance for smart window." Solar Energy Materials and Solar Cells 162 (2017): 134-141.

[22] Zhou, Jiadong, et al. "VO2 thermochromic smart window for energy savings and generation." Scientific reports 3 (2013): 3029.

[23] F.J. Morin, Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature, Phys. Rev. Lett. 3 (1959) 34–36. doi:10.1103/PhysRevLett.3.34.

[24] C. Kübler, H. Ehrke, R. Huber, R. Lopez, A. Halabica, R.F. Haglund, A. Leitenstorfer, Coherent structural dynamics and electronic correlations during an ultrafast insulator-to-metal phase transition in VO2, Phys. Rev. Lett. 99 (2007) 1–4. doi:10.1103/PhysRevLett.99.116401.

[25] R.J.O. Mossanek, M. Abbate, Optical response of metallic and insulating VO 2 calculated with the LDA approach, J. Phys. Condens. Matter. 19 (2007) 346225. doi:10.1088/0953-8984/19/34/346225.

[26] O.Y. Berezina, a. a. Velichko, L. a. Lugovskaya, a. L. Pergament, G.B. Stefanovich, Metal-semiconductor transition in nonstoichiometric vanadium dioxide films, Inorg. Mater. 43 (2007) 505–511. doi:10.1134/S0020168507050123.

[27] J. Cao, Y. Gu, W. Fan, L.Q. Chen, D.F. Ogletree, K. Chen, N. Tamura, M. Kunz, C. Barrett, J. Seidel, J. Wu, Extended mapping and exploration of the vanadium dioxide stress-temperature phase diagram, Nano Lett. 10 (2010) 2667–2673. doi:10.1021/nl101457k.

[28] Cavalleri, T. Dekorsy, H. H. W. Chong, J. C. Kieffer, R. W. Schoenlein,"Evidence for a structurally-driven insulator- to-metal transition in VO2: A view from the ultrafast timescale", Physical Review B, 70, (2004).

[29] Gmelin Handbook. Section Vanadium Oxides. 1990;16:482.

[30] Paradis, S., Laou, P., Alain, D., "Doped Vanadium Dioxide with Enhanced Infrared Modulation", Technical Memorandum DRDC-VALCARTIER-TM-2007-002, 4 (2007).

[31] L. Kang, Y. Gao, Z. Chen, J. Du, Z. Zhang, H. Luo, Pt/VO2 double-layered films combining thermochromic properties with low emissivity, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 94 (2010) 2078–2084. doi:10.1016/j.solmat.2010.06.023.

[32] J.B.K. Kana, G. Vignaud, A. Gibaud, M. Maaza, Thermally driven sign switch of static dielectric constant of VO_2 thin film, Opt. Mater. (Amst). 54 (2016) 165–169. doi:10.1016/j.optmat.2016.02.032.

[33] A. Ben Chaib, A. Mdaa, I. Zorkani, A. Jorio, Optical properties of the Vanadium dioxide, J. Adv. Phys. 8 (2015) 2148–2155.

[34] A. Ben Chaib, A. Mdaa, I. Zorkani, A. Jorio, Optical properties of a thin layer of the Vanadium dioxide at the metal state, J. Adv. Phys. 9 (2015) 1–8.

[35] A. Ben chaib, Z. Mohammed, I. Zorkani, A. Mdaa, A. Jorio, Study of the Absorptance of a Thin Layer of the Vanadium Dioxide, Indian J. Sci. Technol. 9 (2016). doi:10.17485/ijst/2016/v9i48/100111.

[36] Z. Liang, L. Zhao, W. Meng, C. Zhong, S. Wei, Tungsten-doped vanadium dioxide thin fi lms as smart windows with self-cleaning and energy-saving functions, J. Alloys Compd. 694 (2017) 124–131. doi:10.1016/j.jallcom.2016.09.315.

[37] R. Binions, G. Hyett, C. Piccirillo, I.P. Parkin, Doped and un-doped vanadium dioxide

thin films prepared by atmospheric pressure chemical vapour deposition from vanadyl acetylacetonate and tungsten hexachloride: the effects of thickness and crystallographic orientation on thermochromic properties, J. Mater. Chem. 17 (2007) 4652. doi:10.1039/b708856f.

[38] W. Burkhardt, T. Christmann, B.. Meyer, W. Niessner, D. Schalch, A. Scharmann, W- and F-doped VO_2 films studied by photoelectron spectrometry, Thin Solid Films. 345 (1999) 229–235. doi:10.1016/S0040-6090(98)01406-0.

[39] T.D. Manning, I.P. Parkin, M.E. Pemble, D. Sheel, D. Vernardou, Intelligent Window Coatings: Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition of Tungsten-Doped Vanadium Dioxide, Chem. Mater. 16 (2004) 744–749. doi:10.1021/cm034905y.

[40] L. Zhao, L. Miao, C. Liu, C. Li, T. Asaka, Y. Kang, Y. Iwamoto, S. Tanemura, H. Gu, H. Su, Solution-Processed VO2-SiO2 Composite Films with Simultaneously Enhanced Luminous Transmittance, Solar Modulation Ability and Anti-Oxidation property, Sci. Rep. 4 (2015) 7000. doi:10.1038/srep07000.

[41] C. Batista, R.M. Ribeiro, V. Teixeira, Synthesis and characterization of VO2-based thermochromic thin films for energy-efficient windows., Nanoscale Res. Lett. 6 (2011) 301. doi:10.1186/1556-276X-6-301.

[42] Jannot, Y., Solar Thermal, Courses and Exercises, Chapter: Solar Energy, Chapter: bibliography: Radiation Geo- metrical Form Factors, October 2003

[43] S.M.A. Bekkouche, T. Benouaz, M.K. Cherier, M. Hamdani.Thermal resistances of local building materials and their effect upon the interior temperatures case of a building located in Ghardaïa region. Construction and Building Materials 52 (2014) 59–70

Liste de figures du Chapitre IV

Figure IV.1. Répartition du rayonnement solaire [17] 106

Figure IV.2. Différents types de revêtements de fenêtres intelligents. 107

Figure IV.3. Représentation schématique du travail des matériaux thermochromiques..... 108

Figure IV.4. Variation de la température de transition de phase d'un film semi-conducteur métal ($V_{1-x}M_xO_2$) en fonction de sa teneur x en dopant [41]. 109

Figure IV.5. Evolution du coefficient de transmission du vitrage pour différents dopants en fonction de la température selon les phases d'échauffement et de refroidissement..... 110

Figure IV.6. Transmission optique en fonction de la température. 110

Figure IV.7. Image donnant une vue du bâtiment étudié : 114

(a) vue de côté Sud/Est, (b) vue côté Nord/Ouest. 114

Figure IV.8 . Vue d'une coupe transversale centrale du bâtiment étudié 115

Figure IV.9 . Schémas des descriptifs techniques des fenêtres intelligentes 115

Figure IV.10. Schémas du descriptif fonctionnel d'un vitrage intelligent 116

Figure IV.11. L'irradiation solaire transmise (été/hiver) par un verre simple (SiO_2). 116

Figure IV.12. L'irradiation solaire transmise (été/hiver) par un verre en VO_2 pur. 117

Figure IV.13. Rayonnement solaire transmis (été/hiver) par un vitrage en VO_2 dopé à 3% de tungstène..... 117

Figure IV.14. Rayonnement solaire transmis (été/hiver) par un vitrage au VO_2 dopé à 5% de tungstène..... 118

Figure IV.15. Energie transmise selon les saisons été/hiver. 119

Figure IV.16. Variation de la température interne journalière (30 juin) en fonction de la nature du vitrage utilisé 120

Figure IV.17. Variation de la température interne journalière (1 janvier) en fonction de la nature du vitrage utilisé 120

Figure IV.18. Effet d'un simple verre SiO_2 sur la température interne..... 121

Figure IV.19. Effet du verre en oxyde de vanadium pur (VO_2) sur la température interne.. 121

Figure IV.20. Effet du verre en oxyde de vanadium dopé avec 3 % de tungstène ($V_{0,97}W_{0,03}O_2$) sur la température interne 122

Figure IV.21. Effet du verre en oxyde de vanadium dopé avec 5% de tungstène ($V_{0,95}W_{0,05}O_2$) sur la température interne. 123

Liste de tableaux du Chapitre IV

Tableau IV.1. Propriétés thermo-physiques des composants parois du bâtiment..... 114

Tableau IV.2. La variation mensuelle de la température dans la ville de Fès 115

Tableau. IV.3. Rayonnement transmis à l'intérieur du bâtiment selon le type de vitrage utilisé. 118

Tableau IV.4. Énergie transmise par chaque type de vitrage selon les saisons été/hiver. 119

Tableau IV.5. Performances thermiques de chaque type de verres en été et en hiver. 123

Conclusion générale

L'amélioration des performances des applications optiques et énergétiques est un enjeu crucial pour les entités industrielles. Parmi les matériaux qui influencent de plus près les performances de ces systèmes industriels, se trouve le dioxyde de vanadium qui est désormais au cœur de nombreux sujets de recherches.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudier et analyser les propriétés optiques de VO_2 et leur impact sur le comportement de ce matériau, ainsi que son utilisation dans des applications industrielles. À cet égard, ce manuscrit permet de retracer les principales étapes que nous avons suivies, depuis l'introduction de l'intérêt des couches minces de VO_2 jusqu'à notre contribution à l'amélioration et au développement d'applications et de dispositifs dans les domaines optique et énergétique.

Tout d'abord, nous avons commencé par une étude bibliographique portant spécifiquement sur le dioxyde de Vanadium, l'un des matériaux les plus pertinents et qui appartient à la catégorie des matériaux de transition métal-isolant (MIT). Ensuite nous avons présenté la transition de phase de ce matériau ainsi que les propriétés de sa transition structurale, électrique et optique et à la possibilité de les modifier par le dopage. Nous avons aussi abordé quelques domaines d'application de VO_2, et indiqué les différentes méthodes permettant de déposer des films de ce matériau.

Ces différentes caractéristiques mentionnées précédemment nous ont amenés à découvrir et à analyser le comportement de ce matériau à l'état semi-conducteur et à l'état métallique. Et c'est ainsi que nous avons effectué une étude comparative des propriétés optiques d'une couche mince de dioxyde de Vanadium, tout en analysant le comportement de ce matériau à l'état semi-conducteur et à l'état métallique, en utilisant le modèle Drude-Lorentz. Par la suite nous avons modélisé mathématiquement l'énergie dissipée dans ce matériau à l'état pur et dopé (5%W et 15%Cr), lors d'une opération de refroidissement suivie d'un chauffage de ce matériau, qui est exprimée par une boucle d'hystérésis, dont l'aire correspond à l'énergie dissipée dans ce matériau. Nous avons trouvé que l'énergie dissipée augmente en fonction de la température dans le VO_2 intrinsèque et le VO_2 dopé par 5% de W et diminue en fonction de la température pour le VO_2 dopé 15% de Cr.

Finalement, nous avons examiné d'une manière concrète les résultats théoriques à savoir les propriétés optiques de VO_2, dans le cadre d'une étude collaborative avec un cabinet de design, pour juger l'influence des vitrages intelligents sur les performances thermiques d'un bâtiment

d’une conception architecturelle particulière. Dans ce contexte, une étude comparative de quatre types de verre a été réalisée : verre simple SiO_2, verre au dioxyde de Vanadium non dopé, verre au dioxyde de Vanadium dopé à 3% de tungstène et à 5% de tungstène, afin d'évaluer leur effet sur la température interne du bâtiment, ainsi que d'identifier le type de choix optimal pour obtenir des conditions de confort thermique été/hiver.

L'ensemble des résultats tirés de ce travail nous a conduit aux conclusions suivantes :

- L’incorporation des couches minces de ($V_{0.95}W_{0.05}O_2$), dans les masses de stockage et des mémoires optiques, car on peut exploiter l'augmentation de l’énergie dissipée en fonction de la température, comme moyen d'augmenter la vitesse de stockage des informations.
- L’utilisation de nanoparticules de dioxyde de Vanadium dopées type p par 15% de chrome ($V_{0.85}Cr_{0.15}O_2$) comme un candidat approprié pour les nano-additifs dans les combustibles qui peuvent réduire l'énergie dissipée par la combustion et optimiser l'efficacité énergétique.
- L’intégration d'un vitrage thermo-chromique composé de verre au dioxyde de Vanadium dopé à 5% de tungstène ($V_{0.95}W_{0.05}O_2$), s'est avérée être une bonne alternative pour améliorer les conditions de confort thermique été/hiver de ce bâtiment. Ce choix a été recommandé par la puissance transmise, qui est de 40 W/m^2 en été et de 140 W/m^2 en hiver. En termes d'énergie, cela se traduit par une transmission de 371 Wh/m^2 en été et de 896 Wh/m^2 en hiver.

En ce qui concerne les perspectives, plusieurs voies pourraient être explorées. Ce travail ouvre la voie vers de nouvelles recherches dans d'autres domaines à savoir :

- Le secteur automobile : fabrication de vitrages intelligents pour les voitures à base de VO_2,
- Le secteur agricole : développement d'une serre intelligente basée sur le VO_2 pour contrôler le taux de germination de différentes plantes cultivées.
- Le secteur du bâtiment : développement de revêtements muraux intelligents basés sur le VO_2, pour assurer le confort thermique à l'intérieur du bâtiment.

Cela fait suite à une étape essentielle d'optimisation des propriétés physiques de VO_2, afin qu'il puisse être adapté aux applications dans ces domaines de recherche.

Production scientifique

Publications :

1. El khattabi, EM., **Zouini, M**., Ouazzani, J.M., A The Thermal Constituting of the Air Provoking the Spread of (COVID-19) state, Infectious diseases journal Vol. 2, No. 24 : Apr 8**, (2020)**.

2. **Zouini, M**., Ben Chaib, A., Mdaa, A., & Tahiri, A. Comparative study of constant optics of the Vanadium dioxide in its two states semiconductor and metal. Materials Research Express. (2019).

3. **Zouini M**, A Ben Chaib, A Mdaa , El Khattabi EM. Information restitution in the optical memories using a thin layer of the vanadium dioxide. journal of engineer of science review (2019).

4. El Khattabi EM, Mharzi M, **Zouini M**, Valancius K. Comparative Study of Various Thermal Analyses of Smart Windows in Cubic Building Design. journal of engineer of science review (2019).

5. El Khattabi EM, Valancius K, Mharzi M, **Zouini M**. A thermal analysis of smart glazing under the weather conditions of Fez. Energy Procedia; (2018).

6. A. Ben chaib, **Zouini M**, I. Zorkani, A. Mdaa, A. Jorio, Study of the Absorptance of a Thin Layer of the Vanadium Dioxide, Indian J. Sci. Technol. 9 (2016)**.**

7. Benchaib, A., **Zouini, M**., Mdaa, A., Zorkani, I., & Jorio, A. The magnetic field Influence on the absorption threshold of VO_2. Journal of advances in physics, (2016).

Communications internationales:

- International Conference on Civil Engineering and Materials (ICCEM'2017) May 11-12, 2017 Al Hoceima, Morocco"The vanadium dioxide solution to restitute information in the optical memories"

- The International Conference on Renewable Energy and Energy Efficiency,FST Fez, November 8 & 9, 2017 "Calcul et simulation de l'énergie dissipée dans le dioxyde de vanadium VO_2 "

Résumé

Ce manuscrit présente des recherches visant à étudier les caractéristiques optiques de la transition métal-isolant (MIT) du dioxyde de vanadium (VO_2) et d'exploiter les couches minces et les nano-additifs du VO_2 pour l'amélioration et le développement d'applications et de dispositifs. Le déclenchement de la transition de phase du VO_2 peut se produire de différentes manières (thermique, électrique, électrochimique, optique, mécanique et magnétique) et entraîne différentes variations des propriétés du matériau (conductivité, constantes optiques et diélectriques). Dans une première étape, nous étudions et modélisons la variation des propriétés optiques du matériau afin d'en déduire les points spécifiques, les maximums et les minimums des fonctions optiques. Cette étude a pour objectif d'identifier et de visualiser le comportement et la fonctionnalité de ce matériau dans différents spectres optiques. Dans un deuxième temps, nous étudions l'effet de la variation des propriétés spécifiques du matériau VO_2 sur le fonctionnement des mémoires optiques, des carburants et les vitrages du bâtiment. L'intégration des couches minces de VO_2 dans les mémoires optiques permet d'augmenter le temps d'analyse et de transfert des données, et l'ajout de nano-additifs de VO_2 dans les carburants permet d'améliorer le processus de combustion et d'optimiser les performances des moteurs et de réduire les émissions de CO_2. Dans le cas du vitrage du bâtiment, l'intégration de couches minces de dioxyde de vanadium dopé de type n avec 5% de tungstène améliore les conditions de confort thermique en été/hiver. Notre travail représente une ouverture vers la réalisation d'applications et de dispositifs à base de VO_2 dans les domaines de l'informatique et de l'énergie.

Mots clés : dioxyde de Vanadium, modèle de Drude, modèle de Lorentz, constante optiques, transition isolant-métal, mémoire optique, carburant.

Abstract

This manuscript presents research to study the optical characteristics of the metal-insulator transition (MIT) of vanadium dioxide (VO_2) and to exploit the thin films and nano-additives of VO_2 for the improvement and development of applications and devices. The triggering of the VO_2 phase transition can occur in different ways (thermal, electrical, electrochemical, optical, mechanical and magnetic) and leads to different variations in material properties (conductivity, optical and dielectric constants). In a first step, we study and model the variation of the optical properties of the material in order to deduce the specific points, maximums and minimums of the optical functions. The objective of this study is to identify and visualize the behavior and functionality of this material in different optical spectra. In a second step, we study the effect of the variation of the specific properties of the VO_2 material on the functioning of optical memories, fuels and building glazing. The integration of the VO_2 thin film in optical memories allows to increase the analysis and data transfer time, and the addition of VO_2 nano-additives in fuels allows to improve the combustion process and to optimize engine performance and reduce CO_2 emissions. In the case of building glazing, the integration of thin layers of vanadium dioxide doped type n with 5% tungsten improves thermal comfort conditions in summer/winter Our work represents an opening towards the realization of VO_2-based applications and devices in the fields of computing and energy.

Keywords: Vanadium dioxide, Drude’s model, Lorentz’s model, Optical constant, metal-insulator transition, optical memory, fuel.