HAL
open science

Elaboration et caractérisation de couches minces supraconductrices épitaxiées de rhénium sur saphir

Benjamin Delsol

To cite this version:

Benjamin Delsol. Elaboration et caractérisation de couches minces supraconductrices épitaxiées de rhénium sur saphir. Matériaux. Université Grenoble Alpes, 2015. Français. NNT : 2015GREAI015 . tel-01179867

HAL Id: tel-01179867

https://theses.hal.science/tel-01179867

Submitted on 23 Jul 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Ingénierie - Matériaux Mécanique Energétique Environnement Procédés Production**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Benjamin DELSOL

Thèse dirigée par **Bruno GILLES** et
codirigée par **Olivier BUISSON**

préparée au sein du **Laboratoire SIMAP et de l'Institut Néel**
dans **l'École Doctorale IMEP2**

Elaboration et Caractérisation de couches minces supraconductrices épitaxiées de rhénium sur saphir

Thèse soutenue publiquement le **25 Février 2015**,
devant le jury composé de :

Monsieur Roland MADAR
Directeur de Recherche émérite, CNRS (Laboratoire LMGP), Président
Monsieur Olivier THOMAS
Professeur, Université Aix-Marseille, Im2np, Rapporteur
Monsieur, Philippe, LAFARGE
Professeur, Université Paris Diderot, Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques, Rapporteur
Monsieur Grégory ABADIAS
Professeur Université Poitiers, Institut Pprime, Membre
Monsieur, Bruno, GILLES
Directeur de Recherche, Laboratoire SIMAP, Directeur
Monsieur, Olivier, BUISSON
Directeur de Recherche, Institut Néel, Co-directeur

A chaque êtres passés, présents et futurs qui se reconnaîtront

Remerciements

Je voudrais tout d'abord exprimer mes plus profonds remerciements à mes deux directeurs de thèse, Bruno et Olivier, qui m'ont accompagné, aidé et conseillé à chaque instant de ces années de recherches. Leur expérience en tant que chercheurs mais aussi en tant qu'individus mon permis d'accomplir cette thèse qui bien plus qu'un travail est une aventure aussi bien intellectuelle que sociale. Ces trois ans passés dans deux laboratoires m'ont permis de rencontré beaucoup de personnes partageant la passion de la science, et cela fut des plus plaisant et stimulant.

Mes remerciement vont au laboratoire SIMAP et à l'Institut Néel qui m'ont accueillis comme l'un des leurs durant ces trois années.

Concernant le laboratoire SIMAP je remercierais bien évidemment toute l'équipe de Physique de Métal qui ont toujours eu la porte de leur bureau ouverte pour des questions en tout genre. Un merci tout particulier à Jean Louis qui nous a trouvé des solutions techniques à nos problèmes plus d'une fois. Un merci également à Marc pour avoir partagé l'AFM de si nombreuses heures avec moi. Un merci spécial à Sabine pour son aide et ses explications sur la fabrication d'échantillons pour le TEM. Je tiens également à remercier le CMTC au travers principalement de Florence et Frédéric. Je remercie également Arnaud et Laurent pour leur aide à la mise au point du four de recuit de substrats.

Je remercie l'équipe de cohérence quantique de l'Institut Néel pour leur soutien tant expérimental que théorique, et pour ces longues heures passées devant un tableau, un feutre à la main. Un merci donc à Kitti, Etienne, Bruno, Thomas, Amina, Dibyundu. Je remercie aussi tout particulièrement pour leur conseil et participation active Klaus, Johann et Vincent. Enfin un merci particulier à Irène du CIME pour son aide précieuse dans la découpe des échantillons de rhénium. Je remercie également Alexandre, Claude et Charlène pour leur travaux sur le rhénium.

Je souhaite également remercier les services administratifs et techniques qui sont un organe vital de tout laboratoire.

Je remercie sincèrement les membres de mon jury pour avoir donner de leur temps et de leur énergie à la lecture et la compréhension de ce manuscrit et de mes travaux de recherche.

Enfin, je voudrais remercier l'ensemble des êtres qui me sont chères et qui m'ont apporté leur aide, soutien et patience durant la réalisation et l'obtention de ma thèse. Un merci tout particulier à mes parents, à mon frère et à mes soeurs qui ont toujours été là pour moi peu importe les circonstances. Et je tiens à remercier ma Fiancée qui, à l'heure où je pose ces mots sur l'écran, m'accompagne encore pour la finalisation de ce manuscrit.

Nice, le 19 mai 2015.

Table des matières

1 Introduction **1**

2 Étude du Système Rhénium / Saphir **5**

2.1 Technique de Croissance de couches minces par Epitaxie par Jet Moléculaire (EJM) . . . 6

2.1.1 Les Cristaux . . . 6

2.1.2 Croissance des Cristaux . . . 8

2.1.3 Dispositif Expérimental de dépôt par Epitaxie par Jet Moléculaire . . . 13

2.2 Le saphir . . . 16

2.2.1 Corindon ou Oxyde d'aluminium en phase Alpha . . . 16

2.2.2 Structure cristallographique du corindon . . . 16

2.2.3 Propriétés physiques et chimiques : . . . 18

2.2.4 Fabrication des substrats . . . 20

2.3 Le rhénium . . . 21

2.3.1 Description rapide du rhénium . . . 21

2.3.2 Structure cristallographique du rhénium . . . 21

2.3.3 Propriétés physiques et chimiques : . . . 22

2.3.4 Relation d'épitaxie rhénium/saphir : . . . 25

2.4 Préparation du substrat . . . 26

2.4.1 Provenance des substrats . . . 26

2.4.2 Etat de surface des substrats nus . . . 26

2.4.3 Nettoyage . . . 26

2.4.4 Recuit des substrats . . . 29

2.4.5 Contamination en sodium . . . 33

2.4.6 Défauts de surface des substrats de saphir et influence pour les premiers stades de dépôt du rhénium . . . 34

2.4.7 Dépôt de tungstène en face arrière . . . 38

2.5 Étude des transferts thermiques . . . 40

2.5.1 Le problème de la mesure de température . . . 40

2.5.2 Le rayonnement électromagnétique . . . 40

2.5.3 Les transferts thermiques radiatifs . . . 42

2.5.4 Les transferts thermiques par conduction . . . 45

2.5.5 Le chauffage par radiation . . . 46

2.5.6 Le chauffage par bombardement électronique . . . 46

2.5.7 Le modèle de notre montage expérimental . . . 47

2.5.8 Comparaison du modèle théorique avec l'expérience . . . 50

2.5.9 Comparaison du modèle théorique avec les données constructeur 53

2.5.10 Application du modèle à divers systèmes . . . 53

2.6 Contraintes épitaxiales et thermiques 57
2.6.1 Contraintes épitaxiales 57
2.6.2 Déformation d'une couche mince 58
2.6.3 Épaisseur critique 59
2.6.4 Dislocations 60
2.6.5 Contraintes thermiques en cours de dépôt 62
2.6.6 Contraintes thermiques en fin de dépôt 63
2.7 Théorie BCF de croissance cristalline 64
2.7.1 Cristal de Kossel 65
2.7.2 Principe théorique : les gradins 66
2.7.3 Sursaturation 67
2.7.4 Libre parcours moyen d'un adatome 67
2.7.5 Barrière énergétique de Ehrlich-Schwoebel 69
2.7.6 Croissance par avancée de marches 70
2.7.7 Croissance de spirales 71

3 Croissance du Rhénium sur Saphir 75
3.1 Qualité cristallographique et température de dépôt 76
3.1.1 Analyse RHEED 76
3.1.2 Analyse par diffraction X 80
3.1.3 Analyse par EBSD 83
3.1.4 Synthèse de l'impact de la température sur la qualité cristallographique de films minces de rhénium sur saphir 85
3.2 Morphologie de surface et température de dépôt 86
3.2.1 Analyse AFM 86
3.2.2 Synthèse de l'impact de la température sur la morphologie de surface de films minces de rhénium sur saphir 93
3.3 Qualité cristallographique et épaisseur déposée 94
3.3.1 Analyse RHEED 94
3.3.2 Analyse par diffraction X pour différentes épaisseurs de rhénium déposé 96
3.3.3 Synthèse de l'impact de l'épaisseur sur la qualité cristallographique de films minces de rhénium sur saphir 98
3.4 Morphologie de surface et épaisseur déposée 98
3.4.1 Analyse AFM 99
3.4.2 Synthèse de l'impact de l'épaisseur sur la morphologie de surface de films minces de rhénium sur saphir 102
3.5 Étude de la croissance en spirales du rhénium sur saphir 102
3.5.1 Analyse AFM 103
3.5.2 Synthèse sur la cinétique de croissance en spirales de films minces de rhénium sur saphir 107
3.6 Étude des premiers stades de croissance du rhénium sur saphir . . . 108
3.6.1 Analyse optique 108
3.6.2 Analyse AFM 112

3.6.3 Synthèse sur les premiers stades de dépôt 124
3.7 Oxydation de cristaux de rhénium 124
3.7.1 Observation optique 124
3.7.2 Observation par microscopie électronique à balayage 125
3.7.3 Nettoyage à l'eau déionisée 127
3.7.4 Synthèse sur l'oxydation du rhénium 127
3.8 Etude de la diffusion du rhénium 128
3.8.1 Détermination de la zone de pénombre 129
3.8.2 Observation du gradient d'épaisseur 130
3.8.3 Observation des objets tridimensionnels (3D) 133
3.8.4 Analyse des objets macroscopiques 134
3.9 Synthèse sur la cinétique de croissance du rhénium sur saphir 139

4 Propriétés Supraconductrices des films de Rhénium 145
4.0.1 Introduction à la supraconductivité 146
4.0.2 Théorie BCS 146
4.0.3 Théorie de Ginzburg-Landau 148
4.1 Montage expérimental 151
4.1.1 Dispositifs expérimentaux 151
4.1.2 Géométrie des échantillons 152
4.2 Mesures de transport 153
4.2.1 Mesure de la résistance en fonction de la température 153
4.2.2 Extraction de la résistivité 155
4.2.3 Résistivité électrique d'un matériau 156
4.2.4 Calcul du rapport de résistance résiduelle (RRR) 156
4.2.5 Extraction du libre parcours moyen des électrons l_{cond} 156
4.2.6 Extraction de la température de transition supraconductrice . 157
4.2.7 Extraction de la longueur de cohérence intrinsèque ξ_0 158
4.2.8 Extraction de la longueur de cohérence effective ξ_{eff}^{cond} 158
4.2.9 Extraction de la longueur de cohérence effective ξ_{eff}^{mag} 158
4.2.10 Tableau des échantillons étudiés 159
4.3 Discussion des propriétés supraconductrices 162
4.3.1 Revue bibliographique sur les propriétés supraconductrices du rhénium 162
4.3.2 Revue bibliographique sur les propriétés supraconductrices du rhénium en couches minces 162
4.3.3 Discussion sur la résistivité à 300 K 163
4.3.4 Discussion sur le RRR 164
4.3.5 Discussion sur le libre parcours moyen des électrons 165
4.3.6 Discussion sur la mesure de T_c 167
4.3.7 Conclusion de l'effet de la qualité cristallographique sur les propriétés supraconductrices 169

5 Conclusion et Perspectives 171

Bibliographie **179**

Chapitre 1

Introduction

De nos jours, les limitations de la micro-électronique se font de plus en plus ressentir. Les techniques de lithographie permettent encore de diminuer la taille des transistors mais le problème de la limite quantique perdure. Avec la diminution de la taille des transistors, les effets quantiques ne tarderont pas à limiter cette technologie vieille de près de 60 ans. Pour pallier ce futur problème et également pour répondre à de nombreuses questions posées par Feynman [Feynman 1982], il est une épreuve qui se dispute dans de nombreux pays de nos jours : l'information quantique. Dans cette course, chaque concurrent représente sa propre couleur, que ce soit la spintronique, l'optique quantique ou encore les circuits supraconducteurs. Tous tendent à faire gagner leur champion avec des systèmes, des expériences qui repoussent à chaque fois l'ingéniosité scientifique [Benson 2014].

Ici à l'Institut Néel, dans l'équipe d'Olivier Buisson, ce sont les circuits supraconducteurs qui ont la primeur. Dignes descendants de la micro-électronique, ils bénéficient en effet d'une infrastructure déjà en place : salle blanche, bâti de dépôt, lithographie, ... C'est d'ailleurs en cela que repose une de leur forces. L'autre force que possèdent les circuits supraconducteurs est leur très grande maniabilité puisque comme cela reste un circuit, il est donc modulable à l'infini. Enfin, il est nécessaire pour obtenir l'état supraconducteur du circuit de travailler en dessous de sa température de transition, mais également à encore plus basse température car nous souhaitons mesurer des phénomènes quantiques. Ces propriétés quantiques tant recherchées ne perdurent que peu de temps, sensibles à leur environnement, à la décohérence. Il est donc nécessaire de découpler au maximum le circuit du reste de l'expérience. Pour cela des températures de l'ordre de la dizaine de millikelvin sont nécessaires. L'environnement doit être optimisé pour réduire les effets de relaxation et de décohérence. Dans notre cas, ici à l'Institut Néel, nous nous intéressons à une autre source de décohérence.

La jonction Josephson est au circuit supraconducteur ce que le transistor est au circuit électronique classique. C'est la pièce maitresse. Elle est simplement constituée de deux éléments supraconducteurs séparés par une fine barrière isolante de l'ordre de 2 nm d'épaisseur, permettant ainsi l'effet tunnel des électrons. L'effet Josephson prédit en 1962 par Josephson décrit l'établissement d'un courant de paires de Cooper entre deux matériaux supraconducteurs au travers d'une barrière isolante [Josephson 1962]. Les paires de Cooper ne pouvant exister dans la barrière isolante, elles vont donc passer par effet tunnel au travers de cette barrière. Cette traversée par effet tunnel maintient intacte leur cohérence de phase conduisant à l'effet Josephson.

L'élément essentiel d'une jonction Josephson est sa barrière tunnel qui doit être la plus homogène possible. Les jonctions Josephson, utilisées dans les circuits quantiques supraconducteurs, sont généralement réalisées en aluminium et la barrière est réalisée simplement par oxydation de l'aluminium. L'oxyde d'aluminium natif ne fait que 2 nm d'épaisseur, ensuite, les atomes d'oxygène ne peuvent plus diffuser dans le matériau. Généralement, cet oxyde est amorphe et n'est pas stoéchiométrique. Il est ainsi noté AlO_x pour le distinguer de la structure mono-cristalline de l'oxyde d'aluminium Al_2O_3. Les défauts stoéchiométriques et la structure amorphe de l'AlO_x sont soupçonnés d'être à l'origine de la décohérence des circuits quantiques supraconducteurs. En effet à cause d'un déficit en oxygène, il existe ce que l'on appelle des systèmes à deux niveaux qui vont interagir avec la dynamique quantique du circuit Josephson, conduisant à la décohérence [Grabovskij 2012]. Dans le but de résoudre ce problème, nous nous tournons vers la physique des matériaux. L'idée réside dans le fait de réaliser une barrière tunnel mono-cristalline ultra pure et stoéchiométrique.

Pour cela, c'est au Laboratoire SIMAP avec Bruno Gilles que nous avons étudié cette solution. Il est nécessaire de réaliser la croissance de cette barrière tunnel sur un élément supraconducteur. Souhaitant une barrière mono-cristalline, nous devons alors faire croître cet oxyde d'aluminium sur une couche mince supraconductrice mono-cristalline et dont les paramètres de maille coïncident le mieux possible avec ceux de l'oxyde d'aluminium mono-cristallin. La réponse est donc le rhénium, matériau supraconducteur à 1.69 K [Haq 1982a] dont le paramètre de maille est très proche de celui de l'oxyde d'aluminium. Il est donc nécessaire de réaliser la croissance d'une couche mince mono-cristalline de rhénium. Un substrat naturel est alors le corindon ou oxyde d'aluminium en phase alpha, appelé encore saphir.

Le rhénium est un matériau possédant de nombreuses propriétés physiques très intéressantes. Il fut étudié tout d'abord pour ses propriétés mécaniques et thermiques dans les années 60 principalement par la NASA [Klopp 1966]. De part son point de fusion à 3000 K et sa très bonne résistance thermique, il a été utilisé dans des alliages ou à l'état pur. Une autre propriété du rhénium qui est encore étudiée est son rôle dans la catalyse pour sa très grande réactivité quand il se trouve à l'état de nano-particules. Les propriétés du rhénium ont été beaucoup étudiées depuis les années 50. Les études les plus complètes ont été effectuées en Russie dans le groupe de Tulina [Tulina 1975] [Tulina 1980] [Tulina 1982]. Ces travaux se sont concentrés sur les propriétés de mono-cristaux macroscopiques et obtenus généralement par fusion de zone. Dans notre cas nous souhaitons réaliser la croissance de film mono-cristallin de rhénium sur un substrat de saphir. Dans cette direction d'étude, Haq [Haq 1982b] a travaillé sur les propriétés supraconductrices de couches de rhénium. Plus récemment, les travaux de Oh [Oh 2006] ont apporté les premières données quand aux propriétés supraconductrices de jonctions tunnel cristallines de rhénium. Dans ce travail et ceux qui ont suivi, l'équipe de Martinis a réalisé la croissance de films de rhénium sur saphir par pulvérisation cathodique. Cette technique sera discutée dans le prochain chapitre. Cependant nous lui préférons la technique de l'épitaxie par jets moléculaires pour des raisons présentées également dans le

prochain chapitre. Précisons cependant que depuis que cette thèse a commencé, les dernières publication du groupe de Martinis présentent des résultats obtenus sur des films qui ont été réalisés par épitaxie par jets moléculaires également [Wang 2009].

Cette étude sur la croissance du rhénium sur saphir a démarré avec ma thèse. Ce travail se concentrera donc sur la préparation des substrats de saphir, la croissance de films minces de rhénium et leurs propriétés électroniques et supraconductrices. Il s'est avéré que la croissance d'une couche mono-cristalline de rhénium n'est pas évidente, en particulier une couche de rhénium mono-cristalline ayant une surface propice à la croissance d'un oxyde d'aluminium.

Le chapitre 2 présente d'une part les motivations du choix de l'épitaxie par jets moléculaires comme technique de dépôt, suivie d'une présentation des matériaux utilisés. Ensuite une présentation de la préparation des substrats est faite. En effet la qualité de surface des substrats est un élément clef pour l'obtention de couches minces épitaxiées. Une étude particulière est également présentée sur les transferts thermiques. En effet le chauffage du substrat est un élément clef pour l'obtention d'une mobilité atomique suffisante pour une croissance épitaxiale. Enfin, sont présentés plusieurs aspects portant sur la croissance cristalline avec en particulier la présentation de la théorie BCF [Burton 1951].

Au chapitre 3 est présentée notre étude de la croissance du rhénium sur saphir avec une comparaison des différentes morphologies obtenues. Nous discuterons de la qualité cristalline en fonction de l'épaisseur des films déposés et de la température du substrat lors du dépôt. De plus les premiers stades de dépôts sont présentés, ainsi que l'oxydation de nano-particules et la diffusion du rhénium sur le saphir. L'ensemble de ces mesures et de ces analyses utilisent diverses techniques issues de la science des matériaux.

Enfin le chapitre 4 discutera des propriétés électroniques et supraconductrices de couches de rhénium épitaxiées réalisées au cours de ma thèse.

Chapitre 2

Étude du Système Rhénium / Saphir

Sommaire

2.1 Technique de Croissance de couches minces par Epitaxie par Jet Moléculaire (EJM) 6

2.1.1 Les Cristaux 6

2.1.2 Croissance des Cristaux 8

2.1.3 Dispositif Expérimental de dépôt par Epitaxie par Jet Moléculaire 13

2.2 Le saphir 16

2.2.1 Corindon ou Oxyde d'aluminium en phase Alpha 16

2.2.2 Structure cristallographique du corindon 16

2.2.3 Propriétés physiques et chimiques : 18

2.2.4 Fabrication des substrats 20

2.3 Le rhénium 21

2.3.1 Description rapide du rhénium 21

2.3.2 Structure cristallographique du rhénium 21

2.3.3 Propriétés physiques et chimiques : 22

2.3.4 Relation d'épitaxie rhénium/saphir : 25

2.4 Préparation du substrat 26

2.4.1 Provenance des substrats 26

2.4.2 Etat de surface des substrats nus 26

2.4.3 Nettoyage 26

2.4.4 Recuit des substrats 29

2.4.5 Contamination en sodium 33

2.4.6 Défauts de surface des substrats de saphir et influence pour les premiers stades de dépôt du rhénium 34

2.4.7 Dépôt de tungstène en face arrière 38

2.5 Étude des transferts thermiques 40

2.5.1 Le problème de la mesure de température 40

2.5.2 Le rayonnement électromagnétique 40

2.5.3 Les transferts thermiques radiatifs 42

2.5.4 Les transferts thermiques par conduction 45

2.5.5 Le chauffage par radiation 46

2.5.6 Le chauffage par bombardement électronique 46

2.5.7 Le modèle de notre montage expérimental 47

2.5.8 Comparaison du modèle théorique avec l'expérience 50
2.5.9 Comparaison du modèle théorique avec les données constructeur 53
2.5.10 Application du modèle à divers systèmes 53
2.6 Contraintes épitaxiales et thermiques 57
2.6.1 Contraintes épitaxiales 57
2.6.2 Déformation d'une couche mince 58
2.6.3 Épaisseur critique 59
2.6.4 Dislocations 60
2.6.5 Contraintes thermiques en cours de dépôt 62
2.6.6 Contraintes thermiques en fin de dépôt 63
2.7 Théorie BCF de croissance cristalline 64
2.7.1 Cristal de Kossel 65
2.7.2 Principe théorique : les gradins 66
2.7.3 Sursaturation 67
2.7.4 Libre parcours moyen d'un adatome 67
2.7.5 Barrière énergétique de Ehrlich-Schwoebel 69
2.7.6 Croissance par avancée de marches 70
2.7.7 Croissance de spirales 71

2.1 Technique de Croissance de couches minces par Epitaxie par Jet Moléculaire (EJM)

2.1.1 Les Cristaux

2.1.1.1 Définition d'un cristal

Selon l'Union Internationale de Cristallographie, un solide est considéré comme un cristal dès lors que son diagramme de diffraction par des rayons X est un diagramme discret. La structure cristallographique d'un cristal est déterminée par une répétition spatiale d'un même motif appelé maille élémentaire du réseau cristallin. Il est important de préciser que l'on parle de cristal lorsque la dimension du solide est très grande devant la taille de sa maille élémentaire. En général on parlera de nanocristal dans le cas d'un solide cristallin dont les dimensions spatiales sont inférieures à la centaine de nanomètres.

Les rayons X ont une longueur d'onde de l'ordre de quelques angströms. De ce fait, il peuvent interférer avec le réseau atomique d'un cristal. La diffraction par des rayons X étant une transformée de Fourier d'un espace réel, discret et périodique constitué par la répétition d'un même motif atomique, elle donne un espace dit réciproque discret et périodique. Afin de pouvoir se représenter et naviguer dans le réseau cristallin réel mais aussi réciproque, Bravais [Poole 2004] mis au point un système d'indexation des noeuds du réseau ainsi que des plans et des directions. Pour les structures cristallines autres que l'hexagonale, nous utilisons des indices

(hkl) pour décrire des plans du réseau ou <hkl> pour décrire des directions. La cristallographie jouit d'un système complet de notations pour permettre un travail efficace dans ces espaces particuliers : périodiques et quasi-infinis.

Nous devons préciser ici qu'il est habituel de décrire le système hexagonal en utilisant 4 indices dits de Bravais-Miller contrairement aux 3 indices de Miller utilisés pour les autres structures cristallines. Ici nous avons (hkil) avec i qui vaut -h-k. Cette notation a été adoptée pour des raisons pratiques dans la description des familles de plans par simple permutation circulaire d'indice.

La figure 2.1 représente la structure cristallographique de type hexagonal d'un cristal, celle du rhénium par exemple.

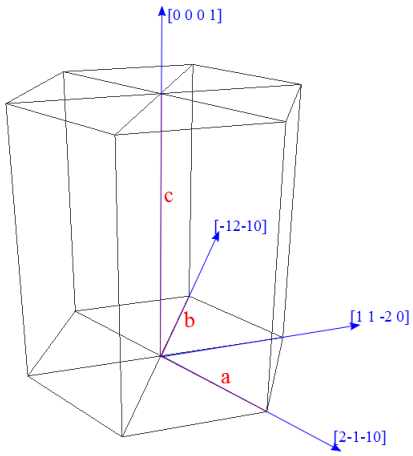


FIGURE 2.1 – Exemple de la structure cristalline d'un solide de type hexagonal.

On distingue 4 axes principaux qui nous serviront de repère pour nos déplacements dans le réseau cristallin du rhénium. Il est à noter aussi que dans le réseau hexagonal, a = b et l'angle que forment les directions <10-10> et <01-10> vaut 120 degrés. Un cristal de type hexagonal consiste en une reproduction à l'infini de cette structure dans les trois directions de l'espace.

2.1.1.2 Mono et Poly cristal

Lorsque l'on parle de cristal, il est important de distinguer deux termes bien précis : le mono-cristal et le poly-cristal. Dans le cas du mono-cristal, le solide dans son entier est un cristal, il y a répétition spatiale dans toutes les directions du motif élémentaire.

Pour ce qui est du poly-cristal, c'est un solide constitué d'une multitude de petits mono-cristaux voire de nano-cristaux. Il n'y a pas répétition périodique dans tout le volume du solide d'un même motif, les petits mono-cristaux ont des orientations différentes les uns par rapport aux autres.

Du fait de cette définition le diagramme de diffraction d'un solide poly-cristallin est plus ou moins discret en fonction de la distribution spatiale des petits mono-

cristaux. L'exemple extrême d'un solide poly-cristallin est bien sûr le cas de la diffraction par des rayons X d'un solide cristallin mis en poudre. Toutes les orientations étant présentes dans la poudre qui contient un très grand nombre de nano-cristaux, le diagramme qui en résulte présente un diagramme en anneaux continus qui est une superposition de toutes les orientations présentes dans la poudre.

L'objectif de ce travail de thèse est d'obtenir un film mince de rhénium d'une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres et mono-cristallin. Nous tenons à faire remarquer ici que nous parlons de "mono-cristallin" et non de film épitaxié. Nous faisons cette précision, car il est courant de dire d'un film qu'il est épitaxié dès que l'ensemble du film possède le même axe cristallographique de croissance, l'axe c par exemple pour le cas du rhénium. Cette condition est certes nécessaire pour parler d'épitaxie et de mono-cristal, mais elle n'est pas suffisante. Il faut que l'ensemble du film ait la même orientation cristallographique dans le plan : l'ensemble des grains doit posséder la même orientation dans l'espace. Dans le cas où des cristaux auraient une orientation dans le plan différente, on peut imaginer une rotation sur eux-mêmes autour de l'axe c par exemple, alors il n'y aurait pas lieu de parler de mono-cristal, cette situation s'appelle une texture de fibre qui représente une structure composée de variants. L'objectif du travail décrit ici est bien l'obtention de couches minces de rhénium épitaxiées mais également ne présentant pas de variants dans le plan.

2.1.1.3 Cristal Parfait et Cristal Réel

Un cristal est dit parfait lorsqu'il ne possède aucun défaut, aucune impureté. Un cristal parfait est une représentation théorique. En effet, les cristaux ne sont jamais parfaits, et présentent toujours plus ou moins de défauts. Il convient alors d'introduire la notion de défauts cristallins. Si l'on considère un solide mono-cristallin, celui-ci peut avoir divers défauts. Il existe deux types principaux de défauts dans un cristal : les impuretés (ou lacunes) ou les dislocations [Hull 2001]. Ces deux types de défauts sont toujours présents dans un solide cristallin en plus ou moins grande densité. Nous aborderons la question des dislocations au chapitre 3. Pour les défauts d'impuretés ou de lacunes, la déformation du réseau est purement locale mais peut interagir avec les dislocations. Cependant le principal problème est qu'en fonction du taux d'impuretés, les propriétés du cristal peuvent varier [Sato 2012].

2.1.2 Croissance des Cristaux

Il a toujours été d'un très grand intérêt aussi bien scientifique qu'industriel de pouvoir maîtriser la croissance de solides cristallins. L'Homme a toujours cherché à combiner les propriétés naturelles des cristaux entre eux. Plus récemment la nano-fabrication permet de rêver à des matériaux ayant des propriétés sur-mesure bien plus précises que par le passé. Mais restons pour le moment sur la croissance simple d'un cristal. Il existe différentes méthodes quant à l'obtention de cristal à partir d'éléments de base, par exemple la condensation d'une phase vapeur ou bien la solidification d'une phase liquide. On voit ici la première raison à la non existence

d'un cristal parfait, si l'on considère l'une ou l'autre méthode citées pour l'obtention d'un cristal, on voit immédiatement qu'une contamination en impureté sera plus ou moins grande en fonction de la qualité du procédé et de son environnement, mais ne pourra jamais être nulle. La croissance d'un cristal par condensation a longuement été étudiée [W.Dekeyser 1955]. D'un point de vue théorique il existe la notion de germe critique : dans le cas de la présence de deux phases de pression P1 et P2, la phase P1 deviendra instable dès lors que la seconde phase présentera une masse sphérique de rayon r, dit rayon critique, et défini par l'équation 2.1.

$$r = \frac{2\sigma}{P2 - P1} \tag{2.1}$$

Avec :
σ, la tension interfaciale

Tout germe dont les dimensions seraient inférieures à celui du germe critique a une très grande probabilité de disparaître à nouveau.

Certaines expériences de croissance se réalisaient dans des ampoules en verre sous vide pour des raisons évidentes de condensation de vapeur, mais également pour éviter une trop grande contamination. Une de ces expériences a été réalisée par Volmer et Estermann en 1921 [W.Dekeyser 1955] avec, comme protocole opératoire, une ampoule dont la partie basse contient du mercure extrêmement pur maintenu à 263 K et dont la partie haute se trouve à 245 K. Le schéma 2.2 représente cette expérience.

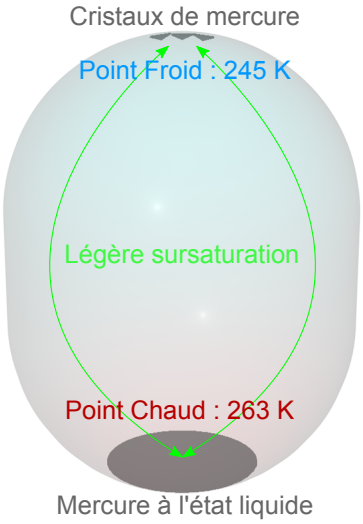


FIGURE 2.2 – Illustration schématique de l'expérience de Volmer et Estermann.

Dans ce système, il se forme alors des cristaux de mercure sur la paroi dont la

température est de 245 K par condensation des vapeurs de mercure. Il est important de préciser ici que ce système est très proche de l'équilibre. Cette notion d'équilibre sera un des fils rouges de notre étude. Dans cette expérience, il y a un échange constant entre le cristal et la phase vapeur. La différence thermique permet une très légère sursaturation de manière à ce que le cristal puisse se former et croître.

Suivant le type de technique utilisée, il y aura formation d'un mono-cristal ou bien d'un solide poly-cristallin. Toutefois, ces techniques visent à former un cristal macroscopique. Si l'on désire réaliser la croissance d'une couche mince, il convient d'utiliser d'autres techniques.

2.1.2.1 Croissance de Couches Minces par Pulvérisation Cathodique

La croissance de couches minces ne diffère pas de la croissance d'un cristal puisque celles-ci croissent par des processus similaires que nous décrirons au chapitre 3. Cependant, la différence réside dans le contrôle précis de l'épaisseur que l'on souhaite obtenir, de la qualité cristallographique du film et enfin de sa pureté et de la qualité de l'état de surface du substrat.

Il existe de nombreuses techniques pour déposer des couches minces que ce soit par CVD (Chemical Vapor Deposition), par PVD (Physical Vapor Deposition), et leur variantes. Mais concernant les travaux précédents sur le rhénium [Oh 2006], nous aborderons ici la pulvérisation cathodique ou sputtering. C'est une technique couramment utilisée pour le dépôt de couches minces ou de couches épaisses [Venables 2003]. Cette méthode consiste en général en une enceinte sous un vide secondaire, de l'ordre de 10^{-4} Torr, appelée réacteur dans laquelle se trouve une cible et un substrat. On introduit ensuite une très faible pression d'un gaz, de l'Argon généralement, puis une forte différence de potentiel est appliquée entre la cible et les parois du réacteur. Suite à l'application d'un champs radio-fréquence , il se forme alors un plasma froid. Sous l'effet du champ électrique, les espèces positives qui composent le plasma vont être attirées par la cible qui joue ici le rôle de cathode. Les ions vont alors rentrer en collision avec la cible qui est faite dans le matériau que l'on souhaite déposer sur notre substrat. L'énergie cinétique de ces particules provoque alors une pulvérisation de la cible sous forme d'atomes neutres qui vont alors se déposer sur le substrat positionné en face de la cible. Précisons tout de suite que l'ensemble des parois internes du réacteur sont également recouvertes par un film mince du matériau. Le schéma, hors échelle,de la figure 2.3 illustre le principe de cette technique de dépôt.

Cette technique peut être décrite comme brutale car il est très difficile de maîtriser correctement le flux d'atome partant de la cible. On peut jouer sur la pression du gaz, la tension, la distance cible-substrat, mais le principal problème est le fait que le flux de matière quittant la cible n'est pas toujours atomique. En effet sous l'impact des ions, des amas d'atomes peuvent quitter la cible et se déposer à la surface du substrat. Comme nous le verrons, cette situation n'est pas souhaitable pour obtenir des couches minces mono-cristallines.

Enfin, il existe une autre technique dont nous allons maintenant parler : la crois-

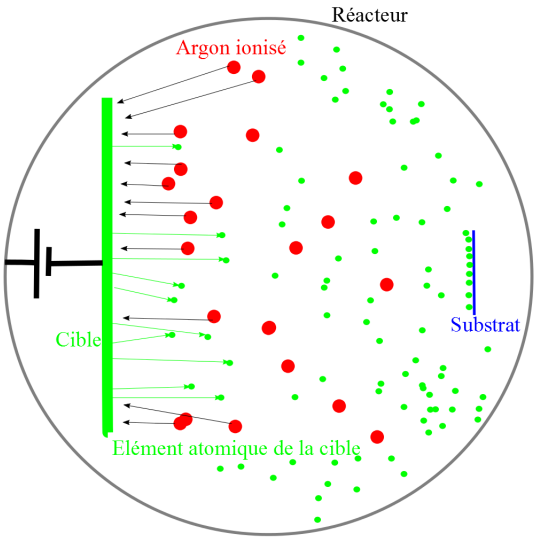


FIGURE 2.3 – Illustration hors échelle du principe de pulvérisation cathodique.

sance par épitaxie par jets moléculaires (EJM). Il s'agit de la technique que nous avons utilisée durant cette thèse pour la réalisation de nos échantillons.

2.1.2.2 Croissance de Couches Minces par Epitaxie par Jet Moléculaire (EJM)

La croissance de couches minces par épitaxie par jets moléculaires existe depuis plus de 40 ans, développée pour la première fois chez Bell Labs par Alfred Cho and John Arthur. Cette technique, mise au point pour les besoins dans le domaine des semiconducteurs, a permis pour la première fois le dépôt contrôlé d'une seule et unique couche atomique d'un matériau sur un substrat [Cho 1975]. Cette technique consiste en une chambre sous Ultra Haut Vide (UHV) (environs 10^{-10} Torr) dans laquelle se trouve une source et un substrat et dans laquelle un flux moléculaire est produit par évaporation. Il existe deux types de source : les cellules dites de Knudsen et les creusets froids. Dans la cellule de Knudsen, le matériau à évaporer est chauffé dans un creuset en nitrure de bore pyrolitique par exemple. Ce creuset résiste à une température de 2000 K. Il est dit inerte en-dessous de cette température, cela signifie qu'il ne contaminera pas la charge ultra pure du matériau. Il suffit alors de chauffer la cellule et par conduction thermique, le matériau va chauffer jusqu'à son point de sublimation ou d'évaporation en fonction de sa nature. Cela résulte donc dans la création d'un flux atomique dans l'ensemble du bâti. Il suffit alors de positionner un substrat en regard de la source pour condenser les atomes et ainsi réaliser la croissance d'un film mince dont la vitesse de croissance est parfaitement contrôlable. Ce très bon contrôle est directement dû à l'équation de Hertz-Knudsen [Holyst 2009] qui relie le flux d'évaporation à la pression de vapeur saturante du matériau que

nous souhaitons évaporer. L'équation 2.2 dite équation d'Antoine [Lide 2004] relie la pression de vapeur saturante d'un élément à sa température :

$$\log(P_s) = A - \frac{B}{T + C} \tag{2.2}$$

Avec :
P_s, la pression de vapeur saturante en Pascal
A, B, C : Les valeurs de A, B et C sont tabulées dans les bases de données thermodynamiques
T : Température en K

Ensuite, connaissant la pression de vapeur saturante, il est possible à partir de l'équation de Hertz-Knudsen, équation 2.3, de calculer le flux d'évaporation quittant la charge en fonction de la température de celle-ci.

$$\phi_m = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{1}{2}} (P_s - P_0) \tag{2.3}$$

Avec :
ϕ_m : le flux d'évaporation en $g.cm^{-2}.s^{-1}$
m : la masse atomique de l'élément
k_B : la constante de Boltzmann
P_0 : la pression à l'intérieure de la chambre de dépôt

Pour une application numérique et expérimentale, on préfèrera l'équation 2.4 qui nous donne le flux d'évaporation Z en nanomètre par heure.

$$Z = 21024.10^5 \left(\frac{1}{d}\right) \left(\frac{m}{T}\right)^{\frac{1}{2}} P_s \tag{2.4}$$

Avec :
d : la densité de l'élément

Dans l'équation 2.4 nous avons négligé la pression P_0 de l'intérieur de la chambre car celle-ci est négligeable devant la pression de vapeur saturante de l'élément aux températures considérées sachant que nous sommes dans un environnement UHV.

La seconde source possible d'évaporation utilise un creuset froid. Il est maintenu à une température proche de l'ambiante grâce à un circuit de refroidissement. De cette manière nous évitons la contamination possible de la charge ultra pure par le creuset. Ceci est nécessaire pour les matériaux réfractaires comme le rhénium.

Un moyen de chauffer la charge est d'utiliser le bombardement électronique. Cette technique consiste à amener un filament conducteur, généralement en tungstène, à une très haute température en utilisant un courant électrique de plusieurs ampères. Une fois le filament suffisamment chaud,une différence de potentiel entre le filament et une pièce métallique est appliquée, un flux d'électrons s'établit alors, les électrons étant accélérés par le champ électrique. La trajectoire des électrons

est ensuite pilotée par l'utilisation de champs magnétiques. La différence de potentiel appliqué peut être de l'ordre de la dizaine de kilovolts. En modulant le champ magnétique de courbure du faisceau d'électrons, il est alors possible de balayer la charge. Des puissances de l'ordre de 6 kwatt peuvent ainsi être atteintes sur une zone de 1 ou 2 centimètres de diamètre. Cette technique permet d'atteindre des températures bien supérieures à 2000 K. Cette gamme élevée de températures est nécessaire dans le cas du rhénium qui possède un point de fusion de 3458 K.

Pour mesurer le flux d'évaporation, nous utilisons des microbalances à quartz. Ce type de balance permet une mesure avec une précision de l'épaisseur en dessous de l'Angström.

La nécessité d'une enceinte Ultra Haut Vide provient de deux impératifs. D'une part, nous voulons éviter toute contamination de notre film en cours de dépôt. Ensuite, le flux d'évaporation composé d'atomes partant de la charge doit pouvoir atteindre le substrat sans subir de collision, cela implique donc un très grand libre parcours moyen pour les atomes.

D'un point de vue de la contamination, en utilisant l'équation de Hertz-Knudsen 2.3, il est possible de calculer le temps nécessaire pour le recouvrement total d'une mono-couche d'un substrat par des molécules d'air. On trouve qu'à pression atmosphérique, soit 760 Torr, il faut 2.6 10^{-9} secondes pour qu'un substrat soit contaminé par une monocouche de molécule d'air. La pression à l'intérieur de la chambre de dépôt est de 10^{-10} Torr, nous obtenons un temps de contamination de 1.9 10^{4} secondes soit un peu plus de 5 heures.

Le libre parcours moyen L_b est donné par l'équation 2.5 selon la théorie cinétique des gaz. On obtient, à pression atmosphérique, un libre parcours moyen de 66 nm, soit une collision tous les 66 nm. A la pression à laquelle nous travaillons lors des dépôt, le libre parcours moyen est de 5 10^{5} m.

$$L_b(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{exp(\frac{hc}{k_B T}) - 1} \tag{2.5}$$

Avec :
λ : la longueur d'onde considérée
c : la vitesse de la lumière : $2,997925.10^8 m.s^{-1}$
h : la constante de Planck : $6,62618.10^{-34} J.s$
k_B : la constante de Boltzmann : $1,38066.10^{-23} J.K^{-1}$

2.1.3 Dispositif Expérimental de dépôt par Epitaxie par Jet Moléculaire

Notre bâti d'épitaxie par jet moléculaire est composé de deux chambres UHV : une chambre de dépôt et une chambre de caractérisation, ainsi qu'un sas d'introduction. Ces chambres ainsi que le sas d'introduction et une petite chambre UHV intermédiaire pour les transferts inter-chambres sont isolés par des vannes et reliés par des cannes de transfert.

2.1.3.1 Chambre de dépôt

La chambre de dépôt comporte un porte échantillon sur un manipulateur équipé d'un four. La chambre possède deux canons à évaporation par bombardement électronique avec 4 creusets froids chacun, permettant ainsi une co-évaporation. Il y a également deux microbalances à quartz.

Les balances, l'échantillon, les charges, peuvent être protégés à tout moment par des caches amovibles. Le schéma de la figure 2.4 représente sommairement l'intérieur d'une chambre de dépôt par épitaxie par jets moléculaires. Ce schéma n'est pas à l'échelle, mais déjà la position de l'échantillon, tête vers la bas, nous est présentée.

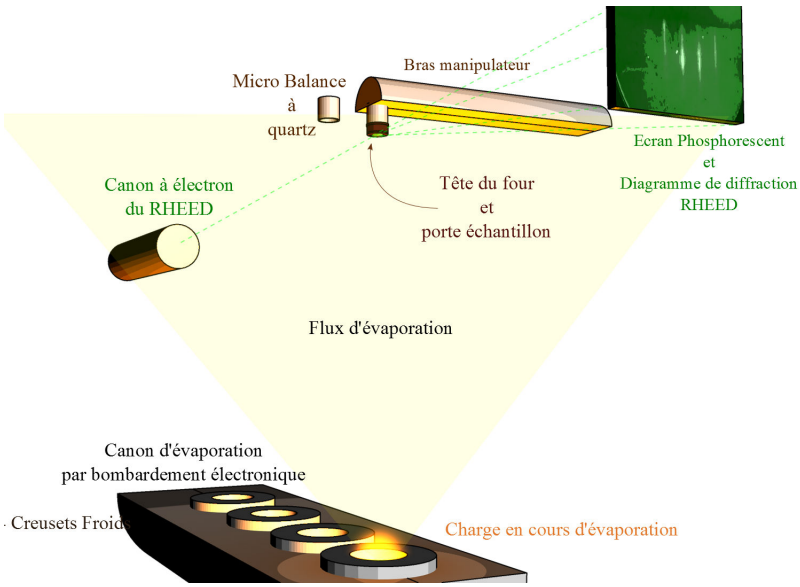


FIGURE 2.4 – Représentation schématique du principe de l'EJM : vue de face

La chambre est en connexion directe avec une pompe ionique permettant un maintien de la pression à $10^{-11} Torr$ en l'absence de dépôt.

Enfin, un canon à électrons et un écran fluorescent forment un appareillage de suivi de l'état de surface de l'échantillon. Ce dispositif porte le nom de Reflexion High Energy Electron Diffraction (RHEED) et permet de visualiser le diagramme de diffraction de la surface de l'échantillon en cours de dépôt.

RHEED : Le RHEED est une technique très puissante de contrôle et d'analyse in-situ. Ce dispositif est représenté sur l'image de la figure 2.4. Il se compose d'un canon à électrons de 20 keV. Le faisceau fait un angle d'incidence très faible, de l'ordre du degré, avec la surface de l'échantillon. Du fait de l'angle d'incidence rasant du faisceau d'électrons, la profondeur de pénétration des électrons est alors très faible et la diffraction de la surface est celle d'un matériau bidimensionnel donnant lieu à des tiges normales à la surface et non simplement des points selon la construction de la sphère d'Ewald [Ewald 1969]. Dans le cas où le dépôt n'est pas une couche mince

mais des objets tridimensionnels, il y a des tâches de diffraction et non plus des tiges. Enfin, car le faisceau d'électrons incident n'est pas strictement mono-cinétique, ni parfaitement focalisé, la sphère d'Ewald possède une certaine épaisseur. Il en résulte que le diagramme de diffraction d'une couche mince mono-cristalline est un réseau de bâtonnets avec une certaine épaisseur et une hauteur finie. Ainsi, l'obtention de bâtonnets est un premier indicateur sur la qualité du film. Afin de voir ce diagramme de diffraction, nous avons recours à un écran phosphorescent.

Pour finir, nous pouvons mesurer la composition du vide par un analyseur de gaz pendant le dépôt.

2.1.3.2 Chambre de Caractérisation

La chambre de caractérisation elle aussi est à une pression de l'ordre de $10^{-11} Torr$. Pour cela elle dispose également de sa propre pompe ionique. Cette chambre est équipée de divers appareillages permettant à la fois l'étude d'échantillon après dépôt mais également la préparation de certains mono-cristaux. Nous disposons d'un spectromètre de photon-électron XPS qui permet de connaître la composition précise de la surface d'un échantillon sur une épaisseur de quelques mono-couches uniquement.

XPS : Ce dispositif d'analyse de surface est un outil puissant pour la traque de contaminants en surface. Nous avons utilisé ce système principalement pour l'analyse de nos substrats. L'XPS est une technique d'analyse chimique qui a valu à son inventeur Kai Siegbahn le prix Nobel en 1981. Cette technique consiste à irradier par des rayons X mono-chromatiques l'échantillon. Cela provoque alors l'ionisation de ses atomes par effet photo-électrique. Chaque photon X incident possède la même énergie $h\nu$. Cette énergie est cédée à un électron de coeur dont l'énergie de liaison est E_L (nous nous plaçons ici dans l'hypothèse Koopman dite des orbitales gelées [Koopmans 1934]). Si cette énergie est suffisante pour vaincre également le travail de sortie ϕ, alors l'électron s'échappe de l'échantillon. Son énergie cinétique est alors donnée par l'équation 2.6 :

$$E_c = h\nu - E_L - \phi \tag{2.6}$$

Avec :
E_c : l'énergie cinétique du photo-électron
h : la constante de Planck
ν : la fréquence de photon X incident
E_L : l'énergie de liaison de l'électron
ϕ : le travail de sortie

Après identification des énergies de liaison des orbitales électroniques, connaissant la valeur de l'énergie du photon incident et la mesure de l'énergie cinétique de l'électron qui s'échappe, ainsi que le travail de sortie dudit électron, il est possible de calculer l'énergie de liaison. L'XPS permet alors une analyse chimique des éléments

présents en surface. La sensibilité de cet appareillage permet d'atteindre le pourcent de mono-couche, ce qui en fait un instrument indispensable pour l'étude de contaminant à la surface d'un substrat par exemple. Il est ensuite possible de réaliser des analyses quantitatives basées sur l'intégration des pics et leur normalisation.

2.2 Le saphir

2.2.1 Corindon ou Oxyde d'aluminium en phase Alpha

L'alumine ou oxyde d'aluminium a pour formule chimique Al_2O_3. C'est un composé qui existe à l'état naturel dans la Bauxite. La Bauxite est une roche très riche en oxydes de fer (d'où sa couleur plutôt rouge) et en alumine. Il existe plusieurs procédés d'extraction de l'alumine de la bauxite. Toutefois, tous les modes d'extraction fond intervenir de la soude faisant du sodium un des principaux contaminants de l'alumine. De plus, l'alumine existe sous diverses phases. Dans notre étude de l'épitaxie du rhénium, nous nous occupons uniquement de la phase Alpha de l'alumine, appelé corindon. C'est dans cette phase que l'alumine présente une structure cristallographique adaptée à la croissance du rhénium.

2.2.2 Structure cristallographique du corindon

L'alumine dans sa phase alpha appelée corindon présente une structure rhomboédrique de groupe d'espace $D_{3d}^6 - R3c$. Le cristal est composé de deux pentaèdres Al_2O_3 inversés. Les ions O^{2-} forment un réseau hexagonal compact avec une alternance de plans A et de plans B. Les ions Al^{3+} eux sont disposés selon les deux tiers des sites interstitiels octaédriques. Trois types de plans sont présents pour les ions aluminium : a, b et c. De ce fait, la structure du cristal peut être écrite comme une succession de plans : A a b B c a A b c B a b ... . Pour la suite de ce travail nous considérerons le réseau hexagonal formé par les ions oxygène. Les paramètres de mailles de ce réseau sont a = 4.76 Å et c = 13.00 Å [Dobrovinskaya 2009]. Dans cette configuration, la distance entre deux plans d'oxygène est de 2.164 Å Et la distance entre un plan d'oxygène et d'aluminium est de 1.97 Å. Les schémas des figures 2.5 et 2.6 représente la structure cristallographique du corindon dans sa phase alpha.

La préparation de la surface du substrat de saphir pour un dépôt de rhénium requiert un recuit. Il a été montré que lors d'un recuit d'une surface de saphir à une température de 1400 K pendant une heure et sous une atmosphère contenant de l'oxygène, la stoechiométrie de surface se rééquilibre [Ribic 2007]. Cependant cette surface ne se termine pas par un plan d'oxygène. En effet, le substrat présente une reconstruction de surface laissant un plan atomique d'aluminium en surface. Cette reconstruction est une $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) \pm R30°$.

De plus, le recuit du substrat a d'autres avantages que simplement une restauration stoechiométrique. En effet, ce recuit permet de relaxer les contraintes de surface liées au polissage de la surface. Enfin cette relaxation s'accompagne de la formation

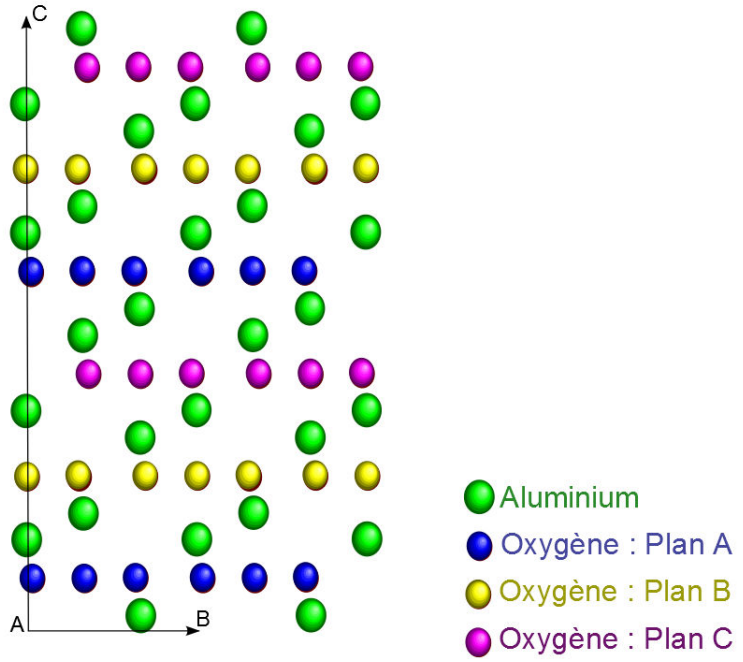


FIGURE 2.5 – Projection du réseau du saphir suivant la direction [-1010].

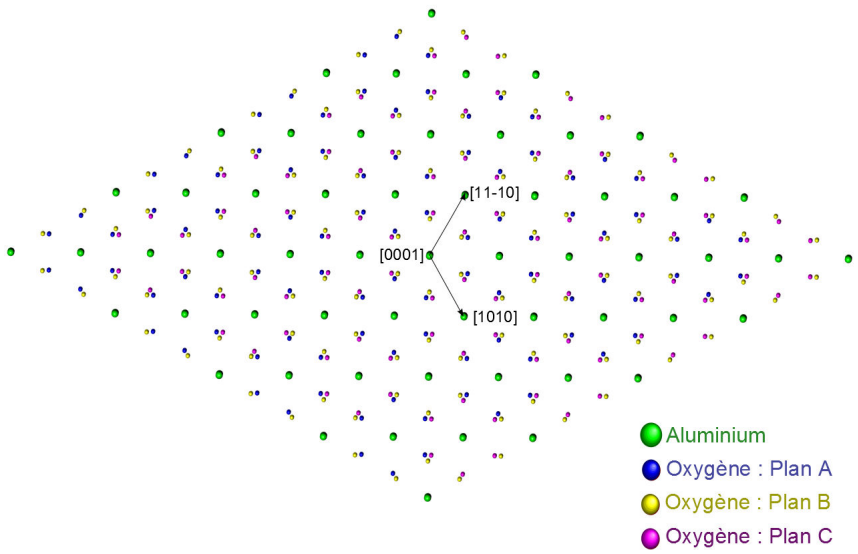


FIGURE 2.6 – Projection du réseau du saphir suivant la direction [0001].

de marches atomiques [Cuccureddu 2010] dont la cinétique dépend directement de l'orientation cristalline de la surface, mais également du miscut et de la température. Contrairement aux études menées par Rebernik Ribic [Ribic 2007], le miscut de nos substrat est si faible, que nous pouvons observer en AFM des marches atomiques ayant des largeurs de l'ordre de 300 nm pour une surface selon l'orientation du plan c.

2.2.3 Propriétés physiques et chimiques :

Dans cette étude nous nous concentrerons sur les propriétés physiques et chimiques de l'oxyde d'aluminium dans sa phase alpha qui présentent un intérêt pour ce travail.

Propriétés optiques : Les propriétés optiques du saphir dans la gamme des infrarouges (de 0.1 à 7 micromètre) est d'un intérêt certain. En effet dans cette gamme de longueurs d'ondes le saphir présente une très grande transparence à ces radiations comme le montre la figure 2.7 [Dobrovinskaya 2009]. La transparence est donc de 95% pour un substrat de 0.5 mm d'épaisseur. Cette propriété souvent négligée en croissance pose un problème dès lors que l'on souhaite chauffer par radiation notre substrat. Un chauffage radiatif direct ne chauffera que le dépôt et non le substrat. De ce fait, le dépôt démarre à une température plus faible que celle souhaitée. Avec l'augmentation d'épaisseur du film, la température de celui-ci va croître. La température de la couche sera donc localement une fonction de l'épaisseur de celle-ci.

En chauffant le substrat par bombardement électronique, nous évitons ce problème de transparence, mais il faut alors trouver un moyen d'écouler les charges. La question du chauffage du substrat et d'inhomogénéité de température sera longuement discutée dans la partie portant sur les transferts thermiques.

Coefficient linéaire d'expansion thermique : Le coefficient linéaire d'expansion thermique perpendiculaire à l'axe c est représenté sur la figure 2.8. Cette intérêt est bien-sûr lié au misfit existant entre le réseau du rhénium et celui du saphir. Une discussion à ce sujet sera faite dans la section portant sur les contraintes de croissance.

Conductivité thermique : La conductivité thermique sera nécessaire pour la partie traitant du chauffage de l'échantillon. Elle est représentée par le graphique 2.9.

Propriétés chimiques : La surface du saphir est inerte à température ambiante, elle ne réagit donc pas une fois correctement préparée. Une longue discussion portant sur la préparation des substrats expliquera plus en détails la réactivité de la surface de saphir. Le saphir est généralement contaminé en sodium (de l'ordre de 8 ppm). Le paragraphe suivant en donne l'explication.

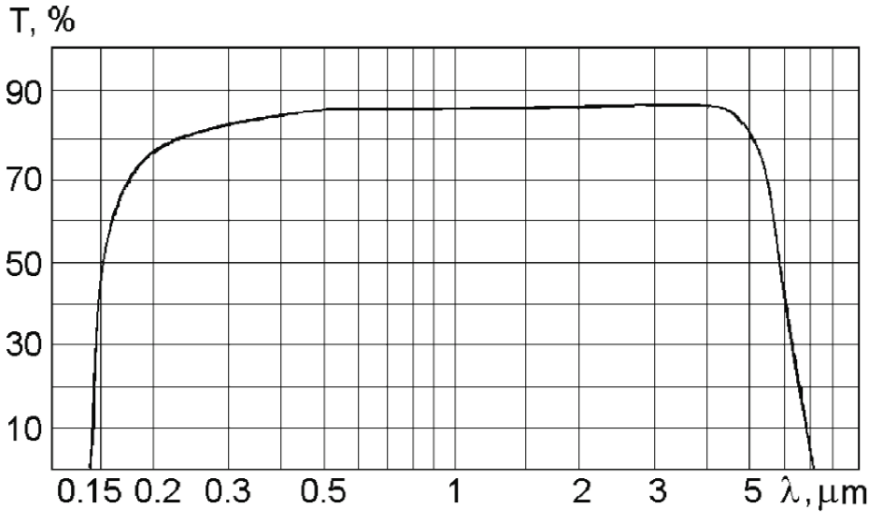


FIGURE 2.7 – Transmittance d'un substrat de saphir de 1 mm d'épaisseur d'après [Dobrovinskaya 2009].

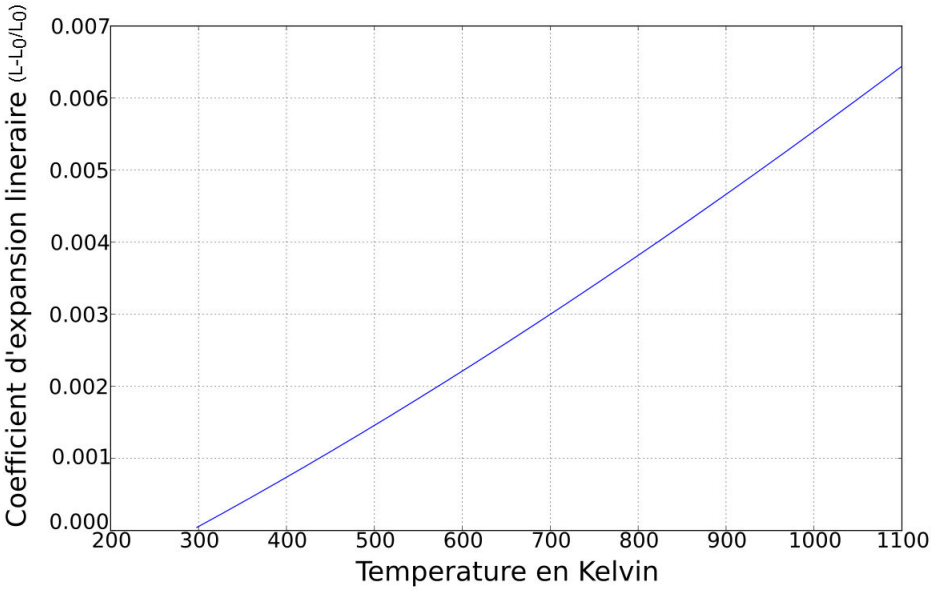


FIGURE 2.8 – Coefficient linéaire d'expansion thermique du saphir suivant une direction perpendiculaire à l'axe c.

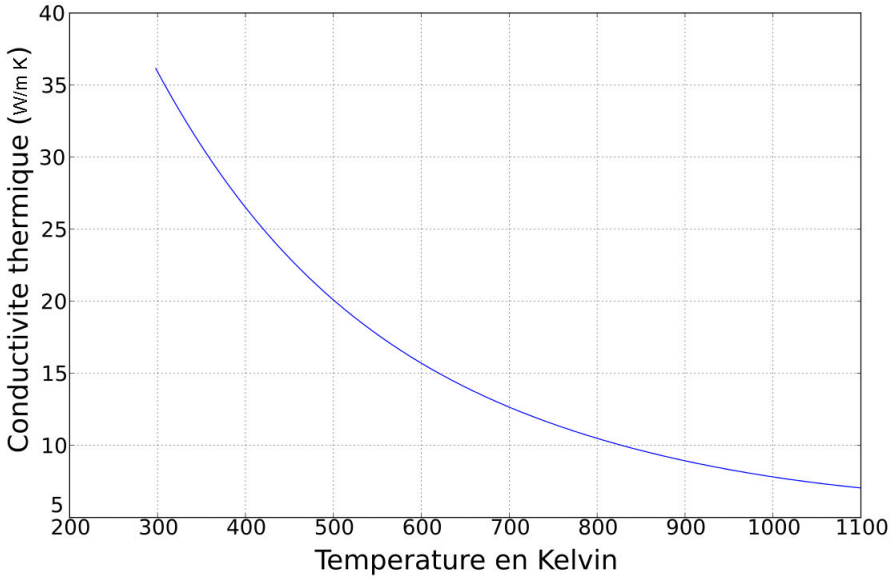


FIGURE 2.9 – Conductivité thermique du saphir d'après [Touloukian 1970a].

2.2.4 Fabrication des substrats

La fabrication des substrat est un processus qu'il convient de comprendre afin de pouvoir résoudre des problèmes qui pourraient y être directement liés. Nous avons fait face à une contamination en sodium qui aurait très bien pu provenir des substrats eux-mêmes.

Obtention de l'alumine : L'alumine est un composé chimique que l'on trouve à l'état naturel dans la bauxite sous une forme hydratée et mélangée à de l'oxyde de fer. Afin d'extraire l'alumine de la bauxite, on utilise le procédé Bayer qui consiste en une attaque par de la soude de la bauxite à haute température (1350 K). La réaction chimique qui prend place est la suivante : nous avons d'une part de l'alumine mono hydratée : $Al_2O_3(H_2O)$ et également de l'alumine trihydratée : $Al_2O_3(H_2O)_3$. De l'autre coté nous avons de la soude : $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$. Les réactions de dissolution qui ont lieu sont alors : $Al_2O_3(H_2O) + 2OH^- \rightarrow 2Al_2O_2^- + 2H_2O$ et $Al_2O_3(H_2O)_3 + 2OH^- \rightarrow 2Al_2O_2^- + 4H_2O$.

Ensuite, après filtrage des produits, il se produit une précipitation d'hydrate d'alumine qui par chauffage à 1350 K produit de l'oxyde d'aluminium Al_2O_3. L'un des principaux problèmes lors de ce procédé est de réussir à séparer convenablement les produits pour ne pas contaminer l'alumine en sodium. En effet le sodium est un des contaminants principaux de l'alumine qui tend à rendre le cristal opaque dans le visible. Considérons maintenant le procédé de cristallisation.

Croissances du mono-cristal : La croissance du saphir peut se faire par procédés Verneuil du nom de son inventeur en 1891. Ce procédé permet de réaliser artificiellement des monocristaux d'alumine avec ou sans dopage en fonction des propriétés souhaitées. Pour réaliser la croissance du monocristal, de la poudre d'alumine subit une fusion dans la flamme d'un chalumeau oxyhydrique à près de 3000 K. La poudre d'alumine est introduite dans une buse qui conduit la flamme. Les gouttes ainsi produites au coeur de la flamme tombent sur un mono cristal dit d'amorce et y cristallisent. Cette cristallisation forme ainsi un cylindre mono cristallin dans lequel sera découpé le substrat.

Miscut du cristal : Une fois le cylindre obtenu, il faut découper à la scie diamantée selon une direction perpendiculaire à l'axe de croissance souhaité. On appelle alors miscut l'angle entre la perpendiculaire à l'axe de croissance et la direction de la surface. Plus le miscut est faible, meilleure est la découpe. La valeur du miscut est cruciale pour la reconstruction de surface à haute température que nous faisons subir à nos substrats en phase de préparation avant dépôt.

2.3 Le rhénium

2.3.1 Description rapide du rhénium

Le rhénium est l'élément 75 du tableau périodique, entre le tungstène et l'osmium. C'est un métal de couleur argenté connu pour sa très grande résistance à la corrosion et sa très grande tolérance à la chaleur. Le rhénium est un matériau rare, il a donc peu d'application et un prix très élevé (14000 $Euros/Kg$). Dès les années 60, la NASA fit de nombreuses recherches sur sa tenue mécanique à haute température et haute pression [Klopp 1966] et [Reed 1994]. Il est également utilisé dans de très nombreux alliages, comme le tungstène-rhénium, pour en améliorer la résistance thermique. Toutefois, le rhénium est également utilisé dans les cellules à enclumes de diamants (CED) pour sa résistance aux hautes pressions et aux hautes températures. Il a en effet un point de fusion de 3458 K. De plus le rhénium présente des propriétés intéressantes grâce à l'isotope ^{187}Re dont la durée de demie-vie est de 10^{10} ans, ce qui est intéressant pour la datation sur des temps géologiques. La désintégration du rhénium conduit à l'émission d'un neutrino. Dans la nature on trouve 37.4% de l'isotope stable ^{185}Re et 62.6% de l'isotope ^{187}Re. Enfin, et c'est le plus important pour nous, c'est un supraconducteur à 1.697 K [Lide 2004] et il résiste très bien à l'oxydation sous sa forme mono-cristalline.

2.3.2 Structure cristallographique du rhénium

La structure du rhénium est hexagonale compacte avec comme paramètres de maille : a = 2.76 Å et c = 4.4576 Å donnant une distance inter plan de 2.2288 Å. Les schémas des figures 2.10 et 2.11 illustrent sa structure cristallographique.

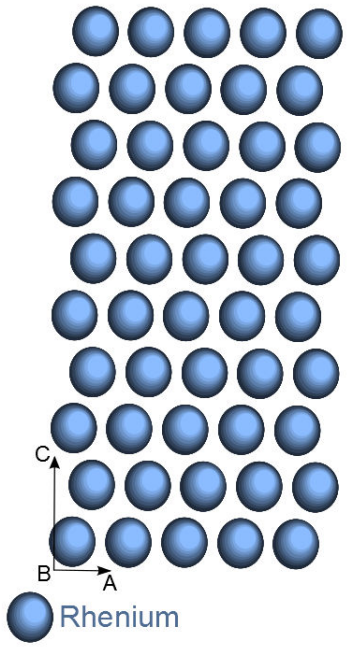


FIGURE 2.10 – Projection du réseau du rhénium suivant la direction [01-10].

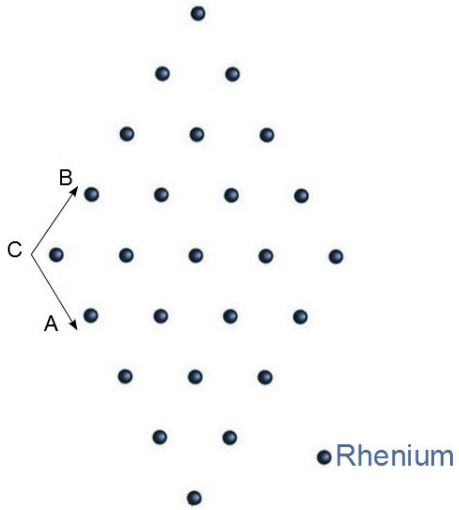


FIGURE 2.11 – Projection du réseau du rhénium suivant la direction [0001].

Le rhénium a une structure cristalline hexagonale compacte. Le volume de la maille élémentaire d'une telle structure est donné par l'équation 2.7 :

$$V = \frac{3\sqrt{3}a^2c}{2} \tag{2.7}$$

Ce système hexagonal compact compte 2 atomes par maille élémentaire. Enfin, la masse moyenne d'un atome de rhénium vaut 3.09 10^{-25} kg. Il est possible alors de calculer la densité du rhénium qui vaut 21 $g.cm^{-3}$.

Le rhénium présente des propriétés physico-chimiques très intéressantes.

2.3.3 Propriétés physiques et chimiques :

Oxydation : Le rhénium présente une très forte réactivité sous sa forme nano cristalline, il est donc utilisé en catalyse par exemple [Gunaratne 1998], et également en biologie [Giglio 2008]. Cependant, lorsque le rhénium est sous sa forme mono cristalline, sa résistance à l'oxydation est très forte.

Propriétés thermiques : Dans le cas de notre étude, tout comme pour le saphir, c'est son coefficient linéaire d'expansion thermique qui nous intéresse pour des raisons de misfit. La courbe 2.12 représente ce coefficient.

De plus, le point de fusion très élevé du rhénium impose deux contraintes expérimentales : la première, afin d'évaporer une cible de rhénium, il est important de

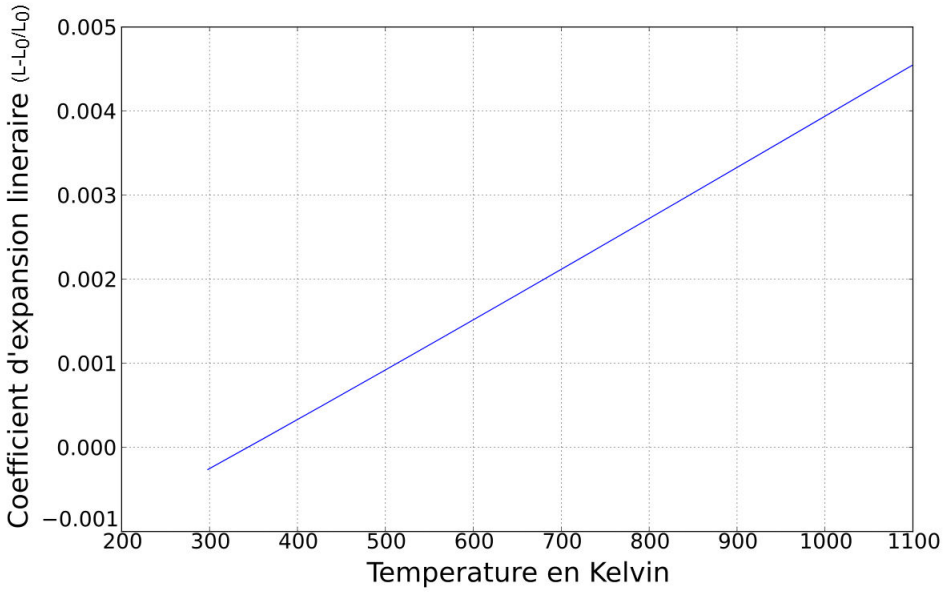


FIGURE 2.12 – Coefficient linéaire d'expansion thermique du rhénium suivant une direction perpendiculaire à l'axe c.

pouvoir monter à très haute température, d'où le recours à un canon d'évaporation par bombardement électronique. Toutefois comme nous l'avons mentionné plus tôt, une très haute température au niveau du creuset implique une très forte puissance de bombardement. Et cette très forte puissance tend à augmenter la température à l'intérieur de la chambre de dépôt. Une augmentation de plus de 40 degrés a pu être observée en cours de dépôt avant l'installation d'un système de refroidissement du bâti. La courbe de la figure 2.13 représente le taux d'évaporation du rhénium calculé en fonction de la température du matériau. Le flux d'évaporation n'est que de 2 nm/heure pour une température proche des 2300 K.

Il s'est avéré que la très forte puissance de bombardement électronique au niveau de la charge provoque des projections de matière que nous n'avons pas encore réussi à correctement expliquer. L'image de la figure 2.14 est une photographie prise pendant ces projections. L'intensité de ces projections est directement liée à la puissance de bombardement. Une hypothèse avancée est que des crevasses pourraient se former à la surface de la charge et lors du passage du faisceau d'électron, une inhomogénéité en température produit des points chauds sous la surface et par évaporation, des parties micrométriques de la charge seraient éjectées. Ces projections posent de nombreux problèmes, d'une part elles peuvent contaminer d'autre charges en retombant. De plus des projectiles trop petits pour être visibles pourraient atteindre le substrat. Pour ces raisons nous limitons le flux d'évaporation lors des dépôts de rhénium à l'apparition de ces projectiles. Par conséquence, nous ne dépassons pas les 0.1 Å/seconde.

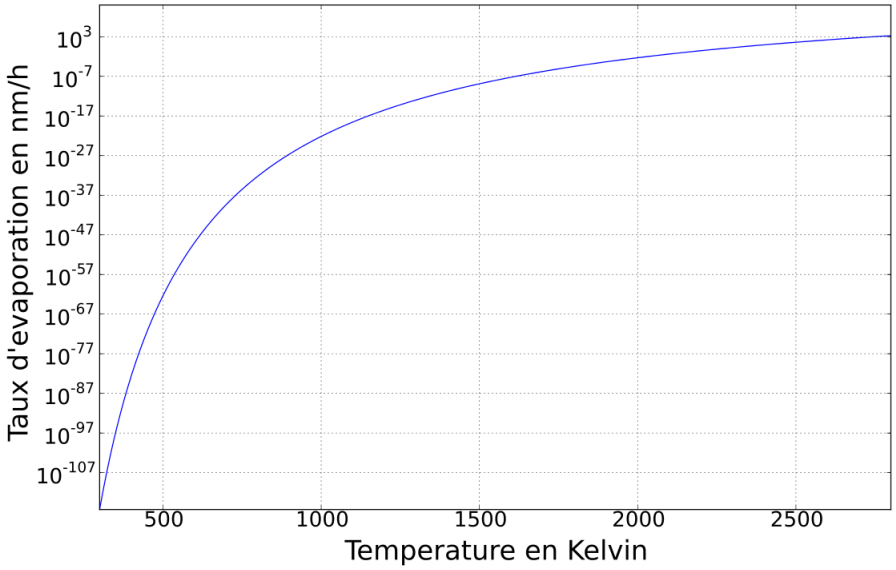


FIGURE 2.13 – Flux d'évaporation du rhénium calculé d'après l'équation 2.3.

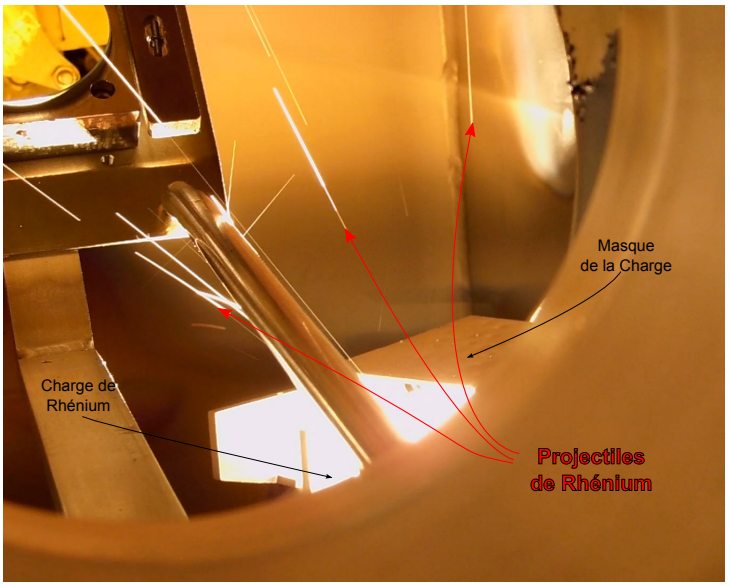


FIGURE 2.14 – Vue de l'intérieur de la chambre de dépôt par un hublot pendant un dépôt de rhénium. La charge n'est pas visible mais il s'en échappe des projections incandescentes.

Enfin, le second problème pour un matériau dont le point de fusion est élevé, lorsque l'on souhaite réaliser un film mono cristallin, est la température à laquelle doit se trouver le substrat. La mobilité des atomes arrivant à la surface de l'échantillon dépend principalement de la température de la surface.

Propriétés optiques : Les propriétés optiques du rhénium nous seront utiles dans notre étude de transfert thermique que nous développerons plus loin. La transparence du rhénium est représentée sur le graphique de la figure 2.15

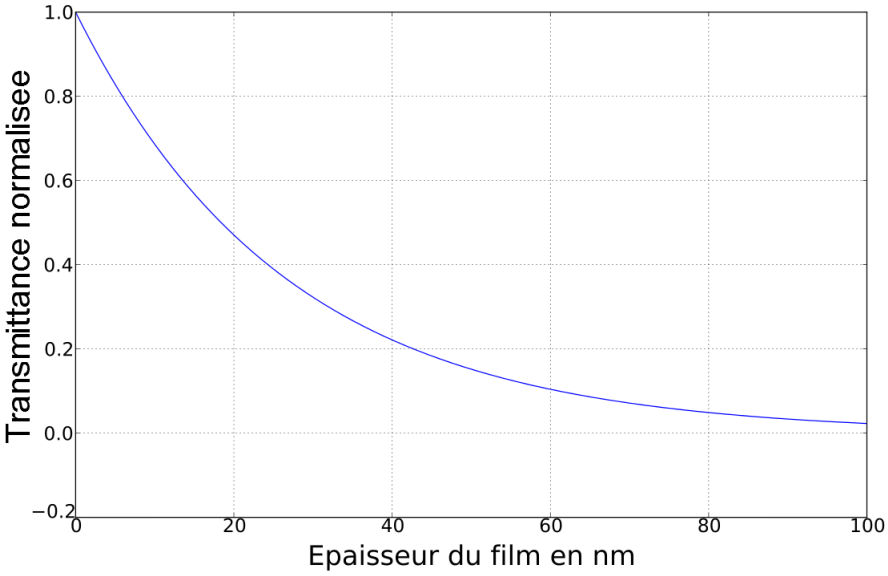


FIGURE 2.15 – Transmission du rhénium dans la gamme des infrarouges en fonction de l'épaisseur du film.

2.3.4 Relation d'épitaxie rhénium/saphir :

Une étude par RHEED des symétries cristallographiques et des réseaux cristallins nous a montré que le rhénium et le saphir présentent la relation d'épitaxie suivante : $(0001)Al2O3//(0001)Re$ avec $< 2\overline{1}\overline{1}0 > Al2O3// < 01\overline{1}0 > Re$. Dans cette configuration, il y a un léger misfit de -0.47% à température ambiante selon la direction <01-10>. Le calcul du misfit sera détaillé dans la section portant sur les contraintes épitaxiales et thermiques et se base sur l'équation 2.57.

Les dilatations thermiques que subissent le saphir et le rhénium en cours de dépôt réduisent ce misfit à -0.30%.

Eléments	ppm
Na	8
Si	2
Fe	5
Ca	5
Mg	1
Ni	<3
Ti	<1
Mn	3
Cu	<3
Zr	2
Y	2

TABLE 2.1 – Analyse des impuretés pour un cristal de saphir massif : données fournies par NEYCO

2.4 Préparation du substrat

2.4.1 Provenance des substrats

Les substrats utilisés pour cette étude sont des substrats de corindon dont la surface correspond au plan C (0001).

2.4.2 Etat de surface des substrats nus

Comme l'illustre le spectre XPS de la figure 2.17, il existe une contamination en surface de fluor, de calcium et de sodium. La contamination en carbone provient du passage en atmosphère (le substrat n'a pas été dégazé avant analyse). Le fluor, calcium et sodium sont des éléments qui ne sont pas inattendus puisque faisant partie des contaminants habituels de l'alumine. Notre fournisseur nous a fait parvenir une analyse en composition des substrats pour comparaison, cette analyse est présentée dans le tableau 2.1.

La figure 2.16 montre des objets de taille nanométrique et de forme sphérique. Ces objets ont été observés sur la surface de substrats juste après leur réception. Ces objets d'une cinquantaine de nanomètre de diamètre se retrouvent sur l'ensemble de la surface d'une série de substrats provenant d'un même lot.

Puisque l'analyse XPS de la figure 2.17 ne révèle pas de contamination supplémentaire à celle du fabricant. Notre hypothèse quand à l'origine de ces objets est qu'il s'agit de résidus de polissage. En effet, les dernières étapes de polissage sont souvent réalisées avec des billes d'alumine de taille submicronique.

2.4.3 Nettoyage

Une étude a été menée afin de trouver la meilleure méthode de nettoyage des substrats, qu'ils soient contaminés par ce résidu de polissage ou non.

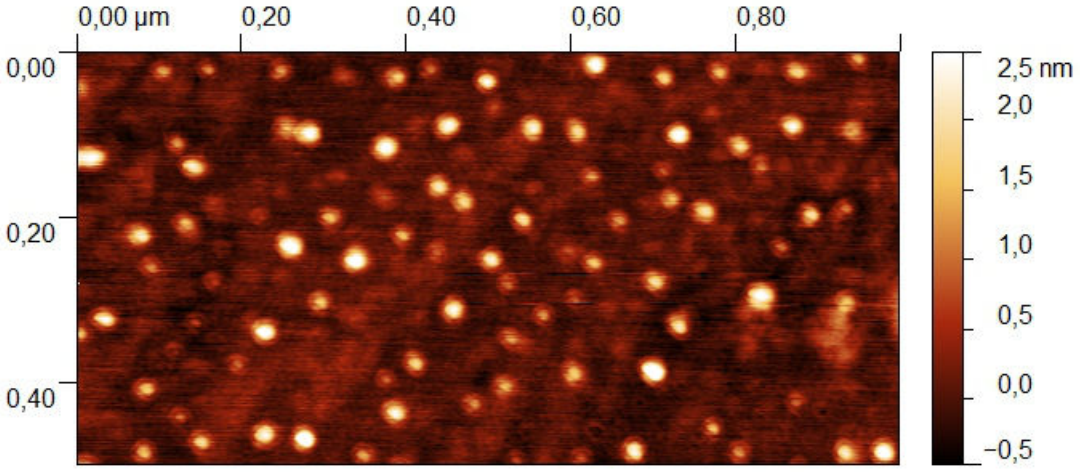


FIGURE 2.16 – Image AFM en hauteur saturée de 1 μm par 0.5 μm d'un substrat à sa réception.

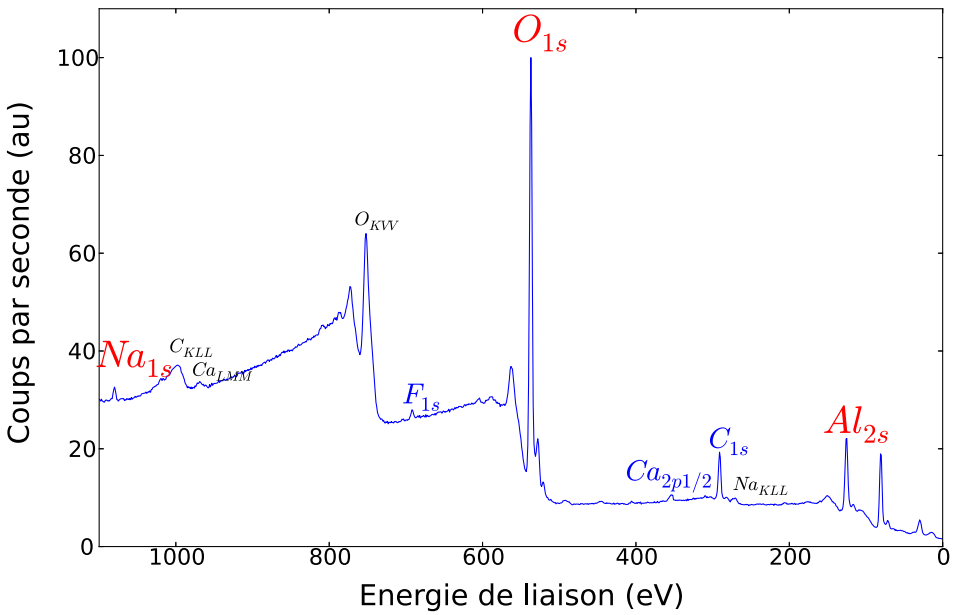


FIGURE 2.17 – Spectre XPS d'un substrat nu après réception. Les impuretés notables sont F, Ca et Na. Le carbone provenant du passage à l'air.

Nettoyage standard : Le nettoyage dit standard dans ce rapport consiste en une succession de bains dont nous avons testé l'efficacité par AFM et XPS. Le premier bain se fait dans du RBS25 dilué à 10% sous ultra-sons à 60°C pendant 15 minutes, puis un rinçage à l'eau désionisée pendant 15 minutes sous flux constant. Ensuite le substrat est placé dans un bêcher d'acétone et une nouvelle fois soumis aux ultra-sons et chauffé pendant 15 minutes. Pour terminer l'échantillon est laissé dans un bain d'éthanol pur pour une durée d'une quinzaine de minutes. Il est ensuite séché sous azote.

Cependant ce nettoyage n'a pas été efficace pour résoudre le problème des résidus de polissage.

Nettoyage à la soude : Un nettoyage à forte concentration en NaOH a également été essayé. La concentration de la solution était de 2 moles par litre. L'échantillon est resté dans un bain ultra-sons dans cette solution basique pendant 30 minutes, suivi d'un rinçage à l'eau dé-ionisée, d'un passage à l'acétone puis à l'éthanol. Ce nettoyage n'a pas donné de bons résultats. Les résidus étaient toujours présents.

Nettoyage à l'acide peroxymonosulfurique : Le recours au bain "piranha" (acide peroxymonosulfurique ou encore acide de Caro) très réputé pour son utilisation et son efficacité en micro-électronique, ainsi que pour la verrerie utilisée en électrochimie, a été nécessaire pour le nettoyage de substrats contaminés par des résidus de polissage. Le bain, d'une durée de 5 minutes, fut suivi d'un rinçage à l'eau désionisée et par des bains acétone puis éthanol pour permettre un meilleur séchage à l'azote. Cette technique a montré sa très grande efficacité en supprimant les résidus de polissage en une seule fois comme le montre l'image AFM de la figure 2.18.

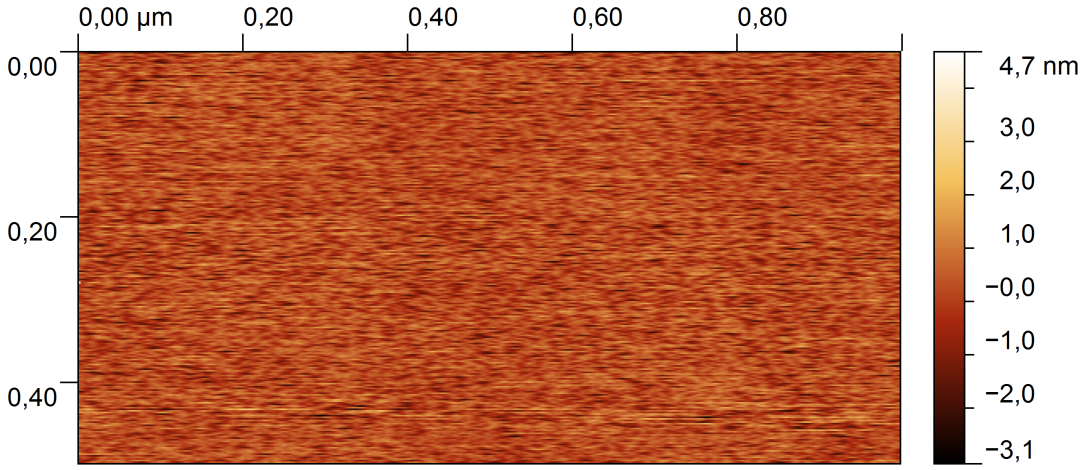


FIGURE 2.18 – Image AFM en hauteur de $1\mu m$ par $0.5\mu m$ du substrat après nettoyage à l'acide de Caro. Par comparaison avec la figure 2.16, les îlots ont disparu.

Une analyse XPS de la figure 2.19 n'a montré aucun changement dans la com-

position de la surface. Cette observation renforce notre hypothèse de résidus de polissage à base d'oxyde d'aluminium.

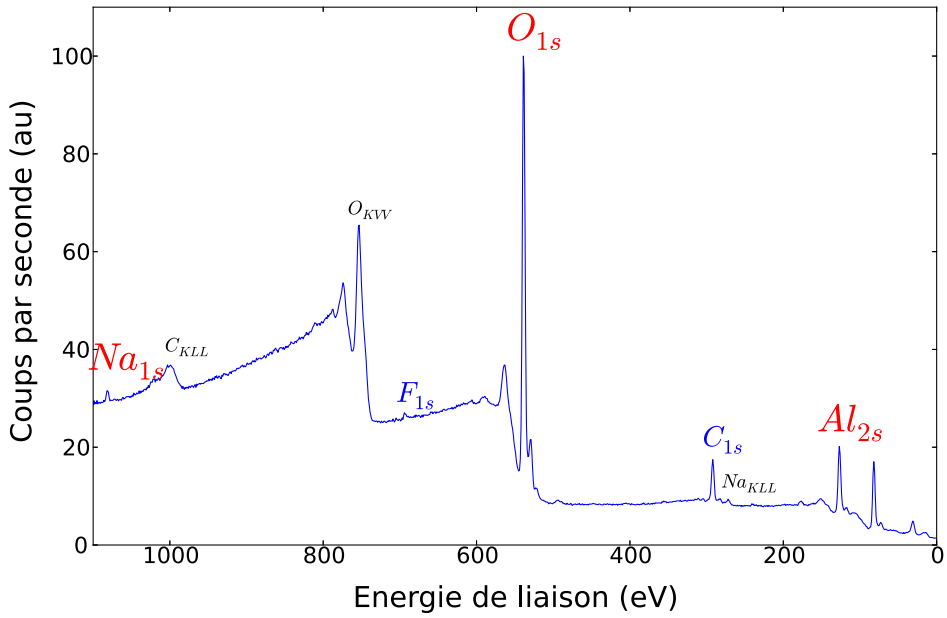


FIGURE 2.19 – Spectre XPS d'un substrat après nettoyage à l'acide péroxymonosulfurique

2.4.4 Recuit des substrats

Une étude a été faite par Cuccureddu [Cuccureddu 2010] sur l'évolution de l'état de surface de l'alumine suivant différentes conditions de recuit. Nous avons utilisé les travaux de Bratina [Ribic 2007] qui avait étudié l'évolution morphologique des substrats suivant leur orientation et les conditions de recuits. Il ressort de mes études qu'un recuit à l'air d'un substrat de saphir orienté (0001) permet une reconstruction de surface en terrasses séparées par des marches atomiques. Ces marches atomiques sont alignées suivant le miscut du substrat et leur taille varie en fonction du miscut. En effet plus celui-ci est petit et plus grandes sont les terrasses. Dans notre cas le miscut est très faible (inférieur au dixième de degré) et nos terrasses ont ainsi une largeur d'environ 300 nm. Cette reconstruction de surface permet un rééquilibre stoechiométrique ainsi qu'une relaxation des contraintes mécaniques liées au polissage.

L'image AFM de la figure 2.20 montre la surface d'un substrat après recuit. La surface des terrasses présente une rugosité au niveau du bruit de l'AFM, donc inférieur à l'angström. Ce recuit a eu lieu à 1400 K pendant une heure dans un tube en quartz sous une atmosphère d'argon (80 %) et d'oxygène (20 %). La température de recuit est un facteur clef, plus cette température augmente et plus les marches

seront susceptibles de faire du step bunching (regroupement de marche). Si elle est trop basse, la surface ne pourra pas se reconstruire. De plus comme chaque face du saphir possède une énergie de surface différente, ces données ne sont correctes que pour une face (0001).

Une étude particulière a été menée pour mesurer avec précision la hauteur des marches de nos substrats. L'image de la figure 2.20 représente une surface typique de nos substrats. Après réalisation du profil de la figure 2.21 et une analyse de la distribution des hauteurs sur l'ensemble de l'image, nous pouvons obtenir un fit de la hauteur précise des marches atomiques comme le montre la figure 2.22. Nous obtenons bien 0.21 nm comme étant la hauteur d'une marche atomique. Ce qui correspond précisément aux caractéristiques du saphir présentées au paragraphe 2.2.2.

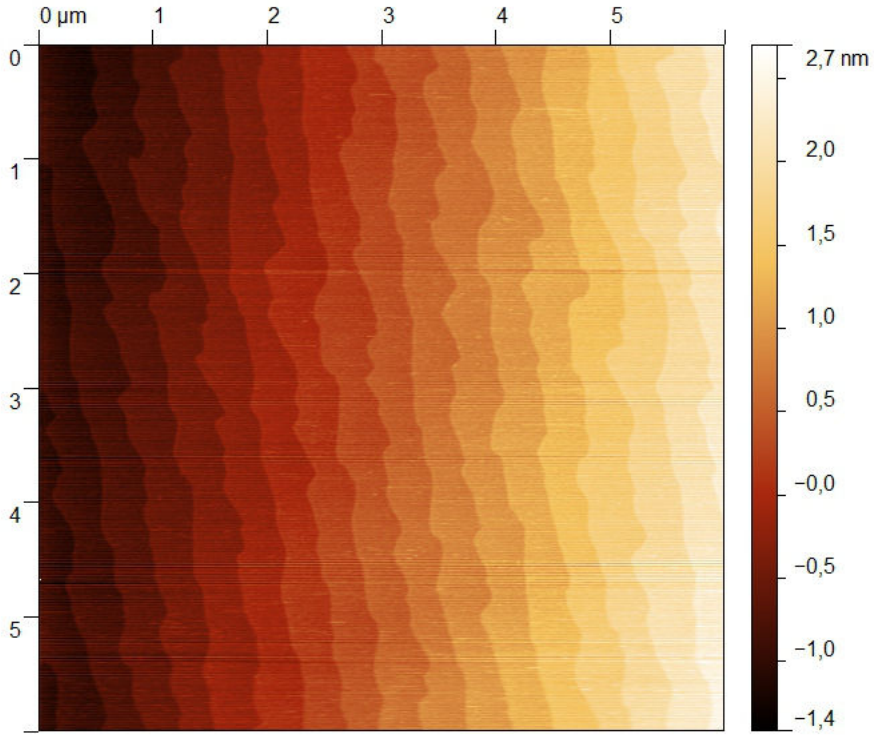


FIGURE 2.20 – Images AFM en hauteur (6 μm par 6 μm) d'un substrat de saphir après nettoyage et recuit. L'arrangement régulier des marches révèle un miscut d'environ 0.03°.

Après un recuit réalisé dans les conditions décrites, la surface du substrat ne subit aucune contamination décelable comme le montre les deux spectres XPS des figures 2.23 et 2.24 réalisés avant et après recuit (sans dégazage sous vide).

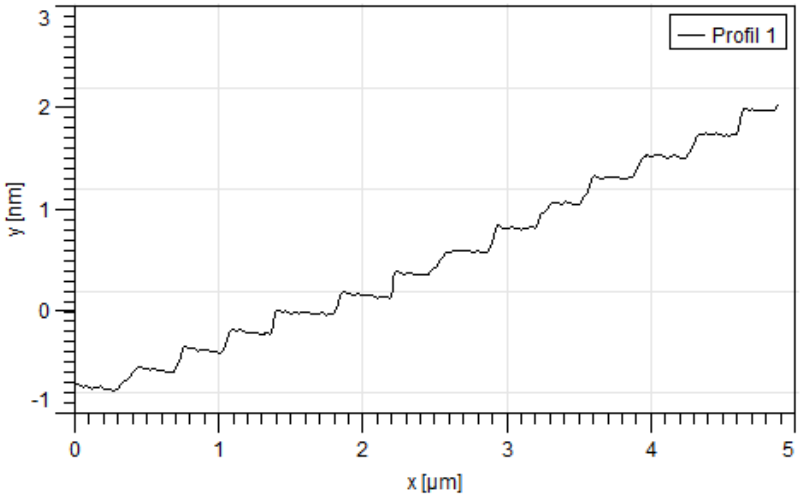


FIGURE 2.21 – Profil en hauteur par AFM d'un substrat après recuit. La hauteur des marche est de 0.21 nm, ce qui correspond à la distance entre 2 plans d'oxygènes dans la direction c.

FIGURE 2.22 – Détermination précise de la hauteur d'une marche du substrat de saphir pour un étalonnage en z du piezzo-électrique de notre AFM.

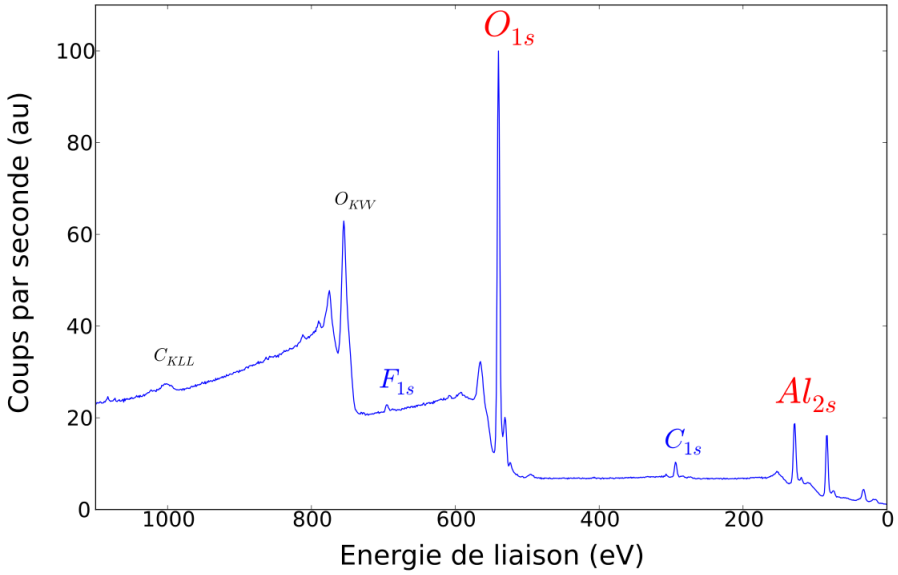


FIGURE 2.23 – Spectre XPS d'un substrat après nettoyage standard.

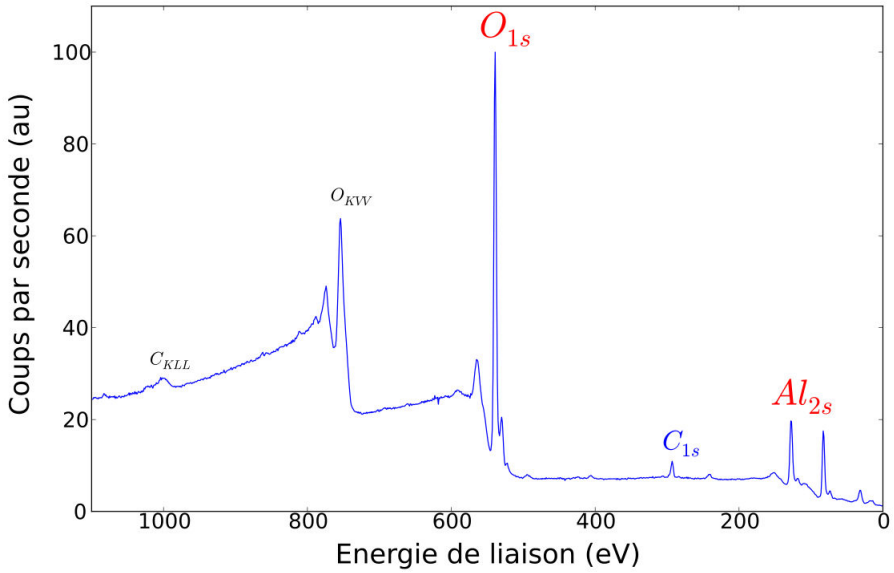


FIGURE 2.24 – Spectre XPS d'un substrat après nettoyage et recuit standard.

2.4.5 Contamination en sodium

Une étude XPS détaillée a été menée lors des différents protocoles de recuit en vue d'éliminer toute contamination en surface. Les premiers recuits furent réalisés dans un four à moufle. Le substrat était installé dans une nacelle cylindrique en alumine face polie en regard de l'alumine. Suite à ce recuit une forte contamination en sodium fut mesurée (plus de 6% de la surface de l'échantillon si on considère une monocouche de sodium). La déduction était assez simple : un four à moufle est constitué d'une enceinte à l'air fermée par une simple porte. L'intérieur du four est lui composé de briques réfractaires en alumine très poreuse et pulvérulente.

Afin de s'affranchir de cette contamination, un four tubulaire composé d'un tube en quartz dans lequel l'échantillon est installé au centre sans aucun autre élément a été monté comme l'illustre l'image de la figure 2.25. L'atmosphère du four est composée d'un mélange de 80% d'argon et de 20% d'oxygène dont le débit assure un renouvellement de l'atmosphère toutes les 15 minutes.

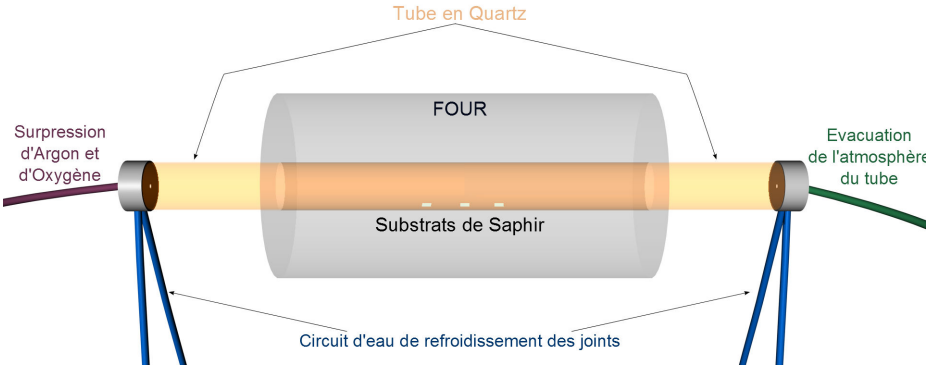


FIGURE 2.25 – Représentation du dispositif de recuit optimisé au cours de la thèse.

Le tube en quartz est nettoyé au RBS 25 dilué à 20% dans de l'eau. S'en suit un abondant rinçage à l'eau et un nettoyage à l'éthanol. Le tube est ensuite séché par de l'air comprimé puis chauffé pendant 12 heures à 1400 K à vide et sous atmosphère contrôlée.

Une fois le tube propre, un substrat préalablement mesuré par XPS (spectre de la figure 2.23) et ne possédant qu'une très faible contamination en sodium (niveau du bruit) a été recuit. Après le traitement thermique, l'échantillon a de nouveau été mesuré par XPS (spectre de la figure 2.24). La quantité de sodium mesurée est alors plus faible qu'avant le recuit, indiquant d'une part une absence de contamination issue du recuit et d'autre part une amélioration de la qualité de l'état de surface.

Toutefois, afin de nous assurer de la qualité de nos procédures de nettoyage et recuits, un substrat est régulièrement étudié par XPS, AFM, avant et après nettoyage, puis après recuit. Un mois après avoir réglé ce problème de contamination en sodium, une série d'échantillons a présenté une nouvelle fois une forte contamination en sodium.

Une autre source de contamination fut donc suspectée : le circuit de purifica-

tion de l'eau dé-ionisée. Notre eau dé-ionisée est de l'eau déminéralisée et filtrée jusqu'à obtenir une eau présentant une résistance électrique de 1 MOhm. Pour cela l'eau passe au travers d'une série de filtres dont certains sont constitués de résines échangeuses d'ion. Le constructeur ayant refusé de nous fournir toutes informations sur ces résines, nous ne pouvons qu'émettre l'hypothèse que lorsque le filtre vieillit, celui-ci libère des ions sodium dans le circuit d'eau, contaminant ainsi la procédure de nettoyage. Le spectre XPS de la figure 2.26 montre la très forte contamination en sodium pour un filtre usagé. Depuis la mise en lumière de ce problème, le filtre est changé tous les mois et la contamination en sodium a disparu.

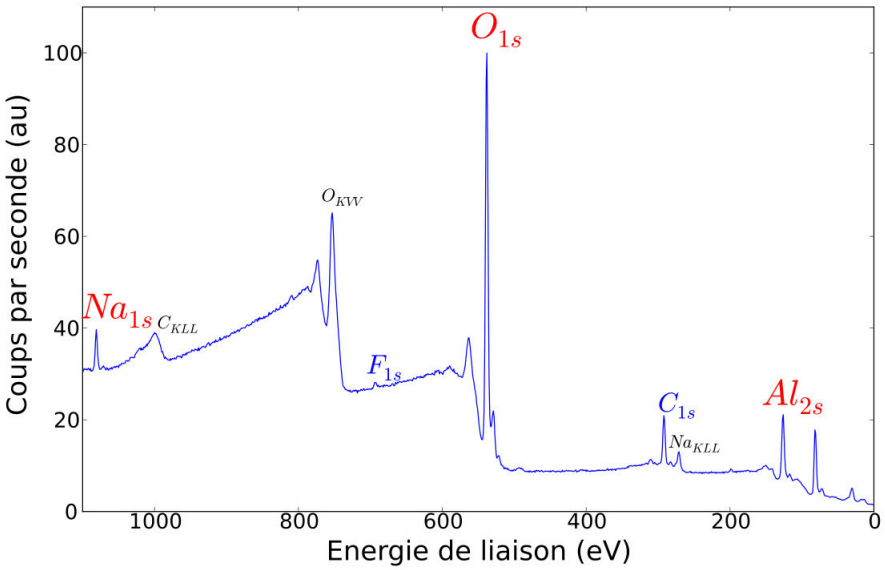


FIGURE 2.26 – Spectre XPS d'un substrat après nettoyage standard (filtre usagé)

2.4.6 Défauts de surface des substrats de saphir et influence pour les premiers stades de dépôt du rhénium

Au cours des différentes analyses de surface des substrats, nous avons eu l'opportunité d'observer par AFM des défauts de surface encore non discutés dans la littérature à notre connaissance. Nous appellerons ces défauts des "demi-lunes" à cause de leur forme. Ces défauts ne sont pas présents sur tous les substrats et difficilement décelables par AFM en image de hauteur mais beaucoup plus visibles en image de variation de phase comme le montre les figures 2.27 et 2.28. Sur l'image de la figure 2.28, la phase est sensible aux variations de la composition chimique de surface. L'imagerie en variation de phase est extrêmement sensible à la réponse mécanique de la surface lorsque la pointe frappe celle-ci. La dissipation énergétique influe alors sur la phase de l'oscillateur harmonique que représente la sonde de l'AFM. Pour les mêmes raisons, l'imagerie en variation de phase est très sensible à

la terminaison atomique de la surface.

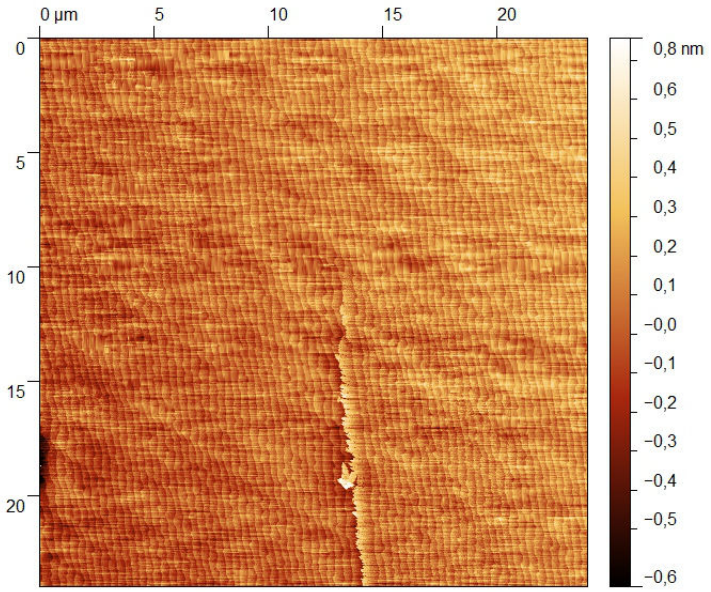


FIGURE 2.27 – Image AFM en hauteur de 30 μm par 30 μm d'un substrat propre et recuit présentant une demi lune. Par comparaison avec l'image de la figure 2.28, on ne décèle que la limite à gauche de la "demi-lune".

Si on réalise une image sur une plus petite zone comme illustré dans la figure 2.29, on remarque une marche plus haute que les autres et surtout une modification très légère de la surface à droite de cette marche. La rugosité de surface y est plus forte. L'image de la figure 2.30 est la variation de phase durant la même acquisition. Le contraste témoigne d'un changement de l'état de surface, la marche centrale est une marche dont la hauteur vaut plusieurs fois la hauteur d'une marche atomique. L'image de la figure 2.31 résulte de la soustraction d'un plan moyen, mettant en évidence les différences de hauteur de marche. La réalisation du profil de la figure 2.32 nous montre en effet une marche valant deux fois la hauteur d'une marche atomique.

Dans notre travail, l'observation de ces défauts a été d'une grande importance car cela nous a offert l'opportunité d'étudier l'influence de l'état de surface sur les premiers stade de dépôt du rhénium. En effet, le dépôt d'une seule monocouche de rhénium sur ce type de substrat présente un intérêt tout particulier. Les images des figures 2.33 et 2.34 montrent clairement que le comportement du rhénium est différent selon qu'il se trouve sur une surface normale ou sur une demi-lune. Les îlots sont très dispersés dans les demi-lunes et leur volume est bien plus important que les îlots dans la zone normale. Cette observation permet d'affirmer que la longueur de diffusion du rhénium est différente sur une surface normale et une surface de demi-lune. Elle est plus grande dans les demi-lunes. A première vue cela peut paraître étrange puisque nous venons de voir que la surface dans les demi-lunes pré-

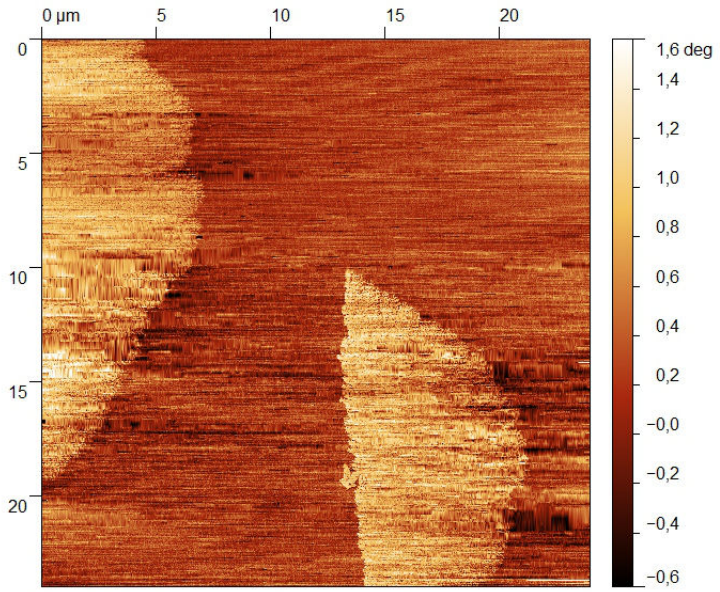


FIGURE 2.28 – Image AFM en variation de phase de 30 μm par 30 μm correspondant à la même acquisition que l'image 2.27 de hauteur. Ici la forme complète de la "demi-lune" apparaît.

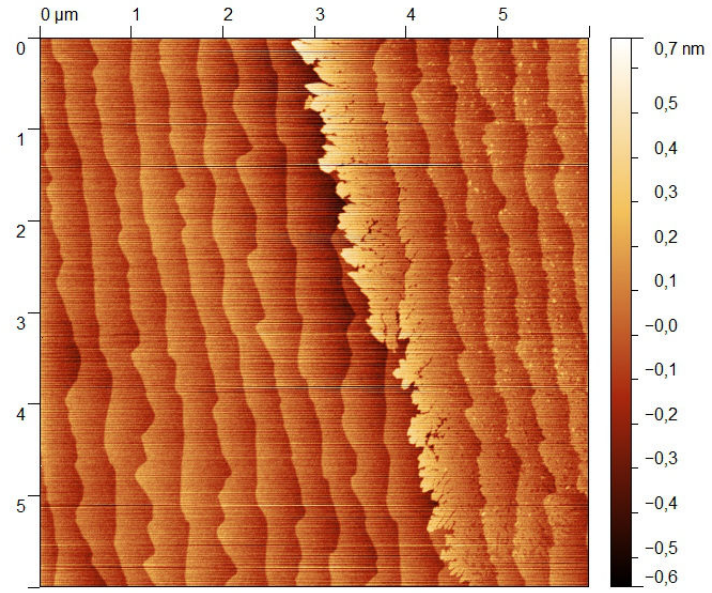


FIGURE 2.29 – Image AFM en hauteur de 6 μm par 6 μm d'un substrat propre et recuit présentant une demi lune.

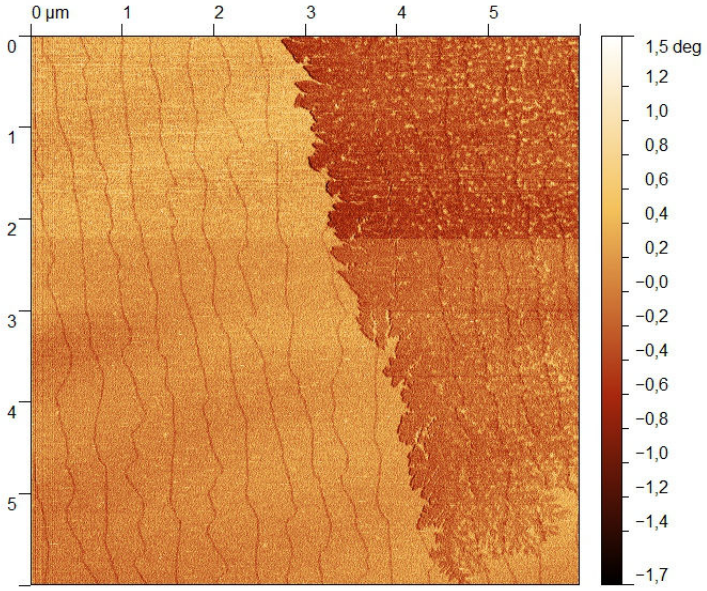


FIGURE 2.30 – Image AFM en variation de phase de 6 μm par 6 μm d'un substrat propre et recuit présentant une demi lune.

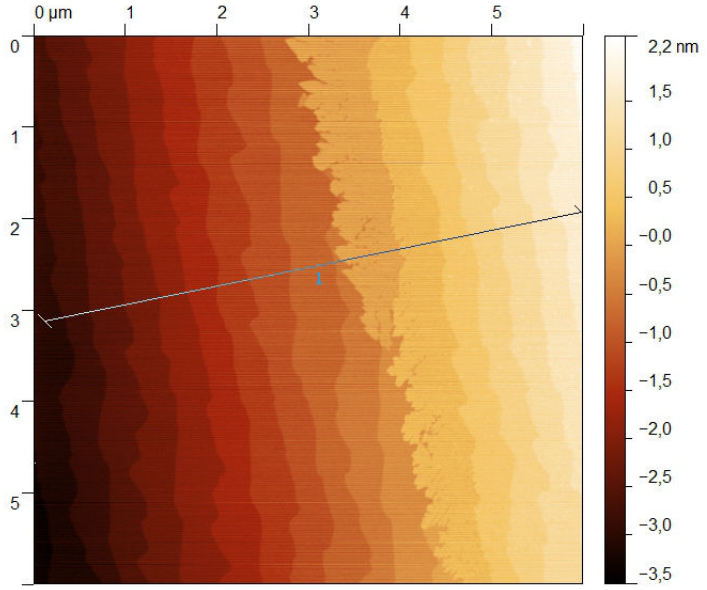


FIGURE 2.31 – Image AFM en hauteur corrigée, par soustraction d'un plan moyen, de 6 μm par 6 μm d'un substrat propre et recuit présentant une demi lune

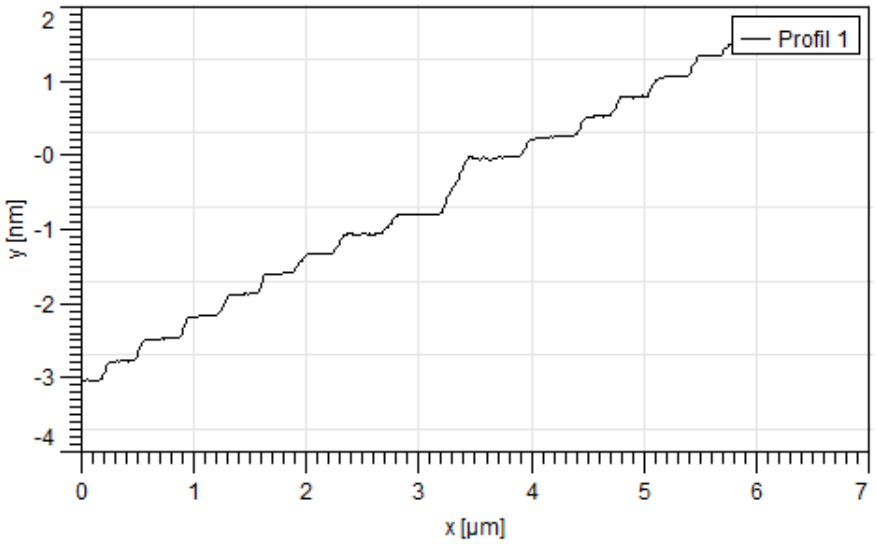


FIGURE 2.32 – Profil de hauteur en diagonal de l'image de la figure 2.31. La marche au centre correspond à la limite rectiligne de la "demi-lune".

sente une plus grande rugosité, donc plus de sites favorables énergétiquement pour un adatome. Toutefois ce n'est pas ce qui est observé. Ensuite il faut se souvenir qu'après nos recuits, la surface du saphir se termine par des atomes d'aluminium. Or la liaison entre deux métaux est bien meilleure qu'une liaison entre un métal et un isolant. Nous avons alors mesuré par spectroscopie Raman la surface de notre échantillon afin d'y analyser sa composition chimique. L'analyse en Raman n'a pas permis de conclure sur la présence d'une monocouche de sodium en surface, alors que notre analyse par XPS révèle la présence de moins d'une monocouche de sodium en surface. Par contre les analyses XPS et Raman ont indiqué la présence de carbone en surface et le contraste en Raman est similaire au contraste obtenu pour du graphène déposé sur du rhénium. C'est pourquoi nous soupçonnons la présence d'une monocouche de carbone ou de sodium entre les demi-lunes ce qui modifierait la vitesse de diffusion des adatomes de rhénium. Notre hypothèse pour la présence de ces défauts repose sur la projection à la surface de demi-boucle de dislocation à l'intérieur du saphir. L'alignement avec les marches proviendrait du fait que lors du recuit nous permettons à ces dislocation de s'étendre. Le plan de glissement (présenté plus loin) serait le plan pyramidal. Nous sommes dans l'attente d'imagerie haute résolution par TEM pour étayer cette hypothèse.

2.4.7 Dépôt de tungstène en face arrière

Un substrat d'alumine en phase alpha présente une transparence de plus de 90% aux infrarouges pour une épaisseur de 0.5 mm comme le montre l'image de la figure 2.7. Or le montage in-situ servant à chauffer le substrat avant et pendant le dépôt est un système de four à filament de tungstène placé à 10 millimètres du

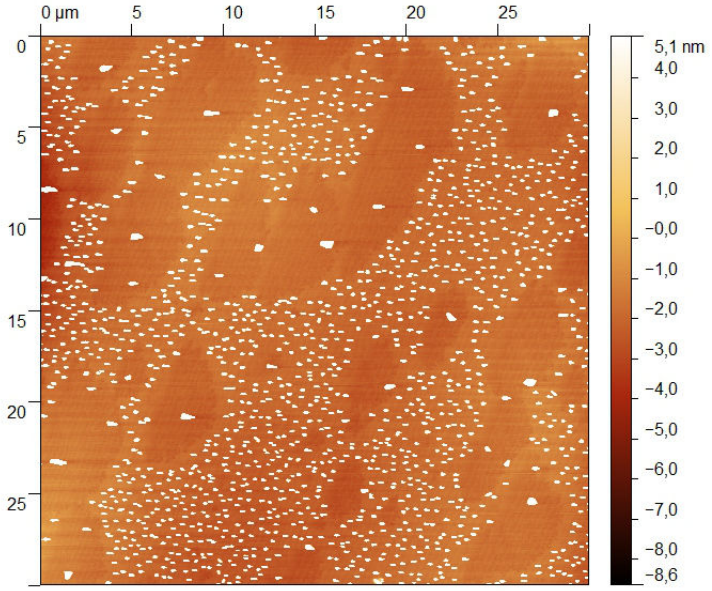


FIGURE 2.33 – Image AFM en hauteur saturée de 30 μm par 30 μm d'une mono-couche de rhénium déposée sur un substrat présentant des demi-lunes.

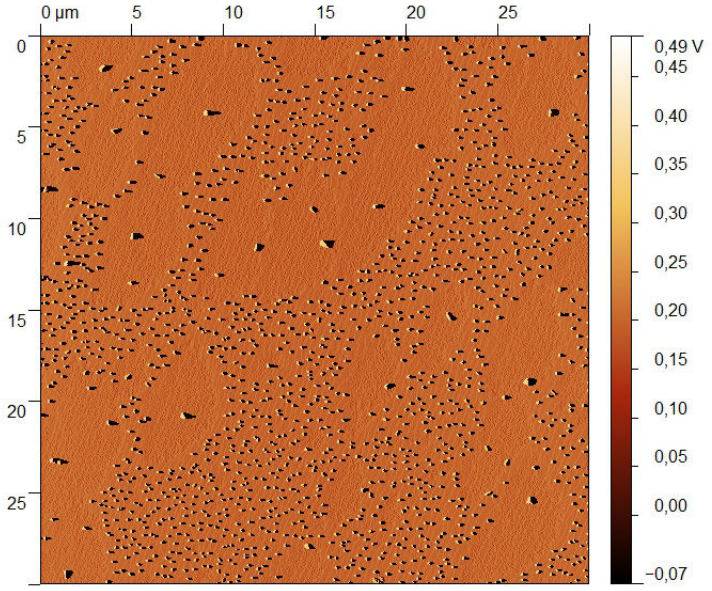


FIGURE 2.34 – Image AFM en amplitude de 30 μm par 30 μm d'une mono-couche de rhénium déposée sur un substrat présentant des demi-lunes.

substrat fixé sur un porte échantillon évidé au centre pour un transfert thermique optimum. La température lors du dépôt est un élément clef pour obtenir une bonne épitaxie. Dans le cas du rhénium, la température optimale de dépôt observée est supérieure à 1100 K. De plus, pour atteindre une température supérieure à 1100 K, le recours au bombardement électronique est nécessaire, le substrat étant isolant, celui-ci ne peut efficacement évacuer les charges. Pour améliorer le transfert thermique et l'évacuation des charges, nous avons déposé en face arrière de nos substrat du tungstène. La section suivante propose un modèle théorique pour le calcul de la température des dépôts de rhénium sur saphir.

2.5 Étude des transferts thermiques

Dans le cas du dépôt de rhénium, la température doit être élevée pour assurer une bonne mobilité des atomes de rhénium en surface. Pour vérifier que notre montage expérimental répond à ce besoin, il a été nécessaire d'évaluer la température de la surface du substrat en cours de dépôt. Cette section porte sur cette étude.

2.5.1 Le problème de la mesure de température

Généralement, en croissance par épitaxie par jet moléculaire, on mesure la température avec un pyromètre ou un thermocouple judicieusement placé. Le recours à un pyromètre est ici difficile car le substrat de saphir est transparent. Nous disposons d'un thermocouple placé derrière l'échantillon mais il ne touche pas l'arrière du substrat et il n'est pas isolé des radiations induites par le four. D'une manière générale, la mesure précise d'une température en croissance par épitaxie par jet moléculaire a toujours été un problème expérimental très délicat et bien souvent sous-estimé.

2.5.2 Le rayonnement électromagnétique

Tout corps ayant une température (T) supérieure à 0 K (-273.16°C) émet un rayonnement électromagnétique appelé émission thermique [Lienhard 2004]. L'intensité de ce rayonnement est modélisée de manière exacte pour un corps noir. Le modèle du corps noir implique une opacité totale à son propre rayonnement, rendant son émission spectrale égale à son absorption. Le corps noir est dit alors à l'équilibre thermodynamique. La prise en compte de la quantification de l'énergie et de sa distribution (loi de Boltzmann) montre que le rayonnement d'un corps noir ne dépend que de sa température thermodynamique (T) et du domaine spectral. On appelle luminance monochromatique $L_b(\lambda,\ \mathrm{T})$, le flux de rayonnement émis en $Wm^{-2}sr^{-1}\lambda^{-1}$. Ce flux est donné par la loi de Planck [Lienhard 2004] :

$$L_b(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5}\frac{1}{exp(\frac{hc}{k_B T\lambda}) - 1} \tag{2.8}$$

Avec :
λ, la longueur d'onde considérée

c, la vitesse de la lumière : $2,997925.10^8 m.s^{-1}$
h, la constante de Planck : $6,62618.10^{-34} J.s$
k_B, la constante de Boltzmann : $1,38066.10^{-23} J.K^{-1}$

Le rayonnement d'un corps noir étant isotrope, sa puissance de rayonnement ou émittance $M_b(\lambda, T)$ est donnée par la relation suivante :

$$M_b(\lambda, T) = \int_{2\pi} L_b(\lambda, T) cos(\theta) d\Omega = \pi L_b(\lambda, T) \tag{2.9}$$

Avec :
$d\Omega$, l'angle solide d'émission
θ, l'angle entre la direction d'émission et la normale à la surface

Enfin une intégration sur λ de la luminance permet de calculer l'émittance totale $M_b(T)$.

$$L_b(T) = \int_0^\infty L_b(\lambda, T) d\lambda \tag{2.10}$$

$$M_b(T) = \pi L_b(T) \tag{2.11}$$

Cette puissance peut également être exprimée par la loi de Stefan-Boltzmann définissant la puissance totale M(T) rayonnée par unité de surface dans tout l'espace par un corps noir :

$$M_b(T) = \sigma T^4 \tag{2.12}$$

Avec :
σ, la constante de Stefan-Boltzmann : $5.670373.10^8\ W.m^2.K^4$

Toutefois, le corps noir n'est qu'un modèle, et les corps "réels" n'émettent pas suivant cette loi, mais suivant une fraction de celle-ci. On appelle l'émissivité spectrale d'un matériau le rapport entre son émission réelle et l'émission d'un corps noir à la même température et à la même longueur d'onde :

$$\varepsilon_\lambda = \frac{L(\lambda, T)}{L_b(\lambda, T)} \tag{2.13}$$

Il peut être plus utile de définir une émissivité totale par intégration sur les longueurs d'ondes :

$$\varepsilon = \frac{L(T)}{L_b(T)} \tag{2.14}$$

Ainsi, la loi de Stefan-Boltzmann pour un corps "réel" devient :

$$M(T) = \varepsilon \sigma T^4 \tag{2.15}$$

L'émissivité totale ε est propre à chaque matériau et dépend de sa température, de son épaisseur et également de son état de surface.

2.5.3 Les transferts thermiques radiatifs

Maintenant que la puissance radiative d'un matériau à une température T a été présentée, les transferts thermiques par radiation entre matériaux vont être étudiés. Commençons par une série de définitions.

L'émissivité totale ε : Comme il vient d'être expliqué, l'émissivité totale d'un matériau correspond au ratio entre l'énergie qu'il émet à une certaine température et l'énergie émise par un corps noir à la même température. De cette définition découle le fait que l'émissivité d'un corps noir est égale à 1.

La transmittance totale τ : La transmittance d'un matériau correspond à son pouvoir de transparence. En effet, ce coefficient est défini comme étant le ratio entre une énergie incidente et une énergie transmise au travers du matériau. Ce coefficient de transmittance est biensur relié à l'épaisseur du matériau. De cette définition, il découle qu'un matériau opaque possède une transmittance de 0.

La réflectance totale ρ : La réflectance d'un matériau correspond à son pouvoir de réflexion. En effet, ce coefficient est défini comme étant le ratio entre une énergie incidente et une énergie réfléchie par le matériau. Ce coefficient de réflectance est bien-sûr relié à l'état de surface du matériau (une surface polie possède un coefficient de réflexion plus grand qu'une surface rugueuse).

L'absorbance totale α : L'absorbance d'un matériau correspond à son pouvoir d'absorption. En effet, ce coefficient est défini comme étant la différence suivante :

$$\alpha = 1 - \rho - \tau \tag{2.16}$$

Cette différence correspond à l'énergie perdue après réflexion et transmission d'un flux énergétique par un matériau.

Surface spéculaire : Une surface spéculaire est une surface du type miroir : les angles d'incidence et de réflexion sont égaux.

Surface diffuse : Une surface diffuse est une surface dont les angles de réflexion sont indépendants des angles d'incidence.

Corps gris : Un corps est dit gris si son émissivité est indépendante de la longueur d'onde :

$$\varepsilon_\lambda = \varepsilon \tag{2.17}$$

Il n'existe pas de réels corps gris, mais beaucoup de matériaux présentent un comportement proche du corps gris.

La loi de Kirchhoff : La loi de Kirchhoff s'applique lorsque le matériau est à l'équilibre thermodynamique. Cette loi relie l'émittance monochromatique et directionnelle et l'absorbance monochromatique et directionnelle d'une surface. Sa forme exacte est :

$$\varepsilon_\lambda(T, \theta, \varphi) = \alpha_\lambda(T, \theta, \varphi) \tag{2.18}$$

Cette loi stipule qu'une surface à l'équilibre thermodynamique émet autant d'énergie qu'elle en absorbe dans chaque direction et à chaque longueur d'onde. Dans le cas d'une surface diffuse, les angles d'incidence et de réflexion étant indépendants, la loi de Kirchhoff devient :

$$\varepsilon_\lambda(T) = \alpha_\lambda(T) \tag{2.19}$$

Enfin, dans le cas d'un corps gris, cette loi se simplifie encore et devient :

$$\varepsilon(T) = \alpha(T) \tag{2.20}$$

Cette dernière forme est la plus utilisée dans les problèmes de transferts thermiques par radiation. Cependant, il est important de retenir que l'approximation des corps gris n'est valable que lorsque les radiations émises par un corps sont proche de celles qu'il absorbe.

Le modèle d'Oppenheim : Ce modèle fut développé par Oppenheim en 1956 [Oppenheim 1956] pour la résolution de problèmes d'échange thermique entre des corps gris. Il utilisa une analogie avec les circuits électriques. La figure 2.35 illustre l'analogie entre un système thermique et un circuit électrique. Dans le cas d'échanges thermiques par radiations il est nécessaire d'introduire deux nouvelles définitions que sont la radiance B et l'irradiance H : La radiance est le flux total d'énergie radiative quittant une surface, et l'irradiance est le flux d'énergie radiative arrivant sur une surface. Ces flux sont exprimés en $W.m^{-2}$. Dans la figure 2.35, nous introduisons la radiance B_1 et l'irradiance H_1 de la surface 1, ainsi que la radiance B_2 et l'irradiance H_2 de la surface 2. La radiance peut facilement être exprimée en fonction de l'irradiance comme étant la somme de la partie réfléchie par la surface de l'irradiance avec la radiation émise par cette même surface :

$$B = \rho H + \varepsilon M_b(T) \tag{2.21}$$

Il est alors aisé d'écrire le flux net quittant cette surface comme étant :

$$q_{net} = B - H = \frac{\varepsilon}{\rho} M_b(T) - \frac{1-\rho}{\rho} B \tag{2.22}$$

En utilisant l'équation 2.16 et en considérant qu'il s'agit d'un corps gris, il est possible de remplacer $1 - \rho$ par $\varepsilon + \tau$. De plus si la surface est opaque, $\tau = 0$, on obtient alors :

$$q_{net} = \frac{M_b(T) - B}{\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}} \tag{2.23}$$

Enfin, si l'on veut le flux de chaleur, il est nécessaire de faire intervenir l'aire A de la surface considérée :

$$q_{net}A = Q = \frac{M_b(T) - B}{\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon A}} \tag{2.24}$$

L'équation 2.24 est de la forme de la loi d'Ohm, qui nous dit que la différence $(M_b(T) - B)$ peut être vue comme une différence de potentiel pour le transfert de chaleur depuis la surface au travers d'une résistance surfacique effective $(1-\varepsilon)/\varepsilon A$.

Pour consolider cette vision, considérons deux plaques infinies de température T_1 et T_2 (avec $T_1 > T_2$) espacées par du vide comme illustré par la figure 2.35. Faisons l'hypothèse que ces plaques sont des corps gris, opaques et ont des surfaces diffuses. Si nous considérons le flux de chaleur par unité de surface, nous pouvons prendre $A = 1m^2$. De par la considération de deux surfaces, il est nécessaire d'introduire le facteur de forme F. Ce coefficient de configuration est assez simple à comprendre, il tend à rendre compte de la vision que chaque surface a de l'autre surface. Ainsi dans le cas de deux plaques infinies, il est trivial de comprendre que chacune perçoit l'autre de la même manière, d'où $F_{1\to2} = F_{2\to1}$. Enfin, les plaques étant infinies, le facteur de forme est égale à 1 puisque l'angle solide de vision est total. Si nous suivons le formalisme précédent, nous pouvons écrire :

$$Q = \frac{M_{b_1}(T_1) - B_1}{\frac{1-\varepsilon_1}{\varepsilon_1}} \tag{2.25}$$

$$Q = \frac{M_{b_2}(T_2) - B_2}{\frac{1-\varepsilon_2}{\varepsilon_2}} \tag{2.26}$$

Enfin, il faut également exprimer le flux de chaleur entre les deux surfaces qui vaut :

$$Q = B_1 - B_2 \tag{2.27}$$

Le flux de chaleur Q est le même dans ces trois équations, cela est dû au fait que nous sommes à l'équilibre thermodynamique. Il y a donc conservation du flux à travers le système.

Enfin, il ne reste qu'à exprimer B_1 et B_2 en fonction de Q pour obtenir l'équation finale de cet échange radiatif :

$$Q = \frac{M_{b_1}(T_1) - M_{b_2}(T_2)}{\frac{1-\varepsilon_1}{\varepsilon_1} + 1 + \frac{1-\varepsilon_2}{\varepsilon_2}} \tag{2.28}$$

Rappelons alors que $M(T) = \varepsilon\sigma T^4$:

$$Q = \frac{\varepsilon_1\sigma T_1^4 - \varepsilon_2\sigma T_2^4}{\frac{1-\varepsilon_1}{\varepsilon_1} + 1 + \frac{1-\varepsilon_2}{\varepsilon_2}} \tag{2.29}$$

Cette dernière équation permet de calculer le flux de chaleur radiatif entre deux plaques supposées infinies en connaissant leur température et leur émissivité sous réserve d'une transparence nulle. Pour plus de précision sur ce modèle, le lecteur est invité à lire le chapitre sur les transferts thermiques par radiation du livre [Lienhard 2004].

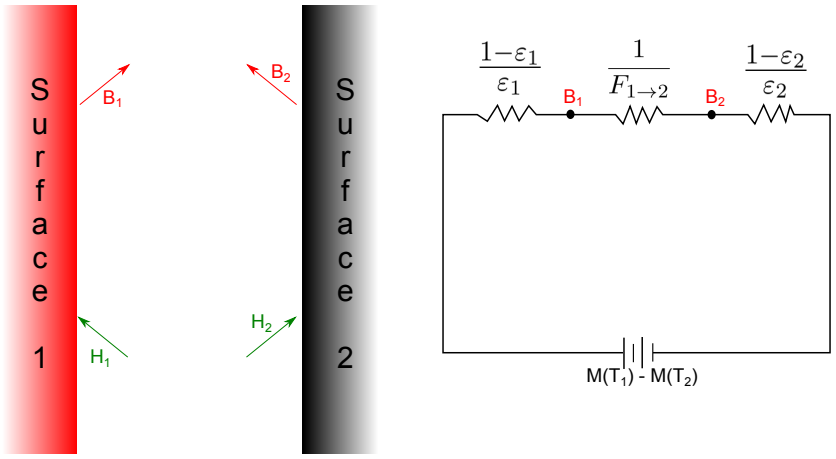


FIGURE 2.35 – Analogie électrique pour un transfert de chaleur entre deux plaques infinies.

2.5.4 Les transferts thermiques par conduction

Le cas des transferts thermiques par conduction est plus facile à traiter que le cas des radiations. En effet le transfert thermique par contact par unité de surface entre deux faces 1 et 2 (1 étant plus chaude que 2) d'un même matériau par exemple se fait suivant la loi de Fourier :

$$Q = \frac{T_{face1} - T_{face2}}{\frac{t}{k}} \tag{2.30}$$

Avec :
t, l'épaisseur du matériau
k, la conductivité thermique du matériau en $W.m^{-1}.K^{-1}$

Il est important de préciser que ce flux de chaleur est également exprimé en $W.m^{-2}$. Comme nous le constatons, ce flux de chaleur interne au matériau dépend des caractéristiques du matériau que sont son épaisseur et sa conductivité thermique. La conductivité thermique d'un matériau est elle-même fonction de la température de celui-ci comme cela vous a été présenté dans l'introduction sur le saphir par exemple.

2.5.5 Le chauffage par radiation

Afin de pouvoir modéliser notre système pour cette étude de transferts thermiques, il est important de préciser que notre four est constitué d'un filament de Tungstène de 0.034 cm de diamètre. L'image de la figure 2.36 représente le filament monté sur la tête du four UHV.

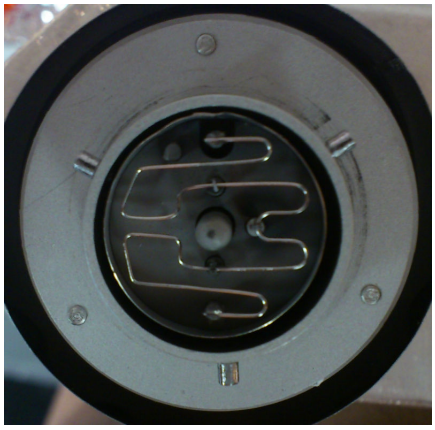


FIGURE 2.36 – Filament en tungstène monté sur la tête du four UHV.

Ce filament est parcouru par un courant électrique I pouvant atteindre 9 A. Au delà des risques de dommages de l'intégrité structurelle du filament peuvent se produire. Le filament va dissiper une puissance par effet Joule égale à :

$$P_{Joule} = R(T).I^2 \tag{2.31}$$

Où $R(T)$, la résistance du filament à la température T.

Bien entendu le filament étant maintenu en position par des points d'attache, il existe des pertes par conduction directe. Ces pertes ont pu être évaluées en utilisant des procédés d'analyse d'image et des algorithmes d'analyse de colorimétrie sur l'image de la figure 2.37. Il ressort que 30% de la longueur du filament joue un faible rôle dans le chauffage radiatif. Ces zones plus froides sont directement liées aux points de maintien mécanique du filament.

2.5.6 Le chauffage par bombardement électronique

Pour atteindre des températures supérieures à 1100 K, nous avons recours au bombardement électronique. Le principe consiste à amener le filament à son point d'émission électronique (6 A pour notre filament) et à appliquer une différence de potentiel U entre le filament et l'objet que l'on souhaite chauffer. Cette différence de potentiel en pratique est limitée à 1 kV. Des électrons sont alors arrachés au filament et accélérés, un courant d'émission $I_{emission}$ s'établit alors. Toute leur énergie cinétique est ensuite convertie en chaleur au moment de l'impact avec le matériau. Dans le cadre d'un chauffage par bombardement électronique la puissance par unité de surface peut aisément être calculée comme suit :

FIGURE 2.37 – Filament en tungstène alimenté en courant.

$$P_{electronique} = U.I_{emission} \tag{2.32}$$

Il convient de préciser que ce type de chauffage nécessite une cible conductrice afin de pouvoir évacuer les charges.

2.5.7 Le modèle de notre montage expérimental

Afin de pouvoir calculer la température avant, pendant et après le dépôt, un modèle du montage expérimental a été réalisé en analogie avec le modèle précédent des deux plaques infinies. Le Schéma 2.38 représente la totalité de notre modèle.

Dans ce modèle, chaque élément est considéré comme une plaque infinie. La source de chaleur noté "four" correspond à un four effectif discuté ci-après. Le bâti est lui assimilé à un corps noir dont la température est celle de la pièce (300 K). Cette hypothèse est légitime dans le sens où l'angle de collecte des radiations provenant du porte échantillon est très petit en ce qui concerne la chambre de dépôt mais à l'inverse, le porte échantillon lui voit la chambre de dépôt avec un angle solide de collecte très grand. De ce fait, la température du bâti sera très faiblement influencée par celle du porte échantillon. Ensuite comme dans l'exemple des plaques infinies, nos matériaux seront considérés comme des corps gris dont la surface est diffuse. Un point important à préciser dans ce modèle et qui diffère du modèle précédent est la présence d'un élément semi-transparent qu'est le substrat de saphir. Cette propriétés modifiera grandement les équations thermiques. Pour finir, le film de rhénium étant très mince (inférieur à 100 nm) il possède lui aussi un pouvoir de transparence directement relié à son épaisseur. De par sa très faible épaisseur, nous pouvons négliger la variation de température entre la face avant et arrière du film de rhénium. Nous poserons donc que la température de la couche de rhénium est égale à celle de la surface du substrat. De ce fait, il a été fait l'hypothèse suivante que le rhénium serait considéré comme un élément

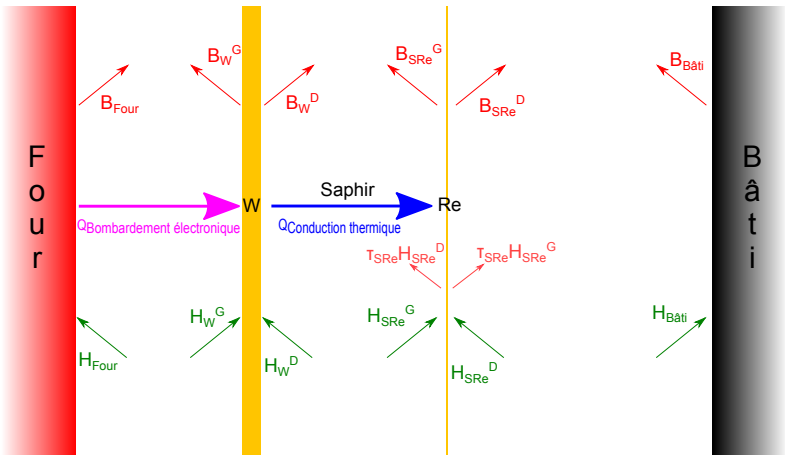


FIGURE 2.38 – Modèle de transfert thermique sur le substrat de saphir lors d'un dépôt de rhénium en présence d'une couche de tungstène en face arrière.

influant sur les propriétés optiques du substrat de saphir à son interface avec le vide. Enfin, ce modèle n'aurait pu être validé sans des données thermodynamiques fiables des éléments. Toutes les données, sources et références utilisées pour ce travail, ont été extrait des références suivantes : [Dobrovinskaya 2009], [Lienhard 2004], [Lassner 1999], [Palik 1985], [Touloukian 1970a], [Touloukian 1970b].

Nous allons maintenant présenter les équations de base définissant le présent système de transferts thermiques. Nous commençons avec les équation de chaque flux de chaleur propre à chaque élément considéré dans le système. Tout d'abord le flux de chaleur propre au four (F) est décrit par l'équation 2.33 qui comprend la somme du flux de chaleur radiatif et du flux de chaleur lié au bombardement électronique. Les équations 2.34 et 2.35 correspondent respectivement au flux de chaleur respectivement de gauche (G) et de droite (D) du film de tungstène (W) en face arrière du substrat de saphir. Une partie du flux de chaleur de droite du film de tungstène, décrit par l'équation 2.35, comprend une partie radiative et une partie conductive. L'équation 2.36 correspond au flux de chaleur de gauche de l'interface saphir/rhénium (SRE) et comprend également une partie radiative et une partie conductive. L'équation 2.37 correspond au flux de chaleur de droite de l'interface saphir/rhénium. Enfin l'équation 2.38 correspond au flux de chaleur propre au bâti. Il convient également, dans le cas d'un chauffage par bombardement électronique, de prendre en compte ce flux de chaleur.

$$Q = B_{Four} - H_{Four} + Q_{e^-} \tag{2.33}$$

$$Q = H_W^G - B_W^G + Q_{e^-} \tag{2.34}$$

$$Q = B_W^D - H_W^D + Q_{Conduction} \tag{2.35}$$

$$Q = H_{SRe}^G - B_{SRe}^G + Q_{Conduction} \tag{2.36}$$

$$Q = B_{SRe}^D - H_{SRe}^D \tag{2.37}$$

$$Q = H_{Bãti} - B_{Bãti} \tag{2.38}$$

En se positionnant dans le cas où le flux de chaleur est le même au travers du système et en utilisant les relations existantes entre radiance et irradiance, nous obtenons alors les équations 2.39, 2.40 et 2.41 :

$$Q = B_{Four} - B_W^G + Q_{e^-} \tag{2.39}$$

$$Q = B_W^D - B_{SRe}^G + Q_{Conduction} \tag{2.40}$$

$$Q = B_{SRe}^D - B_{Bãti} \tag{2.41}$$

En manipulant ces précédentes équations, nous obtenons un système d'équation comprenant les trois équations suivantes :

$$Q = \frac{\sigma T_F^4 - \sigma T_W^4}{R_F + 1 + R_W} + Q_{e^-} \tag{2.42}$$

$$Q = \frac{\sigma T_W^4 - \sigma T_{SRe}^4}{R_W + 1 + R_{SRe}} + \frac{T_W - T_{SRe}}{\frac{d_S}{k_S}} \left(\frac{R_W + 1 + R_{SRe} + r_{SRe}}{R_W + 1 + R_{SRe}} \right) \tag{2.43}$$

$$Q = \frac{\sigma T_{SRe}^4 - \sigma T_{Bãti}^4}{R_{SRe} + 1 + R_{Bãti}} - \frac{T_W - T_{SRe}}{\frac{d_S}{k_S}} \left(\frac{r_{SRe}}{R_{SRe} + 1 + R_{Bãti}} \right) \tag{2.44}$$

Avec :

$$R_F = \frac{1 - \varepsilon_F}{\varepsilon_F} \tag{2.45}$$

$$R_W = \frac{1 - \varepsilon_W}{\varepsilon_W} \tag{2.46}$$

$$R_{SRe} = \frac{1 - (\varepsilon_{SRe} + 2\tau_{SRe})}{\varepsilon_{SRe} + 2\tau_{SRe}} \tag{2.47}$$

$$R_{B\tilde{a}ti} = \frac{1 - \varepsilon_{B\tilde{a}ti}}{\varepsilon_{B\tilde{a}ti}} \tag{2.48}$$

$$r_{SRe} = \frac{\frac{\tau_{SRe}}{\varepsilon_{SRe}}}{\varepsilon_{SRe} + 2\tau_{SRe}} \tag{2.49}$$

$$\varepsilon_{SRe} = (1 - \tau_{Re})(\varepsilon_{Re}) + (\tau_{Re}\varepsilon_S) \tag{2.50}$$

$$\tau_{SRe} = \tau_{Re}\tau_S \tag{2.51}$$

Ces paramètres physiques injectés dans le système d'équation permettent alors de déterminer toutes les températures du système à partir du moment où la température du four ainsi que le flux de chaleur propre au bombardement électronique sont connus.

Nous allons maintenant confronter ce modèle à des données expérimentales issues d'une expérience originale.

2.5.8 Comparaison du modèle théorique avec l'expérience

Afin de confirmer la validité de notre modèle, une expérience originale a été menée pour évaluer la température de la surface du substrat de saphir par une mesure indirecte : l'évaporation du cuivre. L'idée consiste en la mesure du temps nécessaire pour l'évaporation d'une quantité de cuivre connue. A partir de ce temps d'évaporation d'une quantité de matière connue d'un matériau connu, et en utilisant les équations d'évaporation de la thermodynamique, nous pouvons remonter à la température du matériau durant la phase d'évaporation. Pour cela nous avons déposé 2.5 Å de cuivre sur un substrat de saphir froid comportant un dépôt de tungstène en face arrière. Le diagramme RHEED nous a servi de système de contrôle pour détecter le point d'évaporation du cuivre. En effet, le diagramme RHEED après dépôt ne correspond plus à celui du substrat nu mais bien à celui d'un dépôt polycristallin comme l'illustrent les images des figures 2.39 et 2.40. Pour un dépôt de 2.5 Å, le diagramme RHEED est identique à l'image de la figure 2.40 mais plus diffus (pour une meilleure clarté nous présentons un diagramme réalisé sur un dépôt plus épais).

Nous amenons l'échantillon à une température stable située en dessous de la température d'évaporation pour que le système soit en équilibre près du point de travail. Ensuite nous augmentons rapidement le courant filament du four à une valeur nominale de mesure. Une fois cette valeur de courant filament atteinte, nous mesurons le temps nécessaire pour retrouver le diagramme RHEED du substrat nu. Nous contrôlons alors que tout le cuivre a été évaporé par XPS. Connaissant le taux d'évaporation du cuivre en fonction de sa température par des calculs thermodynamiques (voir l'équation 2.4), nous en déduisons la température de la surface du substrat. Il est important de préciser que l'épaisseur de cuivre déposée est très faible pour que la présence de cuivre n'affecte pas la température de la surface du saphir. Dans cette expérience, nous mesurons deux valeurs temporelles. L'évaporation du

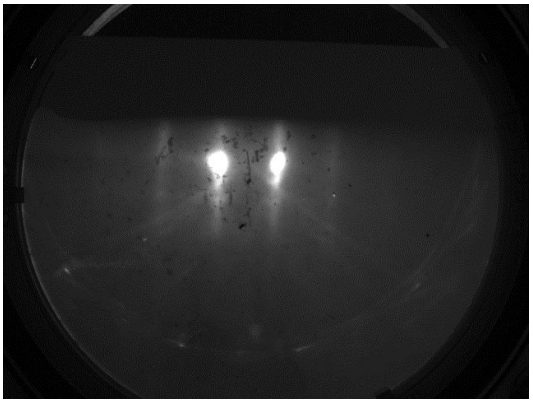


FIGURE 2.39 – Diagramme RHEED d'un substrat de saphir sans dépôt.

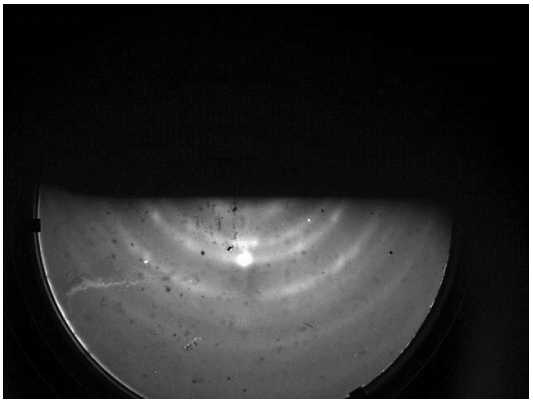


FIGURE 2.40 – Diagramme RHEED d'un dépôt de cuivre de 11 nm.

	Mesure 1	Mesure 2	Mesure 3
Régime de chauffage	Radiation	Radiation	Bombardement
Courant filament (A)	8.5	8	6.5
Tension (V)	0	0	600
Courant émission (mA)	0	0	20
Épaisseur déposée (Angström)	2.5	2.5	2.5
Temps min (minutes)	3	25	5
Température min (Kelvin)	1040	985	1030
Temps max (minutes)	7	40	6
Température max (Kelvin)	1050	1000	1040
Analyse XPS (% restant)	0	10	10
Température Modèle (Kelvin)	1040	1010	1050

TABLE 2.2 – Expérience / Modèle

cuivre étant un procédé statistique, la transition du diagramme RHEED n'est pas instantanée même pour une épaisseur aussi faible de cuivre. De ce fait un point de mesure est pris dès lors que le diagramme semble correct et un second point de mesure est pris lorsque le diagramme ne semble plus évoluer. Avec ces deux mesures, nous pouvons évaluer deux températures (min et max) pour la surface du substrat.

Après estimation de cette température, nous avons ajusté notre modèle en le configurant pour le système de l'expérience à savoir un dépôt de cuivre de 2.5 Å sur un substrat de saphir avec un dépôt de tungstène en face arrière. Afin de pouvoir appliquer notre modèle, les conditions aux limites doivent être connues. Le flux de chaleur quittant le four et la température du bâti doivent être connues. En ce qui concerne la température du bâti, cela est facile puisque nous la prenons à 300 K compte tenu de sa taille par rapport à la source de chaleur.

Concernant le four en régime radiatif, nous avons mesuré les dimensions du filament de tungstène. En appliquant ensuite la loi de puissance radiative au filament et en intégrant celle-ci sur la longueur du filament, nous pouvons obtenir une température moyenne du filament. A partir de ces données et pour un ampérage de 8.5 A, nous obtenons une température du four de 1630 K. Maintenant que nous disposions des conditions aux limites, nous avons alors exécuté le modèle. La température obtenue pour la surface du substrat est de 1270 K. Or, cette valeur ne correspond pas à notre mesure expérimentale. Nous avons donc réfléchi au pourquoi de cette différence de température. Il nous est apparu que notre modèle ne tenait pas compte des pertes thermiques possibles comme le fait que seule une partie du filament irradie en direction du substrat. Nous avons donc introduit une constante de proportionnalité au niveau du flux de chaleur quittant le four. En ajustant cette constante de proportionnalité pour correspondre aux valeurs expérimentales, nous avons obtenu une température de surface de 1040 K pour une constante de proportionnalité d'environ 0.5, soit 50 % du flux de chaleur doit être considéré en régime radiatif. Il se trouve que ce paramètre est très élevé, toutefois, cela correspond à l'intuition que nous avions, en effet, nous nous demandions si nous ne devrions pas considérer uniquement la moitié du filament comme générant le flux de chaleur chauffant le substrat. En effet, seule une moitié du filament est en regard du substrat. Ainsi, ce paramètre de proportionnalité égale à 0.5 trouve son explication dans le fait de considérer que la moitié de la puissance diffusée par le filament du four.

Concernant le four en régime de bombardement électronique, nous avons procédé à la même démarche et avons du également introduire une constante de proportionnalité. Cette constante se trouve devoir être égale à 5 % pour que le modèle coïncide avec la température expérimentale mesurée. Une hypothèse repose sur un premier 50 % pour le demi espace vu par le filament, enfin nous soupçonnons une évacuation des charge amoindrie au niveau de la couche de tungstène en face arrière par rapport au porte échantillon lui-même. Ainsi, il est tout à fait envisageable qu'une grande partie des électrons bombardent le porte échantillon bien plus que l'échantillon lui-même. Cette hypothèse reste à être confirmée. Il est possible que la dissymétrie en régime radiatif observée sur l'image de la figure 2.37 soit en lien avec ce problème de puissance. Car l'émission électronique est proportionnelle au carré de la température selon la loi de Richardson. Un point chaud sur le filament occasionne donc un flux d'électron plus important et nous avons noté que ce point chaud est en regard du porte échantillon et non de l'échantillon lui-même. Ce point chaud étant proche d'un élément à la masse qui n'est pas le substrat, une grande partie de la puissance de chauffe peut être perdue.

Une fois ces deux constantes de proportionnalité ajustées aux mesures expérimentales, nous obtenons une très bonne correspondance entre le modèle et les données expérimentales. Toutes ces données sont reportées dans le tableau 2.2.

2.5.9 Comparaison du modèle théorique avec les données constructeur

Nous avons reçu le four avec ses spécifications et des courbes de température pour les deux types de régimes : radiatif et bombardement électronique. Dans un cas en fonction du courant appliqué et dans l'autre en fonction du courant d'émission. Ces mesures ont été effectuées par un thermocouple placé sur une surface d'un support molybloc ainsi que par le thermocouple positionné sur le four comme illustré sur la figure 2.36. Le graphique de la figure 2.41 représente ces mesures.

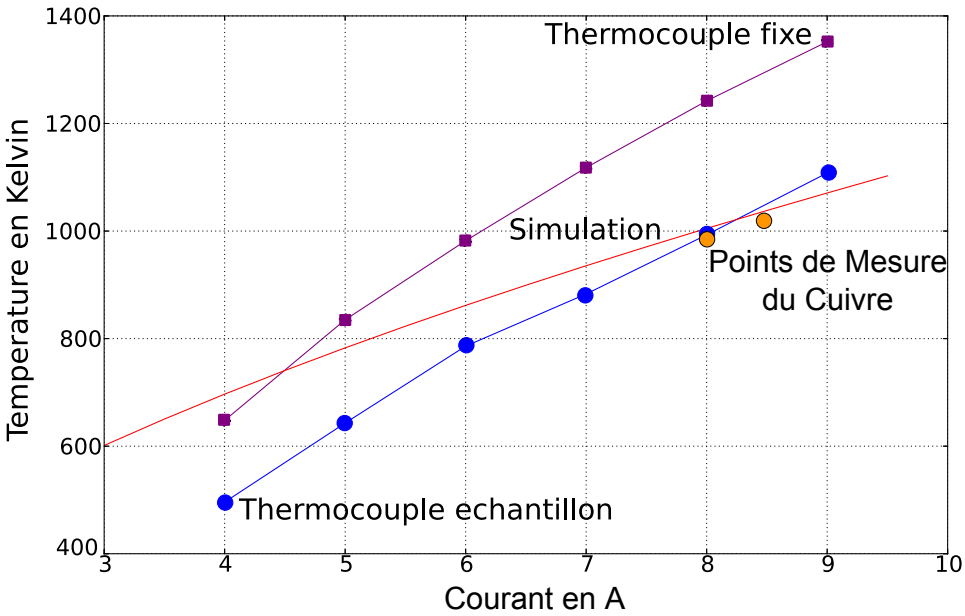


FIGURE 2.41 – Température de l'échantillon en fonction du courant appliqué.

Comme nous le voyons, notre modèle se trouve entre les données constructeurs. La courbe nommée "thermocouple fixe" correspond à la température mesurée par le constructeur avec le thermocouple fixe se trouvant au centre du four. La courbe nommée "thermocouple échantillon" correspond à la température mesurée par le constructeur avec le thermocouple fixe se trouvant au centre d'un porte échantillon.

En ce qui concerne le régime de bombardement électronique, nous avons mesuré une température d'environ 1040 K pour une tension accélératrice de 600 V et un courant d'émission de 6.5 A.

2.5.10 Application du modèle à divers systèmes

Température d'une plaque de tungstène :

Nous allons maintenant étudier et modéliser le cas d'une plaque de tungstène de 300 nm d'épaisseur. Pour une telle épaisseur, le tungstène est opaque aux radiations

thermiques. Nous allons négliger l'existence d'un gradient thermique à l'intérieur même de la plaque. Cette hypothèse est justifiée de par la faible épaisseur de la plaque considérée. Nous considérons les mêmes hypothèses que le modèle précédent, mais les équations sont simplifiées. Ces équations sont présentées ci-après :

Equations de base :

$$Q = B_{Four} - B_W^G \tag{2.52}$$

$$Q = B_W^D - B_{Bâti} \tag{2.53}$$

En manipulant ces précédentes équations, nous obtenons un système d'équation comprenant les trois équations suivantes :

$$Q = \frac{\sigma T_F^4 - \sigma T_W^4}{R_F + 1 + R_W} + Q_{e^-} \tag{2.54}$$

$$Q = \frac{\sigma T_W^4 - \sigma T_{Bâti}^4}{R_W + 1 + R_{Bâti}} \tag{2.55}$$

Pour un ampérage de 8.5 A au travers du filament du four, nous obtenons, en régime uniquement radiatif, une température d'environ 1040 K pour la plaque de tungstène. Cette température se trouve être identique à la température évaluée précédemment, le substrat de saphir ne jouant qu'un très faible rôle dans le modèle précédent de par sa très faible émissivité et sa très grande transparence aux rayonnements infrarouges.

Température d'un substrat de saphir avant dépôt :

Étudions et modélisons le cas d'un substrat de saphir. Il est important de garder à l'esprit que notre substrat de saphir de 0.5 mm d'épaisseur présente une très grande transparence au rayonnement thermique. Avec cela à l'esprit, il devient évident que le problème de la température en cours de dépôt est un point crucial. Continuons avec notre simple substrat de saphir que nous désirons chauffer par rayonnement. Le même modèle précédent mais avec un substrat de saphir à la place d'une plaque de tungstène donne une température de la surface du saphir de 725 K. Première observation, la température est bien plus basse que dans le cas de la plaque de tungstène. Ensuite, cette température ne sera pas stable dans le temps comme va vous le montrer le paragraphe suivant.

Cas de la croissance du rhénium sur substrat de saphir :

Dans le cas d'un dépôt de rhénium, un paramètre supplémentaire intervient, la semi-transparence du rhénium qui varie avec son épaisseur et donc en cours de dépôt. Cela signifie que dans notre modèle, un élément va voir sa transmittance et donc également son émittance varier avec le temps. Dans le cas où le rhénium se dépose sur un substrat de saphir standard, la température du film va d'abord être celle du saphir seul mais très vite, son absorption va augmenter et sa transmittance diminuer de sorte que la couche de rhénium va monter en température pour se stabiliser une

fois sa transmittance égale à 0. La figure 2.42 représente les propriétés optiques du film de rhénium en cours de dépôt. La figure 2.43 illustre la température du dépôt en cours de croissance, il est clairement visible que la température de la couche dépend grandement de son épaisseur avec une variation en température de près de 300 K. Une fois la couche suffisamment épaisse, celle-ci est opaque au rayonnement thermique et sa température est alors stabilisée.

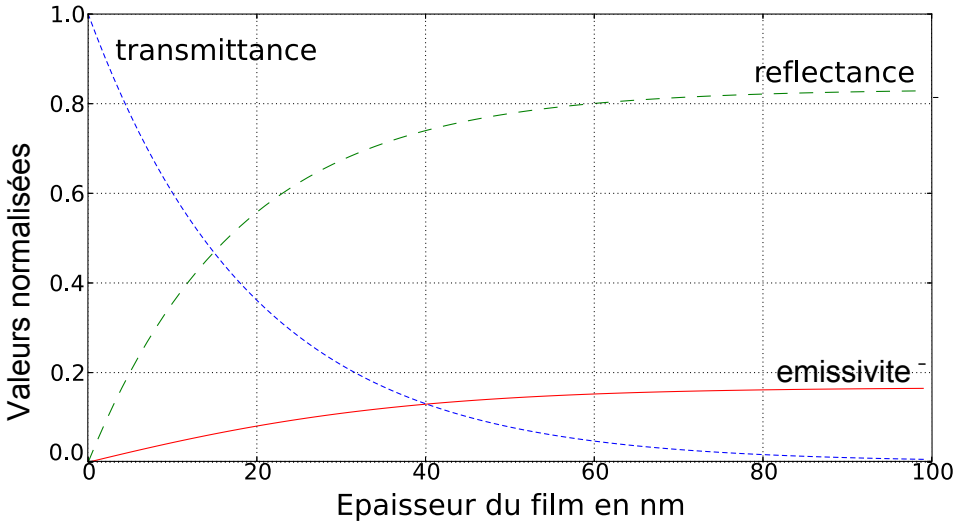


FIGURE 2.42 – Propriétés optiques du dépôt de rhénium en fonction de son épaisseur.

Le film de rhénium atteint une température indépendante de son épaisseur quand celle-ci dépasse les 90 nm. Toutefois, la variation de 300 K n'est pas souhaitable pour une bonne épitaxie. En effet, la croissance du rhénium va démarrer avec une très faible mobilité empêchant ainsi une bonne diffusion sur le substrat des adatomes. Il était donc nécessaire de trouver une solution pour thermaliser de manière plus stable la couche de rhénium en cours de dépôt. Cela justifie donc un dépôt de tungstène de 300 nm en face arrière du substrat.

Température d'un substrat de saphir avant dépôt avec un dépôt de tungstène en face arrière :

Le recours à un dépôt en face arrière a d'abord été nécessaire pour évacuer les charges lors du chauffage en régime de bombardement électronique. Puis très vite, il s'est avéré que cette méthode pouvait également être utile dans le cas d'un chauffage radiatif. A première vue, interposer une couche de 300 nm de tungstène (opaque au radiation thermique à cette épaisseur) entre le four et le substrat laisse à penser que le tungstène va agir comme un bouclier thermique et donc diminuer les radiations

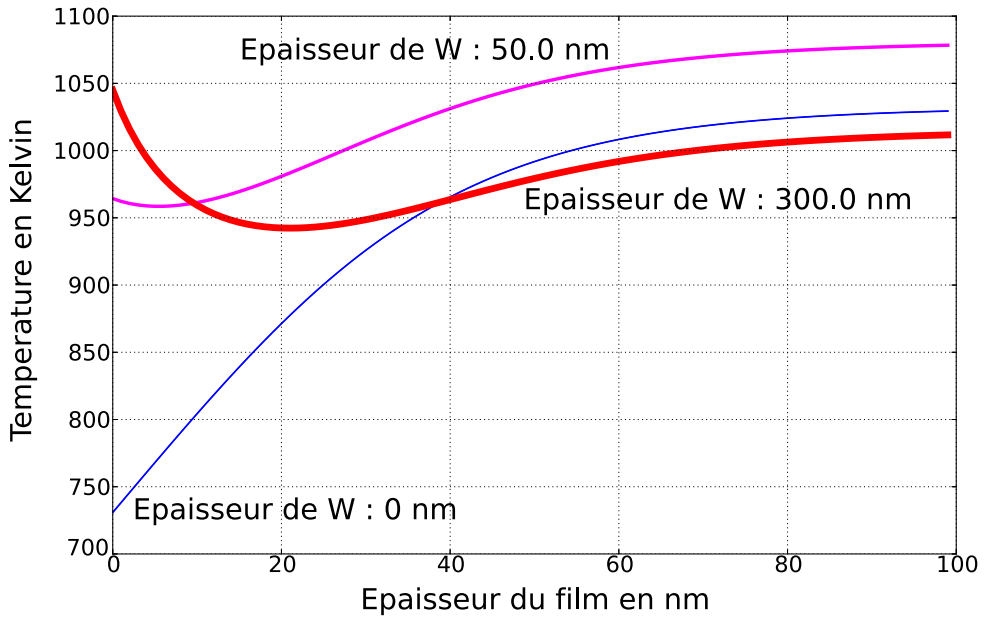


FIGURE 2.43 – Température de la surface de rhénium en cours de dépôt en fonction de l'épaisseur de tungstène en face arrière.

pouvant chauffer le substrat. Or, le tungstène étant déposé par sputtering sur la face arrière du substrat de saphir, il existe un très bon contact thermique et donc la température du saphir est égale à celle du tungstène. Par cette méthode, le substrat est thermalisé par le tungstène et se trouve déjà à haute température avant le dépôt. Il a été évalué que la température du saphir est de l'ordre de 1040 K avant le dépôt. La même température que celle trouvée pour une plaque de tungstène seul. La présence du substrat n'influe pas sur la température du film de tungstène. Qu'en est-il de la variation de la température de la couche de rhénium en cours de dépôt ?

Cas de la croissance du rhénium sur substrat de saphir avec dépôt de tungstène en face arrière :

La figure 2.43 représente la température du film de rhénium en cours de dépôt en présence d'un dépôt de tungstène en face arrière.

Le substrat est thermalisé et le dépôt démarre à une température de 1040 K environ. Cependant très vite, cette température va décroitre d'une centaine de degrés avant de croitre à nouveau une fois les 20 nm franchis. Pourquoi cette décroissance ? Elle provient du fait que le rhénium, pour ces épaisseurs, possède un pouvoir de transparence encore grand devant sa réflectance. De ce fait, la couche de rhénium abaisse la température du substrat à cause de son émissivité de surface. Arrivé aux environs de 20 nm la réflectance prédomine sur la transparence comme le montre la courbe 2.42. Une fois la réflectance suffisamment importante, il y a un équilibre

thermique radiatif en plus d'un équilibre par conduction entre la couche de rhénium et la couche de tungstène permettant une hausse de la température. Ainsi, tout comme pour le système rhénium sur saphir seul, au delà des 90 nm, la température de la couche reste stable.

La variation en température en présence de tungstène n'excède pas 100 degrés, assurant ainsi une meilleure stabilité à la température du film de rhénium qu'en absence de tungstène comme nous le montre la figure 2.43. De plus, ce revêtement métallique en face arrière assure une excellente évacuation des charges en cas de bombardement électronique.

Simulation de la cinétique thermique du dépôt de rhénium en fonction de différentes épaisseurs de tungstène :

Bien que la suite du mémoire présente des travaux réalisés avec un dépôt en face arrière de 300 nm de tungstène, nous avons étudié grâce à notre modèle thermique l'opportunité de modifier cette épaisseur. L'objectif était d'obtenir une meilleure stabilité de la température pendant le dépôt. La courbe de la figure 2.43 illustre la température de la couche de rhénium en cours de croissance pour différentes épaisseurs de tungstène.

On s'aperçoit qu'une épaisseur de 50 nm de tungstène rend quasiment nulle la décroissance en température de la couche de rhénium en début de dépôt. Ce résultat est dû à la transmittance du dépôt de tungstène en face arrière qui n'est plus nulle. De plus, cette épaisseur de 50 nm permet d'atteindre une température plus élevée car sa transmittance étant plus forte, une partie des radiations atteint directement la couche de rhénium en cours de dépôt. L'équilibre thermique avec la couche de rhénium qui en résulte permet un accroissement de la température finale. Enfin, il est important de noter que l'épaisseur de tungstène est un paramètre intéressant nous permettant de régler à notre convenance l'évolution de la température de la couche de rhénium. Suivant que nous souhaitions une hausse de température en cours de dépôt ou bien l'inverse.

2.6 Contraintes épitaxiales et thermiques

2.6.1 Contraintes épitaxiales

Comme nous l'avons introduit précédemment, l'épitaxie par jets moléculaires a pour objectif la croissance d'un monocristal sur un substrat lui même monocristallin. On peut parler d'homo-épitaxie dans le cas de la croissance d'une couche de même nature que le substrat (par exemple Si sur Si(001)) et d'hétéro-épitaxie dans le cas d'une croissance d'un cristal A sur un substrat B différent. Il est nécessaire de recourir à un substrat possédant une structure cristallographique qui puisse être en accord avec celle du rhénium. Pour cela nous utilisons un substrat de saphir monocristallin et réalisons le dépôt suivant l'axe c. Nous introduisons le "misfit", ε_m, qui désigne l'écart normalisé entre le paramètre de maille cristallin du film et celui du substrat. Suivant cette définition, le misfit se calcule selon l'équation 2.56.

$$\varepsilon_m = \frac{a_s - a_f}{a_f} \tag{2.56}$$

Avec :
a_s : le paramètre de maille du substrat
a_f : le paramètre de maille du film

Dans le cas particulier du rhénium sur saphir, la coïncidence des réseaux hexagonaux du saphir (0001) et du rhénium (001) se fait par une rotation de 30 degrés autour de l'axe c du réseau cristallin du rhénium par rapport au réseau cristallin du saphir :

$$\varepsilon_m = \frac{a_s - \sqrt{3}a_{Re}}{\sqrt{3}a_{Re}} \tag{2.57}$$

Avec :
a_{Re} : le paramètre de maille du rhénium selon la direction a

Dans le cas du rhénium sur saphir, l'équation 2.57 nous donne une valeur de : $\varepsilon_m = -0.43\%$ à température ambiante. La croissance épitaxiale cohérente impose donc au film une déformation en compression.

2.6.2 Déformation d'une couche mince

Une couche mince ayant un paramètre de maille différent de celui du substrat, sur lequel elle est déposée, subit alors une déformation [Freund 2004]. Cette déformation s'évalue par rapport à son état naturel hors contrainte. L'équation 2.58 donne l'expression de cette déformation pour une couche dont le paramètre de maille est a_0 hors contrainte et a dans sa configuration en couche mince.

$$\varepsilon_x = \frac{a - a_0}{a_0} \tag{2.58}$$

Le signe de ε_x indique si la couche est en tension (signe positif) ou en compression (signe négatif). Il s'en suivra une déformation perpendiculaire par effet de Poisson donnée par l'équation 2.59.

$$\varepsilon_z = \frac{-2\nu}{1-\nu}\varepsilon_x \tag{2.59}$$

Avec :
ε_z : la déformation élastique dans la direction z
ν : le coefficient de Poisson du matériau (déformation biaxiale simple)
ε_x : la déformation élastique dans la direction x du plan

Dans le cas du rhénium, les contraintes σ_{xx} et σ_{yy} sont égales et la contrainte σ_{zz} est nulle car la surface est libre. L'expression de la déformation élastique d'une couche mince de rhénium va s'exprimer par l'équation 2.60 :

$$\sigma = Y_{biaxial}\varepsilon \tag{2.60}$$

Où :
$Y_{biaxial}$ est le module d'Young biaxial du rhénium.

L'intégration sur tout le volume du film nous donne donc une énergie élastique associée à la déformation de la couche mince. Cette énergie est purement élastique tant que la contrainte n'est pas relaxée plastiquement. Par unité de surface, cette énergie est donnée par l'équation 2.61.

$$E_{elastique} = Y_{biaxial}\varepsilon^2 d \tag{2.61}$$

Où :
d est l'épaisseur de la couche mince.

Cette relation entre l'énergie élastique et l'épaisseur de la couche mince nous permet alors d'introduire la notion d'épaisseur critique [Freund 2004].

2.6.3 Épaisseur critique

L'épaisseur critique, d_c en hétéro-épitaxie est une notion qui a été formalisée par Matthews et Blacklesslee. Elle désigne l'épaisseur limite que peut atteindre un film en contrainte sur un substrat avant que ses contraintes ne soient relaxées plastiquement. Plus précisément, l'épaisseur critique représente la limite de contrainte élastique avant relaxation plastique [Hull 2001]. Pour illustrer mathématiquement cette notion, nous prenons comme support l'équation de Matthews et de Blaclesslee [Braun 2002] :

$$d_c = A\ln(Bd_c) \tag{2.62}$$

Où :
A et B sont des constantes liées au matériau définies ci-dessous.

$$A = \frac{b}{4\pi\varepsilon_m \sin\theta\cos\lambda}\left(\frac{1-\nu\cos^2\theta}{1+\nu}\right) \tag{2.63}$$

Où :
b : la norme du vecteur de Burger
ε_m : le misfit entre la substrat et le dépôt
θ et λ : les angles définissant l'orientation de la dislocation par rapport au réseau cristallin

$$B = \frac{\alpha}{b} \tag{2.64}$$

Où :
α est le paramètre du coeur de la dislocation (entre 1 et 4).

Puis par un changement astucieux de variable et l'utilisation de la fonction Lambert W [Braun 2002], l'équation 2.65 qui peut être obtenue donne l'épaisseur critique en fonction des paramètres définis précédemment.

$$d_c = -AW\left(-\frac{1}{AB}\right) \tag{2.65}$$

Cette équation nous permet d'évaluer approximativement une épaisseur critique de 25 nm pour des valeurs de paramètres de dislocations basiques qui vont être expliqués dans la section suivante.

2.6.4 Dislocations

Rappelons qu'une dislocation est définie par un vecteur de Burger et une ligne de dislocation qui représente la limite géométrique de la dislocation du réseau cristallin. Il existe deux types de dislocations, représentées sur la figure 2.44, selon la direction du vecteur de Burgers par rapport à la ligne de dislocation.

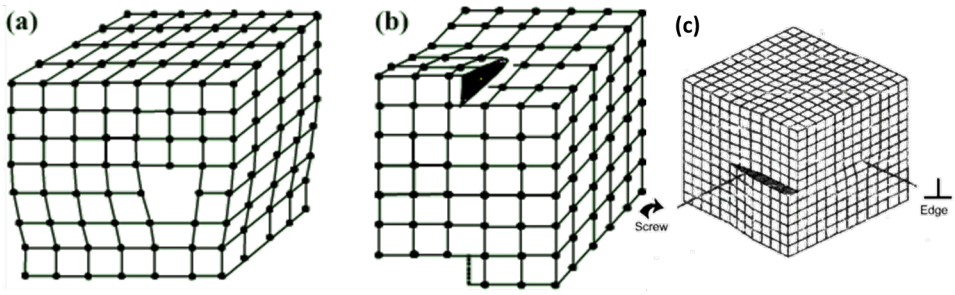


FIGURE 2.44 – (a) une dislocation pure coin, (b) une dislocation pure vis, (c) une dislocation à caractère coin sur la face à droite du cube et à caractère vis sur la face à gauche du cube, car la ligne de dislocation décrit un demi-cercle dans le cristal [Hull 2001]

Vecteur de Burgers : Le vecteur de Burgers est défini comme étant le vecteur nécessaire pour boucler autour de la ligne de dislocation un circuit fermé dans le cristal parfait mais qui se trouve ouvert en présence d'une dislocation. Si ce vecteur n'est pas quelconque dans un cristal mais représente une translation du réseau cristallin, alors la dislocation est dite parfaite. Autrement, il s'agit d'une dislocation partielle. D'un point de vue quantitatif, le vecteur de Burgers représente l'amplitude de la déformation engendrée par une dislocation. Un exemple de vecteur de Burgers est représenté sur l'image de la figure 2.45.

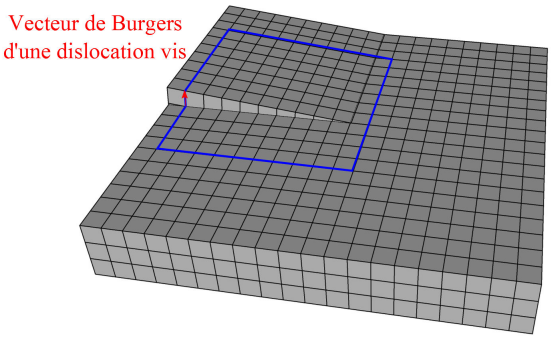


FIGURE 2.45 – Circuit et vecteur de Burgers d'une dislocation vis parfaite.

Dislocation coin ou dislocation de Taylor-Orowan : Cette dislocation peut se comprendre aisément en insérant ou soustrayant un demi-plan atomique dans la structure parfaite. Il en résulte le schéma (a) dans l'image 2.44.

Dislocation vis ou dislocation de Burgers : Dans le cas d'une dislocation vis, chaque noeud du réseau cristallin sur le « plan » atomique perpendiculaire à la ligne de dislocation monte d'un pas égal au vecteur de Burgers à chaque tour autour de la ligne de dislocation. La morphologie du champ de contrainte autour de la dislocation est celle d'une hélice. De ce fait, si on fait le tour de la ligne en sautant d'atome en atome, on monte d'une valeur égale au vecteur de Burgers lorsque l'on fait un tour. Il en résulte le schéma (b) dans l'image de la figure 2.44.

Dislocation Mixte : La dislocation mixte est une combinaison des deux dislocations précédentes. La plupart du temps, les dislocations sont des dislocations mixtes ayant un vecteur de Burger dont une composante est coin et l'autre vis. Il en résulte le schéma (c) dans l'image de la figure 2.44 qui suivant la face considérée est une dislocation pure vis ou pure coin. Pour la suite de notre étude, il est important de comprendre que nos principales observations porteront sur la surface de l'échantillon par AFM ou STM sans résolution atomique. Seule la composante vis sera visible en surface comme l'illustre l'image de la figure 2.45. Nous avons observé déjà par AFM dans la figure 2.27 la composante vis de l'émergence à la surface du saphir d'une demi-boucle de dislocation (les défauts appelés "demi-lunes"). Comme nous le verrons dans la suite, cette composante vis peut jouer un rôle déterminant dans la cinétique de croissance d'un cristal.

Mouvement des dislocations : Dans un réseau cristallin, une dislocation peut se propager et créer un bras de dislocation. Pour se déplacer, la dislocation peut "glisser" le long de plans de glissement où la tension de ligne associée au

mouvement de la dislocation est la plus faible. Dans le cas d'un réseau hexagonal, les plans de glissement naturels sont représentés sur l'image de la figure 2.46.

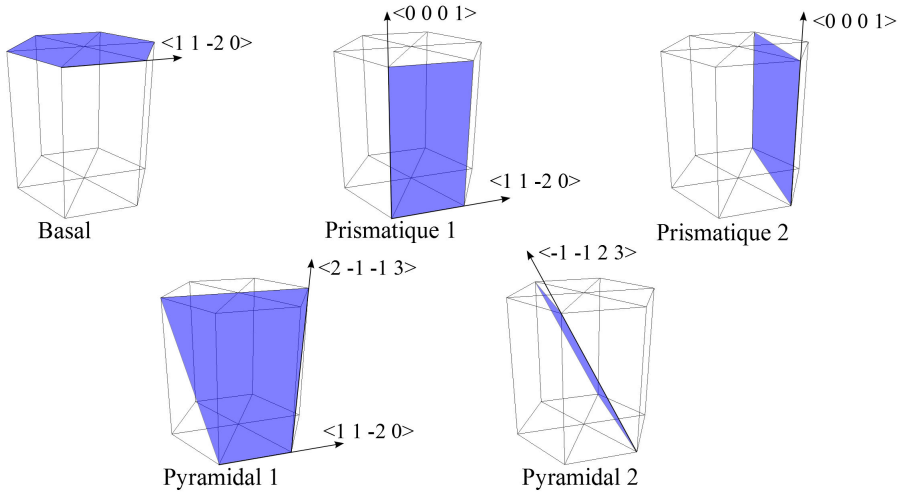


FIGURE 2.46 – Les différents plans de glissement d'un système hexagonal.

Le glissement d'une dislocation revient à effectuer une coupure et une nouvelle liaison atomique de proche en proche. Ce mouvement est donc dit conservatif car il ne propage pas de matière. Dans le cas de la croissance de couche mince, ce procédé permet de relaxer les contraintes élastiques liées au misfit.

Le second type de mouvement possible pour une dislocation est ce que l'on appelle la "montée". Ce type de mouvement fait appel à un transport de matière, il est non conservatif. Il utilise la diffusion de lacunes ou d'atomes interstitiels dans le matériau vers le coeur de la dislocation. Comme tout phénomène de diffusion, celui-ci est bien sur thermiquement activé.

L'ensemble de ces notions nous seront utiles pour la compréhension de la croissance du rhénium sur saphir et des morphologies de surface observées.

2.6.5 Contraintes thermiques en cours de dépôt

Comme nous l'avons présenté précédemment, la température est un facteur important dans la croissance cristalline. Dans notre cas de la croissance de rhénium sur saphir, la température du substrat peut avoisiner les 1200 K. Pour cela nous chauffons par radiation ou bombardement. Cependant, à ces régimes de température la structure cristalline des éléments n'est plus la même qu'à température ambiante. Nous avons vu dans la présentation des matériaux utilisés ici l'évolution de coefficient d'expansion linéaire. Cette évolution en température est subie aussi bien par le substrat que par le film en cours de dépôt. Dans notre cas, cette dilatation thermique est favorable. En effet, comme le montre la figure 2.47, le coefficient d'expansion linéaire du saphir est supérieur à celui du rhénium.

Cette différence et surtout cette valeur supérieure pour le saphir permet une

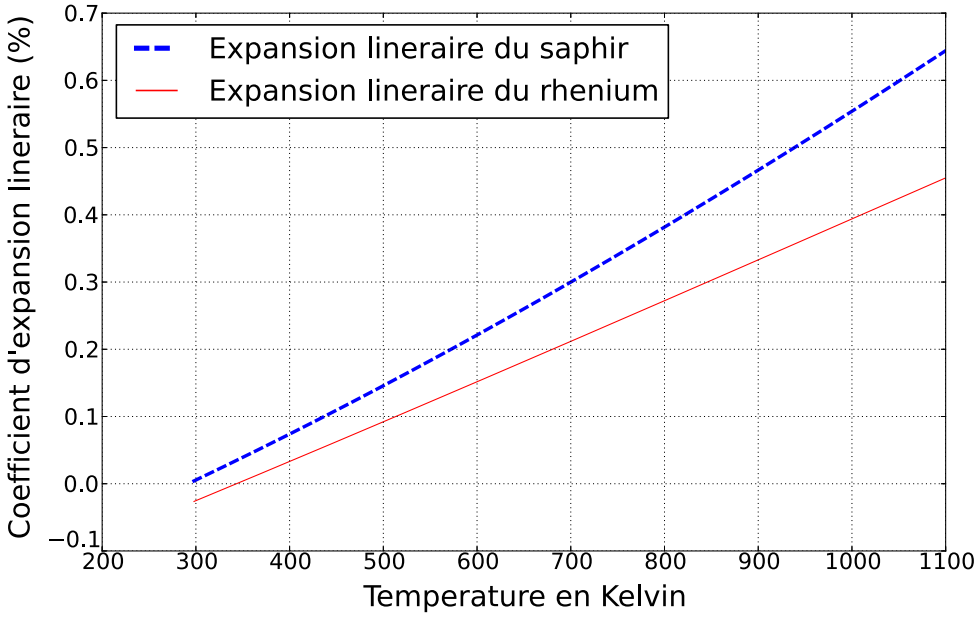


FIGURE 2.47 – Coefficient linéaire d'expansion thermique du saphir et du rhénium par rapport à 300 K.

diminution du misfit avec la température. Le misfit passe de -0.43 % à 300 K à -0.30 % à près de 1040 K. Enfin, en combinant la simulation de l'évolution de la température du film en cours de dépôt et les calculs de misfit, on obtient la figure 2.48.

Cette figure utilise la température du film de rhénium en fonction de son épaisseur. De ce fait on peut directement relier l'épaisseur déposée au misfit. Ainsi on observe que le misfit varie très peu mais se retrouve être égale à environ -0.325 % lorsque le dépôt a une épaisseur de 23 nm. Cette situation est en accord avec l'expérience comme nous le montrerons dans le chapitre sur l'étude de la croissance du rhénium pour différentes épaisseurs et différentes températures.

2.6.6 Contraintes thermiques en fin de dépôt

Il est important de tenir compte de la cinétique de fin de dépôt. Une fois le dépôt achevé, la température de l'échantillon est progressivement ramenée à 300 K. Lors de cette descente en température, le substrat de saphir et la couche de rhénium vont se contracter. Ce changement de paramètre de maille va alors induire une contrainte que nous appellerons désormais la contrainte "thermique" par opposition à la contrainte "épitaxiale" due aux différences de structures à 300 K. En fonction de l'épaisseur du film, cette contrainte thermique va pouvoir plus ou moins vite se relaxer.

Ainsi la température diminuant, le misfit thermique entre la couche mince et le

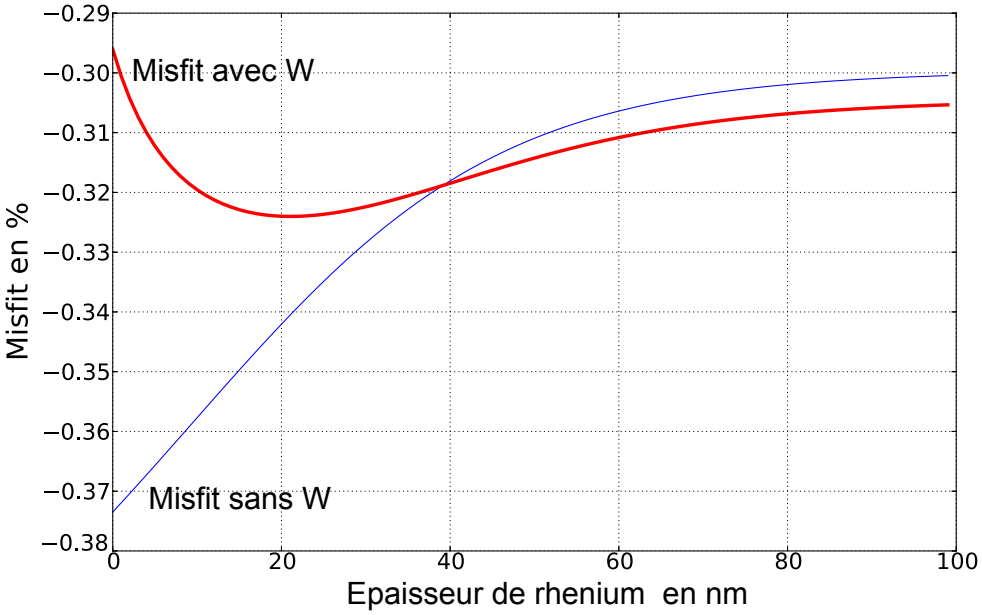


FIGURE 2.48 – Misfit du système rhénium/saphir en fonction de l'épaisseur déposée : données issue de la simulation thermique.

substrat va augmenter et parallèlement, la mobilité de ces nouvelles dislocations va diminuer, la mobilité des dislocations étant un phénomène activé thermiquement. De plus, plus le film sera épais et plus la relaxation de cette contrainte thermique sera difficile. En effet, plus l'épaisseur du film sera grande et plus longue sera la relaxation de ces dislocations. De ce fait une compétition se produit alors entre la mobilité des dislocations et le refroidissement de la couche.

On peut donc commencer à entrevoir l'existence d'une épaisseur optimale permettant la génération de dislocation en cours de croissance et permettant une relaxation des contraintes thermiques en cours de descente en température. Le schéma de la figure 2.49 représente cette discussion et sert uniquement d'illustration. Il représente la relaxation des contraintes épitaxiales se produisant lorsque l'épaisseur critique est atteinte, puis la génération de contraintes thermiques. Il se trouve que le comportement de cette relaxation des contraintes épitaxiales et le comportement de la génération des contraintes thermiques sont opposés l'un par rapport à l'autre. Il apparaît alors une épaisseur dite optimale correspondant au maximum de relaxation des contraintes épitaxiales et au minimum de contraintes thermiques.

2.7 Théorie BCF de croissance cristalline

La théorie BCF fut mise en place par Burton, Cabrera et Frank dans les années 50 [Burton 1951] dans l'objectif de décrire le comportement de la surface d'un cristal en

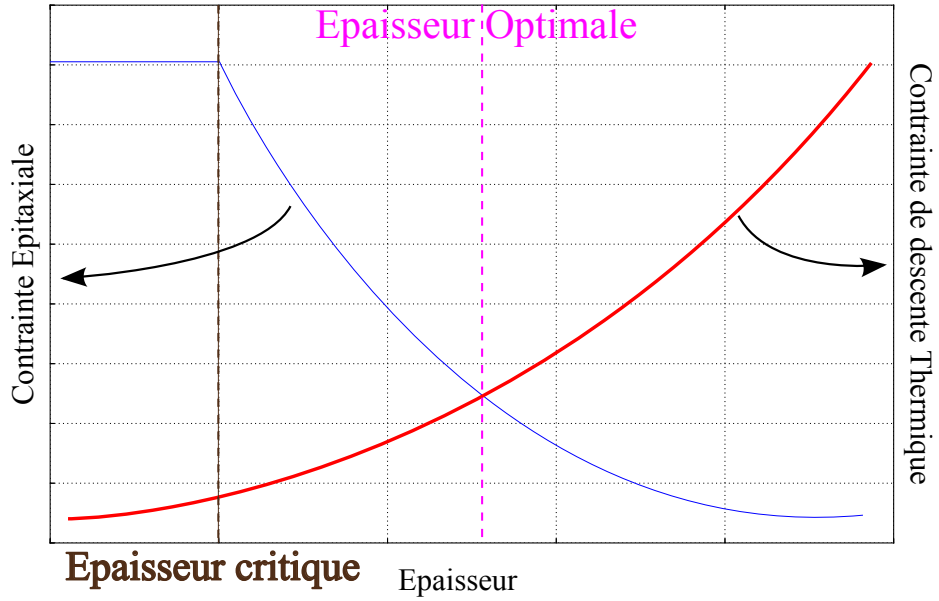


FIGURE 2.49 – Schéma des contraintes épitaxiales et en refroidissement

cours de croissance, et plus particulièrement lors de la croissance d'un cristal proche de l'équilibre avec une phase gazeuse, et également pour expliquer l'observation de spirales de croissance à la surface de cristaux obtenus généralement par évaporation / condensation proche de l'équilibre thermodynamique. Dans notre travail sur la croissance du rhénium sur saphir par épitaxie par jet moléculaire nous avons observé des spirales de croissance. Notre technique de dépôt est par principe une technique hors équilibre. Notre hypothèse quand à l'observation de spirales de croissance se base sur la très faible vitesse de dépôt et une très grande vitesse de diffusion, ce qui, même en l'absence de ré-évaporation, pourrait selon notre hypothèse constituer une cinétique de croissance favorable à la formation de spirales. Le prochain chapitre portera sur ces questions, mais pour le moment nous allons introduire plusieurs notions concernant la croissance cristalline.

2.7.1 Cristal de Kossel

Dans toutes les théories de croissance cristalline développées par Volmer, Kossel et Stranski, le modèle cristallin est dit cristal de Kossel [W.Dekeyser 1955]. Ce cristal modèle est cubique, toute unité de croissance est représentée par un petit cube élémentaire.

Sur ce type de cristal, plusieurs sites de croissance se distinguent par leur énergie de liaison disponible pour une nouvelle brique élémentaire. On distingue ainsi les sites de type 1, 2, 3 et 4 représentés sur l'image de la figure 2.50. Cette définition reprend le modèle des surfaces simples dit modèle des liaisons coupées.

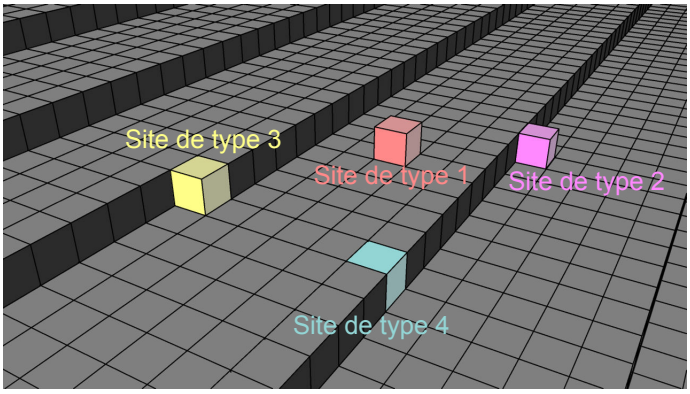


FIGURE 2.50 – Sites possibles pour l'ajout d'un cube élémentaire.

Par ces différences énergétiques, il est possible de classer les sites du moins stable au plus stable : de 1 à 4 sur l'image de la figure 2.50. Il ne faut pas oublier également que lorsque un adatome trouve un site de Kossel, il peut y rester seulement un court moment avant d'en changer. Ce processus dépend de la température du substrat. Idéalement la température de la surface doit être suffisante pour que chaque adatome diffuse sur la surface, par saut de site, le temps de trouver un site de Kossel de type 2, 3 ou 4. La croissance idéale est celle qui procède par avancée de bord de marche.

2.7.2 Principe théorique : les gradins

Burton, Cabrera et Frank ont apporté une nouvelle vision de la croissance cristalline fondée sur la dynamique des marches qu'on appelait à l'époque des gradins ou crans (kinks en anglais). Leur travaux ont été motivés par l'observation de spirales à la surface de certains cristaux.

Suivant la théorie de Frenkel [W.Dekeyser 1955], tout gradin ou marche doit présenter à une température non nulle des parties dites rentrantes et saillantes. En d'autre termes les bords de marche ne sont pas rectilignes, mais crantés. L'image de la figure 2.50 illustre ce concept. Il existe donc toujours des sites de type 3 communément appelés "crans". BCF sont parvenus à estimer le nombre de crans le long d'une marche lorsque celle-ci se trouve suivant une direction cristallographique de forte densité. L'équation 2.66 donne la distance moyenne entre crans en fonction de la température du cristal et de l'énergie nécessaire pour former un cran [W.Dekeyser 1955].

$$x_0 = \frac{1}{2} a \exp\left(\frac{w}{k_B T}\right) \tag{2.66}$$

Avec :
a : distance entre deux noeuds du réseau dans la direction considérée
w : énergie nécessaire à la formation d'un cran
T : température à la surface du cristal

Dans le cas où la direction du gradin fait un angle θ ($\theta < \frac{a}{x_0}$) avec une direction cristallographique de haute densité, alors la formule 2.66 devient :

$$x_0(\theta) = x_0 \left(1 - \frac{1}{2}\left(\frac{x_0}{a}\right)^2 \theta^2\right) \tag{2.67}$$

Ces deux expressions précédentes montrent qu'un gradin à température finie présente toujours un nombre non nul de crans.

2.7.3 Sursaturation

La sursaturation représente l'état du système en cours de croissance et qui se trouve donc en léger déséquilibre. En effet, ce degré de sursaturation décrit par l'équation 2.68 quantifie le rapport entre l'évaporation du cristal et la condensation de la vapeur à sa surface.

$$\sigma = \frac{P - P_0}{P_0} \tag{2.68}$$

Avec :
P : la pression de vapeur sursaturée du cristal
P_0 : la pression de vapeur saturée du cristal

Il est important de comprendre que l'approche de BCF considère une légère sursaturation, pour ainsi permettre une croissance du cristal, mais il existe toujours des atomes pouvant s'évaporer de la surface après un certain temps si ceux ci n'ont pas trouvé un cran où se fixer. Cette situation est opposée à celle de l'épitaxie par jets moléculaires. En effet dans ce régime de croissance, la sursaturation devient gigantesque, puisque tout atome arrivant sur la surface est incorporé. La température du substrat étant insuffisante pour une réévaporation, la croissance par jets moléculaires est une croissance hors équilibre. Ainsi, tout atome arrivant sur la surface pourra diffuser sur une certaine distance et pendant un certain temps (fonction de la température de la surface) avant d'être fixé sur un cran ou bien de rencontrer un autre adatome pour former un dimère. Ce dimère pourra diffuser ou non jusque former un trimère et ainsi de suite. La mobilité de ces unités de croissances diminue avec leur taille. Arrivé à une taille dite critique, il y a formation d'un point de nucléation.

2.7.4 Libre parcours moyen d'un adatome

Lorsque qu'un adatome arrive sur la surface du cristal, plusieurs cas de figure peuvent se présenter en fonction de la structure de la surface et de la température de celle-ci.

Comme l'illustre l'image de la figure 2.51, il existe différents scénarii quant au devenir d'un adatome. Dans le cas où la surface possède une température suffisante, les adatomes se déplacent à la surface du cristal un certain temps avant de rester figer sur un minimum de potentiel comme un des sites de Kossel. Si la température

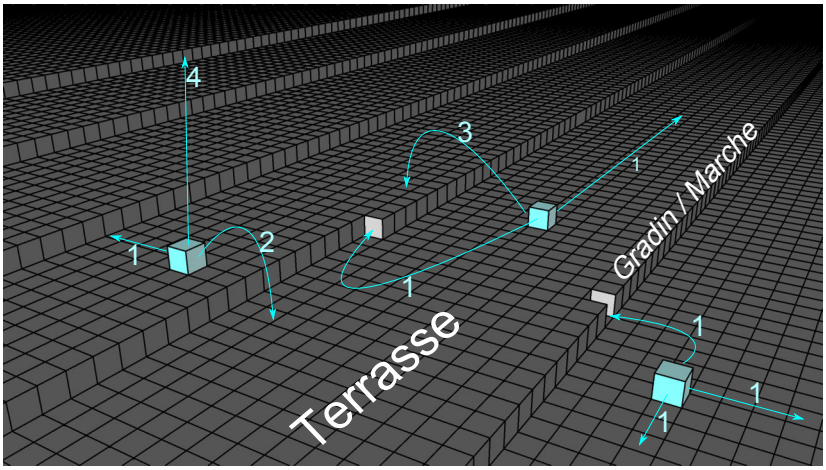


FIGURE 2.51 – Actions possibles pour un adatome.

du substrat est plus haute encore, alors l'adatome a la possibilité de franchir la barrière de Ehrlich-Schoebel [Ehrlich 1966] en descendant une marche. Cette barrière est constituée par le bord de marche. En effet, cette position de bord de marche est très défavorable énergétiquement. Avoir suffisamment d'énergie pour la franchir est un élément très important pour une croissance couche par couche. La barrière Ehrlich-Schoebel sera expliquée dans une prochaine section. Pour une température encore supérieure, l'adatome a assez d'énergie pour sauter une marche et peut donc diffuser dans toutes les directions sur la surface du substrat. Décrire ces différents scénarii nous permet de voir que la diffusion d'un atome à la surface d'un cristal est un processus anisotrope puisque influencé par les directions cristallographiques pour une température donnée. Enfin, à température suffisante, il peut y avoir ré-évaporation de l'atome immédiatement ou après un certain de temps de diffusion. Il apparait donc que le temps de diffusion et donc la distance de diffusion d'un atome sur la surface d'un cristal dépend directement de la température du cristal, mais également de l'état de surface du cristal.

Un moyen de se représenter le libre parcours moyen x_s d'un adatome est de considérer une marche aléatoire bidimensionnelle sur la surface du cristal. On retrouve alors une loi du type Arrhenius pour le coefficient de diffusion [Goldstein 1999] :

$$D_s = D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{k_B T}\right) \tag{2.69}$$

Avec :
D_0 : préfacteur de diffusion en $cm^2.s^{-1}$
T : la température du substrat en K
E_D : énergie d'activation en J pour passer d'un site à un autre

Le préfacteur D_0 peut être exprimé en fonction de la distance a entre deux positions d'équilibre et de la fréquence de vibration du réseau cristallin η (liée à la

température de surface du cristal) : $D_0 = a^2\eta$.

D'après la littérature [Goldstein 1999], l'énergie d'activation d'atome de rhénium sur une surface de rhénium est de 0.48 eV. Toutefois, cette énergie correspond à l'énergie nécessaire pour passer d'un site de type 1 à un autre. Par exemple, dans le cas de site 2, 3, ou 4, il se peut aue cette énergie soit multipliée par 2, 3 ou 4. Cette énergie ne vaut que pour une liaison Re-Re. Enfin le préfacteur pour ce système vaut : $D_0 = 1.35cm^2.s^{-1}$ [Goldstein 1999]. Il sera discuté dans le chapitre 3 3 de la diffusion du rhénium sur saphir.

Ensuite, nous devons introduire le temps moyen τ_s que peut passer un adatome à une position d'équilibre. Ce temps peut s'exprimer suivant l'équation 2.70 en fonction de l'énergie E_{evap} nécessaire pour que l'adatome s'évapore de la surface.

$$\tau_s = \nu^{-1} \exp\left(\frac{E_{evap}}{k_B T}\right) \tag{2.70}$$

Puis, d'après l'équation d'Einstein 2.71, nous obtenons une relation entre le libre parcours moyen x_s, le coefficient de diffusion D_s et le temps τ_s.

$$x_s = \sqrt{D_s \tau_s} \tag{2.71}$$

Il ne reste plus qu'injecter les équations 2.69 et 2.70 dans l'équation 2.71 pour obtenir l'équation 2.72.

$$x_s = a \exp\left(\frac{E_{evap} - E_D}{2k_B T}\right) \tag{2.72}$$

On trouve dans la littérature pour divers matériaux des valeurs de libre parcours moyen allant de 10^2 à 10^3 fois la distance entre deux positions d'équilibre.

2.7.5 Barrière énergétique de Ehrlich-Schwoebel

La barrière de Ehrlich-Schwoebel est une barrière énergétique existant au niveau du bord des marches. Comme le montre l'image 2.52, à cette position de bord de marche correspond un potentiel très élevé du fait d'une rupture brusque dans la continuité de la surface. Le bord de marche est à la terrasse ce que la surface est au volume. Ce phénomène fut observé la première fois par Ehrlich et Hudda [Ehrlich 1966]. Ce fut ensuite Schwoebel et Shipsey [Schwoebel 1966] qui analysèrent ses conséquences sur la croissance de surfaces vicinales. Comme l'illustre l'image de la figure 2.52, pour qu'un atome "descende" une marche, il doit passer par un point de très faible coordination atomique, ce qui implique un point de plus forte énergie. Toutefois descendre une marche est bien plus aisé que la monter puisque dans ce cas la barrière de potentiel est bien plus importante à franchir.

La présence de cette barrière sur des surfaces vicinales rend les premiers stades de croissance dépendant de la température du substrat. Lorsqu'un adatome se dépose sur un ilot, c'est la barrière de Ehrlich-Schwoebel qui régit complètement la croissance en mode couche par couche ou en îlots. Car si l'adatome n'a pas assez

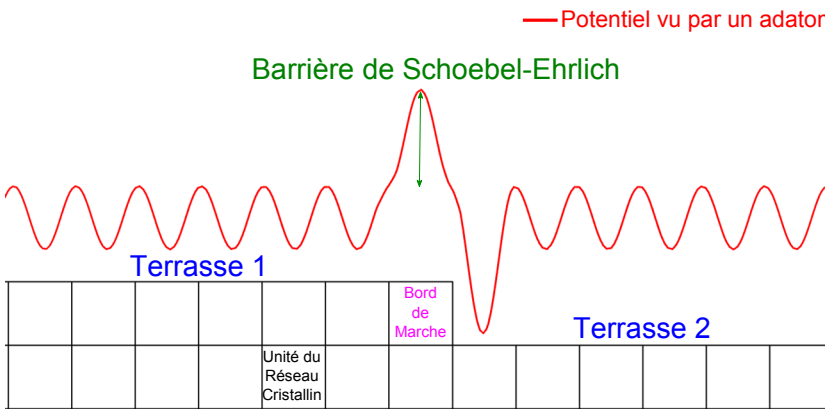


FIGURE 2.52 – Barrière de Schwoebel-Ehrlich montrant schématiquement le potentiel pour la diffusion atomique près d'une marche.

d'énergie (si la surface n'est pas assez chaude), il ne peut descendre de l'îlot et forme donc un nouvel îlot sur l'îlot existant.

2.7.6 Croissance par avancée de marches

Le principe de croissance par avancée de marches est alors simple à comprendre. Les adatomes arrivant à la surface vont diffuser sur une certaine distance et dans le cas d'une croissance proche de l'équilibre, ils vont se positionner sur des sites de type 2, 3 ou 4 faisant de ce fait avancer le bord de marche. Maintenant si nous considérons une croissance cristalline hors équilibre comme l'épitaxie par jet moléculaire, l'avancement des marches ne peut se faire que si le flux de condensation des adatomes est relativement faible. Autrement, les adatomes peuvent former des points de nucléation de nouveaux îlots mono-atomique sur les terrasses directement. Un flux de dépôt important avec une température suffisante en surface entraînera la formation de dimeres, de trimeres, de sorte que des germes de nucléation peuvent se former loin des marches.

Dans le cas de l'hétéro épitaxie, comme la distance inter-atomique des plans de saphir et la distance inter-atomique des plans de rhénium sont différentes, la situation de croissance par avancée de marche devient plus complexe. En effet, la marche atomique de nos substrats de saphir est de 2.164 Å, alors que celle du rhénium vaut 2.23 Å. Cette différence de hauteur de marche pose un problème si l'on applique la description précédente d'avancée de marche. En effet, avec une hauteur plus grande, lorsqu'un adatome de rhénium se positionne sur un site de type 2, 3, ou 4, les adatomes de la terrasse supérieure ne perçoivent plus la même barrière de Ehrlich-Schwoebel que précédemment, et un nouveau site de faible énergie apparaît. Ce site se situe donc en bord de marche dans le cas d'une hétéro épitaxie dont le matériau déposé possède une plus grande hauteur de marche. Appelons cette nouvelle position un site de type 5. L'image de la figure 2.53 illustre ce type de site.

L'image de la figure 2.53 est une représentation schématique basée sur le modèle

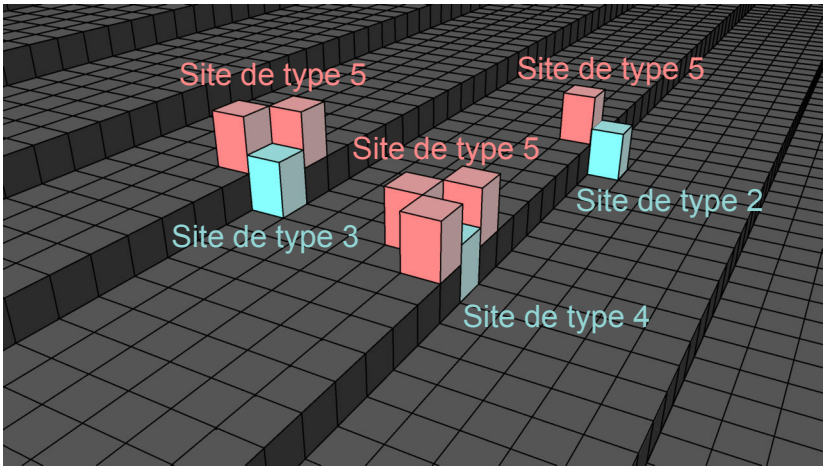


FIGURE 2.53 – Nouveaux points de nucléation à cause de la différence de hauteur de marche.

du cristal de Kossel. Dans le cas de la croissance de rhénium sur saphir, la différence de hauteur entre les marches est très faible : 0.07 Å. Toutefois, nous pouvons avancer l'hypothèse qu'une telle différence jouera un rôle significatif au niveau de la valeur de la barrière de Ehrlich-Schwoebel et donc au niveau de la cinétique de croissance car cela modifiera la structure électronique du bord de marche.

2.7.7 Croissance de spirales

La présence d'une dislocation ayant une composante vis, crée sur une surface compacte une irrégularité de type gradin que nous appellerons arête exposée. Contrairement à une marche, une arête exposée cesse d'exister en un point précis qui est le point d'émergence de la dislocation vis. La hauteur de l'arête est égale au vecteur de Burger de la dislocation (sa composante vis). Avec une telle morphologie de surface, les adatomes se comporteront exactement comme s'il s'agissait d'une marche, ils vont faire avancer l'arête exposée. Or la présence du point d'ancrage, point qui ne peut se déplacer, va entraîner une croissance en spirale autour de ce point précis.

L'enroulement va continuer durant la croissance créant une pyramide vicinale comme illustrée sur l'image de la figure 2.54.

Cette représentation vaut pour une arête exposée possédant un seul point d'ancrage. En réalité, il y a généralement deux points d'ancrage liés entre eux par le bras de dislocation à l'intérieur même de la couche. Dans ce cas, il ne se forme pas une mais deux spirales comme illustré sur l'image 2.55. Si la distance entre les deux points d'émergence de la dislocation est faible, alors on ne peut discerner cette distance, et on observe non plus une spirale simple mais une double spirale.

Il faut également noter que la croissance en spirales crée des pyramides puisque au fur et à mesure que croit la spirale, celle-ci s'enroule autour de son centre. Ainsi la croissance de la spirale revient à faire "tourner" celle-ci autour de son centre.

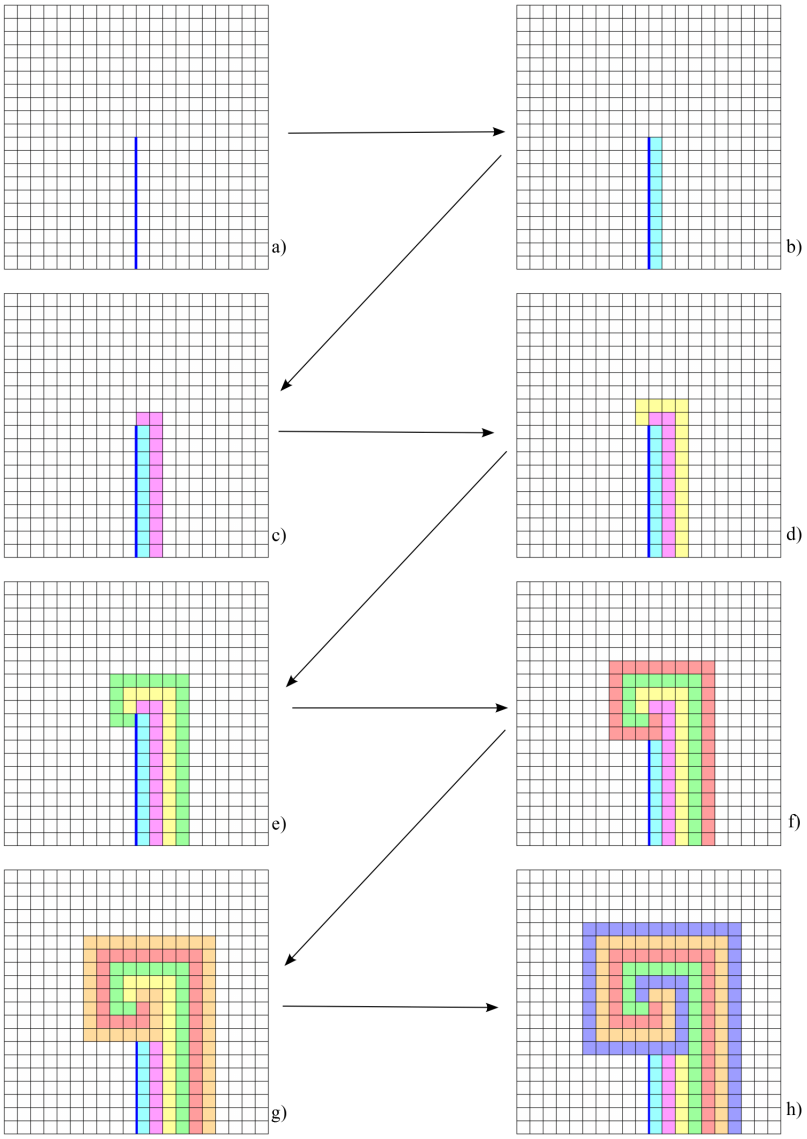


FIGURE 2.54 – Processus de croissance en spirale.

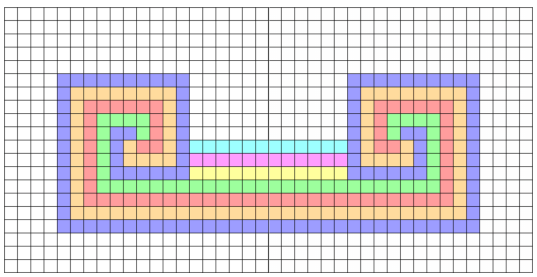


FIGURE 2.55 – Deux spirales générées par deux émergences de dislocations vis.

Burton, Cabrera et Frank ont montré qu'au-delà d'une température, la forme de le spirale sera ronde car celle-ci possède assez d'énergie pour que la tension de ligne soit diminuée, alors que pour une croissance à plus basse température, la spirale sera polygonalisée en fonction des caractéristiques cristallographiques du matériau [Burton 1951].

Chapitre 3

Croissance du Rhénium sur Saphir

Sommaire

3.1 Qualité cristallographique et température de dépôt 76
3.1.1 Analyse RHEED 76
3.1.2 Analyse par diffraction X 80
3.1.3 Analyse par EBSD 83
3.1.4 Synthèse de l'impact de la température sur la qualité cristallographique de films minces de rhénium sur saphir 85
3.2 Morphologie de surface et température de dépôt 86
3.2.1 Analyse AFM 86
3.2.2 Synthèse de l'impact de la température sur la morphologie de surface de films minces de rhénium sur saphir 93
3.3 Qualité cristallographique et épaisseur déposée 94
3.3.1 Analyse RHEED 94
3.3.2 Analyse par diffraction X pour différentes épaisseurs de rhénium déposé 96
3.3.3 Synthèse de l'impact de l'épaisseur sur la qualité cristallographique de films minces de rhénium sur saphir 98
3.4 Morphologie de surface et épaisseur déposée 98
3.4.1 Analyse AFM 99
3.4.2 Synthèse de l'impact de l'épaisseur sur la morphologie de surface de films minces de rhénium sur saphir 102
3.5 Étude de la croissance en spirales du rhénium sur saphir . 102
3.5.1 Analyse AFM 103
3.5.2 Synthèse sur la cinétique de croissance en spirales de films minces de rhénium sur saphir 107
3.6 Étude des premiers stades de croissance du rhénium sur saphir 108
3.6.1 Analyse optique 108
3.6.2 Analyse AFM 112
3.6.3 Synthèse sur les premiers stades de dépôt 124
3.7 Oxydation de cristaux de rhénium 124
3.7.1 Observation optique 124
3.7.2 Observation par microscopie électronique à balayage 125
3.7.3 Nettoyage à l'eau déionisée 127
3.7.4 Synthèse sur l'oxydation du rhénium 127
3.8 Etude de la diffusion du rhénium 128
3.8.1 Détermination de la zone de pénombre 129

3.8.2 Observation du gradient d'épaisseur 130
3.8.3 Observation des objets tridimensionnels (3D) 133
3.8.4 Analyse des objets macroscopiques 134
3.9 Synthèse sur la cinétique de croissance du rhénium sur saphir 139

Dans ce chapitre, nous allons présenter notre étude sur la croissance du rhénium sur saphir par épitaxie par jets moléculaires. Nous allons dans un premier temps comparer la qualité cristallographique et la morphologie de surface en fonction de la température du dépôt. Dans un second temps, c'est l'épaisseur de rhénium déposé qui nous servira de critère pour la comparaison de la qualité de nos films minces. Enfin nous aborderons les mécanismes de croissance observés ainsi que les premiers stades de dépôt du rhénium sur saphir. Pour la suite de cette étude nous allons introduire 4 types (A, B, C et D) d'échantillons différents en fonction de leurs conditions thermiques de croissance allant du plus froid au plus chaud. Pour chaque type d'échantillon, l'épaisseur du film peut être variable, nous aurons par exemple pour le type B, des épaisseurs de 25, 50 et 100 nm. L'épaisseur sera précisée pour chaque étude comparative.

Le dispositif d'épitaxie par jets moléculaires est présenté sur la photo de la figure 3.1. Nous voyons à droite la chambre de dépôt et à gauche la chambre de caractérisation. Le dispositif comprend deux canons à évaporation par bombardement électronique Riber. Ils possèdent 4 creusets froids chacun. La charge de rhénium présente une pureté de 99.95 %.

3.1 Qualité cristallographique et température de dépôt

Dans cette section, nous allons présenter notre étude de la qualité cristallographique de nos films minces de rhénium en fonction de la température initiale de dépôt. Il a été montré précédemment que la température du film évolue avec son épaisseur, pour plus de clarté dans la suite des études, nous parlerons de la température initiale de dépôt. Cette température, comme nous le verrons par la suite, est un élément clef de la croissance du rhénium sur saphir. Nous avons vu l'optimisation de ce paramètre par l'utilisation d'un dépôt de tungstène en face arrière de nos substrats. Les températures initiales de dépôt seront calculées par les simulations du chapitre 2 2. Nous allons ici voir l'influence de ce dépôt mais également l'influence de la température sur la qualité de nos films. Dans cette étude les quatres types d'échantillon seront discutés : les types A, B, C et D présentés dans le tableau 3.1.

3.1.1 Analyse RHEED

Le RHEED est la première technique de caractérisation de surface que nous utilisons. Celui-ci est monté dans la chambre de dépôt et nous permet un suivi in-situ et en temps réel du diagramme de diffraction de la surface de notre échantillon. Une description plus précise de cette technique a été faite au paragraphe 2.1.3.1. Nous

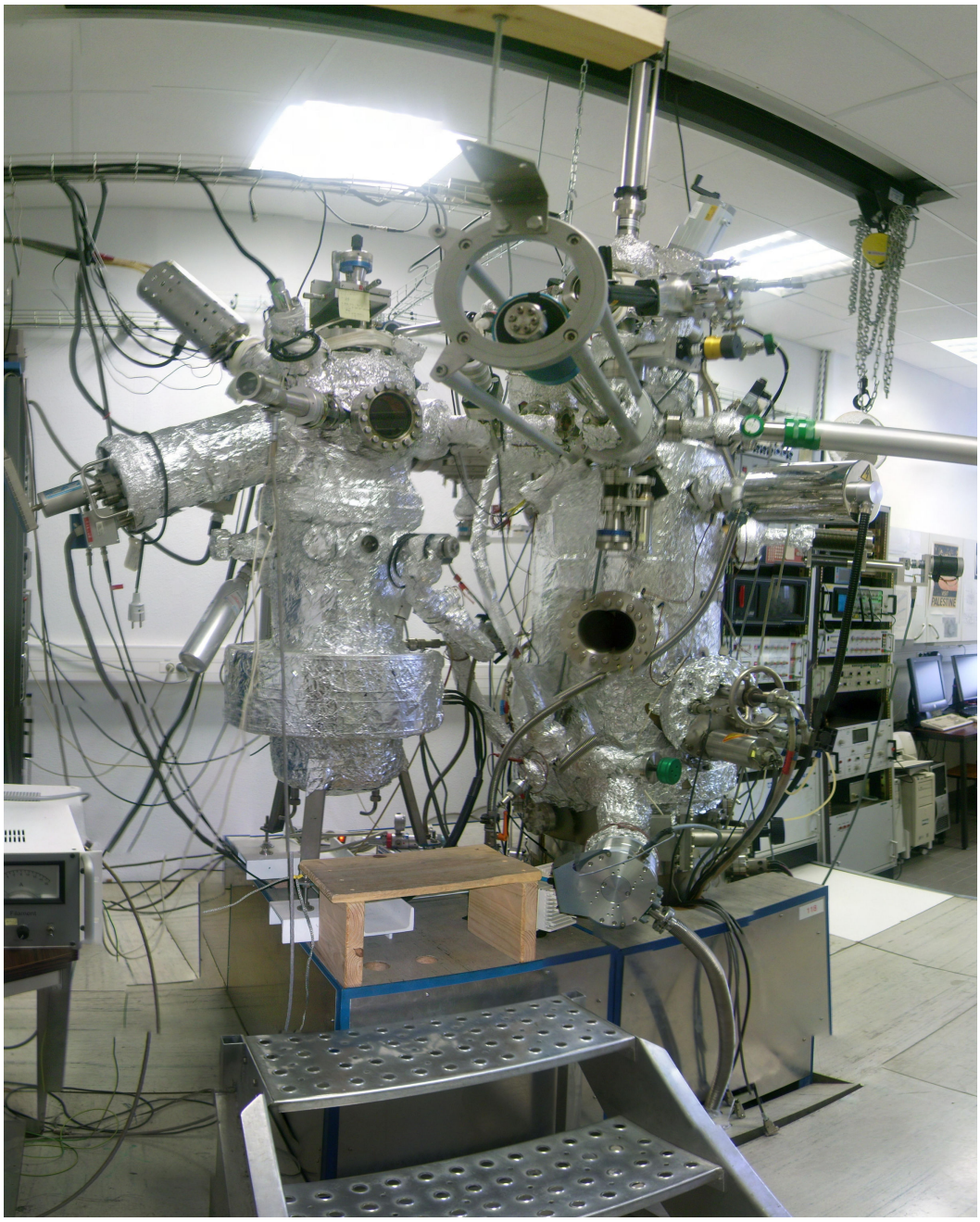


FIGURE 3.1 – Bâti de dépôt par épitaxie par jets moléculaires : la chambre de caractérisation est à gauche et la chambre de dépôt est à droite.

	A	B	C	D
Tungstène en face arrière	Non	Oui (300nm)	Oui (300nm)	Oui (300nm)
Température initiale de dépôt	920 K	970 K	1040 K	1300 K
Epaisseurs réalisées	50 nm	25, 50, 100 nm	25, 50, 100 nm	50 nm

TABLE 3.1 – Caractéristiques des 4 types d'échantillons

allons à présent comparer trois diagrammes de diffraction RHEED de trois échantillons de 50 nm d'épaisseur déposés à trois températures différentes : échantillon de type B à 970 K, échantillon de type C à 1040 K et un échantillon de type D déposé à 1300 K. Les substrats utilisés pour ces trois échantillons ont subi la même procédure de nettoyage et de recuit décrit au paragraphe 2.4.

Les diagrammes RHEED des échantillons sont illustrés par les images des figures 3.2 et 3.3 pour l'échantillon B et par les images des figures 3.4 et 3.5 pour l'échantillon C et l'image de la figure 3.7 pour l'échantillon D.

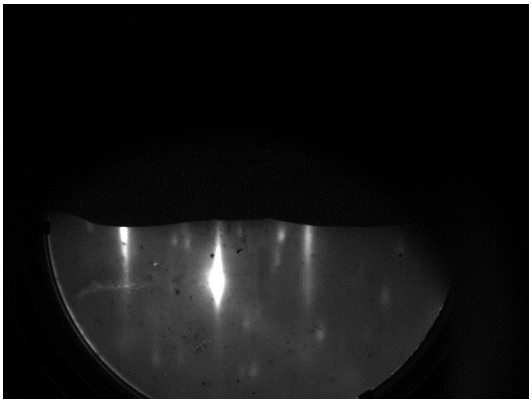


FIGURE 3.2 – Diagramme RHEED de l'échantillon de type B de 50 nm selon l'axe de zone [10-10].

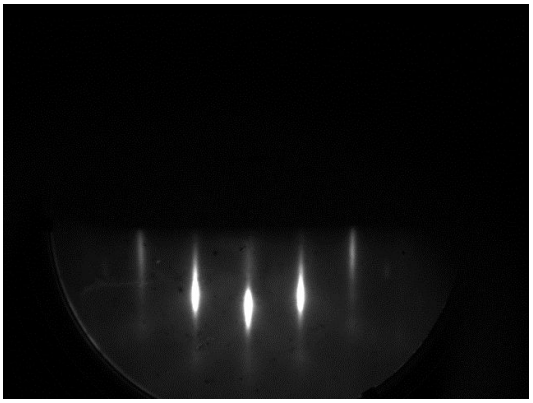


FIGURE 3.3 – Diagramme RHEED de l'échantillon de type B de 50 nm selon l'axe de zone [11-20].

Ce que nous observons en premier sur ces diagrammes est la présence de bâtonnets. La présence de ces bâtonnets reflète la morphologie bidimensionnelle du dépôt. Cette indication révèle que le film est composé d'une couche mince mono-cristalline continue en surface à l'échelle de la longueur de cohérence du faisceau d'électrons du RHEED. Le diagramme de l'échantillon de type B, réalisé à plus basse température, présente une série de taches de diffraction (image de la figure 3.6). Ces taches indiquent la présence d'objets tridimensionnels en surface en plus d'une couche continue de rhénium. Elles ne sont pas visibles sur les deux autres échantillons réalisés à de plus hautes températures.

Enfin, la dernière chose que nous pouvons observer sur ces diagrammes est la présence ou non de bandes de Kikuchi. Les bandes de Kikuchi sont indépendantes

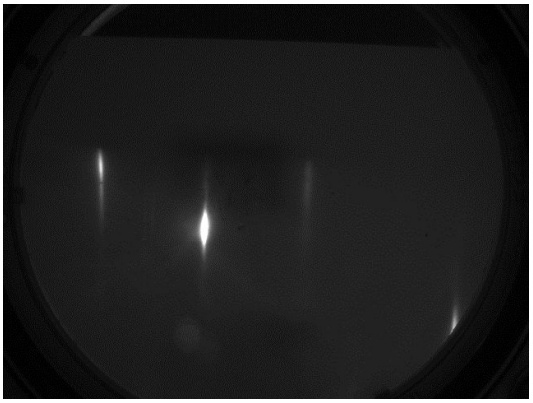


FIGURE 3.4 – Diagramme RHEED de l'échantillon de type C de 50 nm selon l'axe de zone [10-10].

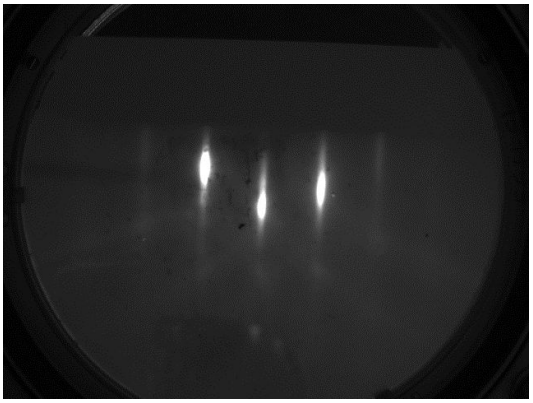


FIGURE 3.5 – Diagramme RHEED de l'échantillon de type C de 50 nm selon l'axe de zone [11-20].

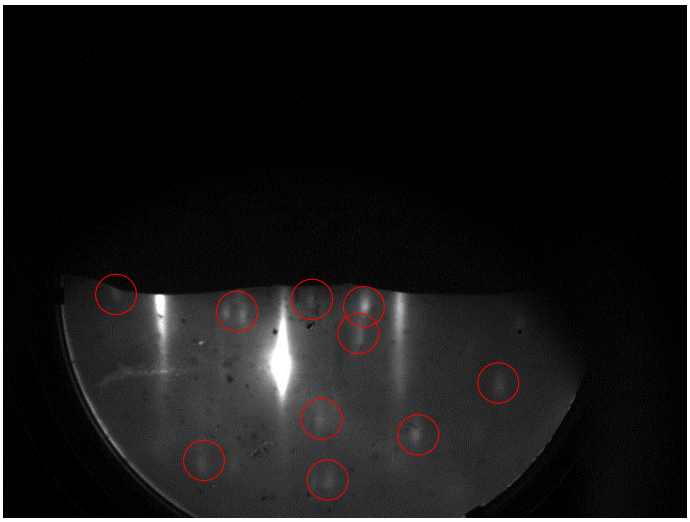


FIGURE 3.6 – Diagramme RHEED de l'échantillon de type B selon l'axe de zone [10-10] avec repérage des taches de diffraction.

de la réflexion élastique des électrons avec la surface de l'échantillon. Elles résultent de la diffusion inélastique des électrons par le réseau cristallin. Cette diffusion inélastique transforme le faisceau d'électrons incident convergent en un faisceau divergent. La diffusion cohérente de ces électrons est à l'origine des bandes de Kikuchi. La présence de ces bandes (ou lignes) est une indication de la très bonne qualité cristallographique de la couche mince. En effet la longueur de cohérence du réseau cristallin est suffisante pour permettre la diffusion inélastique des électrons par le réseau cristallin. Il a été observé que l'intensité des ces lignes de Kikuchi augmente avec l'augmentation de la température de dépôt. Ainsi, l'échantillon de type D présente de très belles bandes de Kikuchi comme le montre l'image de la figure 3.7.

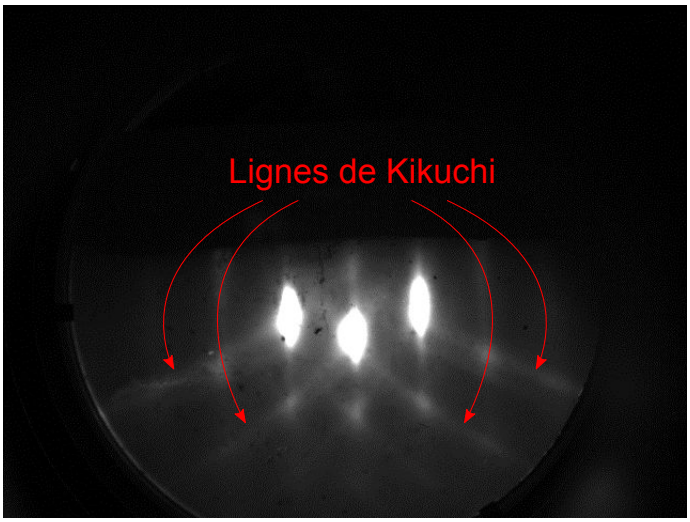


FIGURE 3.7 – Diagramme RHEED de l'échantillon de type D selon l'axe de zone [11-20]. Les lignes de Kikuchi indiquent une très bonne qualité cristalline et une très bonne pureté.

L'analyse de ces trois échantillons indique que dans le cas d'une température de dépôt inférieure à 1040 K, il y a présence en surface de l'échantillon de grains.

3.1.2 Analyse par diffraction X

La diffraction des rayons X dans la géométrie coplanaire θ-2θ, dite de Bragg, permet de révéler les plans cristallins parallèlement à la surface. Cette analyse va donc nous donner un diagramme de diffraction nous indiquant les directions cristallographiques perpendiculaires au plan de notre échantillon, c'est à dire les directions cristallographiques alignées avec l'axe de croissance de la couche mince. Le diagramme de la figure 3.8 correspond à un échantillon de type B de 100 nm d'épaisseur tandis que le diagramme de la figure 3.9 correspond à un troisième échantillon de type C, d'une épaisseur de 100 nm également.

Ces deux diagrammes présentent des orientations secondaires. L'orientation principale est bien [0002], axe de croissance de la couche mince. Cependant, dans l'échan-

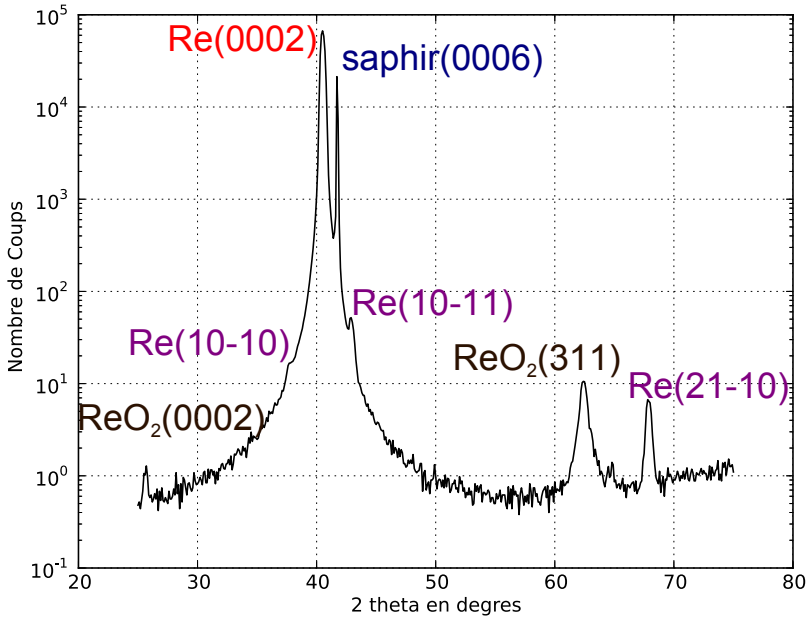


FIGURE 3.8 – Diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon de type B de 100 nm.

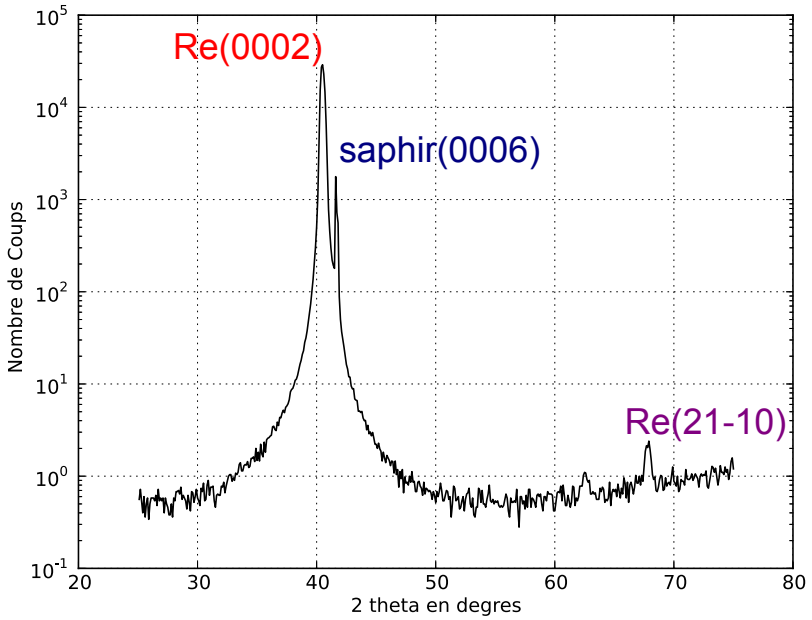


FIGURE 3.9 – Diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon de type C de 100 nm.

tillon de type B, on note la présence d'orientations secondaires (10-10), (10-11) et(2-1-10) alors que pour le type C seule l'orientation secondaire (2-1-10) est observable et cela en très faible quantité. En ce qui concerne les deux orientations (110) et (311) indiquées en orange, il s'agit d'oxyde de rhénium ReO_2 [Magneli 1957] que nous observons sur nos échantillons pour des températures inférieures à 1040 K. Une section en fin de chapitre est consacrée à l'étude de l'oxydation de nano-cristaux de rhénium. De ces mesures par diffraction X, nous pouvons extraire la position du pic [0002] et en utilisant la formule de Bragg [HCG 2010] donnée par l'équation 3.1, nous pouvons déduire la distance interréticulaire dans la direction de l'axe de croissance, ce qui dans le cas du rhénium revient à mesurer $\frac{c}{2}$.

$$\lambda = 2d \sin\theta \tag{3.1}$$

Avec :
λ :la longueur d'onde $K_{\alpha 1}$ utilisée
d : la distance interréticulaire
θ : la position de la raie considérée

Ces mesures ayant été faites de manières identiques en terme de positionnement d'échantillon mais également d'optiques de mesures, il nous est possible de comparer quantitativement ces échantillons entre eux. Le graphique de la figure 3.10 représente le rapport $\frac{d}{d_0}$ pour chaque type d'échantillon en fonction de la température de dépôt.

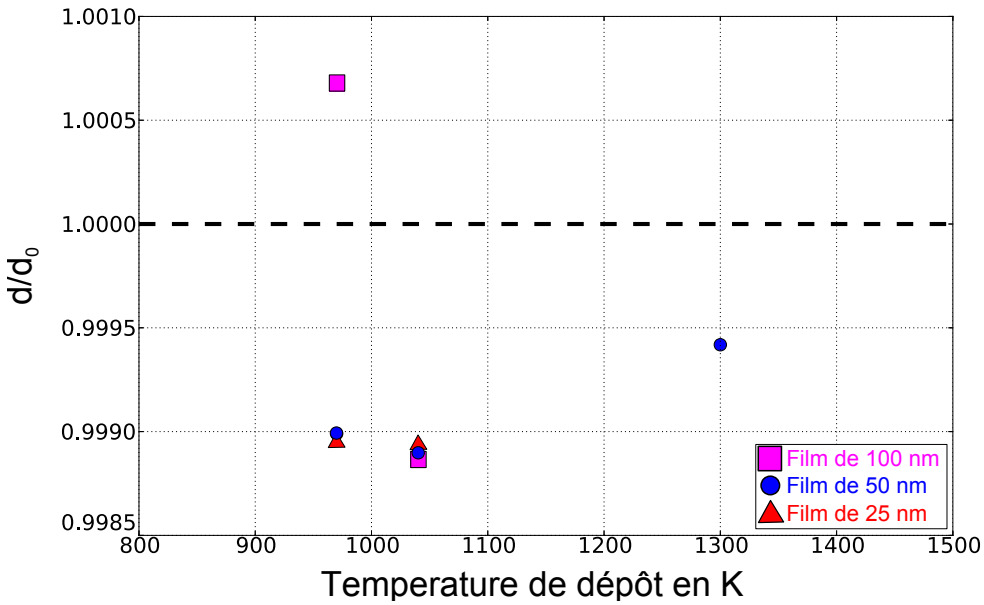


FIGURE 3.10 – Rapport de la distance interréticulaire d mesurée sur la distance inter-plan de référence en fonction de la température de dépôt.

Nous remarquons que la variation de température ne semble pas avoir un effet très important sur le paramètre d tant que celle-ci reste inférieure à 1300 K. En effet pour cette température, nous remarquons que le rapport $\frac{d}{d_0}$ se rapproche de 1 ce qui correspond à notre échantillon de type D et dont les propriétés morphologiques que nous présenterons dans la prochaine section expliquent ce rapprochement de la valeur unité. Le fait que la température n'agisse pas de manière significative sur le paramètre d tient au fait que les mécanismes de relaxation sont principalement dépendant de l'épaisseur déposée pour une température permettant cette relaxation. Dans le cas de l'échantillon à 1300 K, l'explication est morphologique.

Ensuite, en utilisant la formule de Scherrer [HCG 2010], donnée par l'équation 3.2, nous pouvons remonter très approximativement à l'épaisseur du film déposé qui dans le cas du type B vaut 95 nm et dans le cas du type C vaut 100 nm, pour une épaisseur nominale de 100 nm. Cette mesure nous permet de vérifier le bon étalonnage de notre balance à quartz.

$$t = \frac{0.9\lambda}{\delta\theta \cos(2\theta_B)} \tag{3.2}$$

Avec :
t : l'épaisseur du film
λ :la longueur d'onde $K_{\alpha 1}$ utilisée
$\delta\theta$: la largeur du pic de diffraction
θ_B : la position du pic de diffraction

La caractérisation aux rayons X de ces deux types d'échantillons vient renforcer notre hypothèse faite lors de notre étude RHEED, à savoir qu'une température plus importante favorise l'épitaxie du rhénium sur un substrat de saphir. En ce qui concerne la seconde orientation observée sur l'échantillon de type C, il faut préciser que la partie de l'échantillon utilisé pour les mesures en diffraction de rayons X est une partie proche du bord de l'échantillon, lieu où la température peut connaître un gradient à cause de la dissipation thermique par le porte échantillon. Cette inhomogénéité thermique peut expliquer la présence de cette seconde orientation cristallographique. Enfin la présence d'oxyde de rhénium sur l'échantillon de type B sera expliquée en fin de chapitre. Parallèlement à cette étude par diffraction X, nous avons conduit une étude par EBSD (Electron BackScatter Diffraction) pour une information locale sur la structure de nos films et cela au centre de l'échantillon.

3.1.3 Analyse par EBSD

L'EBSD est une technique qui repose sur l'analyse des figures de Kikuchi en microscope électronique à balayage. Elle permet de connaître localement, avec une résolution de l'ordre de quelques nanomètres, l'orientation cristallographique de la surface d'un échantillon. Le principe est le suivant : l'échantillon est incliné à 70 degrés par rapport au faisceau incident d'électron. Une caméra est positionnée à 90 degrés du faisceau incident. Dans cette géométrie, les bandes de Kikuchi vont

être visibles sur la caméra. Un logiciel détermine l'orientation cristallographique locale en fonction de la figure de Kikuchi obtenue. Pour cette étude nous comparerons deux échantillons, un type A et un type C dont les épaisseurs sont identiques et valent 50 nm.

Le schéma de la figure 3.11 représente la géométrie de notre échantillon. Nous allons effectuer des cartographies suivant la direction perpendiculaire au plan du film mais également suivant une direction dans le plan. De cette manière, il nous sera possible de connaître localement la direction cristallographique de croissance, mais également si il y a des variants dans le plan, c'est à dire des domaines cristallins tournés les uns par rapport aux autres suivant leur axe de croissance commun.

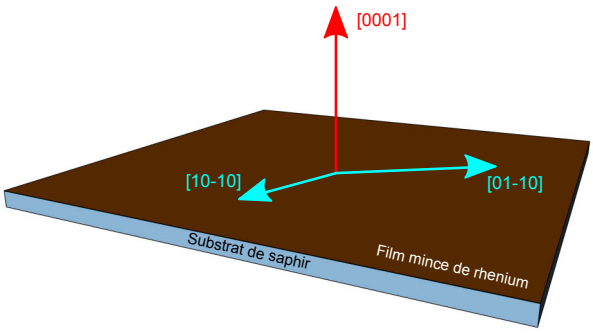


FIGURE 3.11 – Représentation de la géométrie de l'échantillon pour les mesures EBSD.

L'image de la figure 3.12 représente une cartographie de l'échantillon de type A avec un code de couleur exprimant la désorientation cristallographique par rapport à l'axe de croissance [0001]. Nous remarquons la présence de nano-grains dont l'orientation cristallographique ne respecte pas la direction [0001]. Ces nano-grains sont orientés suivant diverses orientations cristallographiques.

Si maintenant, nous réalisons sur la même zone une représentation suivant la direction planaire [10-10], nous obtenons l'image de la figure 3.13 qui permet de mieux visualiser les nano-grains désorientés. Ces grains possèdent une orientation cristallographique différente du reste de la couche mince, y compris entre eux. Sur la cartographie, des hexagones illustrent l'orientation cristallographique du film dans le plan. Il s'avère que le nano-grain le mieux cristallisé des deux nano-grains présente une rotation dans le plan de 30 degrés par rapport à l'orientation principale de la couche mince. Il a toutefois la même direction de croissance [0001] que le film tout comme le second nano-grain plus petit qui présente lui une rotation de l'ordre de 15 degrés. Ce sont des variants de croissance.

Pour l'échantillon de type C, la température de dépôt est supérieure à l'échantillon précédent. Une cartographie EBSD suivant les directions précédentes est présentée image de la figure 3.14. La cartographie montre une très faible variation de l'angle de l'axe de croissance (entre 1 et 2 degrés seulement). Cet échantillon présente donc une nette amélioration de la qualité cristalline du film par rapport à

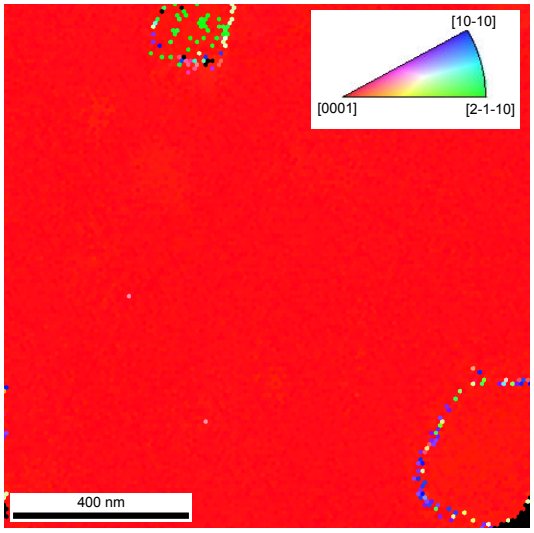


FIGURE 3.12 – Cartographie EBSD d'un échantillon de type A. Le code de couleur traduit la désorientation par rapport à l'axe [0001] perpendiculaire à la surface. La couleur rouge indique donc une croissance épitaxiale parfaite.

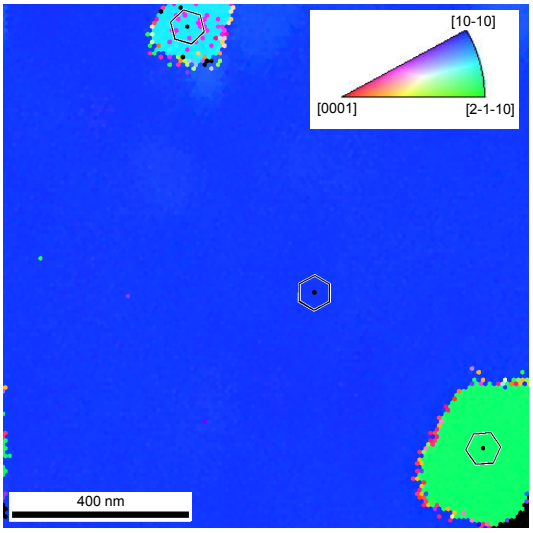


FIGURE 3.13 – Cartographie EBSD d'un échantillon de type A montrant la désorientation dans le plan de l'échantillon par rapport à l'axe [10-10] d'épitaxie. La couleur bleu correspond à la partie de l'échantillon en parfaite épitaxie.

l'échantillon précédent car l'ensemble du film possède la même orientation suivant l'axe de croissance.

La cartographie de la figure 3.15 représente les orientations cristallographiques locales de la couche mince suivant l'axe [10-10] dans le plan. On y retrouve une variation d'angle inférieure à 4 degrés. L'échantillon ne présente aucun variant.

Cette analyse par EBSD, tout comme les analyses précédentes, montre que la qualité cristallographique de nos films est améliorée par une température de dépôt supérieure à 1000 K.

3.1.4 Synthèse de l'impact de la température sur la qualité cristallographique de films minces de rhénium sur saphir

En conclusion de cette première étude, il apparaît qu'une température inférieure à 1000 K n'est pas suffisante pour une épitaxie complète de la couche. La présence de variants indique en effet un manque de température pour obtenir une unique orientation cristalline dans le plan. Toutefois nous remarquons que l'axe de croissance est l'axe c attendu. Lorsque la température de dépôt est augmentée, la couche présente une orientation cristalline homogène dans le plan et conserve bien sur son orientation de croissance suivant l'axe c.

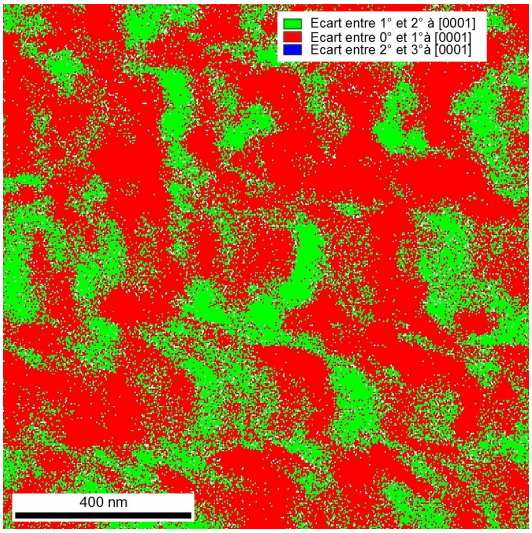


FIGURE 3.14 – Cartographie EBSD d'un échantillon de type C suivant l'axe [0001] perpendiculairement à la surface. Nous ne trouvons pas de variants sur cet échantillon.

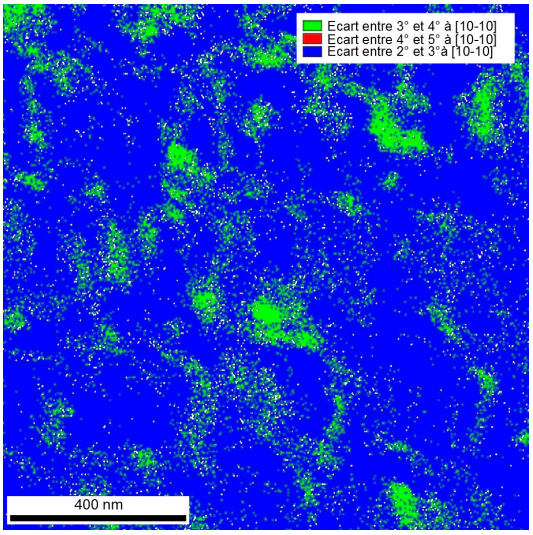


FIGURE 3.15 – Cartographie EBSD d'un échantillon de type C suivant l'axe [10-10] perpendiculairement à la surface.

3.2 Morphologie de surface et température de dépôt

Nous nous intéressons ici à la morphologie de surface de nos films minces de rhénium. Notre objectif est d'obtenir une surface la plus plane possible. Nous allons donc discuter à présent de l'influence de la température sur la topographie de nos couches minces. Nous allons utiliser les différents types d'échantillons introduits précédemment à savoir les types A, B, C et D.

3.2.1 Analyse AFM

Durant ce travail, l'AFM a été très utilisé, que ce soit pour la caractérisation des substrats ou bien pour celle des surfaces des films. Dans la suite de l'étude, nous présentons une analyse détaillée de la surface de 4 types d'échantillons. Nous présenterons des images topographiques des surfaces, ainsi que des images en amplitude qui correspondent à la dérivée d'une image de hauteur. Nous avons choisi de présenter toutes ces images en utilisant une barre d'échelle dont la gamme ne sera pas la même d'une image à une autre. De ce fait le LUT (Look Up array Table), c'est à dire la table de correspondance des couleurs, sera différente d'une image à une autre. Nous prévenons donc le lecteur de se référer aux valeurs numériques de l'échelle plus qu'à sa couleur pour une compréhension entière et sans erreur des images de hauteur. Enfin, certaines images de hauteur ont été saturées intentionnellement afin de révéler certains détails. Cette saturation implique que les maxima

ne sont plus corrects, néanmoins les valeur intermédiaires restent utilisables. Nous allons commencer par l'échantillon de plus basse température, le type A de 50 nm d'épaisseur.

L'image de la figure 3.16 est une image en hauteur de 2 μm par 2 μm de la surface de l'échantillon dans une zone centrale. Elle présente une valeur de rugosité quadratique RMS (Root Mean Square) de 1.6 nm. Nous remarquons cinq types de morphologie différents. Commençons par les parties de l'image de couleur noire. Ces éléments sont des déplétions à la surface de l'échantillon dont la profondeur représente 9 nm environ. Le diamètre de ces déplétions vaut environ 40 nm. Cette dimension est donc trop petite pour que la pointe AFM, dont le rayon de courbure vaut 10 nm, puisse aller au fond, de ce fait la profondeur exacte n'est pas accessible par cette technique. La seconde morphologie est l'opposée de la précédente, il s'agit des parties les plus blanches, dont la hauteur est la plus haute. Ces structures se séparent en deux groupes, des objets plutôt circulaires et de taille d'environ 100 nm et des tous petits objets, 20-30 nm, dont la répartition semble aléatoire. Enfin nous remarquons des zones très planes où l'on devine des marches atomiques et des spirales de croissance. Pour finir, ces zones planes sont séparées par des "tranchées" qui se terminent généralement par des déplétions ou trous.

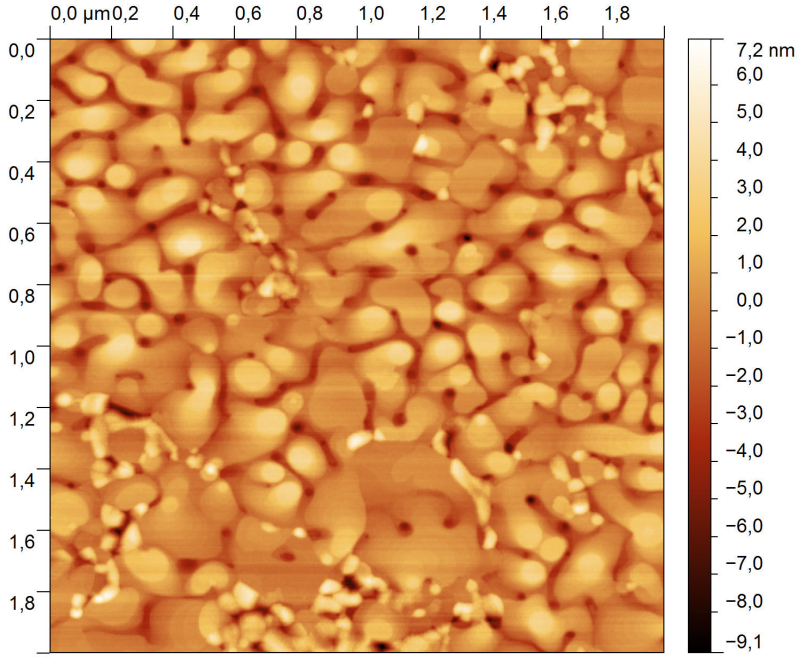


FIGURE 3.16 – Image AFM topographique de $2\mu m$ par $2\mu m$ de la surface d'un échantillon de 50 nm de type A.

Le second échantillon, le type B, est présenté sur l'image de la figure 3.17. Les structures précédentes se retrouvent ici aussi, avec des tailles semblables. La valeur de rugosité RMS est elle-même similaire avec une valeur de 1.6 nm. Cette similitude

tient du processus de croissance qui dans les deux cas présente une température très proche et inférieure à 1000 K.

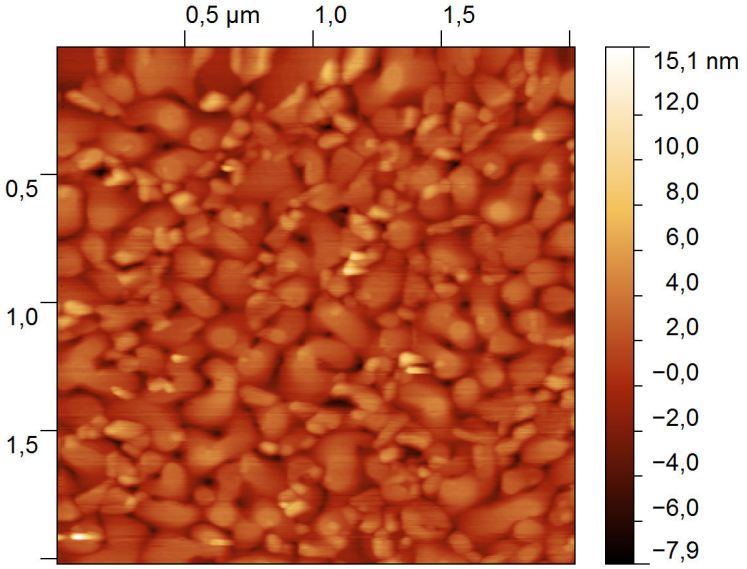


FIGURE 3.17 – Image AFM topographique de $2\mu m$ par $2\mu m$ de la surface d'un échantillon de 50 nm de type B.

Enfin, nous illustrons la topographie d'un échantillon de type C, toujours de 50 nm d'épaisseur, avec l'image de la figure 3.18. Sur cette image nous ne remarquons plus les mêmes types de structures que précédemment. En effet, nous avons des zones assez planes ayant une étendue dans le plan pouvant atteindre 500 nm, avec des tranchées et des trous. La profondeur des trous reste identique, limitée sans doute par l'apex de la pointe AFM. Nous remarquons surtout l'absence d'objets de type tridimensionnel. La rugosité pour ce type d'échantillon n'est que de 0.9 nm. Les zones de plus haute hauteur sont des spirales de croissance que nous décrirons plus loin. La densité de ces spirales est de 9 $spirales/\mu m^2$. La densité des trous est de 12 $trous/\mu m^2$. Ce qui donne en moyenne 4 trous pour 3 spirales environs. Enfin, il existe plusieurs types de spirale sur cet échantillon. Nous observons une prédominance des doubles spirales, mais il existe également des spirales simples, triples voir quadruples. Nous présenterons cette panoplie de spirales dans une prochaine section.

Nous allons maintenant présenter une analyse par mesure AFM en variation de phase. Ce type d'imagerie permet de relier la dissipation énergétique de la pointe AFM avec la morphologie de la surface. Une variation de phase peut être due à une terminaison atomique différente à la surface, modifiant le collage/décollage de la pointe avec la surface en mode tapping. Les images des figures 3.19 et 3.20 illustrent la corrélation entre l'image en hauteur et l'image en phase d'un échantillon de type B. Nous avons déjà observé qu'un tel échantillon présente des zones planes et des zones

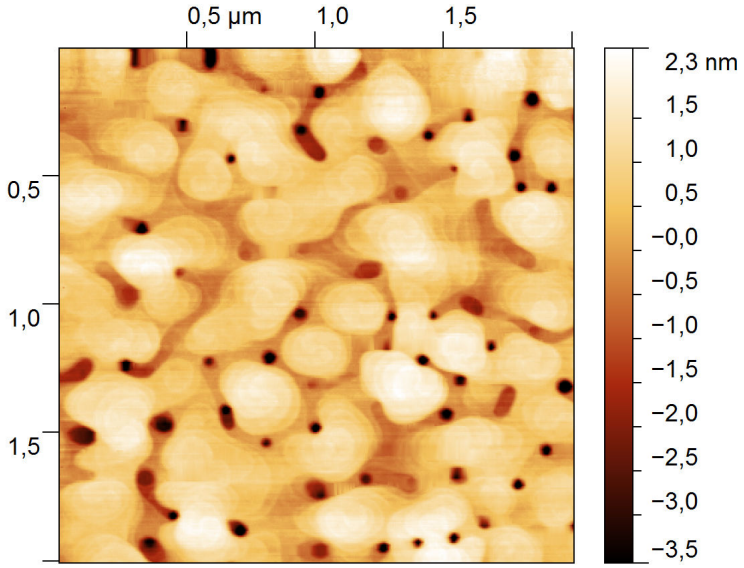


FIGURE 3.18 – Image AFM topographique de $2\mu m$ par $2\mu m$ de la surface d'un échantillon de 50 nm de type C. On remarque des structure de marches atomique agencées en spirales et des trous circulaires.

composées de petits objets tridimensionnels. Nous remarquons que les zones planes et les zones tridimensionnelles ne présentent pas la même variation de phase. Nous avons cerclé en vert une partie de l'image correspondant à des grains de rhénium et en bleu une partie de l'image présentant une très faible rugosité. A ces deux zones nous avons fait correspondre l'image en variation de phase. Nous remarquons que les zones présentant des grains de rhénium présentent un fort contraste en imagerie de phase par rapport aux zones de faible rugosité. Nous pouvons faire l'hypothèse que cela provient de la dissipation énergétique par la surface de l'échantillon. En faisant l'hypothèse que les zones planes sont épitaxiées et que les zones tridimensionnelles sont des grains de rhénium dont l'orientation cristallographique est aléatoire, alors la réponse mécanique de ces deux types de structures sera différente. La partie épitaxiée dissipant très bien l'énergie dans l'ensemble de la couche, alors que les nano-cristaux de rhénium eux vont dissiper différemment l'énergie à cause de leurs dimensions restreintes. Nous pouvons donc évaluer à environ 62 % de la surface totale, la partie épitaxiée par analyse de l'image en variation de phase.

Si maintenant nous considérons un échantillon de type C, les images des figures 3.21 et 3.22 qui représentent respectivement l'amplitude et la phase d'une image topographique de la surface, alors nous observons que la phase est quasiment constante sur l'ensemble de l'image. L'amplitude de variation de la phase est très faible pour un échantillon de type C en comparaison avec un échantillon de type B. Toutefois nous remarquons une variation de phase lorsque la pointe image de très petits objets à la surface de l'échantillon. Ici encore nous avons cerclé en vert et bleu deux zones de contraste topographique très différent. Nous remarquons que les

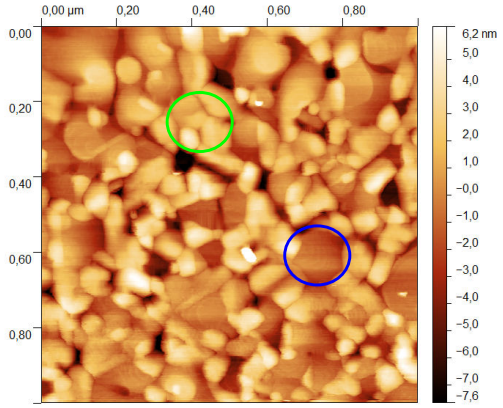


FIGURE 3.19 – Image AFM en hauteur de $1\mu m$ par $1\mu m$ de la surface d'un échantillon de type B de 50 nm.

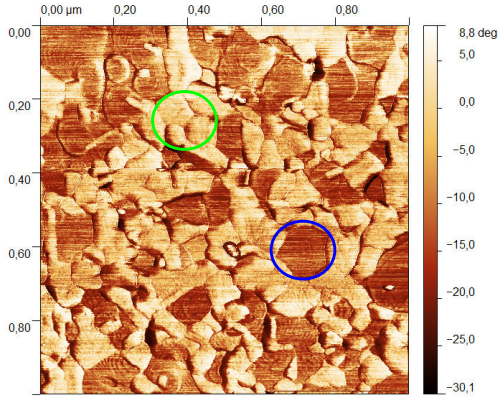


FIGURE 3.20 – Image AFM en phase de $1\mu m$ par $1\mu m$ de la surface d'un échantillon de type B de 50 nm.

grains de rhénium présentent une variation de phase très contrastée avec les zones planes de la surface. Leur densité est moindre que pour l'échantillon précédent, mais la réponse mécanique est quand-même différente que pour le reste de l'échantillon, ce qui laisse à penser qu'il s'agit de nano-grain d'orientations aléatoires. Mais leur densité est bien moindre que pour l'échantillon de type B. Pour cet échantillon, la surface attribuée à la couche épitaxiée représente 97 % de la surface de l'image.

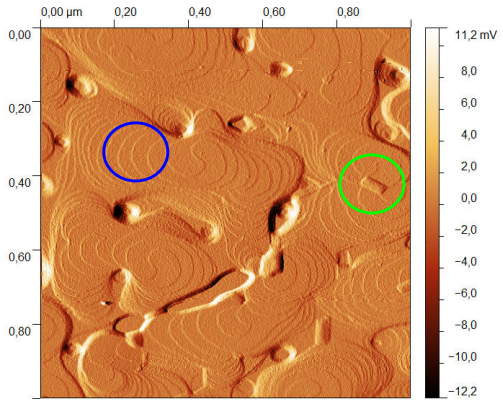


FIGURE 3.21 – Image AFM en amplitude de $1\mu m$ par $1\mu m$ de la surface d'un échantillon de type C de 50 nm.

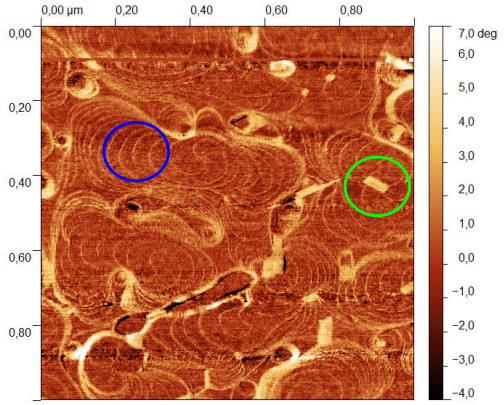


FIGURE 3.22 – Image AFM en phase de $1\mu m$ par $1\mu m$ de la surface d'un échantillon de type C de 50 nm.

Sur l'image de la figure 3.21, on remarque les spirales qui ont déjà été observées. Les trois types A, B et C présentent des spirales de croissance pour une épaisseur de

	A	B	C
Tungstène en face arrière	Non	Oui (300nm)	Oui (300nm)
Température initiale de dépôt	920 K	970 K	1040 K
RMS	1.61 nm	1.59 nm	0.86 nm
Épaisseur	50 nm	50 nm	50 nm
Diamètre moyen des spirales	100 nm	100 nm	200 nm

TABLE 3.2 – Comparaison morphologique des 3 types d'échantillons pour une épaisseur de 50 nm.

50 nm ou plus de rhénium. Cependant la taille de ces spirales varie en fonction de la température utilisée lors du dépôt. Nous passons de spirales de 100 nm de diamètre environ pour les types A et B à des spirales de l'ordre de 200 nm de diamètre pour le type C.

Nous remarquons sur l'image de la figure 3.21 une série de terrasses, et des marches atomiques formant des spirales. Lorsque nous réalisons un profil de ces marches nous trouvons une hauteur comparable à une marche atomique pour le rhénium. Compte tenu des images AFM et de la nature topographique des surface étudiées, nous avons une erreur de mesure de l'ordre de 0.05 nm, toutefois nous mesurons des marches de 0.2 nm. Nous observons donc des spirales de croissances formées de marches atomiques pour des épaisseurs de rhénium supérieures à 50 nm.

Nous avons reporté les données présentées dans cette section dans le tableau 3.2. Il reste toutefois important de garder à l'esprit que l'utilisation de l'AFM est un puissant outil, mais la topographie et les analyses obtenues sont le résultat de la convolution de la surface réelle avec la pointe AFM. Cette convolution peut donc être source d'erreur. Dans les études présentées précédemment, les pointes AFM possédaient les mêmes caractéristiques et il est donc possible de comparer les échantillons entre eux.

Enfin, nous avons réalisé un dépôt de rhénium de 50 nm d'épaisseur à plus haute température, il s'agit d'un échantillon de type D (température de 1300 K). Cet échantillon présente une morphologie tout à fait particulière en comparaison des échantillons précédents. L'image AFM de la figure 3.23 illustre cette morphologie particulière qui résulte d'un processus de début de démouillage dû à la température élevée du dépôt [Sanders 2014].

Le film de rhénium forme une série de méandres composés de rhénium. Pour illustrer la rugosité particulière de cette surface, nous montrons un profil sur l'image de la figure 3.24. Ces données nous montrent que le film de rhénium n'est pas continu. Nous verrons dans le chapitre suivant les propriétés de transport électronique de cet échantillon qui confirment l'aspect discontinu de ce film. Pour le moment nous remarquons que ces méandres de rhénium ont une largeur moyenne de 250 nm et une hauteur moyenne de 50 nm. Enfin sur une série d'images de 6 μm de longueur on note qu'un méandre d'un bout à l'autre de l'image a une longueur 1.5 fois supérieure à la longueur de l'image du fait de sa forme non rectiligne.

Ce film possède de très larges terrasses, et les marches visibles sur l'image de la

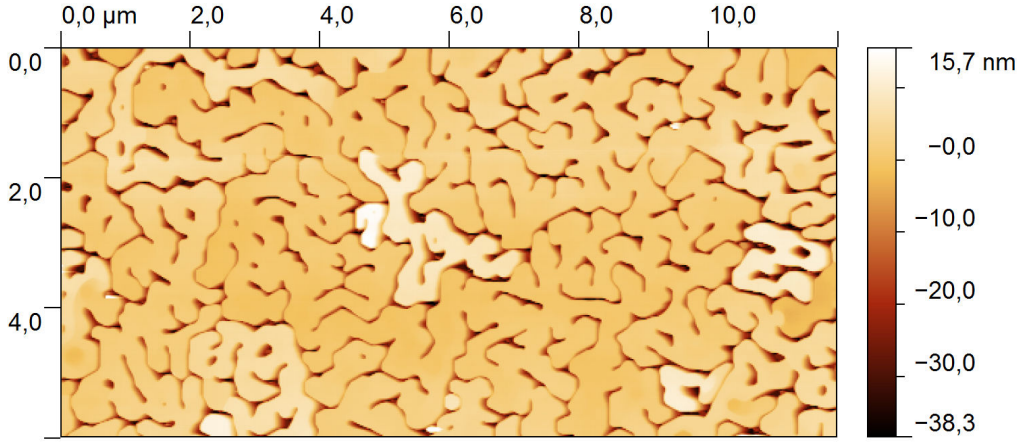


FIGURE 3.23 – Image AFM en hauteur de $12\mu m$ par $6\mu m$ de la surface d'un échantillon de type D.

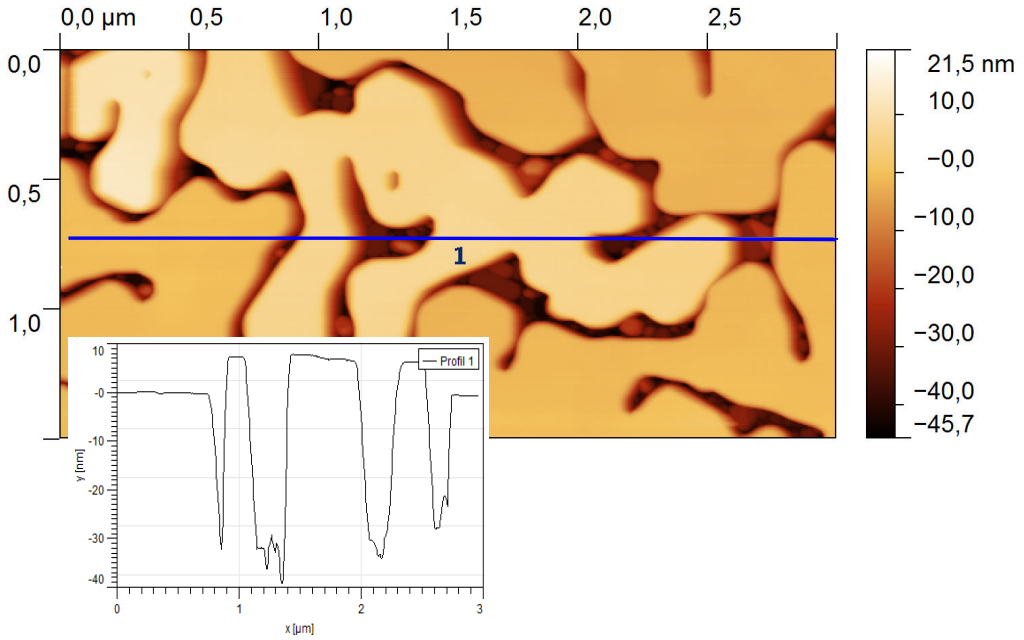


FIGURE 3.24 – Profil topographique d'un échantillon de 50 nm de type D.

figure 3.25 ne sont pas toutes mono atomiques. La rugosité RMS de ces plateaux est au niveau du bruit instrumental. Cet échantillon est l'illustration du phénomène de démouillage [Sanders 2014], il s'agit d'un processus durant lequel la couche mince possède assez d'énergie pour construire sa propre structure cristalline en ne respectant plus l'orientation ni l'interaction avec le substrat.

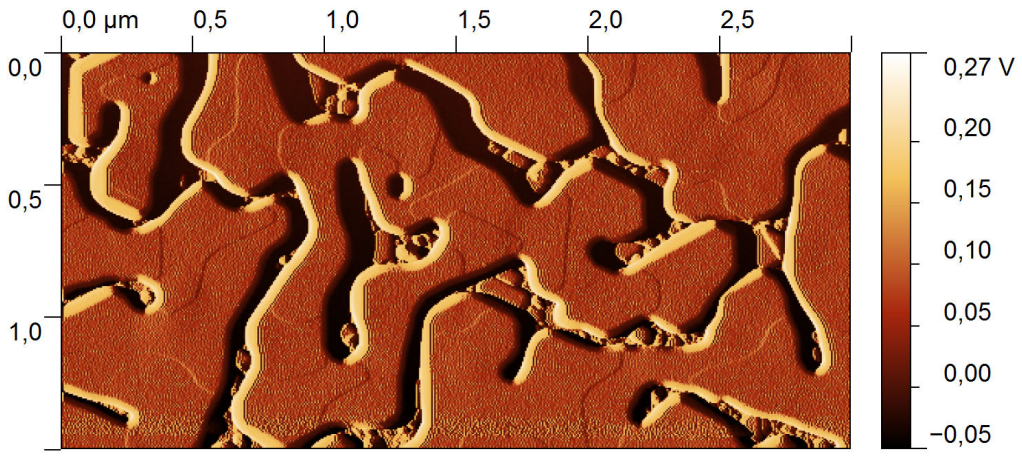


FIGURE 3.25 – Image AFM en amplitude de $3\mu m$ par $1.5\mu m$ de la surface d'un échantillon de 50 nm de type C.

3.2.2 Synthèse de l'impact de la température sur la morphologie de surface de films minces de rhénium sur saphir

Nous venons de voir que la température influe sur la morphologie de surface en augmentant la taille des structures caractéristiques. Pour une épaisseur de 50 nm, nous notons la présence de spirales de croissance formées par des marches atomiques pour une température de 1040 K. Ces spirales de croissance sont également présente pour une température de 970 K et une épaisseur de 50 nm mais leur diamètre caractéristique est bien plus faible que celui des spirales lorsque la température est de 1040 K. Pour une température de l'ordre de 1300 K, le rhénium commence à démouiller entraînant la formation d'un film discontinu composé de plateaux et de crevasses. Un tel film présente des propriétés proches de celles du rhénium massif en terme de cristallographie mais également de transport électronique, c'est pour ces raisons que nous n'observons pas de spirales de croissance sur ce type d'échantillon. En effet, le démouillage entraine une absence de contrainte plus ou moins importante résultant de l'absence de dislocations due à l'évacuation de défaut. Les dislocations, comme nous le verrons prochainement, sont selon notre hypothèse à l'origine de l'apparition de ces spirales de croissance.

3.3 Qualité cristallographique et épaisseur déposée

Dans les deux prochaines sections, nous allons nous intéresser à l'influence de l'épaisseur de rhénium déposé sur la qualité de nos films mais également sur leur morphologie de surface. Nous allons toujours utiliser les 4 types d'échantillons décrits précédemment mais cette fois-ci, les épaisseurs considérées seront de 25 nm, 50 nm et enfin 100 nm.

3.3.1 Analyse RHEED

Nous débutons cette étude par une analyse in-situ des diagrammes de diffraction RHEED de nos échantillons. Nous considérons en premier lieu le type B, déposé avec du tungstène en face arrière pour une température initiale de 970 K. Les diagrammes des figures 3.26, 3.27 et 3.28 sont associés respectivement aux épaisseurs 25 nm, 50 nm, et 100 nm.

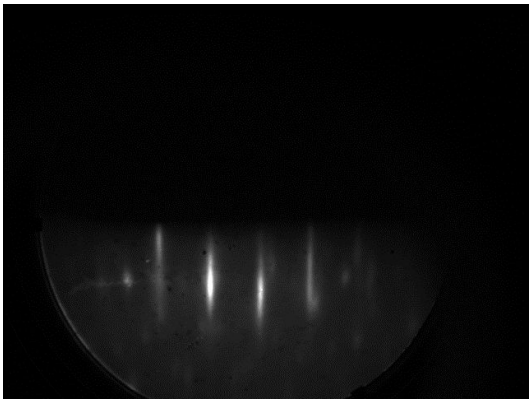


FIGURE 3.26 – Diagramme RHEED de l'échantillon de type B de 25 nm selon l'axe de zone [11-20].

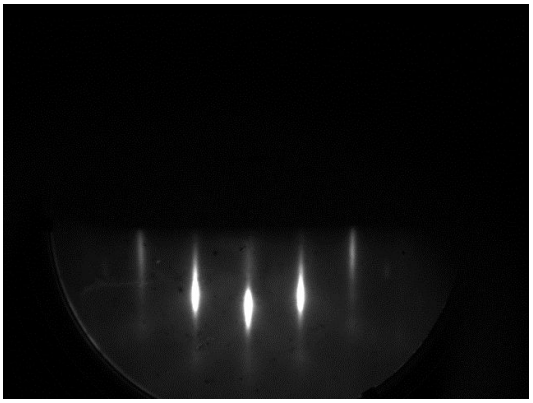


FIGURE 3.27 – Diagramme RHEED de l'échantillon de type B de 50 nm selon l'axe de zone [11-20].

Nous remarquons immédiatement, que pour une épaisseur de 25 nm de rhénium, nous observons des tâches de diffraction en plus des bâtonnets attendus comme l'illustre l'image de la figure 3.29. Par contre pour une épaisseur de 100 nm, il n'y a que des bâtonnets comme le montrent l'images de la figure 3.28.

Si nous considérons maintenant deux échantillons de type C d'épaisseur 50 nm et 100 nm et avec une température initiale de 1040 K, nous observons de très beaux bâtonnets et très clairement des bandes Kikuchi comme l'illustrent les images des figures 3.30 et 3.31. Nous notons ainsi un renforcement des lignes de Kikuchi entre l'échantillon de 50 nm et l'échantillon de 100 nm.

Nous remarquons donc qu'une augmentation de l'épaisseur améliore la qualité du diagramme de diffraction RHEED et donc de la couche mince et surtout de sa surface. Puisque la technique RHEED ne sonde que les premières couches atomiques de

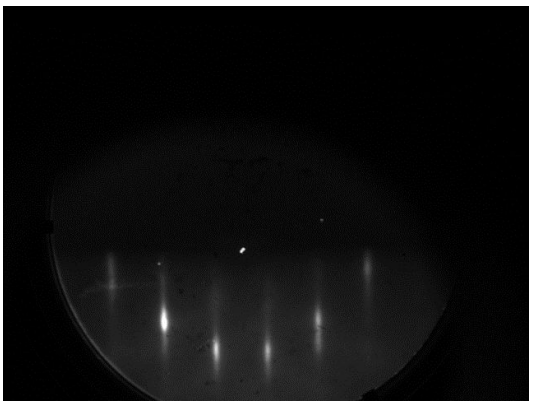


FIGURE 3.28 – Diagramme RHEED de l'échantillon de type B de 100 nm selon l'axe de zone [11-20].

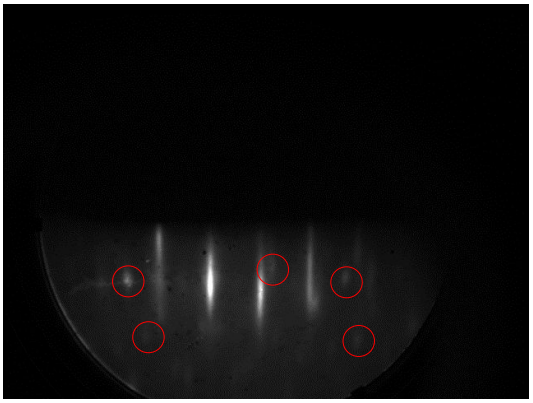


FIGURE 3.29 – Diagramme RHEED de l'échantillon de type B de 25 nm selon l'axe de zone [11-20] avec repérage des tâches de diffraction.

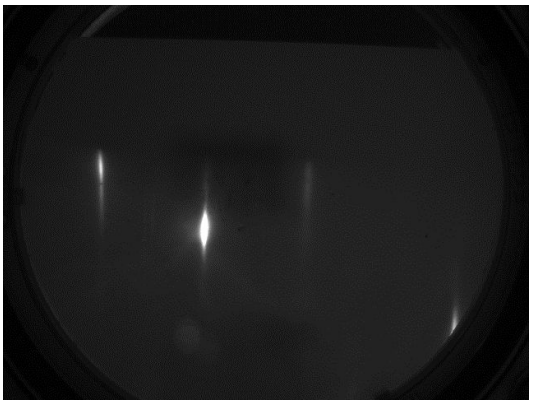


FIGURE 3.30 – Diagramme RHEED de l'échantillon de type C de 50 nm selon l'axe de zone [10-10].

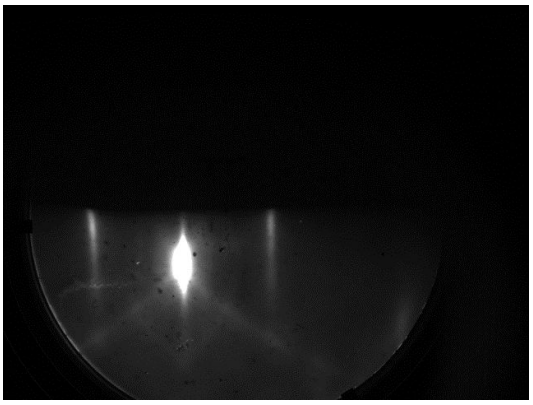


FIGURE 3.31 – Diagramme RHEED de l'échantillon de type C de 100 nm selon l'axe de zone [10-10].

la surface, nous pouvons conclure qu'en augmentant l'épaisseur du film, la structure cristalline de la surface s'améliore.

3.3.2 Analyse par diffraction X pour différentes épaisseurs de rhénium déposé

Trois échantillons de type C pour différentes épaisseurs ont été comparés par diffraction des rayons X. Les spectres des figures 3.32, 3.33 et 3.34 représentent donc respectivement un balayage en $\theta - 2\theta$ pour des épaisseurs de 25 nm, 50 nm et 100 nm.

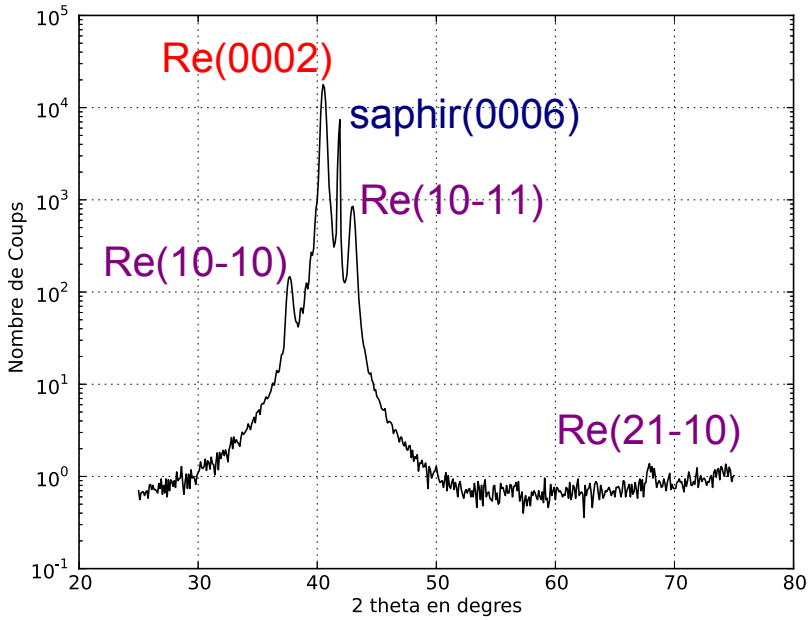


FIGURE 3.32 – Diagramme de diffraction aux rayons X de l'échantillon de type C de 25 nm.

Il apparaît qu'une augmentation d'épaisseur diminue la fraction des orientations secondaires. La présence de l'orientation [21-10] reste, selon notre hypothèse, liée à la mesure en bord d'échantillon puisque son amplitude ne varie que très peu d'un échantillon à l'autre. Enfin pour l'épaisseur de 100 nm, il n'y a pas d'orientation secondaire à l'exception de l'orientation [21-10] : l'ensemble du film est bien épitaxié, à condition de considérer que l'orientation [21-10] est lié à des effets de bord d'échantillon.

Nous présentons l'influence de l'épaisseur sur la distance interréticulaire suivant l'axe de croissance dans le graphique de la figure 3.35. Nous remarquons que pour une même température de dépôt, l'augmentation de l'épaisseur de rhénium permet de se rapprocher de la valeur du rhénium massif. Dans ce cas, nous obtenons un

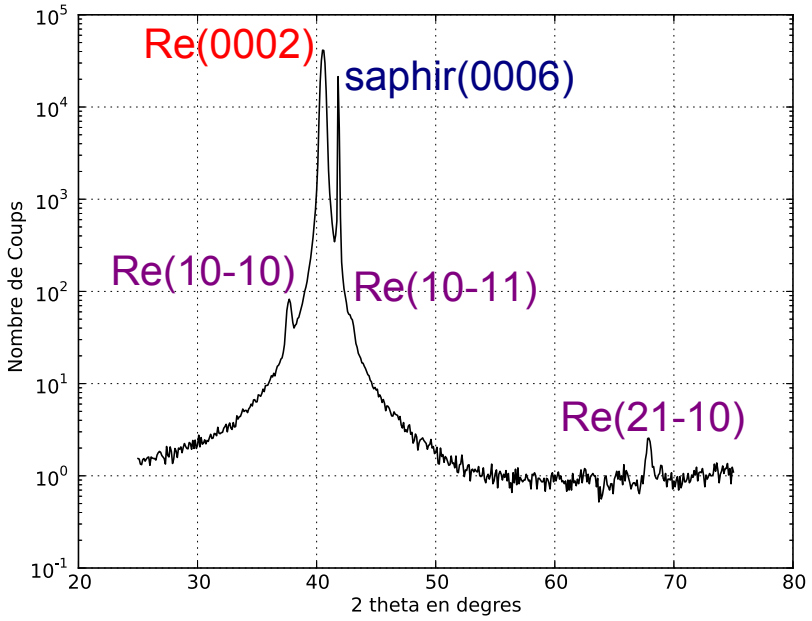


FIGURE 3.33 – Diagramme de diffraction aux rayons X de l'échantillon de type C de 50 nm.

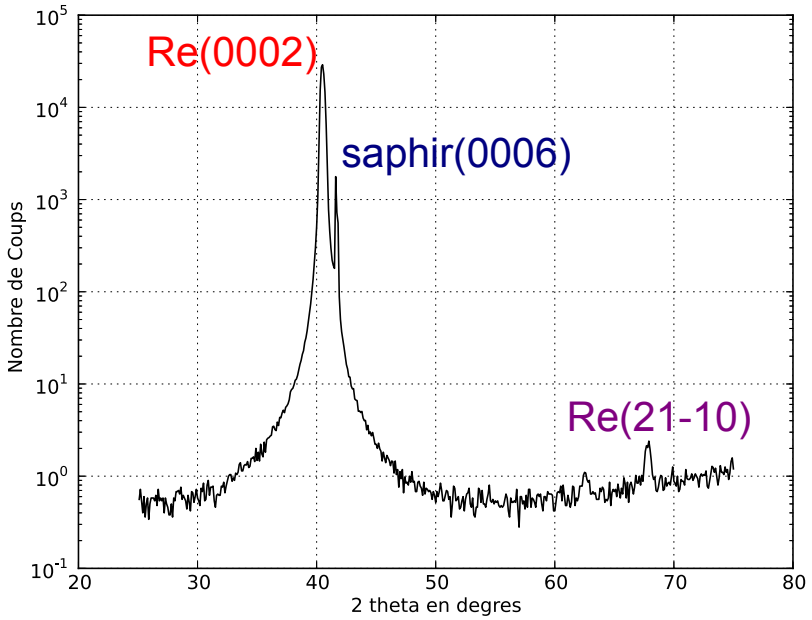


FIGURE 3.34 – Diagramme de diffraction aux rayons X de l'échantillon de type C de 100 nm.

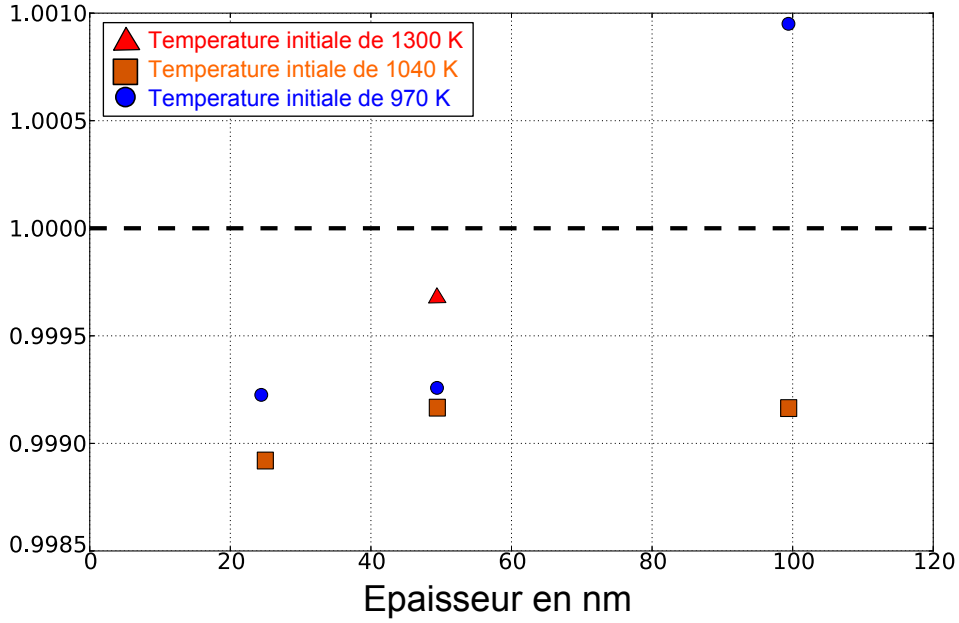


FIGURE 3.35 – Rapport du paramètre interréticulaire d mesuré sur le théorique en fonction de l'épaisseur déposée.

paramètre d supérieur au paramètre massif. Des mesures plus systématiques et sur différentes zones d'un même échantillon sont nécessaires pour pouvoir conclure sur l'influence de l'épaisseur sur le paramètre d.

3.3.3 Synthèse de l'impact de l'épaisseur sur la qualité cristallographique de films minces de rhénium sur saphir

Pour conclure sur cette analyse de la qualité cristallographique en fonction de l'épaisseur, nous remarquons qu'accroître la quantité de rhénium déposée améliore les qualités cristallographiques de l'échantillon. Cet effet peut être expliqué par notre simulation thermique présentée au chapitre précédent, il a été montré qu'accroître l'épaisseur de rhénium influe sur la température de sa surface. La variation estimée est d'une centaine de Kelvin, le point le plus bas en température étant autour de 25 nm, puis la température va augmenter avec l'épaisseur. Ceci constitue une explication possible, mais on peut aussi supposer que les variants sont progressivement ensevelis au fur et à mesure que l'épaisseur de rhénium augmente en cours de dépôt.

3.4 Morphologie de surface et épaisseur déposée

Nous allons maintenant étudier l'impact de l'épaisseur sur la morphologie de surface de nos échantillons.

3.4.1 Analyse AFM

Considérons toujours les trois échantillons de type C de 25, 50 et 100 nm d'épaisseur. Si nous réalisons des images AFM de ces échantillons, nous obtenons les topographies des figures 3.36, 3.37 et 3.38.

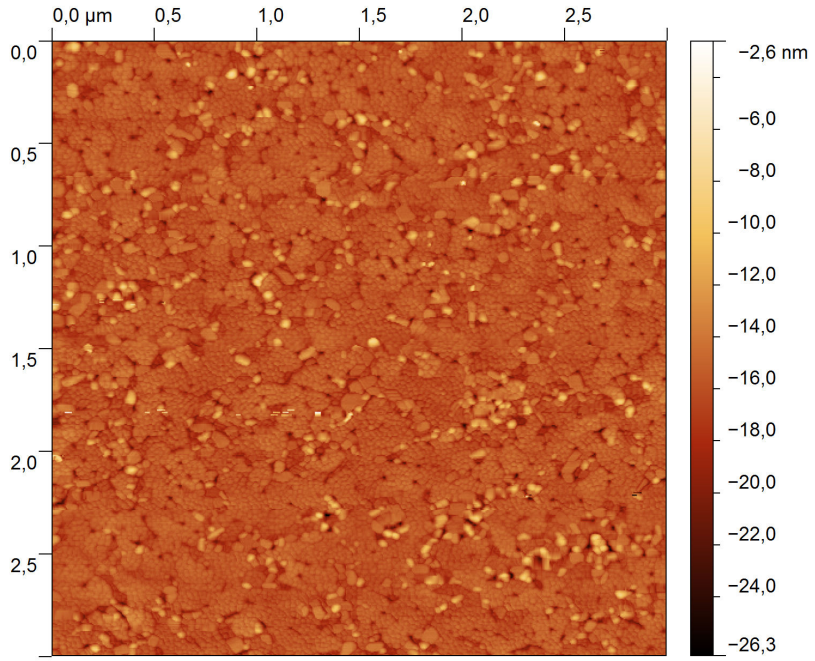


FIGURE 3.36 – Image AFM topographique de $3\mu m$ par $3\mu m$ de la surface d'un échantillon de type C de 25 nm.

Ces trois images sont réalisées avec une taille de 3 μm par 3 μm. Nous remarquons que pour l'échantillon de 25 nm la structure en surface présente de nombreux petits grains, ainsi que quelques grains un peu plus gros, les tailles caractéristiques des objets sur ce type de surface sont de l'ordre de 20 nm pour les petits grains et de 50 nm pour les objets plus gros. Les images en variation de phase ne révèlent pas de contraste particulier entre les différents types de structures. Pour avoir une vison plus précise de cette surface, nous représentons sur l'image de la figure 3.39 une zone de 1 μm^2. Nous observons très bien trois types de structures : d'abord les petits grains, puis les grains de plus grosse taille et enfin des trous au centre des zones de petits grains. Ces trous présentent une densité d'environs 12 $trous/\mu m^2$.

L'image de la figure 3.40 correspond à un agrandissement de l'image de la figure 3.37 avec une optimisation de l'échelle de couleur pour mettre en évidence les détails à la surface du rhénium. Nous remarquons des spirales de croissance. En augmentant l'épaisseur, nous passons donc d'une structure composée de grains à une structure composée de spirales. Le seul point commun est la présence des trous qui ont augmenté en taille mais dont la densité reste constante. Ces spirales de croissance ont un diamètre d'environ 200 nm. Nous remarquons que les spirales semblent

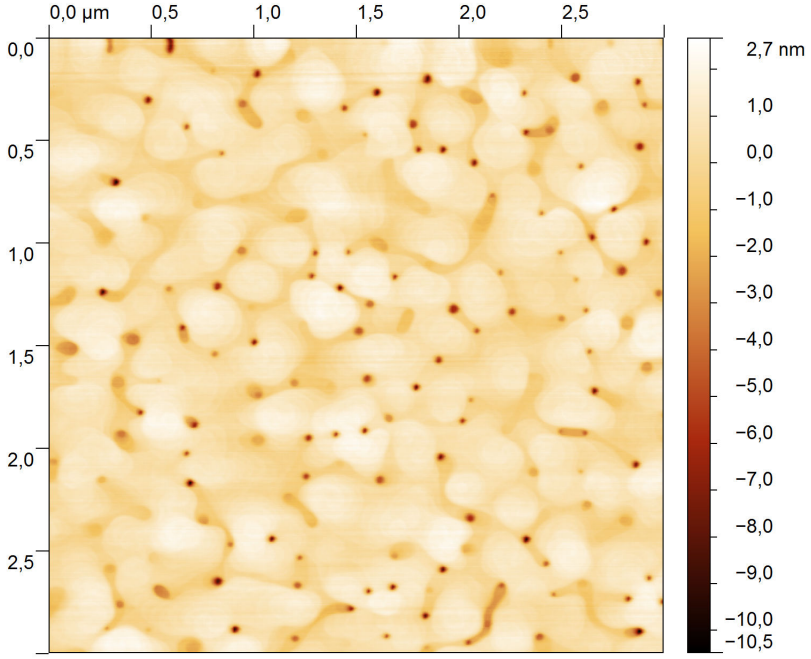


FIGURE 3.37 – Image AFM topographique de $3\mu m$ par $3\mu m$ de la surface d'un échantillon de type C de 50 nm.

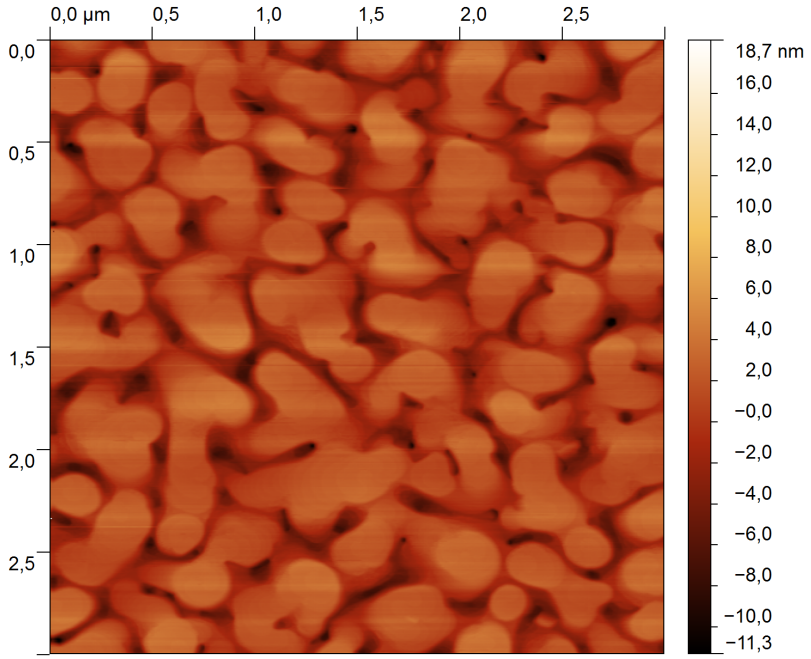


FIGURE 3.38 – Image AFM topographique de $3\mu m$ par $3\mu m$ de la surface d'un échantillon de type C de 100 nm.

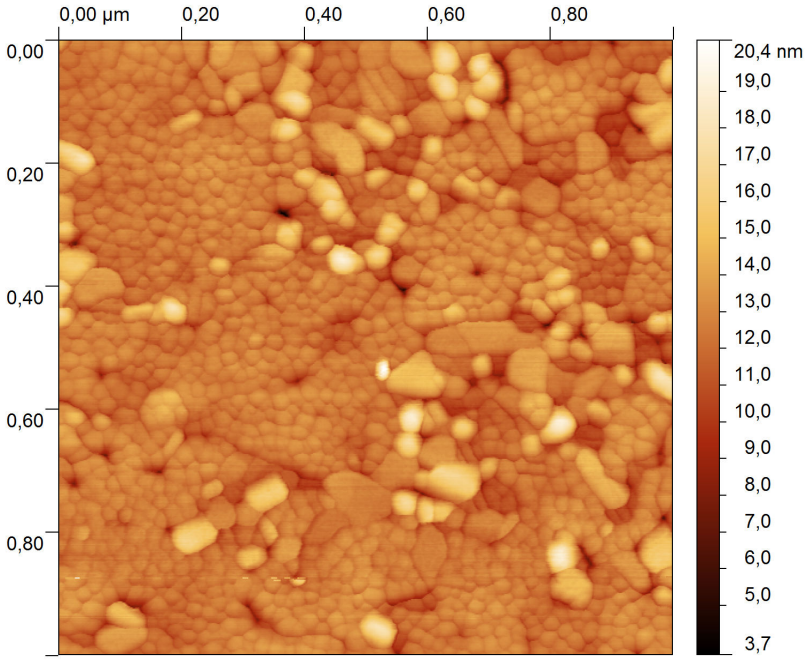


FIGURE 3.39 – Image AFM topographique de $1\mu m$ par $1\mu m$ de la surface d'un échantillon de type C de 25 nm

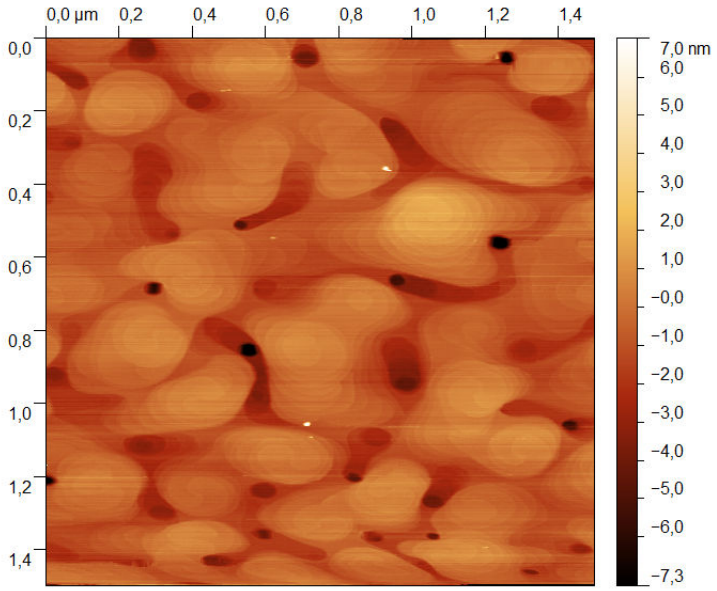


FIGURE 3.40 – Image AFM topographique saturée de $1.5\mu m$ par $1.5\mu m$ de la surface d'un échantillon de type C de 50 nm

contourner les trous, ce qui signifie que les trous visibles à 25 nm sont les mêmes que ceux qui sont visibles à 50 nm. Pour une épaisseur de 100 nm, nous obtenons une surface identique à l'échantillon de 50 nm, les spirales ayant une taille identique.

L'origine des spirales a déjà été introduite précédemment dans ce manuscrit dans le paragraphe 2.7.7. En effet, nous avons introduit la notion d'épaisseur critique et de croissance en spirale due à des dislocations de composantes vis en surface. L'épaisseur critique du rhénium sur saphir a été évaluée à environ 25 nm ± 5 nm dans le paragraphe 2.6.3. Cela signifie que pour une épaisseur de rhénium supérieure à cette épaisseur critique, des dislocations vont se former. Leur composantes vis vont émerger en surface créant ainsi des arêtes exposées, lieu de forte incorporation des adatomes, il va alors se former une spirale de croissance par addition d'adatomes le long de cette arrête exposée comme expliqué au paragraphe 2.7.7. Une seconde hypothèse quant à la provenance de ces spirales serait qu'elles proviennent du substrat, pour résoudre cette question, il serait nécessaire d'évaluer la densité de dislocation du substrat.

3.4.2 Synthèse de l'impact de l'épaisseur sur la morphologie de surface de films minces de rhénium sur saphir

En conclusion de cette étude en épaisseur, nous remarquons que nous sommes en présence de deux morphologies différentes en fonction que l'épaisseur : une morphologies granulaire pour une épaisseur de 25 nm et une morphologies avec des spirales de croissance pour les épaisseurs de 50 et 100 nm. Nous taisons pour le moment l'hypothèse qu'il se produit une la coalescence des grains [Lo 2002].

En conclusion générale à la précédente étude sur l'impact de la température et de l'épaisseur sur la qualité de nos échantillons, nous pouvons conclure que la température joue son rôle attendu, à savoir que la qualité épitaxiale augmente avec la température du dépôt car, avec plus de mobilité, les atomes peuvent former des structures cristallines en accord avec l'orientation cristalline du substrat. Par contre, si la température est trop élevée (1300 K), nous obtenons un début de démouillage de nos films, ce qui assure une très bonne qualité cristallographique mais une morphologie irrégulière pour la réalisation de jonctions Josephson de grandes dimensions. Enfin l'épaisseur joue un rôle essentiel dans la morphologie de surface avec la formation de spirales de croissance pour une épaisseur supérieure à 25 nm. Nous allons donc maintenant nous intéresser à la cinétique de croissance de ces spirales.

3.5 Étude de la croissance en spirales du rhénium sur saphir

Nous avons observé des spirales de croissance à la surface de certains échantillons [W.Dekeyser 1955]. Ces échantillons présentent tous une épaisseur supérieure à l'épaisseur critique estimée à environ 25 nm. L'hypothèse quant à la formation de ces spirales est donc qu'elles sont possibles grâce à l'émergence de dislocations

[Springholz 1996] [Strunk 1996] et correspondent au mécanisme décrit par BCF [Burton 1951]. Toutefois la théorie BCF a été pensée pour des systèmes proches de l'équilibre. Or l'épitaxie par jet moléculaire est un procédé hors équilibre ce qui rend cette étude originale.

3.5.1 Analyse AFM

La figure de la figure 3.41 montre une image AFM réalisée sur un film de 50 nm déposé à 1040 K. On observe des spirales rondes et non polygonalisées. Burton, Cabrera et Frank (BCF) ont montré que pour des températures de croissance suffisamment élevées, les spirales de croissance sont rondes car l'entropie permet de diminuer la tension de ligne des spirales [W.Dekeyser 1955]. Dans le cas où la température serait plus basse, les spirales sont polygonalisées en respectant les directions cristallographiques de moindres énergies [Burton 1951].

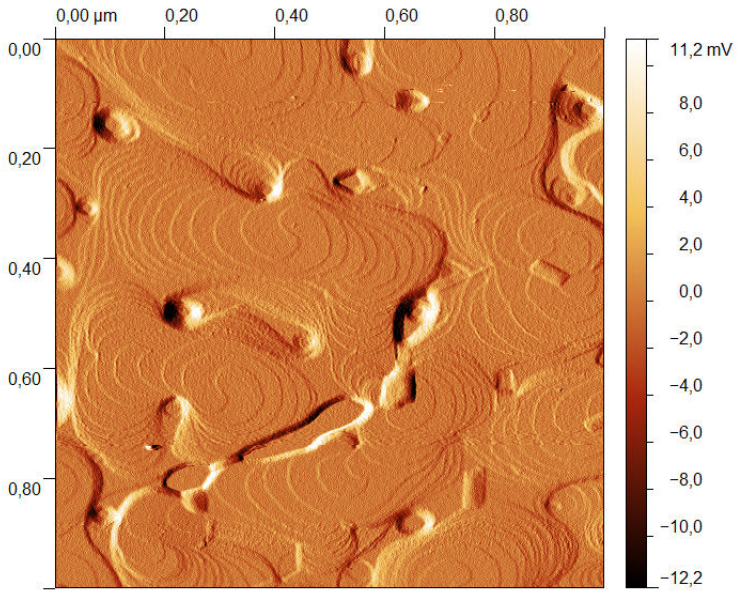


FIGURE 3.41 – Image AFM en amplitude de $1\mu m$ par $1\mu m$ de la surface d'un échantillon de type C de 50 nm.

Une première analyse porte sur la détermination du type de spirales auxquelles nous avons affaire. La littérature de la théorie BCF étudie essentiellement des spirales de type Archimède dont la caractéristique principale est d'avoir une largeur de terrasse égale. Si nous reportons la distribution des positions des marches atomiques de plusieurs spirales, nous pouvons donc connaître la dépendance qu'elles suivent. L'image de la figure 3.42 représente la distribution spatiale des marches atomiques d'une double spirale imagée par AFM. Du fait de la double spirale, nous devons considérer deux types de marches, le type A et le type B par exemple, appartenant respectivement à l'une et l'autre spirale composant la double spirale. L'utilisation

d'une régression linéaire présentée par le graphique de la figure 3.42 montre la dépendance linéaire des marches atomiques. Toutefois, l'utilisation d'une régression linéaire propre à chaque type de marche montre un meilleur accord avec les données : cela signifie que chacune des deux spirales présente une largeur de marche qui lui est propre. Le décalage de périodicité entre les marches de type A et B provient directement du décalage entre le centre des deux spirales. La valeur mesurée de la distance entre le centre des deux spirales par cette méthode est d'environ 25 nm.

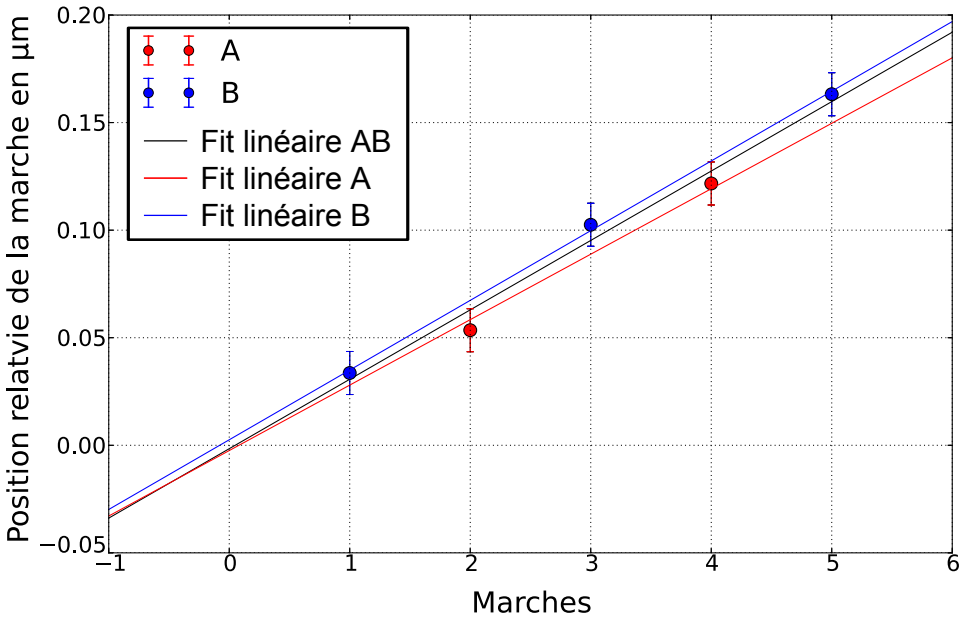


FIGURE 3.42 – Ajustement d'une loi linéaire de la distribution spatiale de marches atomiques d'une double spirale provenant de la figure 3.40.

Cette analyse nous indique que nos spirales sont des spirales d'Archimède [Burton 1951]. Toutefois, nous avons remarqué que contrairement à une spirale classique d'Archimède, nos spirales ne présentent pas une propagation radiale des marches régulière. Comme nous l'avons déjà remarqué, il y a des trous sur ce type d'échantillon. En revanche nous pouvons calculer la densité de trous et la comparer avec la densité de spirale : respectivement 12 par μm^2 et 9 par μm^2. Nous obtenons un ratio de 4 trous pour 3 spirales. Ce ratio peut avoir un lien avec la géométrie du réseau trous/spirales. Suivant le schéma de la figure 3.43, nous pouvons positionner 4 trous dans un réseau de 3 spirales de sorte que celles-ci soient séparées par des trous.

Si nous nous basons sur la théorie BCF, des spirales de croissance devraient fusionner lorsqu'elles entrent en contact [Burton 1951] [Schulze 1999]. Cependant dans nos images AFM, nous remarquons des spirales qui possèdent des terrasses en commun mais également des spirales séparées par des canyons. De même nous

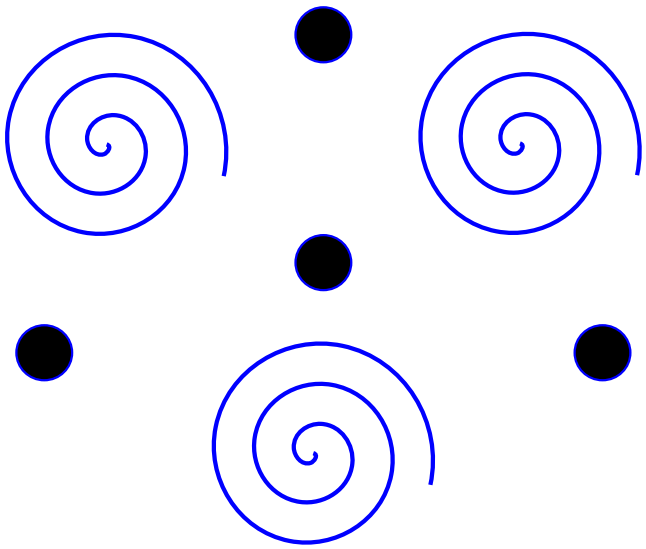


FIGURE 3.43 – Schéma de l'arrangement spatial des trous et des spirales basé sur leur densité.

remarquons que les spirales semblent s'étendre dans certaines directions et pas dans d'autres. L'image de la figure 3.44 illustre par des flèches bleues la propagation des spirales et par des flèches rouges, les lieux de non propagation. Si maintenant nous prenons comme hypothèse que les trous sont présents avant la croissance des spirales, le scénario suivant est possible : à 25 nm la surface est composée de grains épitaxiés de rhénium et de trous (pour une raison encore inconnue), à partir de cette situation, l'augmentation de l'épaisseur de rhénium entraîne une relaxation des contraintes épitaxiales par la formation de dislocations. A ce stade, des spirales commencent alors à se former suivant la croissance BCF. La présence des trous implique un contournement de ceux-ci par les spirales. Les spirales ne peuvent donc croître que dans les directions absentes de trous. Il en résulte une impression de répulsion entre spirales par formation de canyons et accentuation des trous. Mais ce résultat est simplement dû à l'existence de trous au départ.

Le diamètre des trous à 25 nm est différent du diamètre des trous à 50 nm d'épaisseur. Cela résulte du contournement continu des trous par les spirales de croissance. De plus, nous remarquons que la densité de trous entre 25 nm et 50 nm d'épaisseur est la même. Cela signifie que ces trous se forment bien avant les spirales. Il apparaît que le diamètre apparent des trous augmente considérablement lorsque la couche passe de 25 nm à 50 nm. En effet les trous présentent une dimension de l'ordre de 10 nm pour une couche de 25 nm et de l'ordre de 50 nm pour une couche de 50 nm. Il reste ensuite stationnaire.

En ce qui concerne l'apparition de ces doubles spirales, nous avons indiqué que la présence de dislocations en est l'origine. Cependant cela ne suffit pas à expliquer

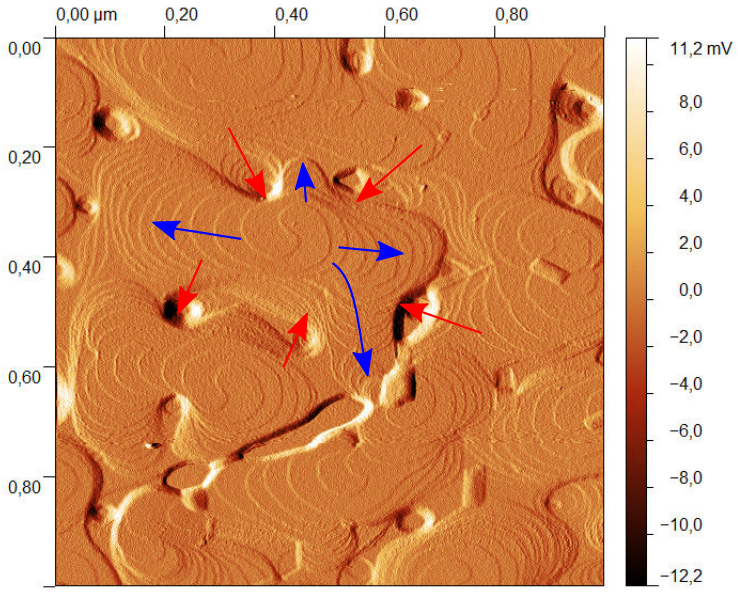


FIGURE 3.44 – Image AFM en amplitude illustrant les obstacles de croissance des spirales et les directions radiales privilégiées.

la présence majoritaire de doubles spirales. Une explication possible est la suivante : lors de la formation des dislocations, la croissance en spirale débute par des spirales simples. Puis avec l'augmentation de l'épaisseur de film, la spirale prend une forme de pyramide. Il est alors plus simple pour une deuxième dislocation de venir émerger au sommet d'une pyramide plutôt que n'importe où ailleurs puisque l'énergie de déformation élastique à relaxer y est la plus importante en raison de l'épaisseur plus grande 2.61 [Hull 2001]. Le schéma de la figure 3.45 illustre cette hypothèse. La courbe rouge représente le bras de la première dislocation à l'origine de la spirale, tandis que la courbe bleue représente un nouveau bras de dislocation. La force motrice tend à pousser le bras de dislocation bleu là où la relaxation sera la plus importante, donc là où l'épaisseur est la plus importante. Une fois près de la surface, le bras de dislocation est "expulsé" vers la surface car la force image, qui représente la résistance à l'avancée de la tête de dislocation à cause des déformations à engendrer dans le réseau cristallin, y est moindre.

Une fois cette seconde dislocation émergée, une seconde spirale simple commence à se développer sur la première. Nous obtenons donc une double spirale après plusieurs tours de croissance. De même suivant, des triples spirales sont tout à fait envisageables. Il a d'ailleurs été observé parfois plusieurs triples et quadruples spirales, par exemple en haut à gauche de l'image AFM de la figure 3.44.

Afin de confirmer cette hypothèse concernant les dislocations comme source de formation des spirales, nous pouvons évaluer la densité de dislocations et la comparer à la densité de spirales. L'équation 3.3 [J.W. Morris 2001] nous permet de relier la

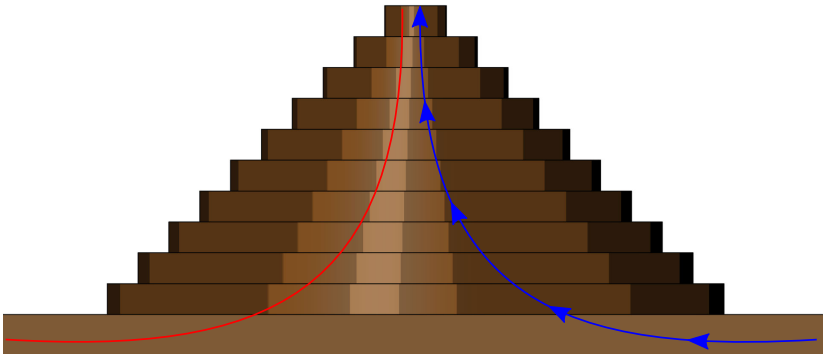


FIGURE 3.45 – Schéma de la propagation d'une seconde dislocation vers le sommet d'une spirale.

densité de dislocations à de simples grandeurs que sont le misfit et la norme du vecteur de Burger.

$$\Omega = \frac{\varepsilon}{b} \tag{3.3}$$

Avec :
Ω : La densité de dislocations
ε : Le misfit entre le substrat et le film
b : La composante du vecteur de Burger qui relaxe le misfit

Cette équation est un calcul purement géométrique qui suppose qu'une densité Ω de dislocations dont la composante planaire b relaxe intégralement le misfit ε. Il s'agit simplement donc d'un modèle de vernier. De plus, cette équation n'est valable que dans le cas d'un film complètement relaxé. En prenant arbitrairement la norme du vecteur de Burgers comme étant la distance inter-plan du rhénium selon l'axe c et le misfit indiqué précédemment dans le paragraphe 2.6.3, nous obtenons une densité de dislocations d'environ 18 par μm^2. La densité de spirale étant évaluée à 9 par μm^2, cela signifie qu'il y a deux fois plus de dislocations que de spirales. Il convient de rappeler que la densité de spirale est en fait la densité de spirales doubles. Il apparaît alors que pour chaque double spirale, deux dislocations sont associées. Cette accord parfait entre densité de dislocations et de double spirale renforce notre hypothèse.

3.5.2 Synthèse sur la cinétique de croissance en spirales de films minces de rhénium sur saphir

Cette étude sur la croissance en spirales du rhénium indique plusieurs choses. Les spirales apparaissent à une épaisseur supérieure à 25 nm, épaisseur critique de notre système, et leur dimension spatiale est directement liée à la température

utilisée pour la croissance du film. Leur apparition résulte de la présence de dislocations une fois l'épaisseur critique dépassée, ou bien provenant directement du substrat. Une formation de simple spirale en premier lieu est probable. S'en suit alors l'émergence de nouvelles dislocations au sommet des spirales. Il en résulte des spirales principalement doubles. Le parfait accord entre la densité de dislocations et de double spirales renforce cette hypothèse sur leur origine. Enfin, le procédé EJM étant un procédé hors équilibre, l'observation de spirales de croissance de type BCF ne peut être expliqué que par deux éléments : le très faible flux atomique arrivant à la surface de l'échantillon et enfin une très grande mobilité de ces adatomes. Nous savons déjà que le flux de dépôt est très faible, 0.1 Å.s^{-1}, il nous reste à étudier la diffusion du rhénium. Dans cet objectif, les deux prochaines sections portent sur les premiers stades de croissance du rhénium sur saphir et de la diffusion du rhénium.

3.6 Étude des premiers stades de croissance du rhénium sur saphir

Dans cette section, nous allons étudier les premiers stades de dépôt du rhénium sur saphir. Nous avons réalisé des échantillons de type C (température initiale de 1040 K) dont les épaisseurs varient de 1 mono-couche à 60 mono-couches. Nous allons présenter des images optiques et AFM de ces échantillons.

3.6.1 Analyse optique

Nous présentons ici plusieurs micrographies optiques d'échantillons élaborés à 1040 K et correspondant à des épaisseurs nominales de 2 à 60 monocouches (MC). Les images présentées sont caractéristiques des morphologies observées.

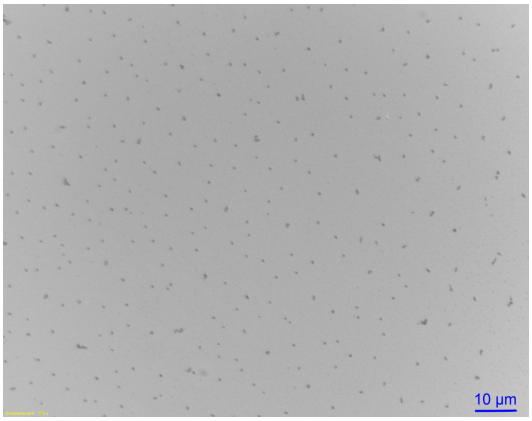


FIGURE 3.46 – Image optique d'un échantillon déposé à 1040 K de 2 mono-couches d'épaisseur.

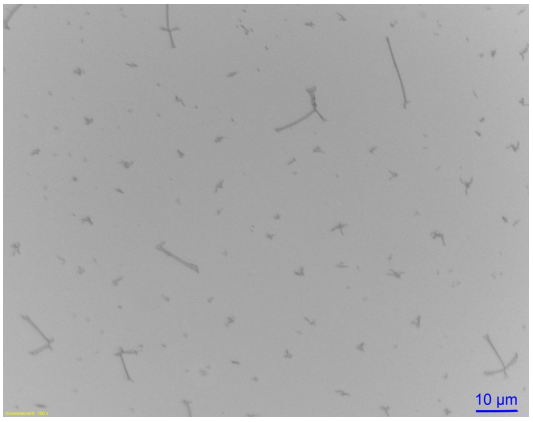


FIGURE 3.47 – Image optique d'un échantillon de type C de 3 mono-couches de rhénium.

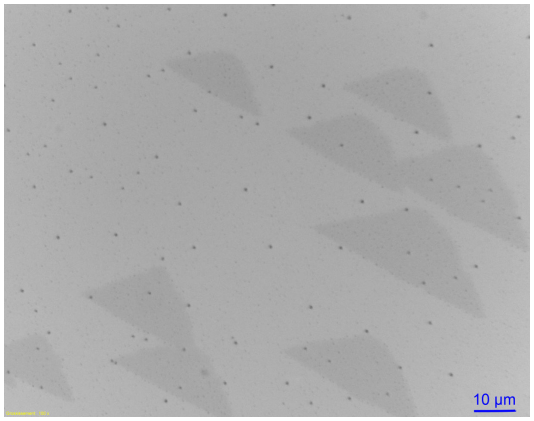


FIGURE 3.48 – Image optique d'un échantillon de type C de 15 mono-couches de rhénium.

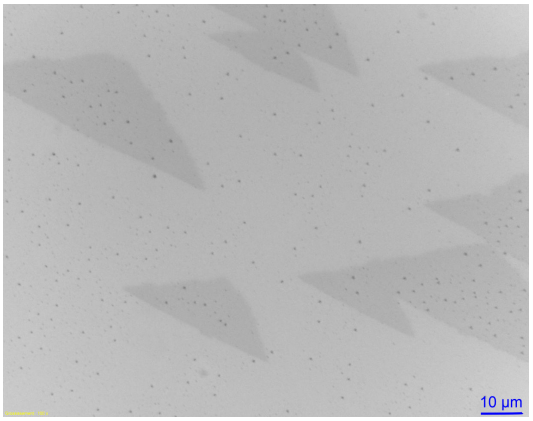


FIGURE 3.49 – Image optique d'un échantillon de type C de 30 mono-couches de rhénium.

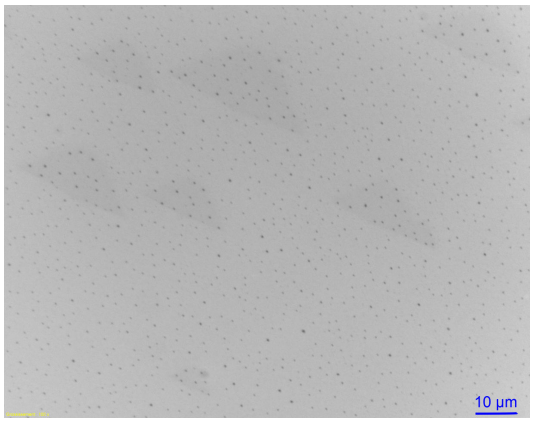


FIGURE 3.50 – Image optique d'un échantillon de type C de 45 mono-couches de rhénium.

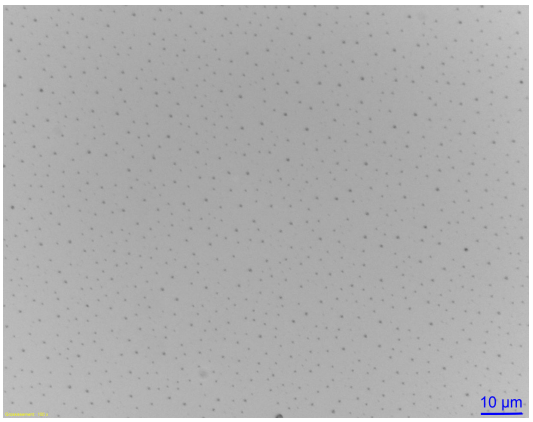


FIGURE 3.51 – Image optique d'un échantillon de type C de 60 mono-couches de rhénium.

3.6.1.1 Dépôt de 2 mono-couches de rhénium

Il est remarquable de constater que même pour une épaisseur nominale déposée aussi faible, des objets macroscopiques apparaissent au microscope optique comme l'illustre l'image de la figure 3.46.

Sur l'image de la figure 3.46, nous remarquons deux types d'îlots dont la densité peut être estimée à 0.025 îlots/μm^2 pour les petits îlots et 0.0008 îlots/μm^2 pour les plus gros, ce qui donne une densité d'objet total de près de 0.025 îlots/μm^2. Il est important de préciser que la taille apparente de ces grains est trompeuse, car la taille observée des objets est souvent de l'ordre des longueurs d'ondes optiques.

3.6.1.2 Dépôt de 3 mono-couches de rhénium

Sur l'image de la figure 3.47, nous remarquons maintenant trois types d'îlots de tailles différentes. Des îlots assez petits (A), des îlots de taille moyenne (B) qui présentent des "branches" dissymétriques et enfin des îlots très gros (C) de forme allongée ayant un, deux, trois ou quatre branches. La densité pour ces différents îlots peut être estimée à 0.0006 îlots/μm^2 pour les plus gros objets. Nous trouvons 0.003 îlots/μm^2 pour les objets de taille moyenne, et enfin, pour les plus petits îlots, nous avons 0.007 îlots/μm^2. Si maintenant, nous considérons l'ensemble des îlots, indépendamment de leur taille, nous trouvons une densité de 0.010 îlots/μm^2 qui est environ la moitié de la densité calculée pour l'échantillon de 2 mono-couches.

3.6.1.3 Dépôt de 15 mono-couches de rhénium

Sur l'image de la figure 3.48, nous remarquons des triangles sombres et des îlots. Les triangles sombres correspondent à des défauts du substrat et ont une morphologie et un alignement identiques aux défauts de substrat que nous avons présentés plus tôt et que nous avons baptisés demi-lunes au paragraphe 2.4.6. Ces défauts sont révélés en imagerie optique après dépôt de rhénium à cause de la modification de surface du rhénium spécifique à ces zones comme nous le verrons plus loin. Les îlots visibles ont une densité estimée à 0.007 îlots/μm^2.

3.6.1.4 Dépôt de 30 mono-couches de rhénium

Sur l'image de la figure 3.49, nous remarquons également les triangles sombres et des îlots. Les îlots visibles sont séparables en deux catégories en fonction de leur taille. La densité des gros îlots est de 0.006 îlots/μm^2, et celle des petits vaut 0.01 îlots/μm^2. La totalité présente une densité de 0.016 îlots/μm^2.

3.6.1.5 Dépôt de 45 mono-couches de rhénium

Sur l'image de la figure 3.50, nous remarquons encore les triangles sombres mais avec un contraste beaucoup plus faible. Des îlots sont visibles avec deux types : des petits et des moyens. La densité des petits îlots est de 0.002 îlots/μm^2, celle

des îlots moyens est de 0.078 îlots/μm^2. Enfin la densité totale d'îlots est donc de 0.08 îlots/μm^2.

3.6.1.6 Dépôt de 60 mono-couches de rhénium

Sur l'image de la figure 3.51, nous ne remarquons plus les triangles. Des îlots sont visibles, avec pour densité totale : 0.26 îlots/μm^2.

3.6.1.7 Évolution de la densité de grains entre 15, 30, 45 et 60 mono-couches de rhénium

La figure 3.52 montre l'évolution de la densité totale des îlots en fonction de l'épaisseur nominale de rhénium. Si maintenant nous regardons la densité d'îlots en fonction du nombre de mono-couches déposées, nous remarquons une loi exponentielle illustrée par l'image de la figure 3.52. Cette observation n'est valable que si l'on considère une épaisseur d'au moins 15 mono-couches. Car si nous ajoutons nos mesures de densité pour 2 et 3 mono-couches, nous perdons le comportement exponentiel. Nous observons une décroissance de la densité d'îlots entre 2 et 3 mono-couches. En fait la densité de grains semble posséder deux régimes, l'un pour des épaisseurs de l'ordre de quelques mono-couches et un autre comportement pour des épaisseurs de l'ordre de la dizaine de mono-couches. Il est à noter également que ce comportement n'est valable que pour des épaisseurs inférieure à 125 mono-couches (25 nm) puisque pour ce type d'épaisseur nous n'observons plus d'objets tridimensionnels à la surface pour une température de dépôt comparable.

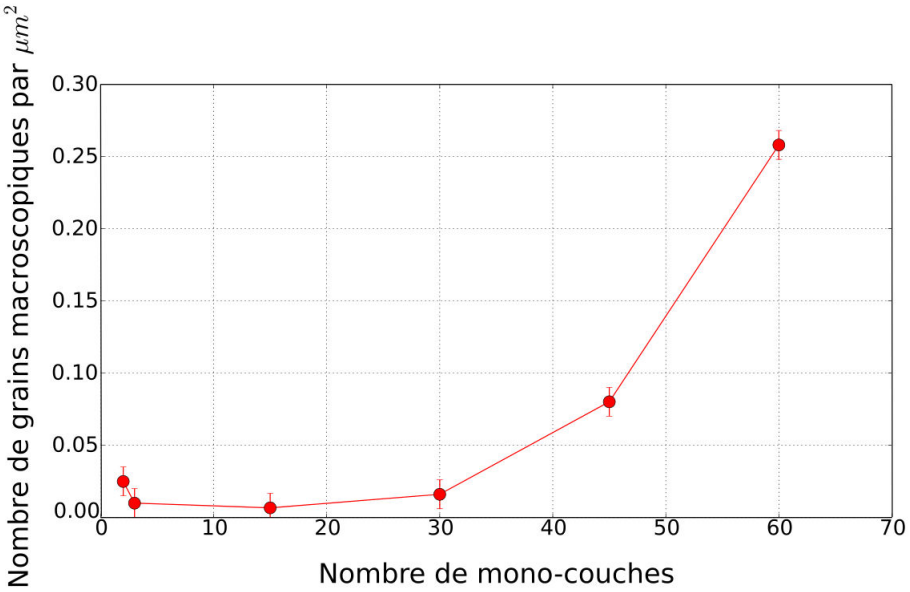


FIGURE 3.52 – Densité des grains macroscopiques entre 2 et 60 mono-couches.

Nous allons maintenant observer à l'AFM les surfaces de ces échantillons afin de mieux comprendre les premiers stades de croissance du rhénium sur saphir.

3.6.2 Analyse AFM

Nous avons étudié les premiers stades de croissance du rhénium sur saphir par imagerie optique. Nous allons présenter ici les observations AFM. Nous commençons par un échantillon dont le substrat présente des "demi-lunes" : il s'agit des défauts de surface de certains substrats qui ont été présentés dans le chapitre 2. Nous avons supposé que ces défauts présentent une modification de l'état de surface affectant la phase du signal AFM.

3.6.2.1 Dépôt de 1 mono-couche de rhénium

L'image AFM en amplitude de la figure 3.53 présente la surface d'un échantillon d'une mono-couche de rhénium déposée sur un substrat de saphir. Nous remarquons l'aspect tridimensionnel de la croissance : la surface est composée de nombreux îlots de deux types. Des petits îlots de forte densité : 2.478 îlots/μm^2 et des plus gros dont la densité est plus faible : 0.0684 îlots/μm^2. Nous remarquons que les plus gros îlots se trouvent à l'intérieur des demi-lunes. Il n'y a de plus aucun petit îlots à l'intérieur des demi-lunes, mais seulement des gros îlots.

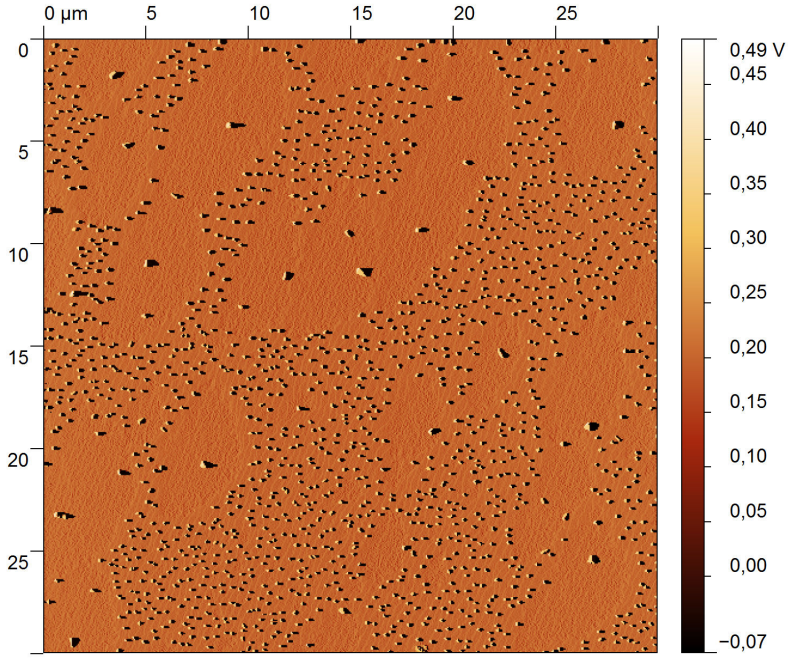


FIGURE 3.53 – Image AFM en amplitude de 30 μm par 30 μm d'une mono-couche de rhénium déposée.

Cette observation indique que le coefficient de diffusion du rhénium est diffé-

rent à l'intérieur des demi-lunes. Cela vient confirmer notre hypothèse quant à une terminaison atomique différente au niveau des demi-lunes.

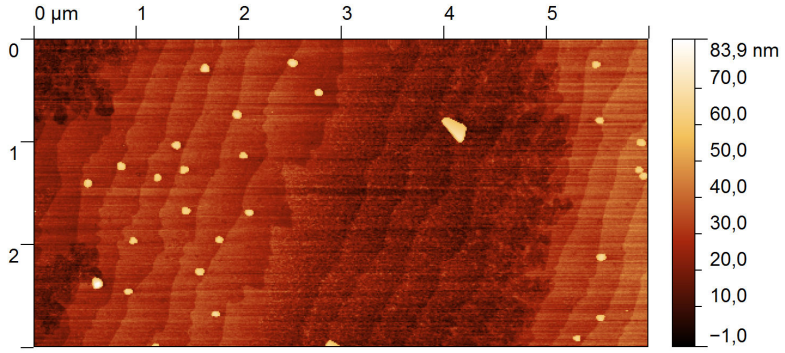


FIGURE 3.54 – Image AFM en hauteur saturée de 6 μm par 3 μm d'un dépôt nominal de une mono-couche de rhénium. La partie centrale est un défaut de type demi-lune, où la densité de nucléation des îlots est très différente du reste de l'image.

Nous illustrons par la figure 3.54 ce phénomène. Cette image a été saturée pour donner un meilleur contraste à la surface du substrat. Nous voyons clairement la différence de densité et de taille d'objets entre les deux types de surface. Enfin si nous faisons le calcul de la quantité de matière contenue dans les îlots au centre de la demi-lune, nous trouvons que cela correspond à la quantité de matière nominale d'une mono-couche de rhénium déposée sur toute la surface de la "demi-lune".

Si maintenant nous regardons l'image de la figure 3.55, nous observons les marches atomiques du saphir et la quantité de matière contenue dans ces objets correspond à une mono-couche de rhénium déposée sur l'ensemble de la surface imagée.

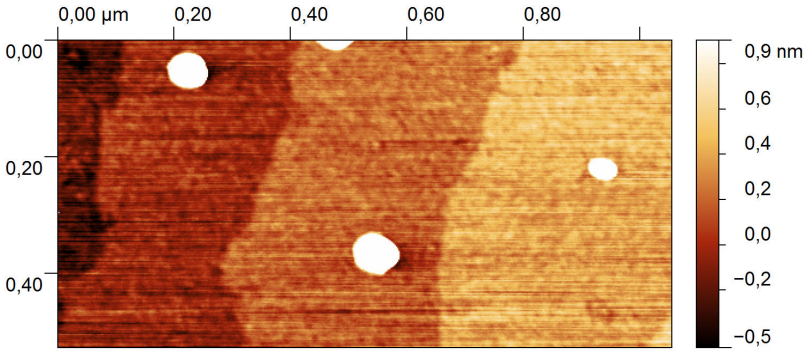


FIGURE 3.55 – Image AFM en hauteur saturée de 1 μm par 0.5 μm d'une mono-couche de rhénium déposée en dehors des défauts de type "demi-lune".

Nous pouvons donc conclure qu'indépendamment de l'état de surface, la croissance du rhénium débute par une croissance du type Volmer-Weber. Ensuite, la

différence entre la densité de nucléation à l'intérieur des demi-lunes et à l'extérieur indique que le coefficient de diffusion n'est pas le même, sans doute à cause d'une différence de l'état de surface. Ce coefficient de diffusion est plus grand à l'intérieur des demi-lunes. Cet effet explique l'observation en imagerie optique des triangles sombres.

3.6.2.2 Dépôt de 2 mono-couches de rhénium

Nous allons étudier le dépôt de 2 mono-couches de rhénium. Comme illustré dans la section précédente en imagerie optique, le dépôt de 2 mono-couches de rhénium présente deux types de grain macroscopiques. L'image AFM 3.56 montre la surface de cet échantillon. Les îlots sont ceux qui ont été observés en optique, du moins les plus gros. Il est remarquable que dans les environs du plus gros îlots, il n'y ait pas d'îlots avant une certaines distance de l'ordre d'une dizaine de microns.

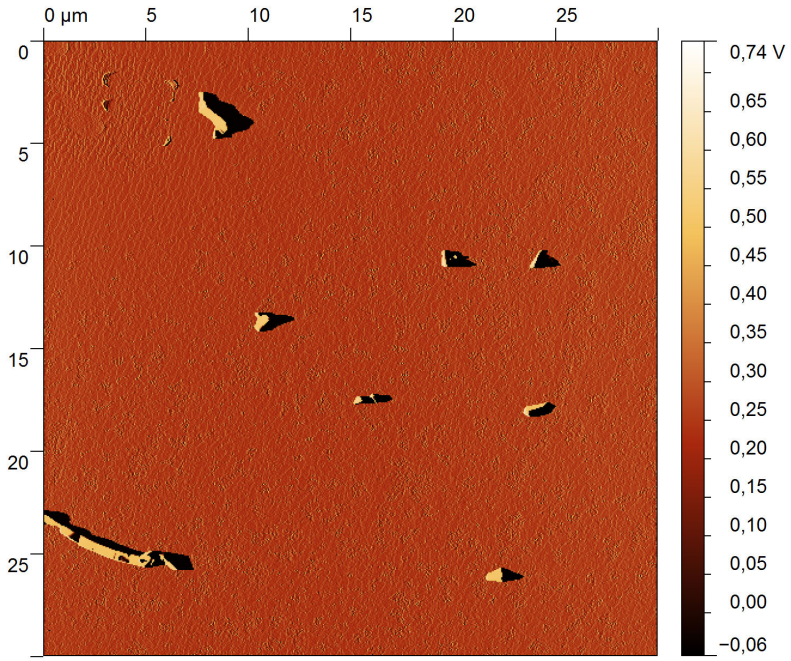


FIGURE 3.56 – Image AFM en amplitude de 30 μm par 30 μm de 2 mono-couches de rhénium.

L'image AFM de la figure 3.57 montre la structure en marches atomiques autour d'un petit îlot de rhénium. La périodicité des marches du substrat, d'environs 300 nm, est encore visible mais la structure des terrasses montre qu'un dépôt est effectué et a perturbé la régularité des terrasses.

Enfin, nous présentons l'image de la figure 3.58. Sur cette image nous pouvons montrer que les niveaux les plus hauts de certaines terrasses correspondent aux niveaux les plus bas de terrasses supérieures. Nous représentons cette situation avec l'image colorisée 3.59 où chaque couleur représente un niveau de hauteur. Cette

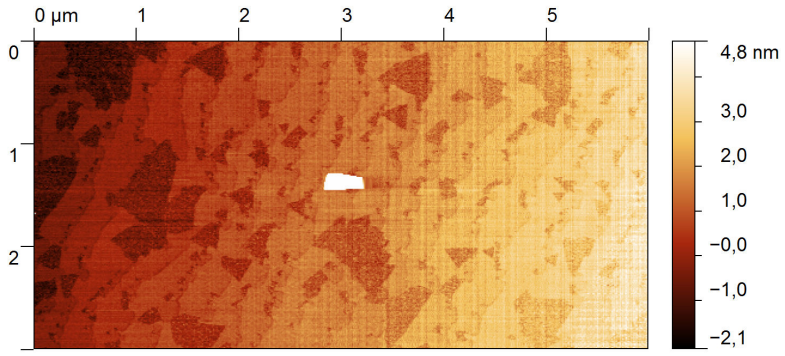


FIGURE 3.57 – Image AFM en hauteur saturée de 6 μm par 3 μm de 2 mono-couches de rhénium. Les variations de contraste sur les terrasses correspondent à plusieurs hauteurs atomiques (par exemple, les creux sombres en forme de triangle).

colorisation a été réalisée par analyse d'image.

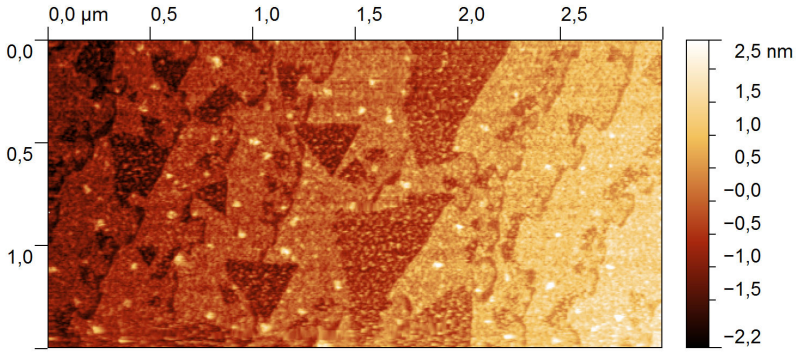


FIGURE 3.58 – Image AFM en hauteur saturée de 3 μm par 1.5 μm de 2 mono-couches de rhénium.

Pour 2 mono-couches de rhénium, il y a donc formation de deux types d'îlots, des très gros et des plus petits. La surface inter-îlots présente une décoration des marches sur plusieurs niveaux, mais également des zones non décorées. Sur cet échantillon, il est impossible de dire si il y a ou non des demi-lunes.

3.6.2.3 Dépôt de 3 mono-couches de rhénium

Nous étudions maintenant la situation pour 3 mono-couches de rhénium sur saphir. Nous avons observé en imagerie optique la présence de très gros objets de formes particulières présentant des symétries. L'image AFM en amplitude de la figure 3.60 représente le dépôt de 3 mono-couches avec trois objets de taille moyenne en comparaison avec les gros objets visibles en imagerie optique sur le même échantillon. Ces objets présentent clairement un axe de symétrie. En plus de ces objets, cette image montre l'alignement des marches atomiques.

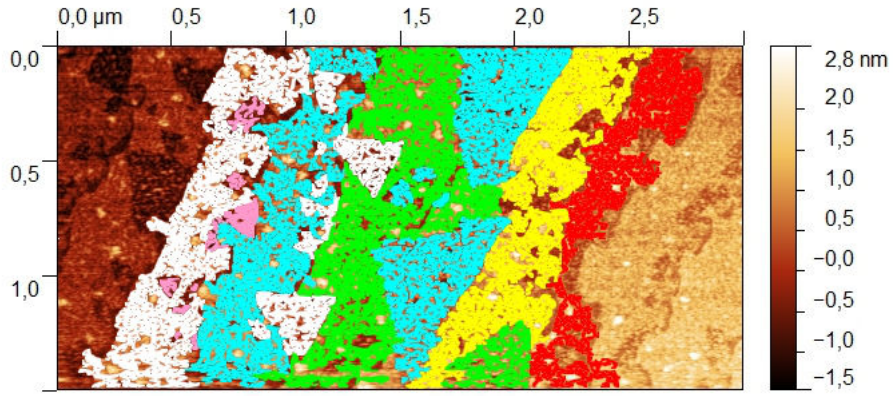


FIGURE 3.59 – Image AFM colorisée en hauteur de 2 mono-couches de rhénium. Chaque couleur correspond à un niveau de hauteur identique. Le code couleur est arbitraire et ne sert qu'à identifier les zones de mêmes hauteurs présentent dans l'image de la figure 3.58.

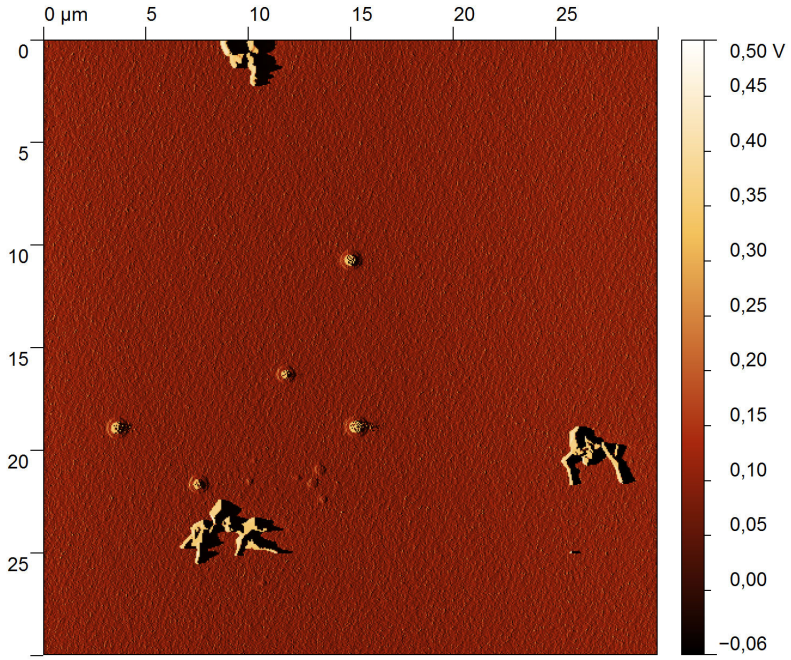


FIGURE 3.60 – Image AFM en amplitude de 30 μm par 30 μm de 3 mono-couches de rhénium.

Lorsque l'on image une zone entre ces grains, nous obtenons l'image de la figure 3.61 qui montre un recouvrement des marches atomiques du saphir par du rhénium. La direction des marches est encore conservée. On remarque également que les points de nucléation semblent se trouver en bord de terrasses, ce qui n'est pas attendu.

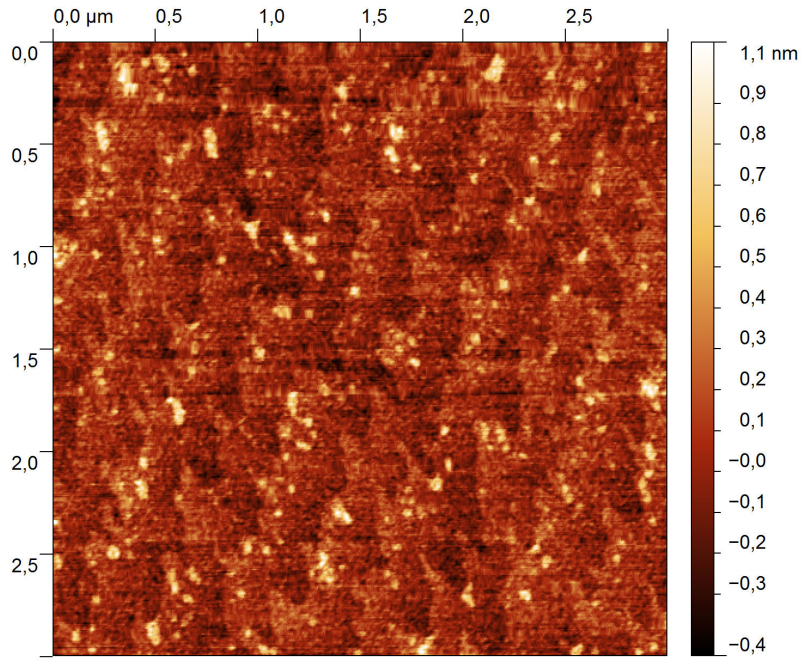


FIGURE 3.61 – Image AFM en hauteur de 3 μm par 3 μm de 3 mono-couches de rhénium.

Nous venons de voir les premiers stades de dépôt du rhénium sur saphir à travers des dépôts de 1, 2 et enfin 3 mono-couches. Nous observons une croissance tridimensionnelle en premier lieu. Pour 2 mono-couches, la croissance tridimensionnelle continue avec en plus une croissance bidimensionnelle qui se met en place de sorte que pour trois mono-couches nous observons de très gros objets macroscopiques et un recouvrement complet de la surface de l'échantillon. Cette croissance est du type Stranski-Krastanov.

L'étape suivante est l'étude de 15, 30 45 et enfin 60 mono-couches déposées. Nous avons vu en imagerie optique que pour 15 mono-couches les plus gros objets macroscopiques visibles à 3 mono-couches avaient disparu. Nous allons donc imager en AFM la surface de ce type d'échantillon. Nous rappelons également que pour les échantillons de 15, 30 et 45 mono-couches, nous avons pu observer des demi-lunes en imagerie optique. Lors des mesures AFM, l'optique de positionnement n'étant pas aussi performante que celle de notre microscope optique, nous avons pu repérer les demi-lunes uniquement pour les échantillons de 15 et 30 mono-couches.

3.6.2.4 Dépôt de 15 mono-couches de rhénium

L'image de la figure 3.62 représente une image AFM en amplitude dans une zone dite "demi-lune" et présente un des objets visibles en optique, ainsi qu'une série d'objets plus petits de morphologie cristallographique (angles, facettes). Encore une fois, une zone de déplétion est très bien délimitée autour des plus gros objets.

L'image AFM en amplitude de la figure 3.63 montre plus précisément ces objets cristallins mais illustre surtout que pour cette épaisseur, l'orientation des marches n'est plus visible du moins dans la zone d'une "demi-lune".

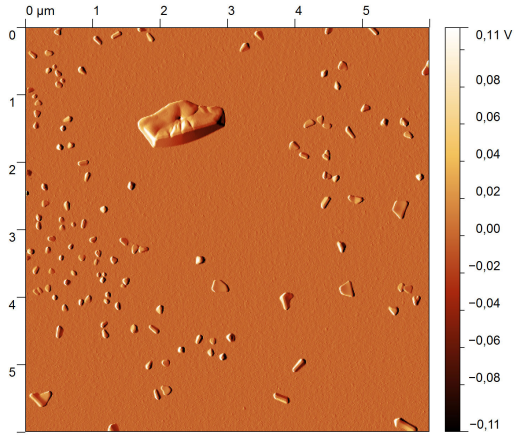


FIGURE 3.62 – Image AFM en amplitude de 6 μm par 6 μm de 15 mono-couches de rhénium dans une "demi-lune".

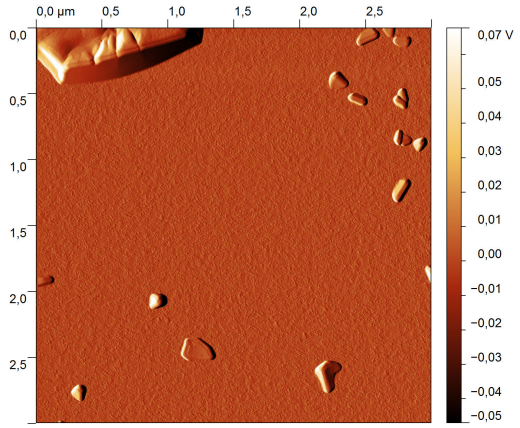


FIGURE 3.63 – Image AFM en amplitude de 3 μm par 3 μm de 15 mono-couches de rhénium dans une "demi-lune".

Nous allons maintenant présenter des images de cet échantillon mais en dehors des zones des demi-lunes. L'image en amplitude de la figure 3.64 représente la surface de l'échantillon pour une zone en dehors des demi-lunes. Nous remarquons des objets microscopiques identiques aux objets situés dans les "demi-lunes". La densité de ces objets est d'ailleurs identique. L'image de la figure 3.65 présente un agrandissement de cette même zone. La taille des objets de cette image est d'environ 75 nm et correspond à la taille des objets de même densité pour une zone dans une "demi-lune".

Si maintenant nous imageons sur une échelle encore plus petite, nous voyons des grains dans l'image en amplitude de la figure 3.66. De nombreux grains de dimension 15 nm recouvrent la totalité de l'espace inter-objets. Ces grains semblent être en contact les uns avec les autres. Une imagerie en variation de phase ne révèle aucun contraste particulier sur cette image.

Il est important de présenter les similitudes entre une zone dans une "demi-lune" et une zone en dehors. La densité des objets est la même, ainsi que leur taille. La principale différence entre ces deux zones provient du recouvrement inter-grains. Nous avons remarqué que pour une zone dans les demi-lunes, la surface est très bruité

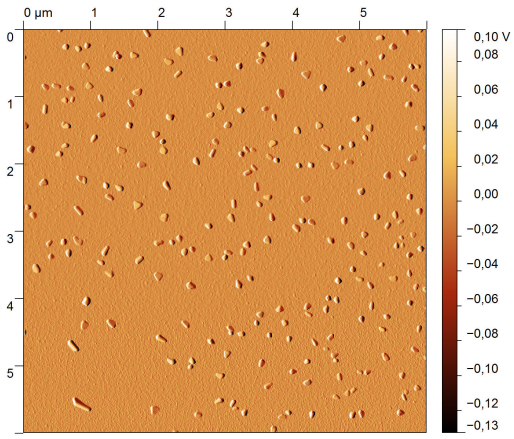


FIGURE 3.64 – Image AFM en amplitude de 6 μm par 6 μm de 15 mono-couches de rhénium hors d'une "demi-lune".

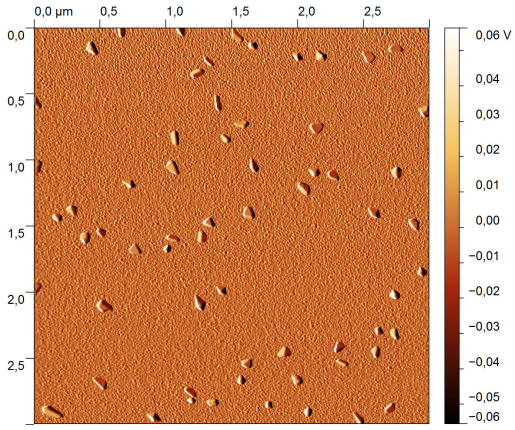


FIGURE 3.65 – Image AFM en amplitude de 3 μm par 3 μm de 15 mono-couches de rhénium hors d'une "demi-lune".

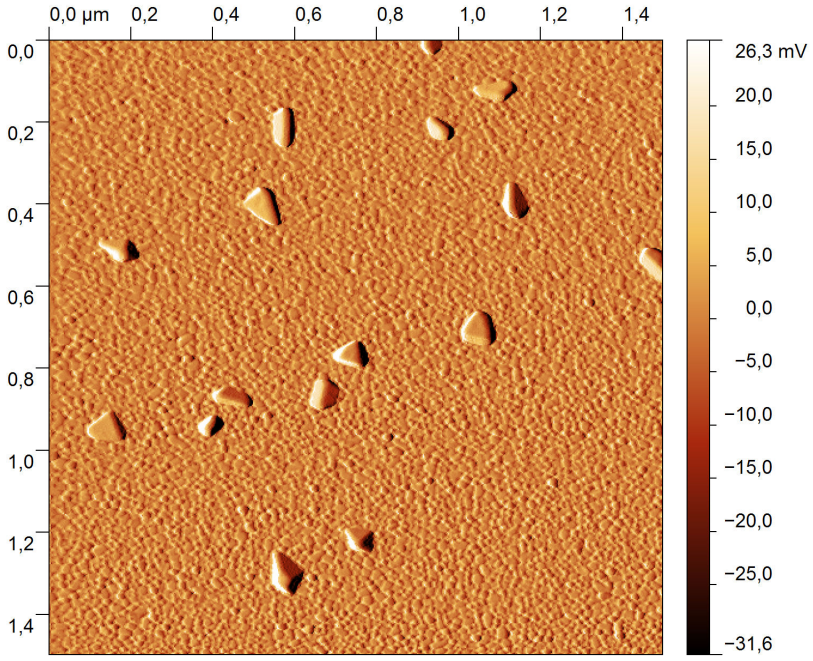


FIGURE 3.66 – Image AFM en hauteur de 1.5 μm par 1.5 μm de 15 mono-couches de rhénium hors d'une "demi-lune".

(paragraphe 2.4.6)alors que pour une zone en dehors, nous imageons aisément des grains de dimension nanométrique.

3.6.2.5 Dépôt de 30 mono-couches de rhénium

Nous observons sur l'image en amplitude de la figure 3.67 qui se trouve dans une demi-lune, un objet visible en imagerie optique et une série d'objets tridimensionnels plus petits autour, avec toujours une zone absente de petits objets autour des plus gros. Comme précédemment, la zone inter-grains semble bruitée.

Si maintenant nous imageons une zone en dehors des demi-lunes, nous obtenons l'image de la figure 3.68 sur laquelle nous retrouvons des petits objets tridimensionnels et des grains entre ces objets qui tapissent la surface de l'échantillon. Ces grains sont beaucoup plus visibles sur l'image saturée en hauteur de la figure 3.69. Il semble que les grains précédents sur 15 mono-couches ont coalescé, fusionné, pour former des grains plus gros, de dimension 20-25 nm, et dont les niveaux en hauteur sont variables.

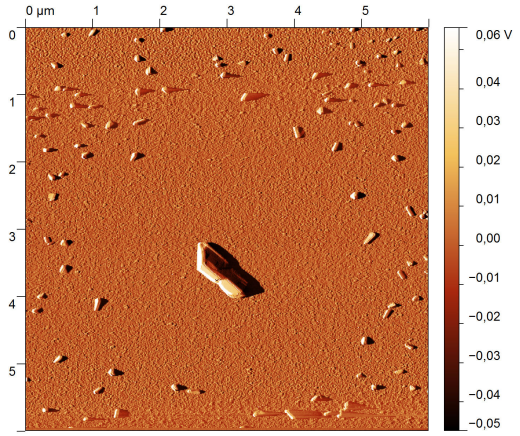


FIGURE 3.67 – Image AFM en amplitude de 6 μm par 6 μm de 30 mono-couches de rhénium dans une "demi-lune".

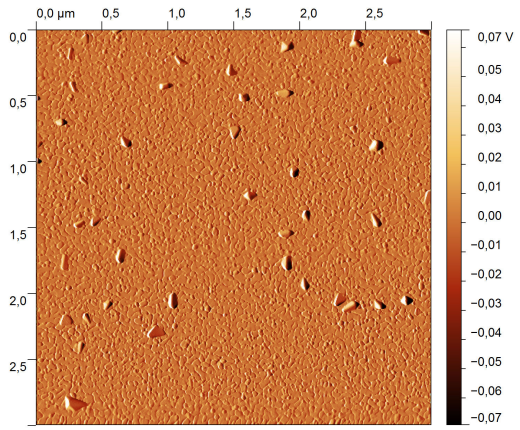


FIGURE 3.68 – Image AFM en amplitude de 3 μm par 3 μm de 30 mono-couches de rhénium hors d'une "demi-lune".

Encore une fois, une imagerie en variation de phase ne révèle aucun contraste particulier, et la densité des objets microscopiques est identique que l'on se trouve dans une "demi-lune" ou en dehors, la seule différence est la morphologie du recouvrement de la surface inter-grains.

3.6.2.6 Dépôt de 45 mono-couches de rhénium

Pour cette épaisseur d'environ 9 nm, nous présentons l'image en amplitude de la figure 3.70 qui illustre la présence d'un objet tridimensionnel à l'évidence cristallisé (angles à 120 degrés) sur un fond constitué de deux structures. Il y a en effet des zones assez planes entourées de grains. Si nous étudions cette surface plus en détail

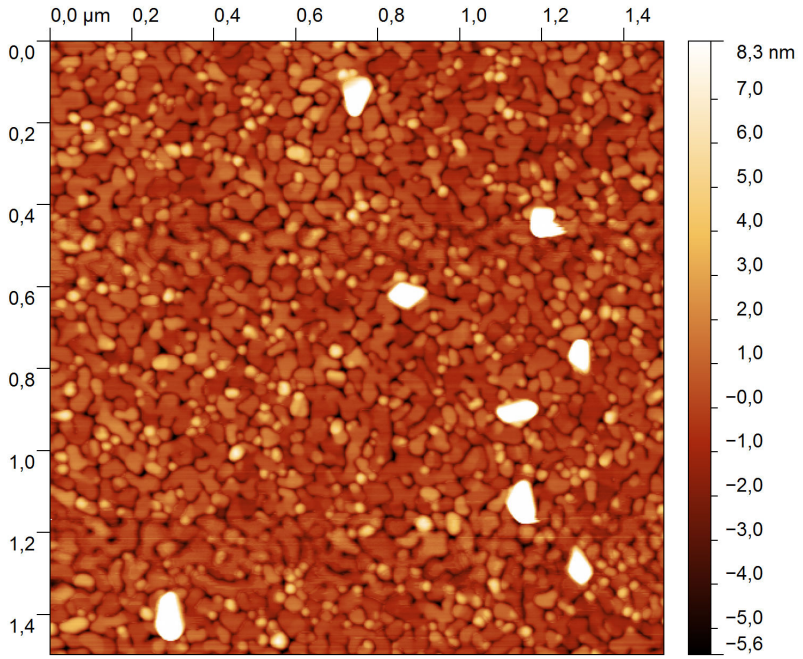


FIGURE 3.69 – Image AFM en hauteur saturée de 1.5 μm par 1.5 μm de 30 mono-couches de rhénium hors d'une "demi-lune".

avec l'image en variation de phase de la figure 3.71, nous remarquons que maintenant un contraste apparaît entre les zones dites planes et les grains.

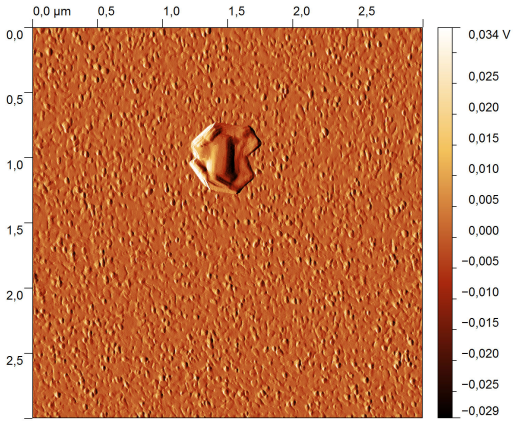


FIGURE 3.70 – Image AFM en amplitude de 3 μm par 3 μm de 45 mono-couches de rhénium.

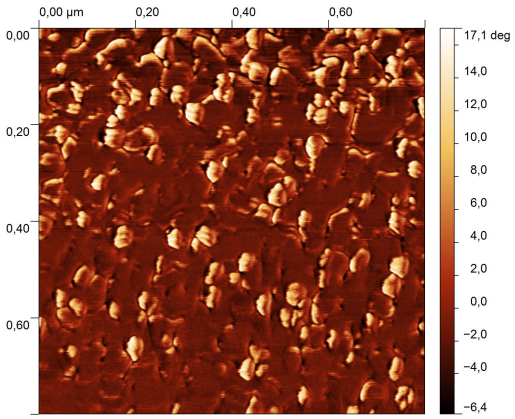


FIGURE 3.71 – Image AFM en variation de phase de 0.8 μm par 0.8 μm de 45 mono-couches de rhénium.

La dissipation énergétique n'étant pas la même, nous pouvons supposer que les zones sombres sont épitaxiées et que les grains ont une structure cristallographique

ne respectant pas celle du film. La dissipation énergétique de la surface est propre à sa structure cristalline relativement à son environnement cristallin. Cette différence de contraste est similaire à celle observée dans les sections précédentes entre des zones supposées épitaxiées et des grains supposés non épitaxiés. Il est important de préciser qu'il ne nous est pas possible de savoir si ces images proviennent de l'intérieur d'une "demi-lune" ou non. Néanmoins, plusieurs zones imagées présentent la même morphologie.

3.6.2.7 Dépôt de 60 mono-couches de rhénium

Enfin nous terminons notre étude des premiers stades de dépôt du rhénium sur saphir avec l'échantillon de 60 mono-couches, soit environ 12 nm. Nous observons d'abord sur l'image en amplitude de la figure 3.72 deux très gros objets sur un fond composé de grains et des zones plus planes. Si nous imageons une surface plus petite, comme dans l'image en hauteur de la figure 3.73, nous révélons alors trois types de structures : des trous, des petits grains et des zones assez planes. Si nous réduisons encore la taille de la zone imagée, nous voyons dans l'image de la figure 3.74 que la surface est assez plane si l'on fait abstraction des petits grains dont la taille est d'environ 28 nm, alors que la taille des zones assez planes vaut une centaine de nanomètres.

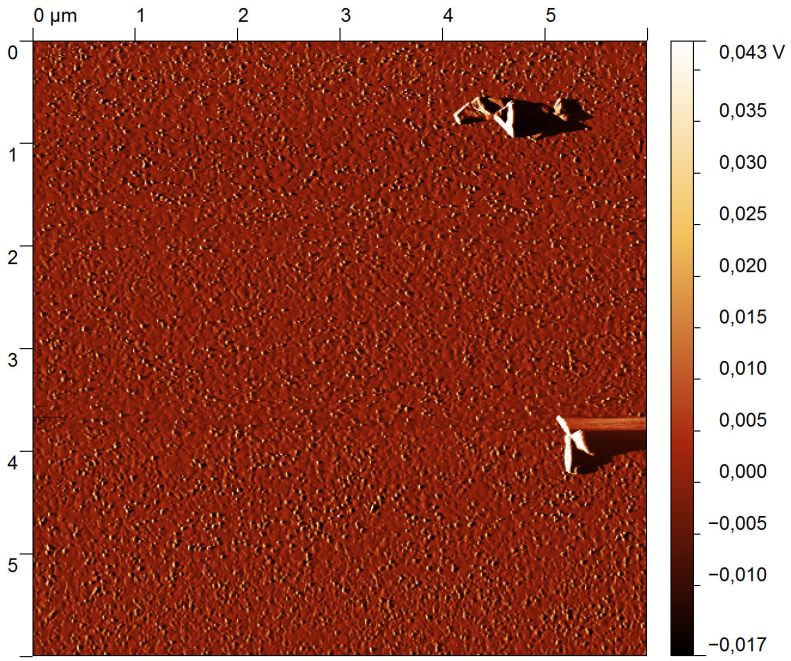


FIGURE 3.72 – Image AFM en amplitude de 6 μm par 6 μm de 60 mono-couches de rhénium.

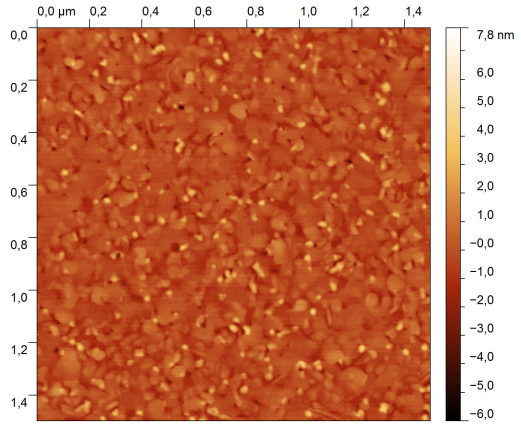


FIGURE 3.73 – Image AFM en hauteur de 1.5 μm par 1.5 μm de 60 mono-couches de rhénium.

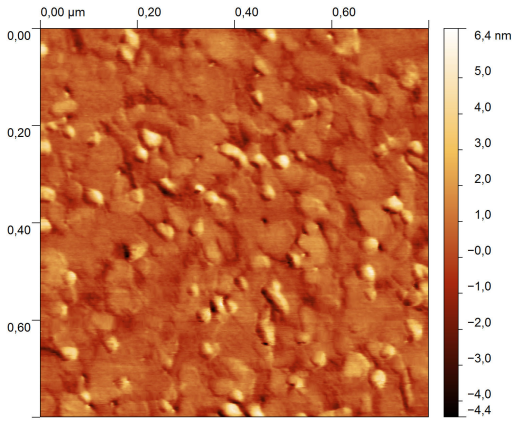


FIGURE 3.74 – Image AFM en hauteur de 0.8 μm par 0.8 μm de 60 mono-couches de rhénium.

3.6.2.8 Synthèse sur l'analyse AFM

Cette analyse AFM nous permet de révéler plus précisément le rapport entre la densité de grains et leur dimensions. Les grains macroscopiques visibles en optique ont été analysés par AFM en ce qui concerne leur dimension et par microscopie optique pour ce qui est de leur densité. Nous tirons de ces analyses qu'avec l'augmentation de l'épaisseur déposée, la densité de grains macroscopiques croît et en même temps le volume de ces objets macroscopiques diminue.

Si nous analysons maintenant la densité de grains microscopiques mesurée par AFM et que nous la comparons au volume des grains microscopiques, nous observons que la densité ainsi que le volume des objets microscopiques diminuent à mesure que l'épaisseur du film augmente.

Nous avons étudié l'évolution de la densité des deux types de grains par rapport à l'épaisseur de rhénium. Il apparaît que la densité de grains macroscopiques croît tandis que la densité de grains microscopiques diminue. Cela signifie qu'il y a nucléation de plus en plus de grains macroscopiques pouvant s'expliquer par la croissance des grains microscopiques qui deviennent alors macroscopiques.

Ensuite, il apparaît que lorsque l'épaisseur augmente, la densité de grains macroscopiques augmente également mais leur taille tend à diminuer. Cela signifie qu'il y a un transfert de matière en provenance des grains macroscopiques vers la couche mince ou bien vers les grains microscopiques. Ces grains microscopiques deviennent alors des grains macroscopiques, augmentant ainsi la densité de grains macroscopiques. Ce phénomène reste à être précisé.

Pour finir, il convient de parler des demi-lunes. Leur impact est important dès la première mono-couche déposée. Le coefficient de diffusion y est plus élevé. Jusqu'à 45 mono-couches de rhénium, il y a une morphologie de surface très différente entre les "demi-lunes" et le reste de l'échantillon. La morphologie du film est meilleure en

dehors des demi-lunes avec la présence de grains qui coalescent, fusionnent, lorsque l'épaisseur du film croît. Toutefois, à 45 mono-couches, la morphologie du film est identique en tout point de sa surface. L'impact de ces défauts de surface semble donc être limité à des épaisseurs en dessous de la dizaine de nanomètres.

3.6.3 Synthèse sur les premiers stades de dépôt

Nous pouvons conclure cette étude par AFM de la morphologie de surface de films ultra minces de rhénium sur saphir en affirmant que cette croissance est une croissance qui débute par un mode tridimensionnel pour la première couche. Puis la cinétique de croissance impose une compétition entre croissance bidimensionnelle et tridimensionnelle. A 3 mono-couches déposées, nous observons un fond continu et des objets macroscopiques en surface. Ces mêmes objets ne sont plus présents pour des épaisseurs plus importantes. Notre hypothèse est qu'il y a une transition de phase dans la croissance du rhénium. Ces objets disparaissent au delà d'une certaine épaisseur. Les grains finissent par se désagréger à mesure que la surface environnante s'épaissit en rhénium. Ce changement d'épaisseur même de quelques mono-couches peut suffire pour changer l'énergie de surface et entraîner une désagrégation des nano-particules expliquant leur disparition. En effet pour des épaisseurs de l'ordre de 50 nm et à condition que la température de dépôt soit supérieure à 1000 K, aucun objet n'est visible à la surface après le dépôt. Concernant la taille des plus gros objets, nous pouvons faire l'hypothèse que leur taille provient peut-être de leur oxydation. En effet les analyses et imageries sont réalisées ex-situ et il est connu que le rhénium a une très forte réactivité avec l'oxygène quand il se trouve sous une forme de nano-particule [Revina 2013] [Kessler 2012].

3.7 Oxydation de cristaux de rhénium

Dans cette section, nous allons présenter une série d'observations faites sur des échantillons de rhénium de type B, c'est à dire à une température initiale de 970 K. Pour ces échantillons, nous avons systématiquement observé des objets macroscopiques en surface après les dépôts. Nos études montrent qu'il s'agit d'oxyde de rhénium.

3.7.1 Observation optique

L'image de la figure 3.75 est une image optique d'un échantillon d'épaisseur 25 nm déposé à 970 K (un type B) sur lequel la lithographie pour des mesures de transport électronique avait été réalisée. Cette image a été réalisée plusieurs mois après que l'échantillon eut séjourné à l'air. Nous remarquons un très grand nombre d'objets à sa surface. De plus ces objets semblent parfois alignés suivant des lignes courbées.

Ces objets semblent présenter une taille assez comparable entre eux. Nous allons les imager au microscope électronique à balayage. Leur alignement n'est pas encore

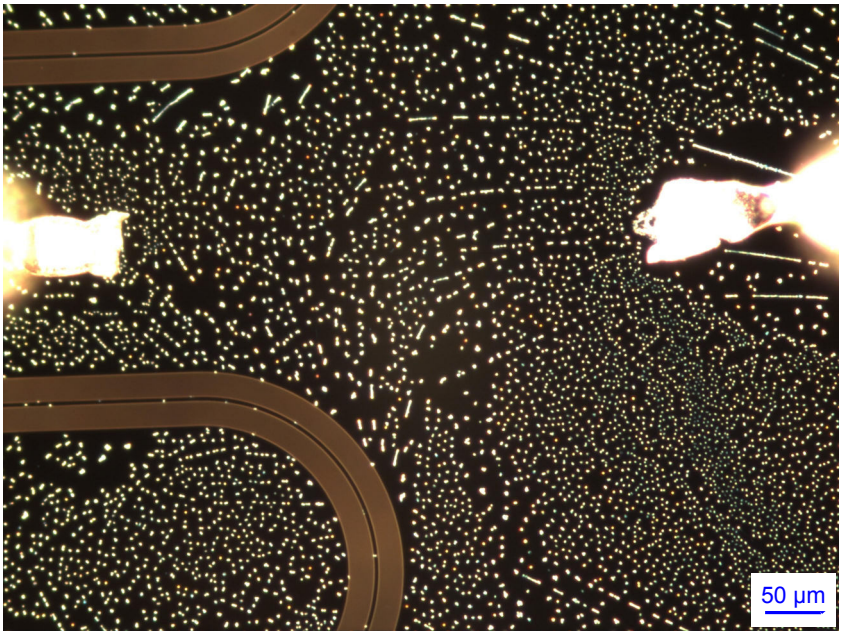


FIGURE 3.75 – Image optique d'une échantillon de 25 nm déposé à 970 K laissé à l'air plusieurs mois. Une ligne micro-onde coplanaire est visible sur la photo. Elle a été réalisée par Etienne Dumur pour caractériser les propriétés du rhénium comme résonateur micro-onde.

compris. Il peut s'agir d'imperfections sur la surface avant le dépôt, mais également après le dépôt : une rayure exposerait une partie du film à l'oxygène créant ainsi un chapelet d'objets le long de celle-ci.

3.7.2 Observation par microscopie électronique à balayage

Une série d'images au microscope électronique à balayage a permis de visualiser plus précisément ces objets. Les images des figure 3.76 et 3.77 représentent différents objets observés à la surface de l'échantillon. Nous remarquons des structures cristallines très bien facettées ainsi que des symétries dans la forme générale des objets. Il est important de préciser que l'épaisseur théorique de cet échantillon est de 25 nm. Après lithographie de résonateurs coplanaires sur cet échantillon, nous avons réalisé un profil de hauteur à l'aide d'un profilomètre. Nous avons pu mesurer les 25 nm de dépôt attendus.

Sur l'image de la figure 3.76, on remarque que la surface autour du gros objet présente un contraste où apparaissent des traces sombres ou alignements. Ces alignements sont réguliers et sont espacés d'environ 200 nm. Il semble donc que pour une dépôt de 25 nm d'épaisseur et à une température inférieure à 1000 K, l'alignement des marches atomiques du saphir influe sur la morphologie du film. Toutefois ces alignements ne sont pas visibles sur les deux autres images présentées ici. Il se peut que cette inhomogénéïté provienne d'un gradient thermique lors du dépôt : les

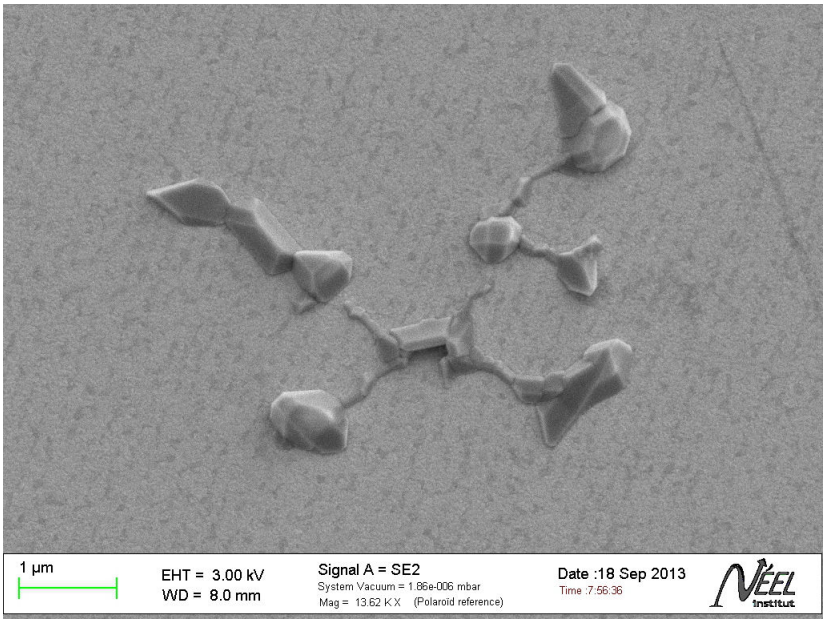


FIGURE 3.76 – Image MEB d'un objet macroscopique à la surface d'un échantillon de 25 nm déposé à 970 K laissé à l'air plusieurs mois

parties au bord de l'échantillon étant plus froides car elles se situent proche du porte échantillon.

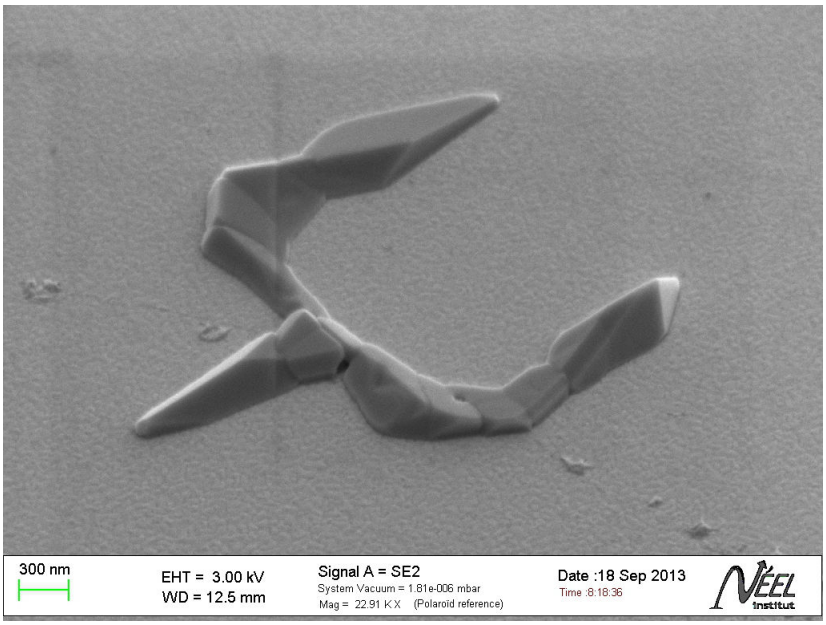


FIGURE 3.77 – Image MEB d'un objet macroscopique à la surface d'un échantillon de 25 nm déposé à 970 K laissé à l'air plusieurs mois.

3.7.3 Nettoyage à l'eau déionisée

Une analyse EDX sur ce type d'objet a révélé la présence de rhénium bien-sûr, de carbone et d'oxygène. Nous supposons qu'il s'agit de nano-cristaux de rhénium oxydés. Plus important encore, après un nettoyage à l'eau déionisée, les objets disparaissent. Il a déjà été observé par Kessler [Kessler 2012] que des nano-particules d'oxydes de rhénium sont dissoutes par l'eau. L'image de la figure 3.78 illustre le même échantillon après passage dans l'eau déionisée (par comparaison avec l'image de la figure 3.76).

FIGURE 3.78 – Image optique d'une échantillon de 25 nm déposé à 970 K laissé à l'air plusieurs mois après nettoyage à l'eau déionisée. Les objets 3D de la figure 3.77 ont tous disparus.

Enfin, ce même échantillon laissé un mois à l'air retrouve à sa surface des objets 3D. Il y a donc ré-oxydation de nano-cristaux de rhénium. Après une étude sur l'ensemble des échantillons, il semble n'y avoir formation de ce type d'objets que pour des dépôts dont la température était inférieure à 1000 K.

3.7.4 Synthèse sur l'oxydation du rhénium

Une étude sur ce type d'objets a été réalisée par Frederiksson et Kasemo [Frederiksson 1971]. Ils ont observés des formations de particules d'oxyde de rhénium sur des substrat de SiO et NaCl pour des températures allant de 300 à 800 K. La morphologie de ces objets ainsi que leur répartition sont similaires à ce que nous observons. L'augmentation de la température de dépôt diminue la taille de ces objets. De plus ils se dissolvent dans l'eau déionisée. Enfin, ils ont observé une variation de la taille des objets en fonction de l'épaisseur indiquant que la mobilité des atomes de rhénium étant plus faible une fois atteint une certaine épaisseur, les objets ne peuvent plus grossir. Il en résulte des tailles d'oxyde de rhénium plus petite, donc des objets 3D plus petits. Ce qui a été observé dans nos études : plus l'épaisseur de rhénium est importante et plus les objets 3D sont de petite taille, dans le cas d'un dépôt à 970 K par exemple. Enfin l'aspect géométrique de ces objets est attribué à

des directions cristallographiques plus ou moins favorables à l'oxydation. Pour finir en ce qui concerne l'oxydation de nano-cristaux de rhénium, il doit être rappelé que même si ces objets sont de l'oxyde de rhénium du type ReO_2, il ont du se former à partir de petits grains désorientés en surface, en effet, le volume d'une nano-particule de ReO_2 est 1.25 fois plus grand que celui d'une nano-particule de rhénium. Enfin, nos analyses STM indiquent qu'un échantillon déposé à plus de 1000 K et dont l'épaisseur est supérieure à 20 nm et laissé à l'air plusieurs mois est parfaitement utilisable pour des images STM sans préparation préalable. Il est en effet reconnu au rhénium une très grande résistance à l'oxydation sous sa forme de couche mince épitaxiée.

3.8 Etude de la diffusion du rhénium

Pour éclaircir la question de la diffusion du rhénium qui a très peu été étudiée [Goldstein 1999], nous avons réalisé l'expérience suivante : nous avons fait un dépôt de 20 nm de rhénium sur une partie d'un substrat de saphir. L'autre partie était cachée sous un masque distant d'environ 3 à 4 mm de la surface de l'échantillon. Compte tenu de la géométrie de notre chambre de dépôt, nous avons calculé la longueur approximative de la zone de pénombre qui doit être de l'ordre de 100 μm. Cela signifie que dans la direction d'en dessous du masque, sur une longueur d'environ 100 microns, il y aura un gradient de flux de dépôt et donc un gradient en épaisseur. Pour cette expérience, nous avons essayé d'aligner la direction des marches dans le sens descendant avec le masque, de manière à ce que les marches descendent à mesure que l'on se dirige sous le masque. L'image de la figure 3.79 représente un schéma hors échelle de cette expérience.

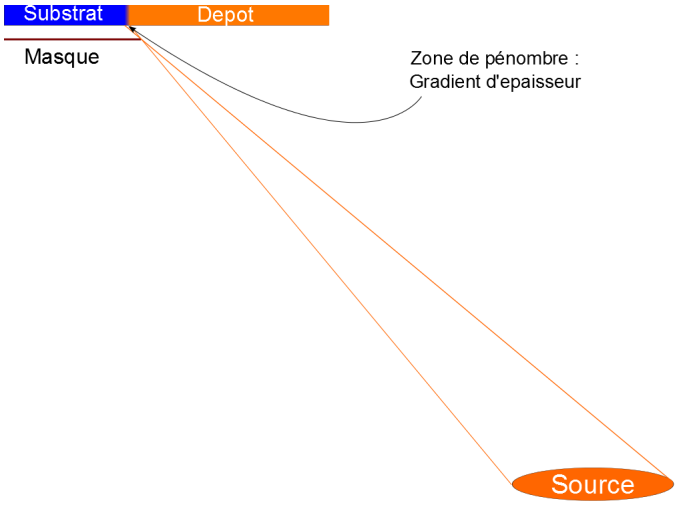


FIGURE 3.79 – Schéma de l'expérience d'étude de la diffusion du rhénium sur saphir.

Nous avons ensuite réalisé une étude précise de cette zone de pénombre où le flux de matière déposée est variable. Cette étude a été menée selon différentes échelles

d'observations. Nous avons observé cette zone par microscopie optique, par microscopie électronique à balayage et par microscopie à force atomique.

3.8.1 Détermination de la zone de pénombre

Une des premières étapes a été de localiser la zone de pénombre et de pouvoir observer le gradient d'épaisseur. Pour cela nous avons eu recours à une mesure EDX présentée par l'image de la figure 3.80.

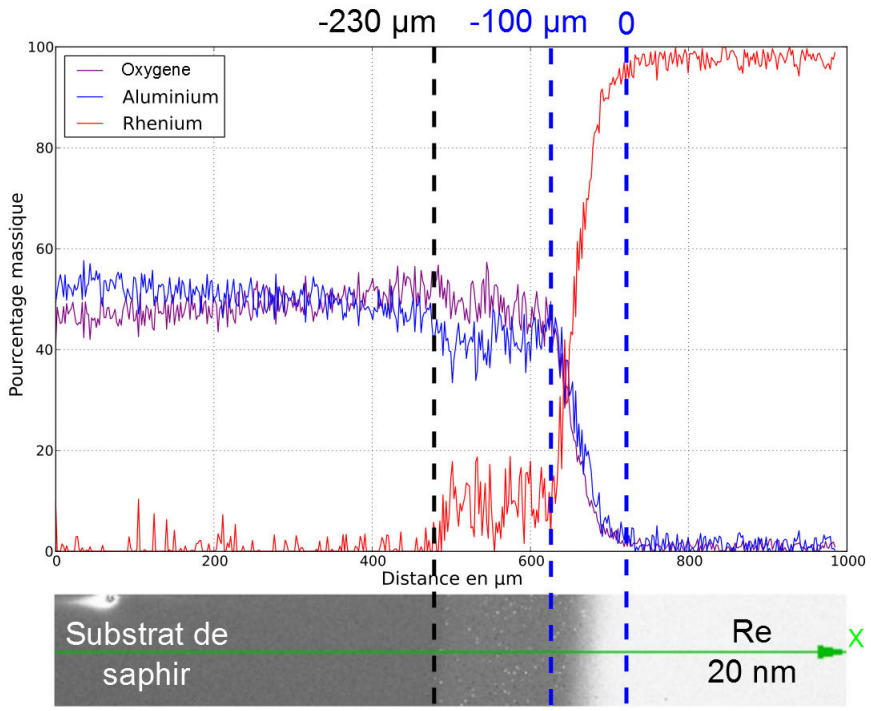


FIGURE 3.80 – Profil EDX quantifié le long de la zone de pénombre. La position 0 correspond au début de la zone de 20 nm selon l'axe X. La position à -100 μm correspond à la fin de la zone du gradient d'épaisseur. La position à -230 μm correspond à la fin d'une zone contenant de nombreux objets 3D.

Une simulation de la longueur de pénétration des électrons dans le rhénium indique que pour l'énergie utilisée (3 keV), la profondeur de la poire d'interaction est de 20 nm. Cela signifie que pour un signal de 100 % pour l'élément rhénium, l'épaisseur est de 20 nm au minimum. L'épaisseur nominale déposée pour cet échantillon est de 20 nm, de ce fait nous pouvons estimer le début du gradient d'épaisseur à partir du moment où le pourcentage mesuré du signal de rhénium tombe en dessous des 100 %. Cette position sera donc prise à 0 comme référence dans la suite de l'étude. Nous remarquons donc qu'un gradient en épaisseur d'environ 100 μm est présent : il s'agit de la zone de pénombre attendue, elle s'étend entre la position à 0 et la position à -100 μm. Toutefois, au delà, dans la direction du masque, nous

observons un signal non nul pour l'élément rhénium. Ce signal est assez prononcé jusque -230 μm environ à partir de la position 0. De plus, des traces de rhénium sont toujours mesurées à une position de plus de -500 μm. Pour avoir une meilleure compréhension de la présence de ce rhénium en dessous du masque de dépôt et en dehors de la zone de pénombre, nous avons imagé l'échantillon par microscopie optique de la figure 3.81 et électronique 3.82. Nous remarquons sur ces images une zone composée de multiples objets tridimensionnels dont la taille peut atteindre plusieurs microns. Relativement à la mesure EDX, il nous est possible de positionner le gradient sur ces images. Nous remarquons donc que de nombreux objets tridimensionnels sont situés en dehors du gradient, sous le masque. Nous appellerons la zone du substrat se trouvant sous le masque en dehors de la zone de gradient : la zone de diffusion. Nous pouvons émettre l'hypothèse que ces objets sont composés de rhénium et qu'ils sont à l'origine du signal mesuré par EDX.

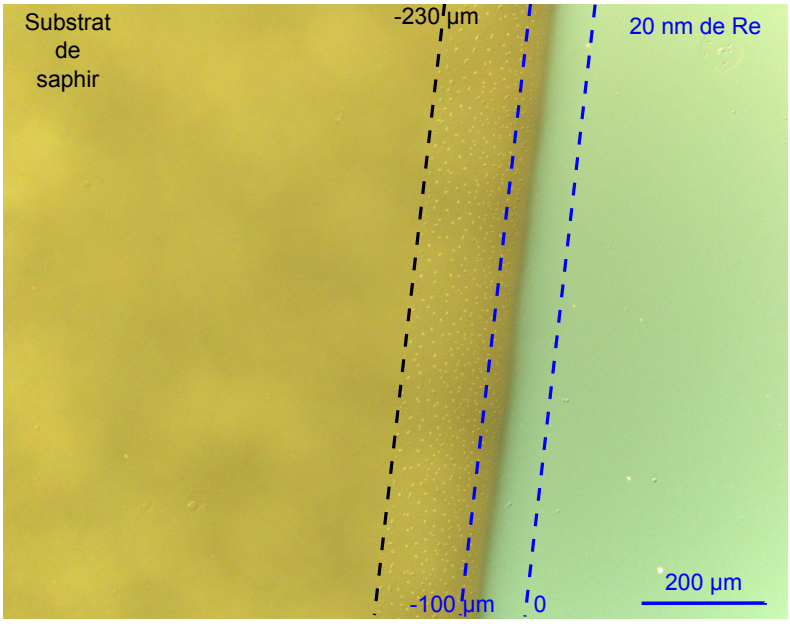


FIGURE 3.81 – Image optique de la zone de pénombre. La position de chaque délimitation est indiquée sur l'image par rapport à leur position du gradient.

3.8.2 Observation du gradient d'épaisseur

Nous allons maintenant nous intéresser à la zone du gradient. En effet, il est remarquable que tant la microscopie optique et électronique montrent une très forte variation de contraste au milieu même du gradient estimé. En effet, la couche de rhénium ne semble plus exister à partir de -60 μm par rapport à la positon 0 sur l'image 3.81. La même conclusion peut être faite pour l'image MEB 3.82 où le film de rhénium semble s'interrompre à -60 μm.

Ces observations laissent à penser que la largeur du gradient aurait une valeur

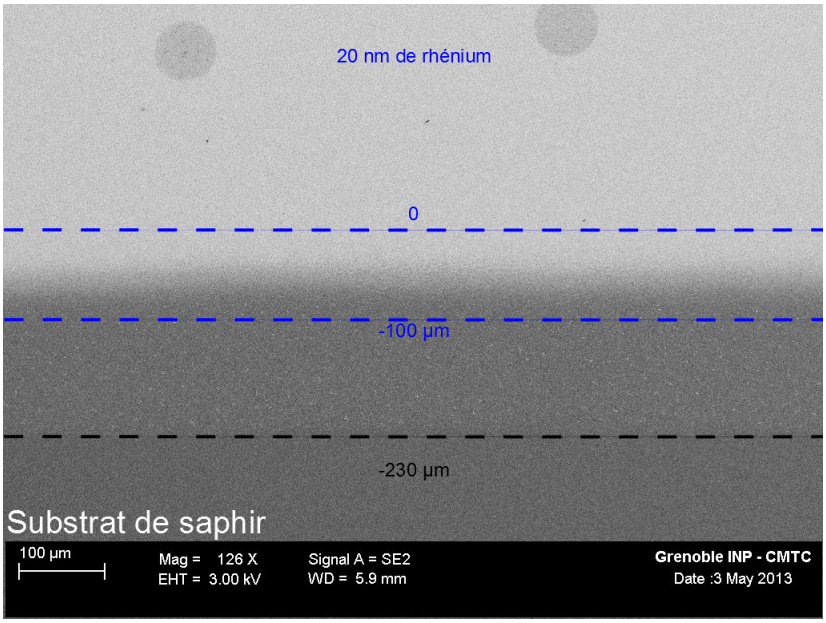


FIGURE 3.82 – Image MEB de la zone de pénombre. La position de chaque délimitation est indiquée sur l'image par rapport à leur position du gradient.

plus proche de 60 μm que de 100 μm. Cette erreur peut aisément provenir de l'estimation de la position géométrique relative des éléments de la figure 3.79. Sur l'image 3.83 nous remarquons des lignes périodiques dont la période vaut environ 300 nm. Il s'agit de la décoration des marches atomiques par du rhénium. L'image MEB 3.84 présente cette décoration. Il n'est pas possible d'extraire de manière précise l'épaisseur de rhénium sur ces images. Par contre nous pouvons analyser les niveaux de gris de cette image en ignorant les objets tridimensionnels. Il ressort d'une telle analyse, que les niveaux de gris sont discrétisés et que les niveaux les plus hauts de certaines zones correspondent aux niveaux les plus bas d'autre zones plus proches des 20 nanomètres. Cela correspond au fait que le dépôt de rhénium décore les marches atomiques du saphir. En effet, le niveau de gris est relatif à l'épaisseur de rhénium, nous pouvons donc comparer ces niveaux de gris. Cela permet alors d'observer de manière relative différentes hauteurs. Ces observations sont cohérentes avec celles présentées dans le paragraphe 3.6.2.2. à savoir que les marches du substrat sont décorées de rhénium et que certaines zones de marches inférieures ont la même hauteur que certaines zones des marches supérieures.

Enfin, nous pouvons encore faire un agrandissement et observer plus précisément avec l'image de la figure 3.85 la décoration des marches du saphir par le rhénium. Nous remarquons plusieurs niveaux de gris et particulièrement une augmentation d'intensité, c'est à dire un niveau de gris plus clair, en bordure des structures en méandres. Cela signifie une plus forte quantité de matière, donc une plus grande épaisseur de rhénium. Il apparaît également deux types de structures : des méandres possédant des trous et des petits ilôts isolés. Ces deux structures se répètent de

manière périodique en alternance suivant la direction des marches atomiques. Cela témoigne de points de nucléation privilégiés sur les terrasses atomiques : en bordure, en bout de terrasse ou bien au centre. Il n'est en effet pas possible de déterminer cette localisation en image MEB. Cette nucléation localisée se révèle par la répétition des zones de forte densité de rhénium espacées de 300 nm, soit la largeur d'une marche, cela signifie que sur chaque marche le type de lieu de nucléation est le même.

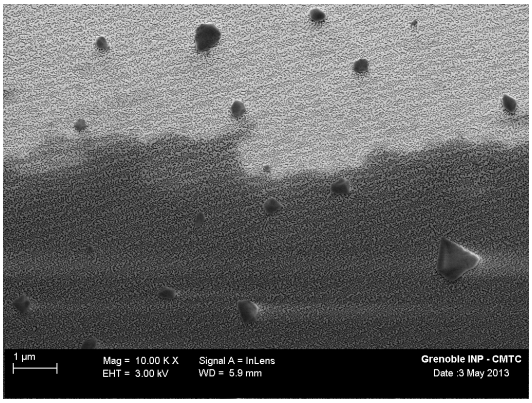


FIGURE 3.83 – Image MEB à -60 μm.

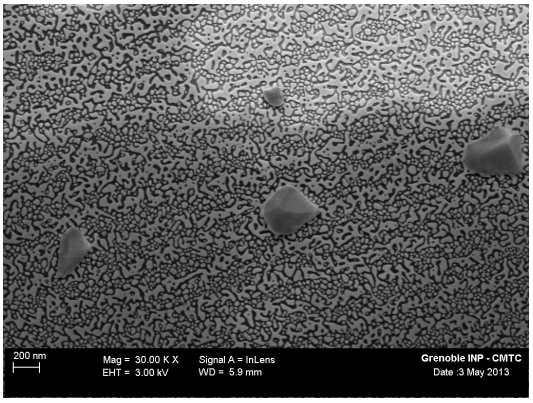


FIGURE 3.84 – Image MEB à -60 μm : décoration des marches du substrat.

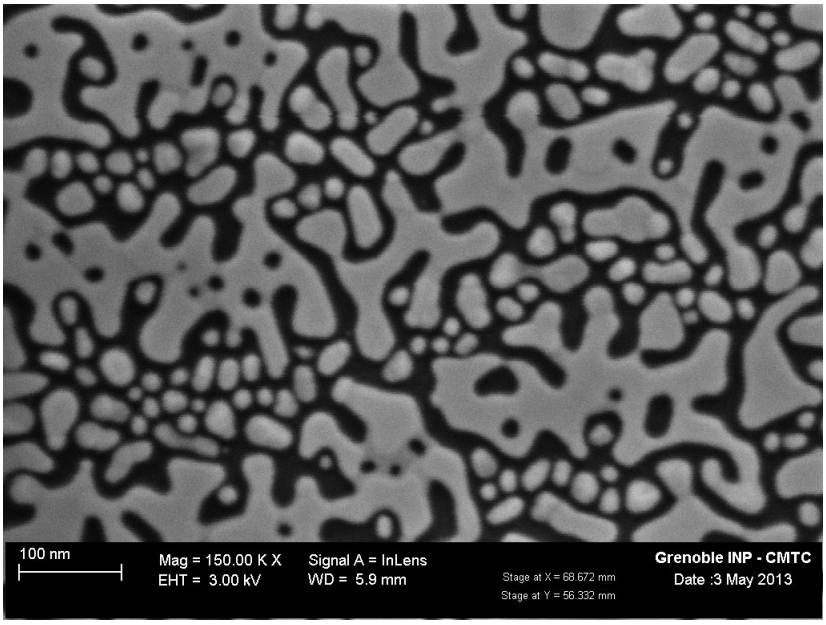


FIGURE 3.85 – Image MEB de la décoration des marches du saphir par le rhénium.

3.8.3 Observation des objets tridimensionnels (3D)

Nous portons maintenant notre attention sur les objets tridimensionnels. Nous réalisons une image MEB 3.86 à -230 μm du début du gradient. Les objets de cette zone semblent les plus grands. Dans cette image de la figure 3.86, nous observons très distinctement des objets macroscopiques. Ils sont entourés de plus petits objets. A cette échelle nous pouvons classer les objets suivant trois tailles différentes de 0.5 μm à 10 μm de diamètre apparent.

Nous réalisons l'image AFM en amplitude de la figure 3.87. Nous remarquons que les marches atomiques sont toujours visibles. Il semble également que leur décoration par du rhénium s'intensifie lorsque l'on se dirige de la gauche vers la droite de l'image, c'est à dire lorsque l'épaisseur déposée augmente. Il ne nous est pas possible faire la distinction entre rhénium et saphir pour ce qui concerne le recouvrement du substrat à cause de leur hauteur de marche si proche. De ce fait nous ne pouvons que présumer que la quantité de matière recouvrant les marches atomiques est négligeable devant la quantité de matière contenue dans les objets 3D.

Si maintenant nous sélectionnons un de ces gros objets 3D, nous avons l'image de la figure 3.88 sur laquelle nous remarquons que l'objet en question est en fait constitué d'une multitude d'objets plus petits. En regardant attentivement cette image, il semble que tous ces objets formaient un seul et unique objet. L'impression d'éclatement est présente. Notre hypothèse de travail pour ce phénomène est que les joints de grains visibles sur les plus gros objets doivent jouer un rôle dans la désagrégation de ces objets. L'hypothèse est la suivante : les objets se désagrègent au niveau de ces joints de grains car, l'énergie y étant plus élevée, la diffusion de la matière y est plus rapide. Il se trouve alors que l'objet 3D se retrouve "éclaté" en plein de plus petits morceaux semblant former un puzzle. Ce mécanisme similaire au mécanisme de murissement [Jiao 2003] est consistant avec nos observations précédentes sur l'image optique de la figure 3.47 où de très gros objets disparaissent pour des épaisseurs plus importantes. Cela indique que la zone que nous imageons au MEB a dû recevoir très peu de flux de matière pour que le résultat soit proche d'une épaisseur de quelques mono-couches. Cette hypothèse est cohérente avec le fait que cette zone est sous le masque et éloigné du gradient. Il semble donc que le rhénium ait diffusé sur une distance assez importante.

Une analyse EDX a été réalisée sur les plus gros objets : il ressort une composition en rhénium, carbone et oxygène. L'aluminium y est absent, ce qui laisse penser que l'oxygène mesuré provient de l'oxydation de ces objets 3D. Comme nous l'avons déjà mentionné, les nano-particules de rhénium sont très réactives à la présence d'oxygène, contrairement à une couche mince épitaxiée de rhénium.

Pour une position à -200 μm, nous observons le type de surface présentée par l'image AFM en amplitude de la figure 3.89. Sur cette image nous observons clairement les marches atomiques du substrat décorées par du rhénium. Il se trouve également trois types différents d'objets 3D classés en fonction de leur taille. Nous remarquons une zone absente d'objet plus ou moins grande autour des plus gros objets. Tout comme dans les images MEB présentées, ces objets présentent des facettes

et des symétries et formes géométriques redondantes.

Si maintenant nous nous déplaçons à -75 μm, nous observons l'image en amplitude de la figure 3.90 qui illustre que les marches atomiques sont toujours visibles. De plus, cette image illustre également que le plus gros objet présente des symétries similaires à l'objet de l'image de la figure 3.89 avec ces deux "formes pyramidales" que l'on retrouve sur les plus gros objets et dont l'orientation sur le substrat est similaire.

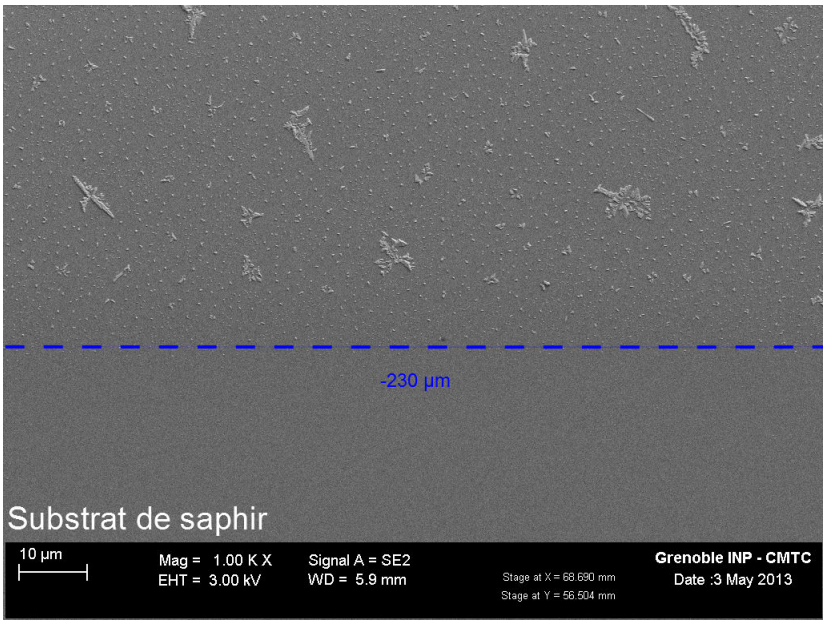


FIGURE 3.86 – Image MEB de la limite extérieure de la zone de pénombre.

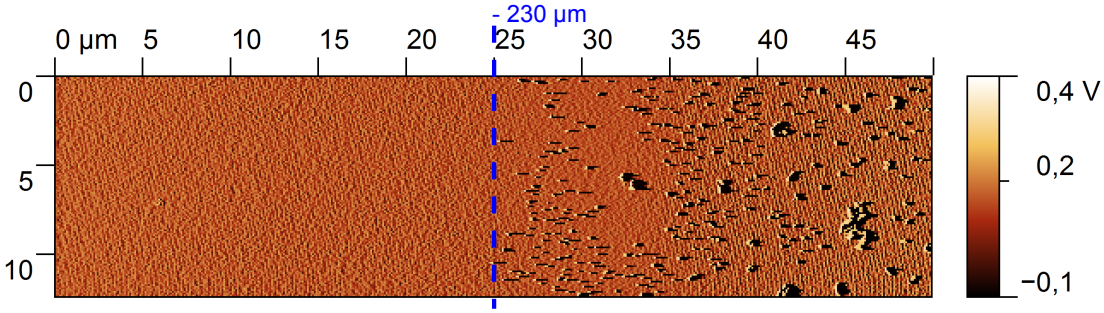


FIGURE 3.87 – Image AFM en amplitude de 50 μm par 12.5 μm à -230 μm.

3.8.4 Analyse des objets macroscopiques

Nous allons maintenant nous intéresser à la répartition de ces objets 3D en fonction de la distance par rapport à la position 0. Nous observons sur l'image optique de la figure 3.91 une dispersion d'objets : très gros loin du début du gradient,

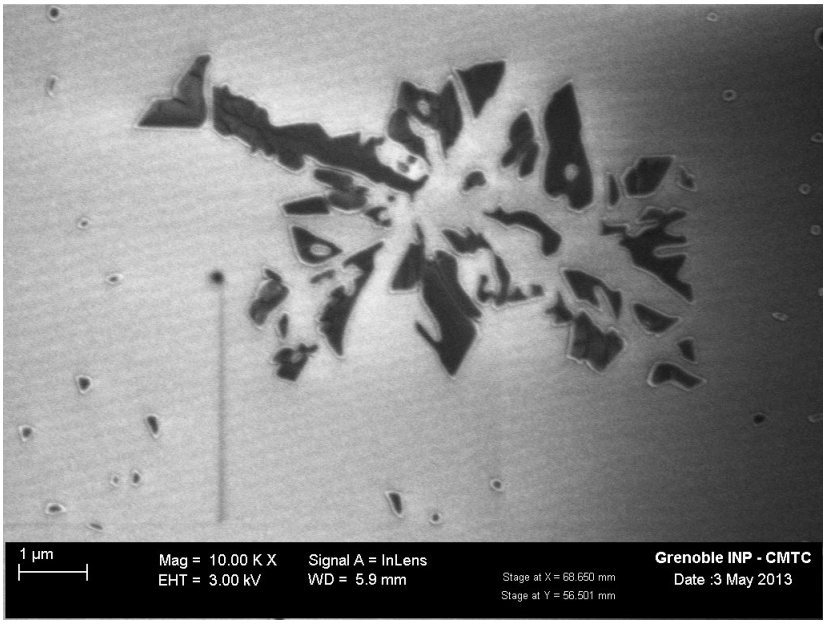


FIGURE 3.88 – Image MEB d'un objet 3D de taille micrométrique.

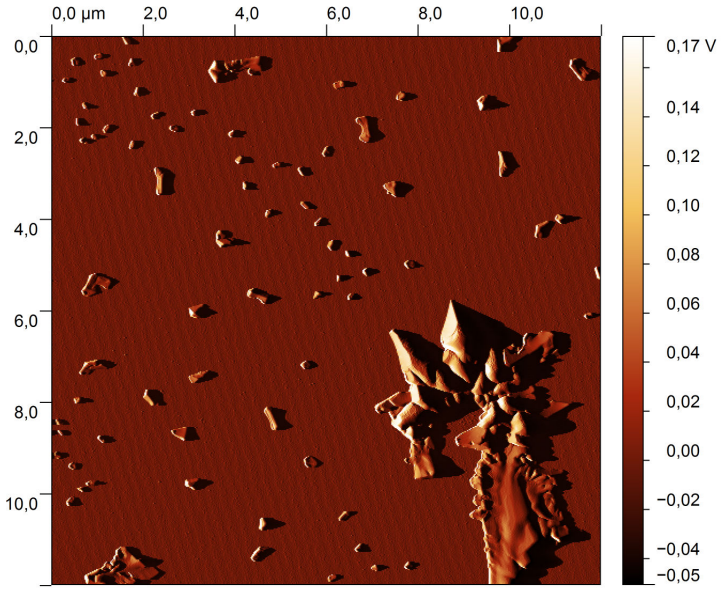


FIGURE 3.89 – Image AFM en amplitude de 12 μm par 12 μm à -200 μm.

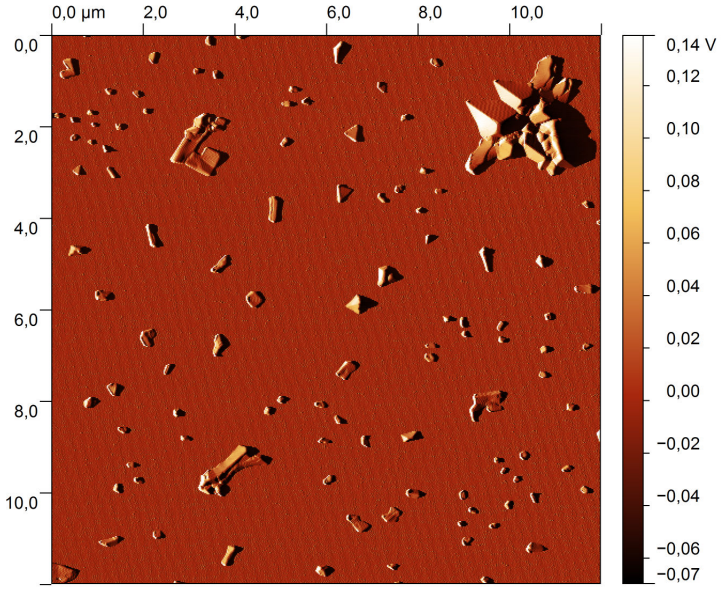


FIGURE 3.90 – Image AFM en amplitude de 12 μm par 12 μm à -75 μm.

et de taille plus petite proche de celui-ci. Cette observation correspond à ce que nous avons dit précédemment dans notre analyse des premiers stades de dépôt. En effet, nous avons vu que des objets plus gros se formaient pour des épaisseurs de l'ordre de quelques mono-couches et qu'au delà d'une certaine épaisseur, ces objets disparaissaient et laissaient place à des objets plus petits. Enfin, cette image nous montre des objets très similaires à ceux observés pour des dépôts de l'ordre de 3 mono-couches.

En utilisant l'image de la figure 3.91, il est possible d'extraire de nombreuses données comme la densité ou la surface de ces objets macroscopiques en fonction de leur position par rapport à la zone des 20 nanomètres. Pour cela, il convient de réaliser un repérage des objets par traitement d'image. S'ensuit une binarisation puis une série d'érosion et de dilatation pour éliminer les artefacts qui ne sont pas des objets mais des défauts du traitement de l'image. Il en résulte le masque de la figure 3.92. A partir de ce masque, nous pouvons extraire la surface relative de ces objets 3D. Ainsi, la figure 3.93 représente la surface de ces objets en fonction de leur position. Il est important de noter que cette surface n'est pas la surface réelle de ces objets puisque le traitement d'image nécessaire à l'extraction de ces données altère la dimension des objets. Toutefois, le comportement de la dimension de ces objets les uns par rapport aux autres reste valable. C'est donc d'un point de vue de la dimension relative des objets entre eux que nous présentons ces analyses. Il apparaît que leur surface et donc leur taille diminue lorsque l'on se rapproche du début du gradient, c'est à dire à mesure que le flux de matière augmente.

Nous analysons maintenant la densité d'objets dans la zone allant de -230 μm jusqu'à la position 0. Pour cela nous avons effectué des images AFM contiguës depuis

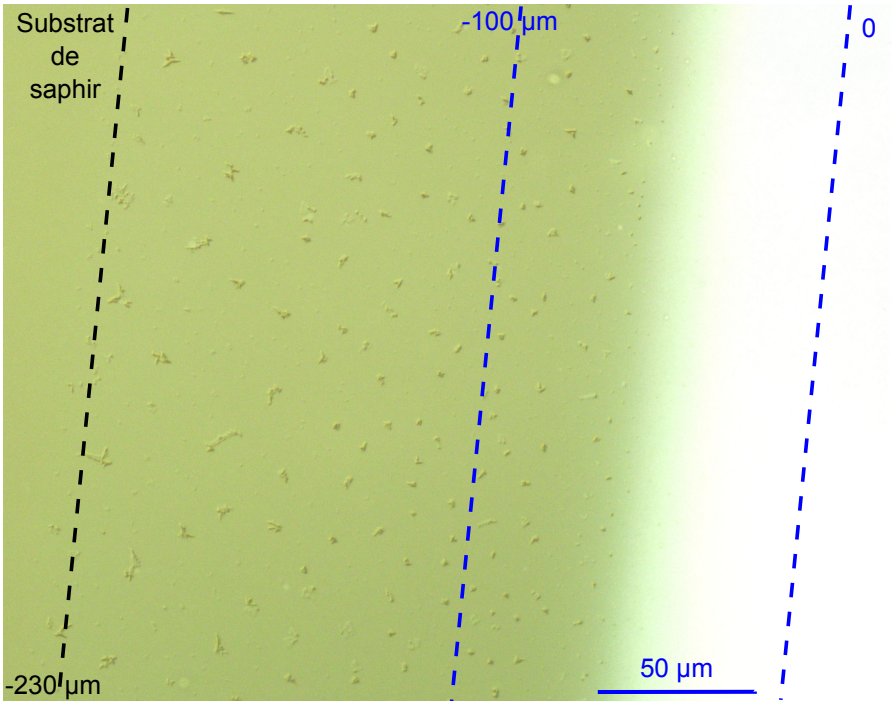


FIGURE 3.91 – Image optique de la zone de pénombre : agrandissement.

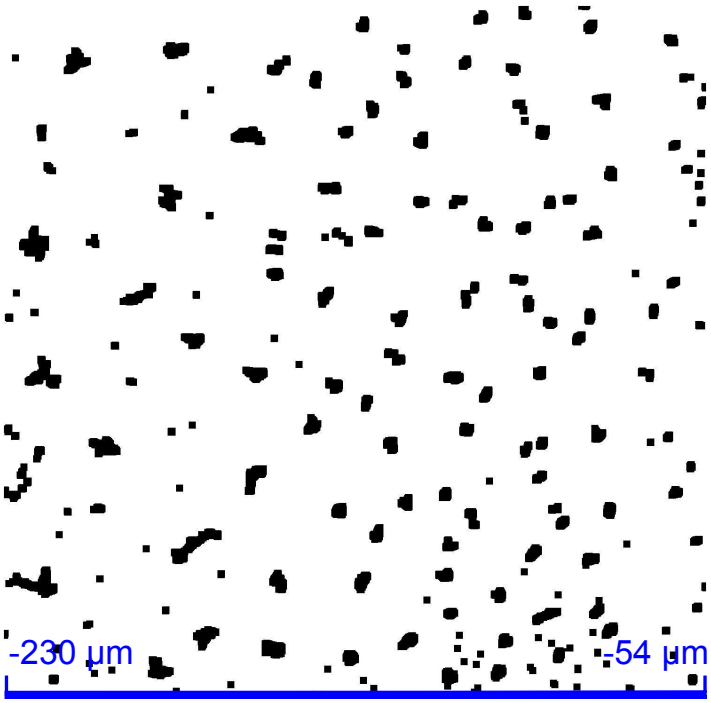


FIGURE 3.92 – Masque extrait de l'image de la figure 3.91 pour analyse.

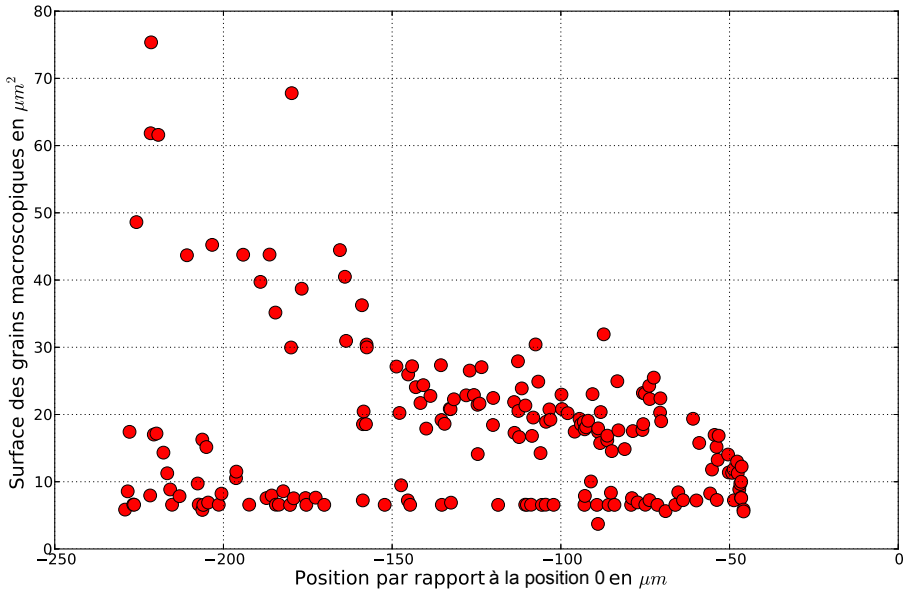


FIGURE 3.93 – Surface des objets macroscopiques du gradient en fonction de leur position par rapport à la position 0.

le début du gradient jusque -230 μm. Nous obtenons le graphique de la figure 3.94. Ce graphique regroupe l'ensemble des images AFM réalisées à différents points tout au long du gradient. Nous observons un comportement similaire à celui de la mesure EDX présentée précédemment. La densité des objets est d'abord constante puis croît brusquement une fois la position -75 μm passée.

Si nous croisons les données d'évolution de surface des objets 3D avec l'évolution de leur densité, nous notons une diminution de la taille des objets à mesure que la densité d'objet croît. Ce comportement est en parfaite cohérence avec les observations faites sur les premiers stades de croissance. Plus il y a d'objets et plus faible est leur taille. D'un point de vue de la diffusion, cela signifie un changement. En effet, à forte diffusion, il y a très peu d'ilôts et leur taille est donc importante. Par contre pour une faible diffusion, des dimères se forment rapidement et donnent lieu à de très nombreux petits ilôts. Ces observations nous indiquent un changement du coefficient de diffusion du rhénium dans cette zone allant du début du gradient jusque -230 μm. Dans la zone de la pénombre, le flux de matière est variable et diminue à mesure que l'on s'éloigne sous le masque. En dehors de cette zone de pénombre, seule la diffusion du rhénium permet d'expliquer la présence des objets 3D. Ici encore le flux de diffusion diminue à mesure que l'on s'éloigne sous le masque. Concernant la distance de diffusion du rhénium, nous avons réalisé plusieurs images en microscopie électronique jusqu'à une distance de 2 mm du bord du cache. A partir de ces images, nous avons pu extraire le taux

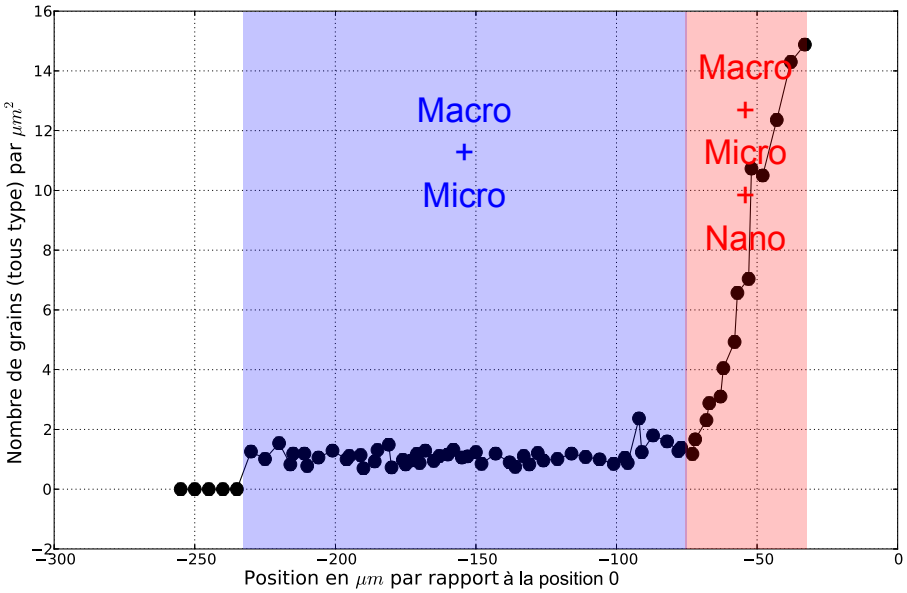


FIGURE 3.94 – Densité des objets tridimensionnels dans la zone du gradient en fonction de leur position relative au point 0.

de recouvrement de la surface du substrat par du rhénium (confirmée par une analyse EDX). Nous avons ainsi pu observer la décoration de marches du substrat à plus de 1 mm de distance du début du gradient sous le masque. Cela signifie que le rhénium a diffusé sur la surface du substrat sur une distance très grande. L'analyse du taux de recouvrement de la surface du substrat par le dépôt de rhénium, nous permet d'obtenir le graphique de la figure 3.96. Nous observons donc un comportement exponentiel du recouvrement du substrat par le rhénium à mesure que nous nous rapprochons du début du gradient.

Cette observation confirme encore une fois nos soupçons quant à une très forte diffusion du rhénium sur nos substrats de saphir. Parallèlement les observations faites sur les objets 3D viennent confirmer notre étude des premiers stades de dépôt.

3.9 Synthèse sur la cinétique de croissance du rhénium sur saphir

Nous allons dans cette section discuter et faire la synthèse des études que nous venons de réaliser pour tenter de dégager un scénario quant à la cinétique de croissance du rhénium sur saphir.

Nous commençons cette synthèse par la présentation d'un schéma de la figure 3.97 récapitulatif des différentes morphologies de surface observées dans les précédentes études pour une température de 1040 K. Pour cette présentation de

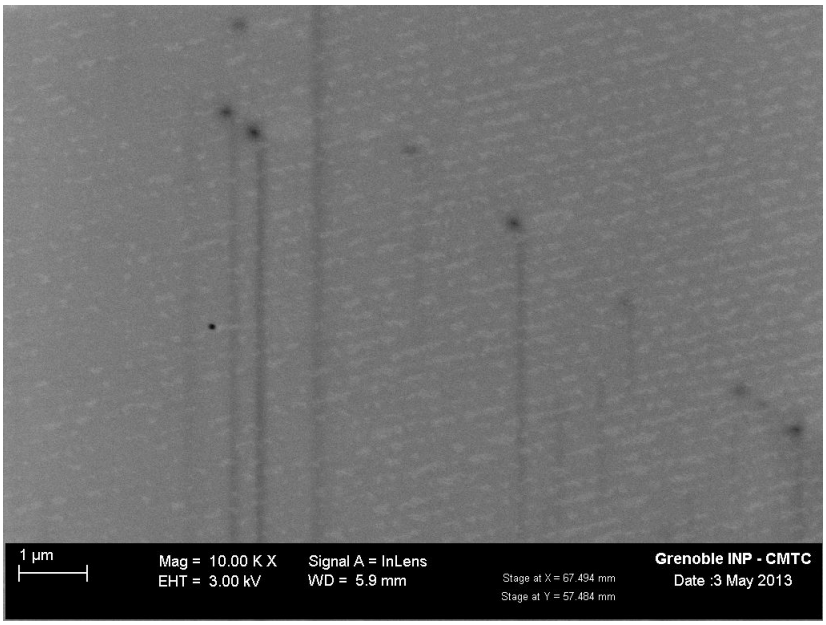


FIGURE 3.95 – Image MEB à plus de 1 mm de la zone des 20 nm : Décoration des marches atomiques encore visible.

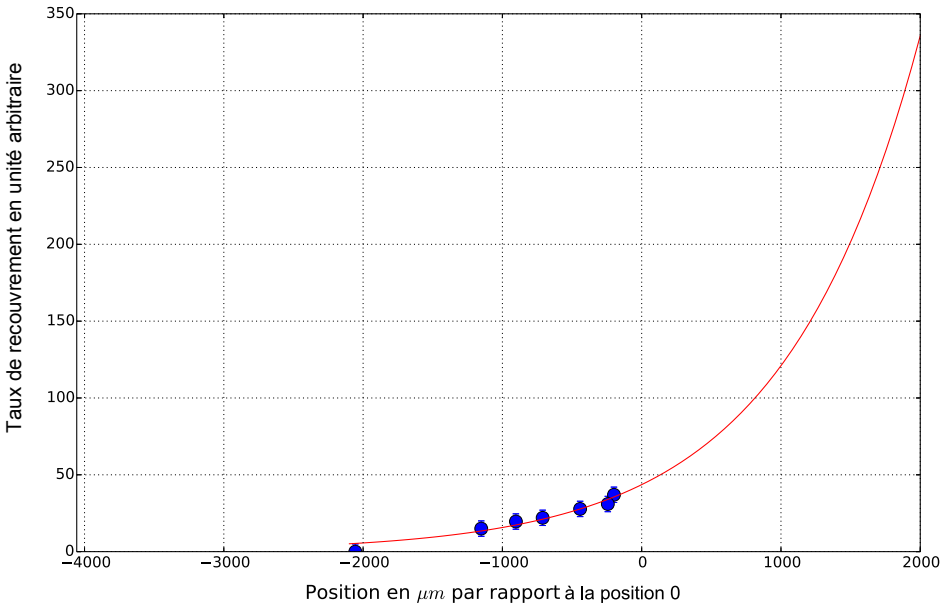


FIGURE 3.96 – Analyse du taux de recouvrement de la surface du substrat en fonction de la distance relative à la position 0. Une courbe exponentielle générique illustre le comportement de ce taux de recouvrement.

scénario de croissance, nous allons ignorer dans un premier temps la présence ou non de demi-lunes en surface de l'échantillon. Nous proposerons une alternative par la suite.

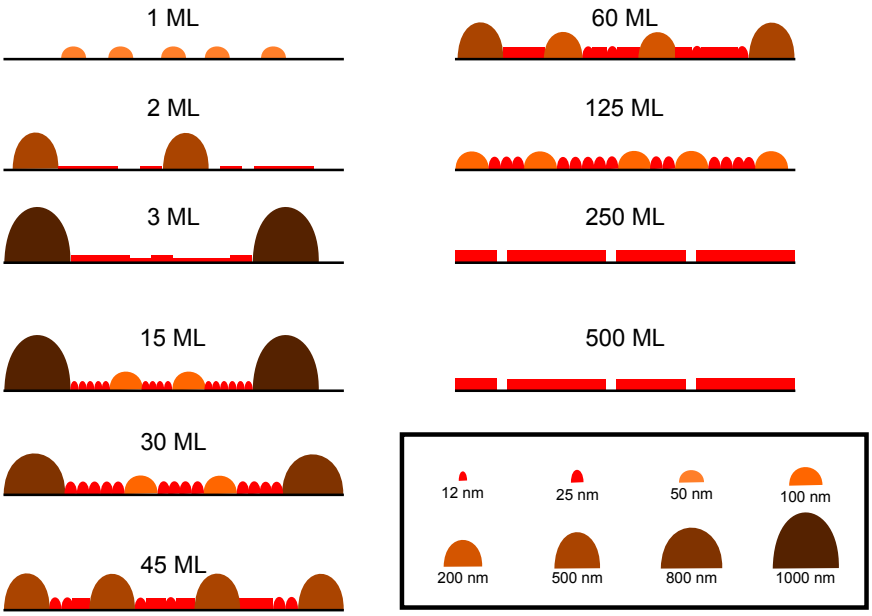


FIGURE 3.97 – Schéma représentant les observations de la croissance du rhénium sur saphir en fonction de son épaisseur en mono-couches (ML)

Nous retrouvons sur ce schéma l'évolution morphologique en fonction de l'épaisseur de film déposée. Pour une mono-couche nous observons donc des grains dont la dimension est de l'ordre de 50 nm. Cette croissance du type Volmer-Weber laisse place à une croissance du type Stranski-Krastanov pour une épaisseur de 2 mono-couches. Ensuite la croissance poursuit ce mode jusque 15 mono-couches. A cette épaisseur, un nouveau mécanisme semble apparaître : les plus gros grains qui sont de l'ordre de plusieurs microns ont disparu et laissé place à des grains macroscopiques mais de dimension réduite. De plus, pour cette épaisseur de 15 mono-couches, nous remarquons l'apparition de grains nanométriques sur l'ensemble de la surface de l'échantillon dont la dimension est de l'ordre de 10 nm. La taille de ces grains augmente d'une dizaine de nanomètre lorsque nous doublons l'épaisseur déposée. De manière inverse, les grains macroscopiques continuent à diminuer en taille et certains grains "microscopiques" apparaissent. Progressivement avec l'augmentation de l'épaisseur, les grains macroscopiques diminuent vers une taille de l'ordre de 0.5 microns. Les grains microscopiques croissent vers cette taille. Pour une épaisseur de 45 mono-couches, nous n'observons plus de grains dont la taille est supérieure à 0.5 microns. Ensuite, à 60 mono-couches, les grains continuent à diminuer en taille pour finir par valoir une centaine de nanomètres pour une épaisseur de 125 mono-couches. A 25 nm, la surface de l'échantillon est composée de petits grains d'une

vingtaine de nanomètres de diamètre. Ces grains d'après nos analyses sont épitaxiés. Nous remarquons également des grains plus gros dont le diamètre est environ deux fois supérieur aux petits grains. Dans ce type d'échantillon, nous remarquons également des trous au milieu des zones constituées par les petits grains.

En doublant l'épaisseur, des spirales de croissance apparaissent. L'épaisseur critique ayant été dépassée, il y a présence de dislocations et formation de spirales de croissance. Ces spirales sont majoritairement doubles et contournent les trous déjà présents à une épaisseur moindre. La croissance de ces doubles spirales est donc gênée dans certaines directions de l'espace. Enfin, doubler l'épaisseur du film ne change rien à sa morphologie mais permet une amélioration de la qualité cristallographique de l'échantillon.

Un point important dont il est nécessaire de discuter ici est le changement de phase observé lors de la croissance. En effet nous passons d'un échantillon qui semble constitué de grains à un échantillon constitué de spirales dont les dimensions sont 10 fois supérieures à celle des précédents grains. Afin d'explorer ce changement de phase, nous présentons l'image de la figure 3.98 qui représente le pourcentage de grains coalescés, fusionnés, et de grains seuls. Nous remarquons une augmentation de la coalescence à mesure que l'épaisseur du film croît, avec une brusque diminution du pourcentage de grains fusionnés pour une épaisseur de 125 mono-couches. Nous pouvons émettre une hypothèse : Considérons la croissance du rhénium comme étant cyclique pour une épaisseur inférieure à l'épaisseur critique. Cela signifie que pour 60 mono-couches, la coalescence, la fusion, est presque entière et qu'ensuite de nouveaux grains se forment à la surface et recommencent à coalescer environs 60 mono-couches plus tard. Ce scénario explique pourquoi à une valeur de 125 mono-couches, nous observons une décroissance du taux de recouvrement. il serait bon d'étudier des épaisseurs intermédiaires. Toutefois, une fois l'épaisseur critique dépassée, il n'y a plus de coalescence de grains, mais de spirales.

Afin de compléter notre vision de ce scénario, il est important de le discuter pour une température de croissance inférieure à 1000 K. A ce type de température, nous avons remarqué la présence d'objets macroscopiques en fin de dépôt et ce indépendamment de l'épaisseur déposée. Ces objets composés d'oxyde de rhénium sont les vestiges des premiers objets tridimensionnels macroscopiques discutés plus tôt. Pour une température de dépôt trop basse, ces objets demeurent en place, tandis que lorsque la température est suffisante, ils disparaissent. A part ce changement, le mécanisme reste le même, la formation des spirales a bien lieu au dessus des 25 nm, mais les spirales sont plus petites. Cette comparaison entre les deux températures permet de renforcer l'hypothèse que les objets macroscopiques disparaissent lors du dépôt par un phénomène de diffusion puisque thermiquement activé. Notre hypothèse est qu'une fois une taille critique dépassée, la matière au niveau des joints de grains des objets va diffuser et ainsi morceler les objets macroscopiques. De sorte qu'il ne reste que de petits objets probablement de rayon inférieur au rayon critique ce qui entraine leur disparition. Il serait nécessaire de disposer d'une méthode de microscopie à champ proche in situ afin de pouvoir confirmer cette hypothèse.

Nous allons maintenant étudier les propriétés supraconductrices des différents

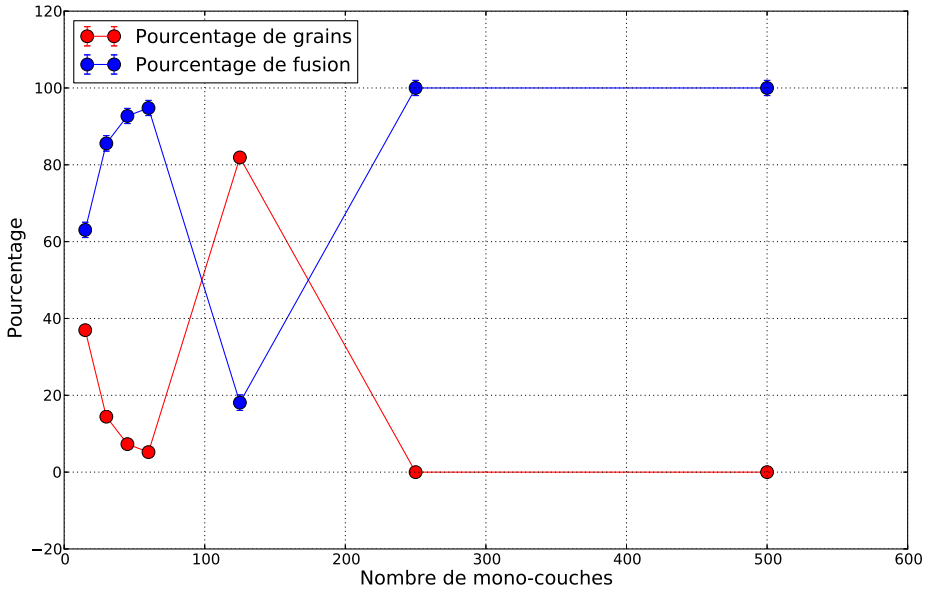


FIGURE 3.98 – Schéma représentant les observations de la croissance du rhénium sur saphir en fonction de son épaisseur en mono-couches (ML)

type de films présentés afin de déterminer l'effet de la qualité cristalline sur l'état supraconducteur de couches minces de rhénium.

Chapitre 4

Propriétés Supraconductrices des films de Rhénium

Sommaire

4.0.1 Introduction à la supraconductivité 146
4.0.2 Théorie BCS 146
4.0.3 Théorie de Ginzburg-Landau 148
4.1 Montage expérimental 151
4.1.1 Dispositifs expérimentaux 151
4.1.2 Géométrie des échantillons 152
4.2 Mesures de transport 153
4.2.1 Mesure de la résistance en fonction de la température 153
4.2.2 Extraction de la résistivité 155
4.2.3 Résistivité électrique d'un matériau 156
4.2.4 Calcul du rapport de résistance résiduelle (RRR) 156
4.2.5 Extraction du libre parcours moyen des électrons l_{cond} 156
4.2.6 Extraction de la température de transition supraconductrice . 157
4.2.7 Extraction de la longueur de cohérence intrinsèque ξ_0 158
4.2.8 Extraction de la longueur de cohérence effective ξ_{eff}^{cond} 158
4.2.9 Extraction de la longueur de cohérence effective ξ_{eff}^{mag} 158
4.2.10 Tableau des échantillons étudiés 159
4.3 Discussion des propriétés supraconductrices 162
4.3.1 Revue bibliographique sur les propriétés supraconductrices du rhénium 162
4.3.2 Revue bibliographique sur les propriétés supraconductrices du rhénium en couches minces 162
4.3.3 Discussion sur la résistivité à 300 K 163
4.3.4 Discussion sur le RRR 164
4.3.5 Discussion sur le libre parcours moyen des électrons 165
4.3.6 Discussion sur la mesure de T_c 167
4.3.7 Conclusion de l'effet de la qualité cristallographique sur les propriétés supraconductrices 169

Le rhénium est un matériau supraconducteur, cette caractéristique fut bien moins étudiée dans le passé que ses caractéristiques thermo-mécaniques. C'est principalement l'article de Reed [Reed 1965] , ainsi que les articles de Tulina [Tulina 1975],

[Tulina 1980], [Tulina 1982] qui ont largement contribué à l'étude des propriétés électroniques et supraconductrices du rhénium massif à partir de mono-cristaux réalisés par fusion de zone.

Très peu de travaux se rapportent à l'étude des propriétés électroniques et supraconductrices du rhénium sous forme de couche minces : [Alekseevskiĭ 1967], [Frieberthauser 1970] [Frederiksson 1971] [Danielsson 1972] [Takei 1980] [Angadi 1985] [Zaera 1985] [Kelly 1988] [Schrebler 2005] [Seleznev 2008] [Song 2009]. Ce sont surtout les travaux réalisés par Haq et Meyer [Haq 1982b] [Haq 1982a] de Karlsruhe qui ont présenté une étude très précise de ces propriétés pour des couches minces de rhénium d'excellente qualité.

Dans ce chapitre, il sera présenté une rapide introduction aux grandeurs physiques du transport électronique et de la supraconductivité. Ensuite le montage expérimental utilisé lors de ces travaux sera brièvement présenté. Nous continuerons avec les mesures de transport réalisées sur nos échantillons de couches minces de rhénium. S'en suivra un tableau récapitulatif concernant les propriétés de différents échantillons types de notre étude. Pour finir nous discuterons des différentes propriétés électroniques et supraconductrices de nos couches de rhénium.

4.0.1 Introduction à la supraconductivité

4.0.1.1 Caractéristiques d'un supraconducteur

Un matériau est dit supraconducteur si en dessous d'une certaine température appelée température de transition T_c il conduit le courant électrique sans résistance. Une tension nulle est alors mesurée aux bornes de cet élément. Une résistance nulle implique alors l'absence d'un effet Joule et une absence totale de dissipation énergétique. La seconde propriété d'un matériau dit supraconducteur est son comportement sous l'effet d'un champ magnétique. Les lignes du champ magnétique ne peuvent traverser un matériau dans son état supraconducteur : c'est l'effet Meissner [Meissner 1933]. Bien entendu, il existe, aussi bien pour le courant que pour le champ magnétique, des valeurs limites appelées courant critique et champ critique. Lorsque ces valeurs critiques sont dépassées, le matériau perd ses propriétés supraconductrices et l'effet Meissner. Il existe de nombreuses catégories de supraconducteurs que ce soit les conventionnels, les supraconducteurs à hautes températures critique [Bednorz 1986] ou encore les organiques [Ishiguro 1999]. Mais dans le cas présent nous porterons notre attention sur les conventionnels.

4.0.2 Théorie BCS

La supraconductivité fut découverte en 1911 par Onnes et il aura fallu attendre plus de 40 ans pour que trois physiciens, Bardeen, Cooper et Schrieffer, présentent une théorie complète de la supraconductivité dans les métaux en 1957 [Bardeen 1957] pour des températures proches du zéro absolu. Ils introduisent alors le modèle théorique de leurs initiales BCS dans lequel les électrons se regroupent par paires dites paires de Cooper, et forment ainsi une onde collective macroscopique de nature

quantique, appelée condensat. Il a été démontré dans la littérature que le rhénium suit assez précisément la théorie BCS. Nous allons donc énoncer quelques résultats majeurs.

4.0.2.1 Fondements :

A température ambiante, le réseau atomique d'un solide est en constante vibration. Ces vibrations sont responsables de la résistance électrique observée dans les matériaux à 300 K. Cependant, lorsque la température devient très basse, proche de la température de transition du matériau, l'amplitude des phonons est si faible que lorsqu'un électron dont la charge est négative passe à proximité d'un ion positif, le réseau atomique se déforme propageant ainsi des phonons et créant une bulle d'ions positifs autours des électrons. Avant même que l'électron n'ait quitté cette bulle, un autre électron est attiré par ce regroupement d'ions. Ce processus permet alors une attraction entre les deux électrons : c'est ainsi que la théorie BCS présente la formation d'une paire de Cooper. Les phonons thermiques étant devenus plus faibles que l'interaction électron-ions, il y a formation de paires électron-électron. Ensuite, cette paire d'électrons va simplement se déplacer dans le solide et chacun après l'autre déformera le réseau de manière à attirer son compagnon. Il est possible de présenter cela en disant que l'interaction électron-ion émet un phonon et que celui-ci est absorbé par le second électron. Cet échange est à la base de la cohésion des paires de Cooper. Par contre, tout ceci n'est qu'une vision de l'esprit car tous les électrons étant indistinguables entre eux, une paire explicite électron-électron ne perdure pas. Les électrons se lient entre eux sans préférence, toutefois, les électrons restent condensés.

4.0.2.2 Gap supraconducteur

Le gap supraconducteur représente la différence d'énergie entre l'état fondamental d'un supraconducteur et son premier niveau d'excitation représenté par l'existence d'une quasi-particule. La valeur de ce gap supraconducteur dépend de la température de transition et vaut la moitié de l'énergie nécessaire pour briser une paire de Cooper. L'équation 4.1 démontrée par BCS exprime ce gap à température nulle :

$$\Delta(0) = 1.764 k_B T_c \tag{4.1}$$

Avec :
k_B : la constante de Boltzmann
T_c : la température de transition

Dans le cas du rhénium ($T_c = 1.70K$) des mesures tunnel ont permis d'extraire le gap : $\Delta(0) = 250\mu eV$ [Ochiai 1970] et de vérifier la relation BCS : $\Delta(0) = 1.69 k_B T_c$ très proche de l'équation 4.1.

4.0.2.3 Longueur de cohérence intrinsèque :

La longueur de cohérence intrinsèque, ou pure, notée ξ_0, représente la dimension spatiale d'une paire de Cooper. C'est la plus grande longueur pouvant séparer deux électrons d'une même paire. Cette quantité est donnée par l'équation 4.2 à température nulle.

$$\xi_0 = \frac{\hbar v_F}{\pi \Delta(0)} \tag{4.2}$$

Où : $\hbar$: la constante de Planck divisée par 2π et v_F : la vitesse de Fermi.

Cette longueur peut énormément varier d'un matériau à un autre, allant du micromètre à quelques nanomètres. Les mesures obtenues pour le rhénium donnent $\xi_0 = 160nm$.

4.0.2.4 Longueur de pénétration :

On définit le paramètre λ_L, appelé longueur de pénétration de London, par l'équation 4.3 [London 1935] [Tinkham 2004] .

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n_s e}} \tag{4.3}$$

Avec :
m :la masse de l'électron
μ_0 : la perméabilité magnétique du vide
n_s : la densité d'électrons supraconducteurs
e : la charge de l'électron

Cette longueur de pénétration est un paramètre intrinsèque du matériau. Son ordre de grandeur est de quelques dizaines de nanomètres. Ce paramètre représente la longueur de pénétration du champ magnétique dans le matériau. Nous n'avons pas trouvé de valeur mesurée dans la littérature.

4.0.3 Théorie de Ginzburg-Landau

Cette théorie phénoménologique de la supraconductivité est apparue juste avant la théorie BCS. Elle a l'avantage d'être plus simple mais n'est valide que proche de la température de transition.

4.0.3.1 Limite Sale / Limite Propre

Un supraconducteur sera dit propre si le libre parcours moyen des électrons l est très grand devant la longueur de cohérence intrinsèque ξ_0. Cela signifie que l'extension spatiale des paires de Cooper n'est pas limitée par des impuretés ou des défauts. La limite propre est une indication de la bonne qualité cristallographique d'un supraconducteur [Liu 2013].

A l'inverse, si le libre parcours moyen des électrons est très petit devant la longueur de cohérence intrinsèque du supraconducteur, celui-ci est dit sale. Dans cette situation, l'étendue spatiale des paires de Cooper est limitée par des impuretés ou des défauts cristallins. Les paires de Cooper interagissant avec les défauts du cristal et ses impuretés et perdent ainsi leur cohérence [Kirkpatrick 1992].

Nous pouvons ici discerner deux situations correspondant à ces deux limites. Si nous considérons un matériau macroscopique, ultra-pur et mono-cristallin, sa limite sera bien entendu propre. A l'inverse, si nous considérons une couche mince de quelques nanomètres d'épaisseur, en fonction des conditions de dépôt, nous serons plus facilement proche d'une situation où le supraconducteur est dit sale. Le travail décrit dans ce manuscrit vise, entre autre, à obtenir des couches minces supraconductrices de rhénium dans la limite propre. Pour cela nous avons donc recours à l'EJM, décrite précédemment, comme technique privilégiée de dépôt.

4.0.3.2 Longueur de cohérence effective

En utilisant la théorie de Ginzburg-Landau, il est possible d'exprimer une longueur de cohérence dite effective ξ_{eff} au voisinage de la température critique, ou encore longueur de cohérence de Ginzburg-Landau, en fonction de ξ_0 par l'équation 4.4 [Tinkham 2004].

$$\xi_{eff}(T) = \xi_{eff}(0)\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\frac{-1}{2}} \tag{4.4}$$

Où :

$$\xi_{eff}(0) = 0.74\frac{\xi_0}{\left(1 + 0.75\frac{\xi_0}{l}\right)^{\frac{1}{2}}} \tag{4.5}$$

4.0.3.3 Longueur de pénétration effective

L'équation 4.6 [London 1935] [Tinkham 2004] donne la longueur de pénétration effective au voisinage de la température critique.

$$\lambda_{eff}(T) = \frac{\lambda_L(0)}{\sqrt{2}}\left(1 + 075\frac{\xi_0}{l}\right)^{\frac{1}{2}}\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{-\frac{1}{2}} \tag{4.6}$$

Nous n'avons pas trouvé dans la bibliographie du rhénium une valeur mesurée de la longueur $\lambda_L(0)$. Les mesures effectuées par Zhao Wang ont permis d'extraire $\lambda_{eff}(0) = 103nm$ pour une couche de rhénium épitaxiée [Wang 2012].

4.0.3.4 Supraconducteur de type II :

Les matériaux supraconducteurs de type II possèdent deux champs critiques H_{c_1} et H_{c_2}. Avec généralement $H_{c_2} >> H_{c_1}$. Un supraconducteur de type II peut sup-

porter de très forts champs magnétiques allant jusqu'à quelques dizaines de Teslas. En dessous de H_{c_1} et pour une température inférieure à sa température critique, le matériau est dans un état pur de supraconductivité. Dès lors que la valeur du champ est comprise entre les deux champs critiques du matériau, celui-ci se trouve dans un état mixte. Cet état mixte signifie simplement qu'à l'intérieur même du matériau des zones sont dans l'état supraconducteur repoussant le champ magnétique, alors que d'autres zones sont dans un état normal, laissant passer le flux magnétique. Ces zones normales sont appelées vortex de par leur nature. Il s'agit en effet de zones délimitées par un courant rotatif de paires de Cooper. Cet état permet au matériau de supporter des champs magnétiques plus intenses qu'un supraconducteur de type I puisqu'une partie du champ le traverse. L'existence des vortex a été proposé par Abrikosov en 1952 [Abrikosov 1952] mais n'était que théorique. Cependant leur existence a très vite été observée par diverses techniques, les plus courantes aujourd'hui sont l'utilisation d'un microscope STM à très basse température [Nishizaki 2003] ou d'un microscope à micro-squid [Hasselbach 2000] comme illustré par l'image de la figure 4.1 [Wang 2012] qui a été réalisée sur des échantillons issus de ce travail de thèse. Abrikosov n'a pas fait que spéculer sur l'existence des vortex [Abrikosov 1957] : il a démontré que la valeur du flux magnétique traversant un vortex est toujours la même, à savoir un quantum de flux dont la valeur numérique est $\phi_0 = \dfrac{h}{2e} = 2,07.10^{-15} T.m^{-2}$.

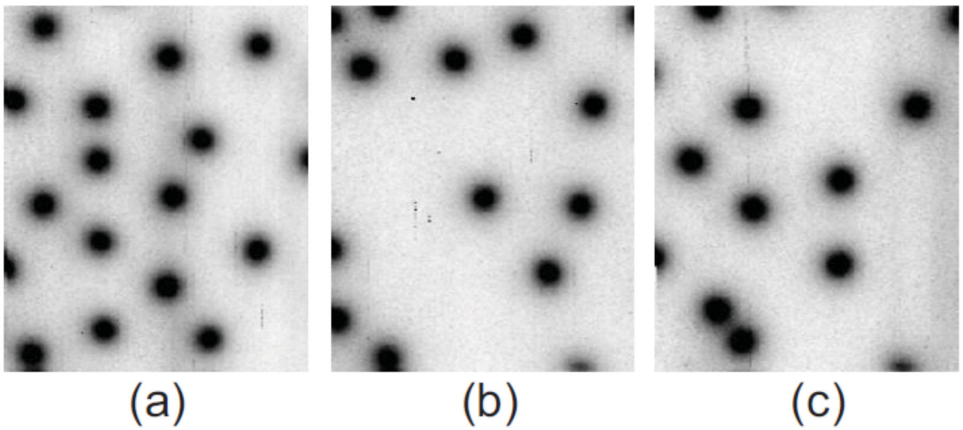


FIGURE 4.1 – Images (17.5 μm par 21.25 μm) de vortex (points sombres) dans un film de rhénium pour différentes températures : (a) 325 mK, (b) 500 mK et (c) 1 K

Dans l'état mixte la résistance du matériau reste toutefois nulle puisque le courant électrique peut continuer à circuler entre les vortex, dans les parties toujours supraconductrices. Toutefois, il arrive dans certaines situations que les vortex soient

mobiles et qu'ils créent une résistance électrique due à leur mouvement. Cependant dans la plupart des cas, à cause des défauts, impuretés ou d'une morphologie particulière, les vortex restent piégés dans ce que l'on appelle des "pinning centers", c'est à dire des points d'ancrage. Cette mobilité des vortex est directement liée à la valeur du courant critique. En effet, pour un courant suffisamment important, les vortex qui se trouvaient piégés en des points d'encrage se déplacent. Cela se produit lorsque la force électromagnétique due au courant devient supérieure à la force d'ancrage des vortex.

4.0.3.5 Champ critique d'un supraconducteur de type II

La théorie de Ginzburg-Landau relie la valeur du champ critique H_{C_2} à la longueur de cohérence de Ginzburg-Landau effective ξ_{eff} du matériau comme énoncé par l'équation 4.7 [Tinkham 2004].

$$H_{c_2}(T) = \frac{\phi_0}{2\pi\left(\xi_{eff}(T)\right)^2} = \frac{\phi_0}{2\pi\left(\xi_{eff}(0)\right)^2}\left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \tag{4.7}$$

Expérimentalement, il devient alors aisé de déterminer cette valeur. Il nous suffit de réaliser une série de mesures sous champ magnétique et de noter la température de transition correspondante. Utilisant l'équation 4.8 [Tinkham 2004] on obtient alors la valeur de la longueur de cohérence effective.

$$\xi_{eff}^{mes}(0) = \left(\frac{\phi_0}{2\pi T_c\left(\frac{dH_{c_2}}{dT}\right)_{T_c}}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{4.8}$$

4.1 Montage expérimental

4.1.1 Dispositifs expérimentaux

Afin de réaliser des mesures de transport sur notre échantillon et de pouvoir mesurer sa température de transition, il est nécessaire de pouvoir descendre suffisamment bas en température. Le rhénium massif a une température de transition de l'état normal à l'état supraconducteur de 1.70 K [Reed 1965]. Il nous faut donc un dispositif capable d'amener notre échantillon à une température plus basse que 1.70 K. Pour cela nous avons eu recours à deux dispositifs différents : un cryostat avec une boite à 1 K et une sionludi. Nous avons utilisé deux dispositifs différents car nous allons avoir besoin de générer un champ magnétique perpendiculairement à notre échantillon. Notre dilution ne permettant pas ce type d'expérience, nous avons utilisé une sionludi qui comportait une bobine électro-magnétique.

Nous avons réalisé nos mesures de transport dans un cryostat à hélium liquide. Ce type de dispositif permet d'atteindre des températures de l'ordre de 1.5 K par un pompage sur de l'hélium liquide. Le principe de fonctionnement du cryostat est présenté à la figure 4.2.

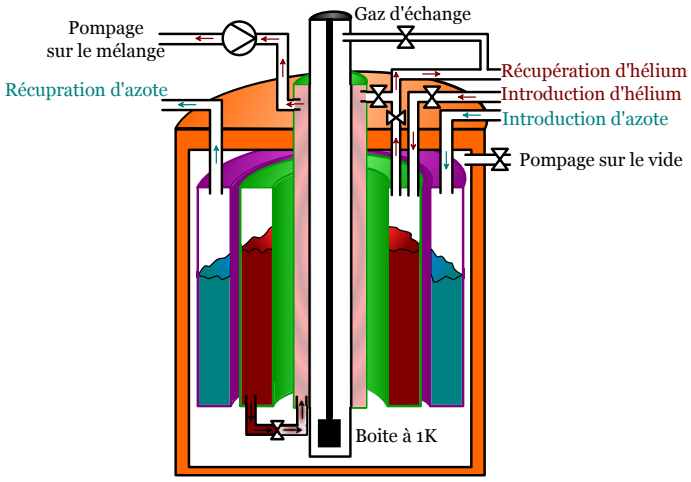


FIGURE 4.2 – Représentation schématique du dispositif de mesure à basse température comprenant différents compartiments à différentes températures permettant d'atteindre 1K au niveau de l'échantillon.

Ce dispositif est constitué de plusieurs enveloppes dont la température diminue à mesure que nous nous approchons du centre. D'abord une paroi sous vide sépare l'extérieur du réservoir à azote liquide qui se trouve à 77 K. Ensuite, une seconde paroi contient de l'hélium liquide à 4.2 K. Ce réservoir est séparé de la dernière enceinte par une micro vanne. La dernière enceinte contient de l'hélium liquide sur lequel nous allons pomper afin d'abaisser sa température à 1.5 K. Enfin notre échantillon se trouve dans un calorimètre contenant du gaz d'échange (de l'hélium gazeux) qui va permettre une meilleure thermalisation du dispositif.

Afin de mesurer la température, nous avons recours à divers types de composants résistifs dont la dépendance en fonction de la température est parfaitement bien calibrée. Avec cette technique, il est donc possible de suivre l'évolution de la résistance de notre échantillon en fonction de la température. Nous appelons ce type de mesure une courbe R(T).

Un complément à nos mesures de transport a été réalisé en collaboration avec l'équipe de Klaus Hasselbach et Cécile Naud, en particulier les mesures du champ critique H_{c_2} ont été réalisées par Dibyendu Hazra.

4.1.2 Géométrie des échantillons

Nous travaillons avec des substrats de 15 mm par 15 mm par 0.5 mm. L'épaisseur de film déposée variera d'un échantillon à l'autre avec une valeur connue allant de 25 nm à 100 nm. Pour ce qui est de nos mesures en transport, ayant recours à la technique de mesure 4 points décrite ci-après, nous avons découpé notre échantillon suivant une forme adaptée à cette mesure. La figure 4.3 montre la manière

dont seront découpés les échantillons au vu des diverses caractérisations que nous souhaitons réaliser.

La découpe de l'échantillon va nous permettre d'avoir plusieurs parties pour plusieurs analyses. La longue partie fine de 1 mm de largeur nous permet de réaliser des mesures en transport, tandis qu'une des parties rectangulaires de 4 mm par 7 mm est utilisée pour la réalisation par lithographie de résonateurs coplanaires, alors que les morceaux restant nous servent pour des études en diffraction X, de l'EBSD ou bien encore de l'AFM ou du STM.

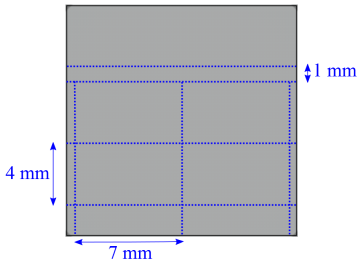


FIGURE 4.3 – Représentation schématique des échantillons et des traits de découpes réalisés à l'aide d'une scié diamantée au CIME.

Nous présentons ici le montage expérimental utilisé pour nos mesures de transport. Plusieurs échantillons ont été mesurés en même temps. Cette procédure assure la possibilité de comparer les paramètres de chaque film entre eux. La photo de la figure 4.4 représente un exemple d'un montage réalisé.

Le champ magnétique est homogène sur les dimensions du porte échantillon.

4.2 Mesures de transport

Dans cette section, nous présentons les méthodes utilisées pour mesurer et extraire les paramètres électroniques et supraconducteurs de nos échantillons. Nous nous appuierons sur un exemple au travers d'un échantillon de rhénium déposé sur un substrat de saphir à une température de 1040 K et dont l'épaisseur est de 50 nm. Tous nos échantillons ont suivi la même procédure pour extraire les paramètres.

4.2.1 Mesure de la résistance en fonction de la température

Afin de réaliser une mesure de la résistance de la couche déposée, nous avons recours à la technique de mesure 4 points. L'image de la figure 4.5 représente cette technique.

Nous présentons par la figure 4.6 la variation de la résistance d'un échantillon de rhénium depuis la température ambiante jusqu'à 1 K. Nous remarquons une

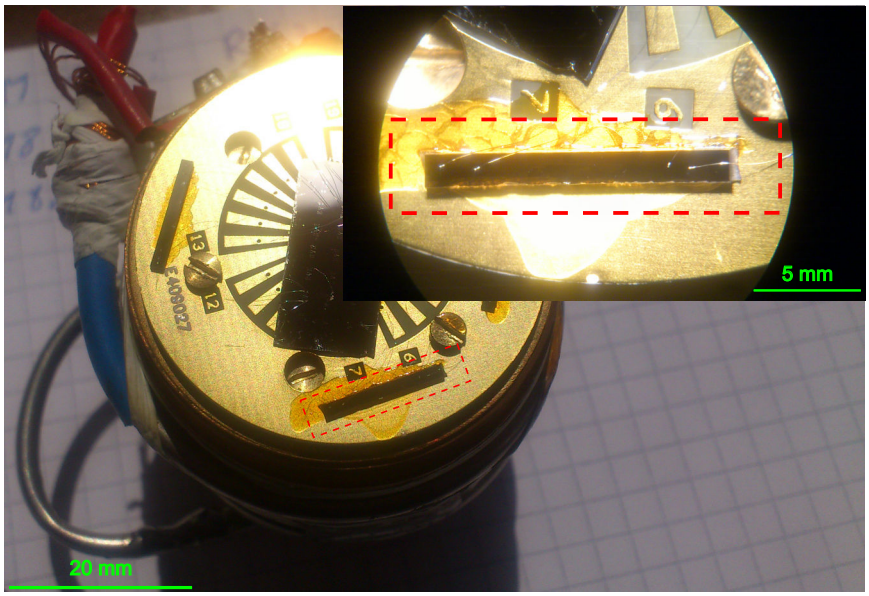


FIGURE 4.4 – Réalisation des mesures : le porte échantillon peut comprendre plusieurs échantillons. L'inset représente un agrandissement d'un échantillon où sont visibles les points de mesures.

FIGURE 4.5 – Représentation schématique d'une mesure 4 points à géométrie simplifiée.

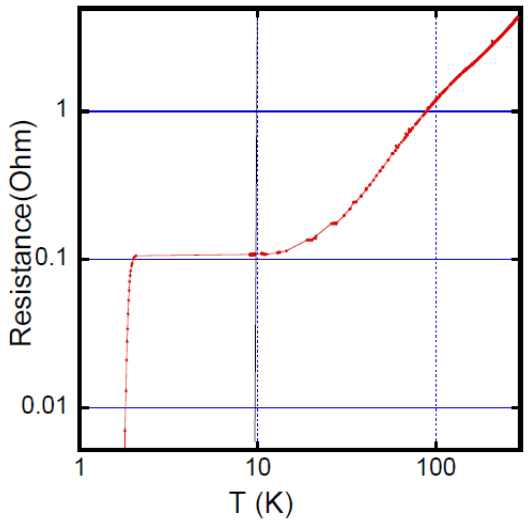


FIGURE 4.6 – Courbe R(T) en échelle log-log de l'échantillon 189 : 100 nm de rhénium déposé à 1040 K.

décroissance quasi-linéaire de la résistance à mesure que la température diminue, puis un plateau suivi de la transition d'un état résistif à un état supraconducteur.

Une fois la résistance mesurée, il convient d'extraire la résistivité de notre couche mince. Afin de simplifier ce problème nous nous plaçons dans une géométrie avantageuse, à savoir celle d'une piste conductrice dont l'épaisseur est négligeable devant la dimension du système et dont la largeur est très petite devant la longueur.

4.2.2 Extraction de la résistivité

Dans le cas de figure décrit précédemment, nous pouvons faire l'hypothèse que les lignes de courant sont homogènes sur l'ensemble de l'espace séparant les deux points de mesures de la tension. Il est alors possible d'exprimer la résistivité de la couche simplement par l'équation 4.9.

$$\rho = \frac{RdW}{L} \tag{4.9}$$

Avec :
R : La résistance mesurée de la couche mince
d : l'épaisseur de la couche mince
W : la largeur de l'échantillon
L : la distance entre les deux électrodes mesurant la tension

De là une mesure de sa résistance à 300 K et une à 2.4 K nous donne la résistivité de notre échantillon à ces deux températures. Ainsi, selon notre exemple, nous obtenons une résistivité à 300 K de 15 $\mu Ohm.cm$ et une résistivité à 2.4 K de 1 $\mu Ohm.cm$.

4.2.3 Résistivité électrique d'un matériau

La résistivité électrique d'un matériau n'est pas une constante en fonction de la température et de la qualité du matériau. Matthiessen en 1864 [Matthiessen 1864] établit ce que l'on appelle les règles de Matthiessen qui expriment la résistivité électrique effective d'un matériau en fonction de différents phénomènes diffusifs. L'équation 4.10 représente cette loi.

$$\rho_{eff} = \rho_{phonons} + \rho_{impuretes} + \rho_{defauts} \tag{4.10}$$

Une manière de se libérer de l'agitation thermique consiste à refroidir le matériau. Proche de 4 K, les phonons deviennent négligeables : la résistivité n'est donc plus qu'une question de pureté du matériau, de défauts cristallins ou de diffusions aux interfaces.

4.2.4 Calcul du rapport de résistance résiduelle (RRR)

Le RRR est le ratio entre la résistance d'un matériau à température ambiante avec sa valeur à très basse température, lorsque les phonons n'interfèrent plus dans la résistivité. Dans la suite de ce manuscrit nous définissons le RRR comme étant le ratio entre la résistivité électrique de notre échantillon à 300 K et à 2.4 K. A 2.4 K la résistivité n'est due qu'à la présence de défauts et de d'impuretés. Le RRR est ainsi un indicateur de la qualité cristalline de l'échantillon. Par exemple, le RRR d'un mono-cristal pur de Rhénium peut atteindre 40000 [Reed 1965] alors que celui correspondant à une couche mince de moyenne qualité peut être inférieur à 4 [Haq 1982b]. Selon notre échantillon exemple, son RRR vaut 15. Il ne s'agit pas de notre meilleur échantillon dont le RRR est de 40.

4.2.5 Extraction du libre parcours moyen des électrons l_{cond}

Le libre parcours moyen des électrons noté l définit la distance que peut parcourir un électron avant de subir un choc. Elle définit également le temps de vie τ d'un électron dans un état propre par l'équation 4.11.

$$\tau = \frac{l}{v_F} \tag{4.11}$$

Dans le cas du rhénium, la vitesse de Fermi est particulièrement faible comparée aux autres métaux [Tulina 1980] : $v_F = 1.9.10^{-5} m.s^{-1}$. Une manière de calculer cette valeur repose sur l'hypothèse que la valeur du produit du libre parcours moyen des électrons et de la résistivité du matériau, soit $\rho.l$, est constante. De ce fait, nous pouvons aisément déduire le libre parcours moyen des électrons en connaissant la valeur de la résistivité du matériau à 2.4 K. Nous noterons ce libre parcours moyen des électrons ainsi obtenu, l_{cond} pour préciser que sa valeur est obtenue à partir de la mesure de la résistivité du film.

Cependant la valeur du produit $\rho.l$ n'est pas facile à trouver dans la littérature pour le rhénium. Toutefois, une étude menée par Tulina [Tulina 1980] présente une

mesure précise de ce paramètre. Dans la suite de ce travail nous nous réfèrerons à cette valeur de 2.16 10^{-15} $Ohm.m^2$ pour le produit $\rho.l$. Elle correspond aussi à la valeur de référence prise pour des mesures sur le rhénium récentes [Song 2009].

Une deuxième valeur de $\rho.l$ avait été obtenue dans la littérature pour des couches minces cristallines. En effet, Haq et al avait déduit $\rho.l \sim 4.5.10^{-15} Ohm.m^2$ en étudiant la dépendance de la résistivité en fonction de l'épaisseur du film.

Dans le cas de notre échantillon exemple, nous obtenons un libre parcours moyen des électrons égal à 210 nm.

4.2.6 Extraction de la température de transition supraconductrice

Une mesure R(T) d'un échantillon en dessous de 4.2 K présente une transition supraconductrice telle qu'illustrée par la figure 4.7.

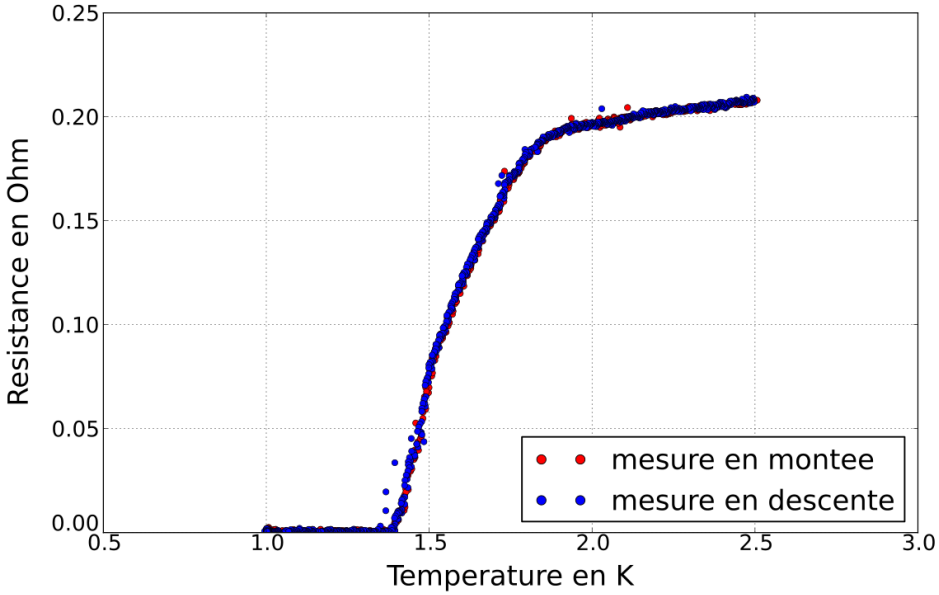


FIGURE 4.7 – Courbe R(T) d'un échantillon de rhénium de 50 nm déposé à 1040 K.

Selon une lecture de droite à gauche de la courbe R(T) de la figure 4.7, nous voyons très bien un plateau en résistance, qui correspond à la présence d'impuretés et de défauts cristallins, puis survient une brusque chute de la résistance pour finir par une résistance nulle. Cette chute de la résistance est appelée transition supraconductrice. Nous passons en effet d'un état dit normal (électriquement résistif) à un état supraconducteur (de résistance nulle au courant électrique). Dans ce manuscrit, le terme de température critique, T_c, correspond à la température où la résistance du matériaux vaut la moitié de celle de l'état normal. Dans la figure 4.7, T_c vaut 1.55 K. En ce qui concerne la largeur de la transition nous la considérerons entre 20 % et 80 % de la résistance de l'état normal, R_N, égale à environ 2.4 Ohms

sur la figure 4.7.

4.2.7 Extraction de la longueur de cohérence intrinsèque ξ_0

La longueur de cohérence pure est extraite des données de mesures de transport. Nous avons utilisé la température de transition de l'échantillon, ainsi que sur la vitesse de Fermi des électrons à 0 K. Cette dernière donnée provient des travaux de Tulina [Tulina 1980] et de Mattheiss [Mattheiss 1966]. Nous calculons donc ξ_0 à partir de l'équation 4.2.

4.2.8 Extraction de la longueur de cohérence effective ξ_{eff}^{cond}

Ayant extrait le libre parcours moyen des électrons l_{cond} et la longueur de cohérence intrinsèque, il nous est possible de calculer la longueur de cohérence effective. Nous noterons cette longueur de cohérence effective ξ_{eff}^{cond} car nous allons utiliser l_{cond} comme valeur pour le libre parcours moyen des électrons.

La valeur ainsi obtenue pour notre échantillon exemple est de 100 nm, soit le double de l'épaisseur du film de rhénium.

4.2.9 Extraction de la longueur de cohérence effective ξ_{eff}^{mag}

Pour mesurer le champ critique H_{c_2} nous utilisons une bobine permettant de générer un champ magnétique pouvant atteindre 25 mT. Cette bobine est positionnée proche de l'échantillon de manière à ce que ce champ soit ressenti par la couche mince de manière homogène. Comme précédemment, nous réalisons des mesures R(T) en faisant varier la valeur du champ magnétique, tel que représenté sur l'image de la figure 4.8.

De ce fait, nous obtenons, pour chaque valeur du champ, une température de transition différente. Plus le champ magnétique est important, et plus la température de transition sera basse. Cela se comprend aisément : comme nous l'avons dit précédemment, la valeur du champ critique détermine le point au delà duquel l'échantillon n'est plus supraconducteur. Il est donc nécessaire de descendre à plus basse température pour réussir à condenser les électrons en paires de Cooper pour un champ plus fort.

Une fois la dépendance du champ critique H_{c_2} connu en fonction de la température de transition, nous pouvons utiliser l'équation 4.8 pour extraire la longueur de cohérence effective ξ_{eff}. Celle-ci correspond en effet à la pente de la courbe $H_{c2}(T)$. Cette longueur de cohérence effective est notée ξ_{eff}^{mag} pour distinguer sa méthode d'extraction de la longueur de cohérence effective ξ_{eff}^{cond} précédemment extraite. Il est important de préciser que ces deux éléments se réfèrent à la même grandeur physique, seulement nous utilisons deux méthodes différentes pour les obtenir. La valeur obtenue pour notre échantillon exemple est de 75 nm.

Nous remarquons une différence de 25 % entre la valeur obtenue suivant la mesure de la résistivité et celle obtenue à partir de la mesure du champ critique. Nous supposons que cette différence de valeur provient des méthodes employées

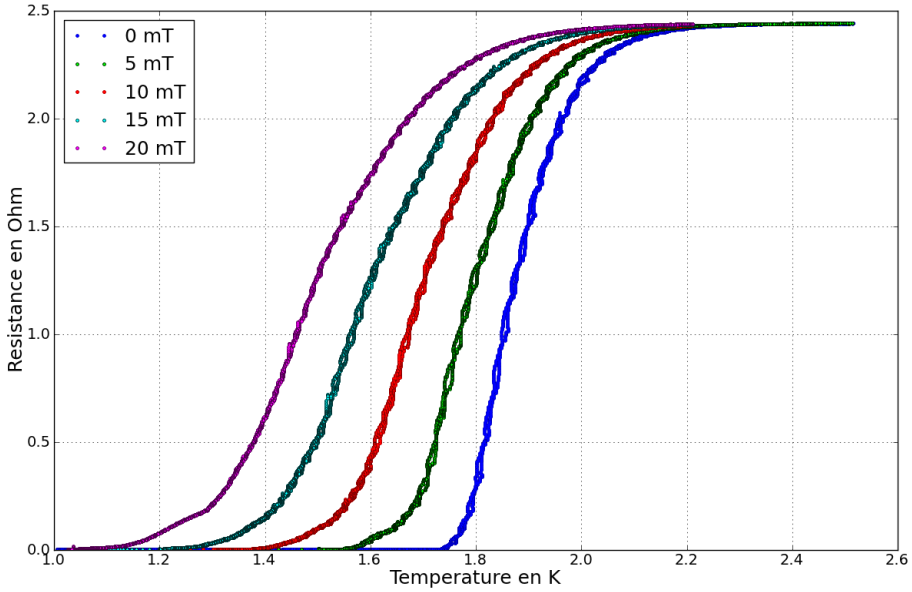


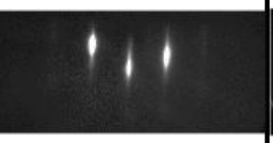
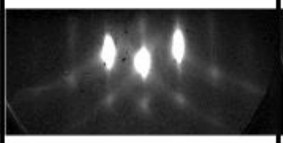
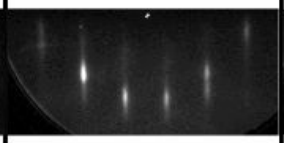
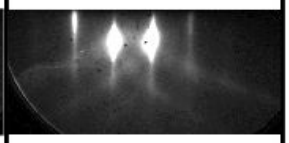
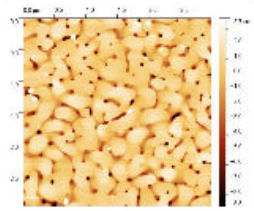
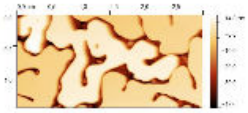
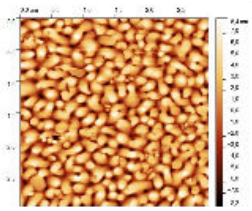
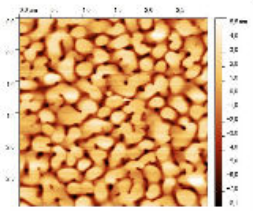
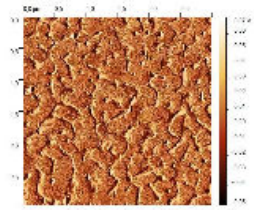
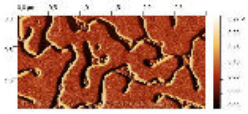
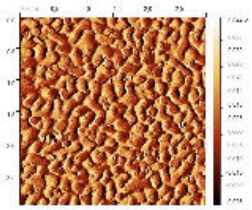
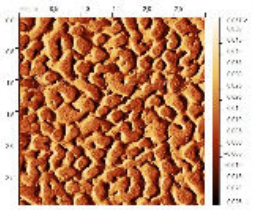
FIGURE 4.8 – Courbe R(T) d'un échantillon de rhénium de 50 nm déposé à 970 K suivant différentes valeurs du champ magnétique.

pour leur extraction. En effet, dans le cas de ξ_{eff}^{cond}, nous utilisons l'équation 4.4, alors que dans le cas de ξ_{eff}^{mag}, nous avons eu recours à l'équation 4.8. Dans le cas de l'équation 4.8, nous réalisons plusieurs mesures R(T) en soumettant l'échantillon à diverses valeurs de champs magnétiques. Nous extrayons ensuite la valeur de la température critique des échantillons en fonction du champ magnétique appliqué. Ensuite nous réalisons une régression linéaire de ces données afin d'extraire la pente de la droite formée par la dépendance de la température critique en fonction du champ magnétique appliqué à l'échantillon. Le fait de réaliser une régression linéaire peut être source d'incertitudes importantes, tout comme l'incertitude dans la mesure de la température critique et de l'homogénéité du champs magnétique au niveau de l'échantillon. Dans le cas de l'équation 4.4, les données prises en comptes ne dépendent pas d'une approximation mathématique de données expérimentales. Nous considèrerons donc, dans la suite de cette étude, ξ_{eff}^{cond} comme valeur pour la longueur de cohérence effective de nos échantillons.

4.2.10 Tableau des échantillons étudiés

Nous présentons maintenant un tableau regroupant l'ensemble des mesures obtenues pour divers types d'échantillon.

	EJM 186	EJM 173	EJM 187
Epaisseur	25 nm	25 nm	50 nm
Température de dépôt	970 K	1040 K	970 K
Diagramme RHEED	Bâtonnets + 3D	Bâtonnets	Bâtonnets + 3D
Image AFM en hauteur (saturée)	Grains	Grains	Petites spirales
Image AFM en amplitude			
RMS	1.55 nm	1.4 nm	1.90 nm
Resistivité à 300K	21.2 µΩ.cm	15.0 µΩ.cm	25.0 µΩ.cm
Résistance (2.4 K)	12.95 Ω	0.9 Ω	2.45 Ω
Resistivité à 2.4K	4.75 µΩ.cm	3.7 µΩ.cm	2.0 µΩ.cm
RRR	4.45	4.0	12.35
Libre parcours moyen des électrons cond.	45 nm	60 nm	100 nm
Tc	2.159 K	1.97 K	1.887 K
Largeur de la transition	0.06 K	0.140 K	0.140 K
Longueur de cohérence pure	120 nm	130 nm	140 nm
Longueur de cohérence effective cond.	52 nm	60 nm	73 nm
Longueur de cohérence effective mag.	40 nm	43 nm	60 nm
Taille caractéristique de la morphologie	20 nm	25 nm	100 nm

EJM 174	EJM 180	EJM 188	EJM 189	Reed1965
50 nm	50 nm	100 nm	100 nm	
1040 K	1300 K	970 K	1040 K	
				
Bâtonnets	Bâtonnets	Bâtonnets	Bâtonnets	
				Mono cristal de très haute pureté
Spirales	"Démouillé"	Petites spirales + grains	Spirales	
				
1.60 nm	11.45 nm / 0.8 nm	3.16 nm	2.53 nm	
15.0 µΩ.cm	252 µΩ.cm / 18.25 µΩ.cm	19.75 µΩ.cm	21.6 µΩ.cm	18.23 µΩ.cm
0.13 Ω	0.88 Ω	0.18 Ω	0.11 Ω	
1.0 µΩ.cm	9.12 µΩ.cm / 0.66 µΩ.cm	0.915 µΩ.cm	0.54 µΩ.cm	0.004 µΩ.cm
15.0	28.0	21.5	40.0	43000
210 nm	330 nm	236 nm	400 nm	1000000 nm
1.55 K	1.64 K	1.85 K	1.97 K	1.69 K
0.270 K	0.03 K	0.103 K	0.300 K	
170 nm	160 nm	140 nm	133 nm	
100 nm	100 nm	87 nm	88 nm	
75 nm		66 nm		
200 nm	350 nm	100 nm	200 nm	

4.3 Discussion des propriétés supraconductrices

4.3.1 Revue bibliographique sur les propriétés supraconductrices du rhénium

L'article de Reed [Reed 1965] a largement contribué à l'étude des propriétés supraconductrice du rhénium, mais ce sont surtout les articles de Tulina [Tulina 1975] [Tulina 1980] [Tulina 1982] qui ont porté à notre connaissance l'impact des défauts structurels sur les propriétés supraconductrices du rhénium,comme sa température de transition. Dans son article "Critical Temperature of Superconducting Transition in Plasticaly Deformed Rhenium Single Crystal" [Tulina 1975], Tulina étudie les variations de la température de transition d'un échantillon de rhénium en fonction de déformations plastiques. L'échantillon considéré est un cylindre de rhénium ultra pur réalisé par fusion de zone par bombardement électronique sous vide. Le taux d'impureté est donné à 0.06 %. Le RRR de l'échantillon est donné comme variant entre 100 et 1500 en fonction des échantillons considérés. Les échantillons ont été soumis à des déformations plastiques. Il a été conclu que les déformations du réseaux cristallin du rhénium occasionne une dérive de sa température de transition. Afin de confirmer cet effet, l'échantillon est mesuré une première fois avant déformation, puis après déformation et enfin un recuit du cristal est réalisé et la température de transition est de nouveau mesurée. Il a été ainsi montré que la présence de défauts structuraux dans le cristal de rhénium occasionne une augmentation de la température de transition. Un recuit de l'échantillon vient confirmer cette observation. En effet, un recuit permet d'éliminer en partie tout au moins certains défauts structuraux, de ce fait l'observation d'un rapprochement de la température de transition après un recuit de l'échantillon précédemment déformé confirme l'effet des défauts structuraux sur la température de transition du rhénium.

4.3.2 Revue bibliographique sur les propriétés supraconductrices du rhénium en couches minces

Travaillant sur des échantillons en couche mince, nous avons également réalisé une étude de l'état de l'art concernant cet aspect de nos recherches. Les travaux de Haq et Meyer [Haq 1982b] divulguent des études sur les propriétés supraconductrices de couches minces de rhénium déposées sur des substrats de quartz non polie et de saphir polis par évaporation par jets moléculaires au moyen d'un bombardement électronique d'une charge de rhénium. L'étude a été menée pour différentes températures du substrat ainsi que différentes épaisseurs. Cette publication montre que le RRR d'une couche de rhénium de 100 nm est amélioré lorsque la couche mince est déposée sur un substrat de saphir par rapport à un substrat de quartz. De plus, plus la température du dépôt est élevée et plus le RRR est de meilleur qualité. Ainsi, la publication présente un RRR de 21.3 pour une couche de 100 nm déposée sur un substrat de saphir à une température de 1300 K. Leur étude a également confirmé une meilleure qualité cristallographique pour les couches de rhénium déposées sur les substrats de saphir polis et a montré une amélioration de cette qualité

cristallographique avec l'augmentation de la température du substrat en cours de dépôt. Leur étude illustre donc un parallèle entre la qualité cristallographique des couches minces de rhénium et leurs propriétés supraconductrices. Cette hypothèse est confirmée par l'amélioration des propriétés supraconductrices après recuit des échantillons. En effet, les recuits permettent d'améliorer la qualité cristallographique des matériaux par relaxation des contraintes, et élimination des défauts

Il a été particulièrement illustré par les travaux de Haq [Haq 1982a] portant sur les propriétés supraconductrices de couches minces de rhénium déposées par épitaxie par jets moléculaires sur des substrats de saphir que la température du substrat est une variable importante de leur étude allant de la température ambiante jusque 1330 K. Ensuite, l'implantation d'ions dans les films permet de contrôler le taux d'impureté et ainsi de mesurer les variations des propriétés supraconductrices des films en fonction de ce paramètre. Pour les échantillons déposés à une température supérieure à 1100 K, les paramètres supraconducteurs sont proches des valeurs du rhénium massif. Pour une température de dépôt inférieure, la température critique de transition ainsi que la résistivité ont des valeurs supérieures aux valeurs du rhénium massif.

Un point important doit être mis en avant dans l'ensemble de ces publications : jamais le protocole de chauffage de l'échantillon n'est indiqué. Il est précisé être chauffé à une certaine température, mais nous ne pouvons savoir comment. Comme présenté précédemment, il nous apparait comme essentiel de pouvoir connaître avec précision la température lors du dépôt. La transparence du saphir aux infrarouges par exemple n'est pas mentionnée. Dans la suite des discussions, notre connaissance de la cinétique thermique de la couche de rhénium s'avère essentielle pour la compréhension des observations faites.

4.3.3 Discussion sur la résistivité à 300 K

Une discussion doit être faite par rapport à la résistivité de nos échantillons à 300 K. Comme indiqué dans le tableau précédent, la valeur de la résistivité de nos échantillons à 300 K est régulièrement inférieure à la valeur que l'on peut trouver dans la littérature pour des monocristaux, valeur également mesurée par Haq et al [Haq 1982b]. Cet écart de nos valeurs avec les valeurs de la littérature pourrait provenir d'erreur de mesure, par exemple la longueur entre les points de contact ou la largeur de la piste. L'épaisseur étant très bien évaluée lors du dépôt, cette erreur est à exclure. Cependant, il ne nous semble pas concevable d'avoir une erreur aussi importante dans la mesure des dimensions impliquées dans ce calcul.

Une seconde piste à considérer et qui nous semble plus probable est la suivante : Matthiess [Mattheiss 1966] a indiqué que la densité d'états au niveau de Fermi présente une très forte variation. Il serait donc possible de faire l'hypothèse que cet écart de valeur puisse provenir d'une légère perturbation cristalline qui modifierait alors notablement la densité d'état au niveau de Fermi. Cela conduirait à une forte modification de la conductivité.

Des mesures complémentaires sont nécessaire pour s'assurer que la conductivité

à température ambiante est bien inférieure à celle du rhénium monocristallin. Si cela est le cas, il serait intéressant d'en comprendre l'origine par des mesures de la densité électronique.

Dans la suite, nous utiliserons la résistivité mesurée pour extraire le libre parcours moyen en utilisant la valeur du produit $\rho.l$ obtenu par Tulina.

4.3.4 Discussion sur le RRR

Le RRR d'un matériau correspond au rapport de sa résistivité électrique à 300 K et de sa résistivité électrique à 2.4 K. Il nous renseigne sur certaines caractéristiques de ce matériau. En particulier, à 2.4 K les phonons ne dominent plus la résistivité électrique du matériau et ce sont uniquement les défauts et impuretés qui jouent ce rôle. Dans le cas de notre étude, les impuretés seront considérées comme négligeables et densité est identique pour les différents échantillons réalisés puisque les conditions de dépôt d'un point de vue des contaminations possibles ont toujours été similaires. Donc le RRR est un indicateur des défauts structuraux et des réflexions électroniques aux interfaces.

La figure 4.9 représente l'évolution du RRR au travers de nos différents échantillons en fonction de la température du substrat lors du dépôt et de l'épaisseur des couches réalisées.

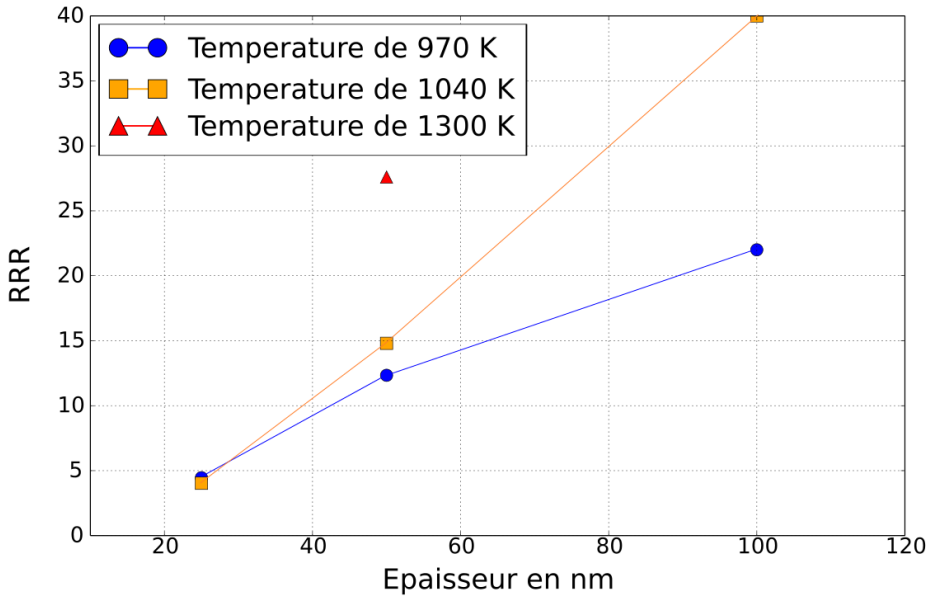


FIGURE 4.9 – RRR en fonction de l'épaisseur du film de rhénium et pour différentes températures de dépôt.

La première chose qui semble évidente est l'amélioration du RRR avec l'augmentation de l'épaisseur des films de rhénium. Cette première observation est cohérente

avec nos observations précédentes du chapitre 3 indiquant que plus l'épaisseur de rhénium déposé est importante, meilleure est la qualité cristalline du film.

En ce qui concerne la température, nous notons que l'augmentation de la température de dépôt améliore également le RRR de nos échantillons. L'effet de la température semble augmenter avec l'épaisseur. Pour les couches de 25 nm, le RRR est de l'ordre de 4 et ne dépend pas de la température du film. Il augmente de 20 % pour les couches de 50 nm lorsque la température du dépôt croit de 970 K à 1040 K, pour finalement presque doubler pour les couches de 100 nm.

Il est à souligner qu'à températures du substrat égales, nos couches apparaissent systématiquement de meilleures qualités que celles obtenues par Haq et al. En effet, par exemple à 1040 K, nous obtenons un RRR de 40 pour une couche de 100 nm, alors qu'il est inférieur à 10 pour Haq et al. Cette différence pourrait s'expliquer par la préparation de la surface du saphir qui n'avait pas été réalisée par Haq et al. D'autre part, Haq et al. ont peut être surestimé la température de dépôt.

Le dépôt réalisé à 1300 K présente des caractéristiques très différentes des autres échantillons. Sa résistivité résiduelle est très élevée (252 $\mu Ohm.cm$), ce qui contredit son RRR élevé indiquant plutôt une couche de très bonne qualité. Une image AFM de cet échantillon montre sa morphologie très différente avec des méandres séparés par des vallées très profondes indiquant un phénomène de démouillage. Les mesures de transport ont été effectuées pour cette morphologie en labyrinthe et la relation 4.9 n'est plus valable. Le fait que la morphologie soit proche du seuil de percolation, la résistance est particulièrement affectée et ainsi élevée. A partir de l'image AFM, nous avons pu définir une largeur effective $W_{eff} = \beta W$ et une longueur effective $L_{eff} = \gamma\ L$, permettant ainsi une extraction plus correcte de la résistivité : $\rho = \alpha_{eff}\ R\frac{dW}{L}$ où $\alpha_{eff} = \frac{\beta}{\gamma}$ avec $\beta \sim 0.04$ et $\gamma \sim 1.5$. Ces valeurs ont été obtenues par l'analyse d'une image AFM en considérant un unique canal de conduction. Ces valeurs sont donc à considérer avec prudence car elles proviennent de l'analyse d'une seule image AFM et ne sauraient être représentatives de l'ensemble de l'échantillon. En effet, un canal de conduction pourrait parfaitement disposer de plusieurs raccords, modifiant ainsi sa largeur. Il convient donc d'utiliser une méthode plus robuste pour extraire le paramètre α_{eff}. Une autre manière d'obtenir le coefficient α_{eff} est de supposer que la résistivité du rhénium est une constante indépendante de la couche à 300 K. Nous obtenons dans ce cas $\alpha_{eff} = 18/252 \sim 0.07$. Pour extraire la résistivité et le libre parcours moyen pour ce film nous avons utilisé ce dernier coefficient correctif.

4.3.5 Discussion sur le libre parcours moyen des électrons

Nous présentons avec la figure 4.10 le libre parcours des électrons l_{cond} pour plusieurs échantillons étudiés. Nous observons un comportement très similaire à la figure 4.9. En effet, nous notons une augmentation très importante de ce paramètre avec l'épaisseur du film de rhénium. Sa valeur pouvant être multiplié par 10 entre un échantillon de 25 nm et un échantillon de 100 nm. Tout comme le RRR, une aug-

mentation de la température de dépôt permet une amélioration du libre parcours moyen des électrons. Comme nous l'avons introduit plus tôt, nous comparons des échantillons réalisés dans les mêmes conditions du point de vue de la contamination. Ainsi une comparaison entre échantillons nous renseigne principalement sur la qualité cristalline de nos films par rapport à la présence de défauts structuraux et de la qualité des interfaces (réflexion diffuse ou spéculaire). Nous observons donc, en accord avec nos observations précédentes, une amélioration de la qualité de nos films avec l'épaisseur de rhénium déposé et la température du dépôt.

Concernant les valeurs atteintes, nous observons un libre parcours moyen des électrons très grand en comparaison des 20 nm mesurés sur des film d'aluminium évaporés habituellement pour les circuits quantiques supraconducteurs.

Un point très intéressant est la valeur de l_{cond} par rapport à l'épaisseur déposée : l_{cond} est grande devant l'épaisseur de rhénium déposée. En effet, l'ensemble des films présentés à la figure 4.10 a un libre parcours moyen supérieur à l'épaisseur. Le film déposé à 1040 K et d'épaisseur 100 nm a un libre parcours moyen supérieur à 400 nm, soit 4 fois l'épaisseur. Nous pouvons donc avancer l'hypothèse que les interfaces substrat/rhénium et rhénium/air sont des interfaces propres et de très bonne qualité structurelle permettant une réflexion spéculaire des électrons. Ces films restent dans le régime balistique au moins vis à vis de l'épaisseur. Il serait très intéressant à l'avenir de réaliser sur ces films des nano-structures de quelques centaines de nanomètres pour vérifier si le régime balistique est conservé.

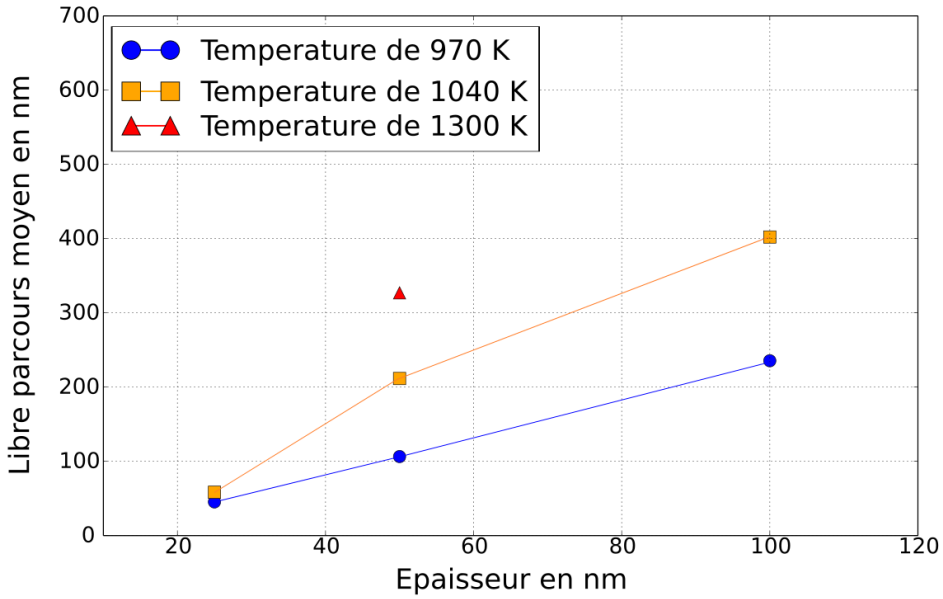


FIGURE 4.10 – Libre parcours moyen l_{cond} en fonction de l'épaisseur du film de rhénium.

La figure 4.11 représente la variation du rapport $\frac{\xi_0}{l}$ en fonction de l'épaisseur et

de la température. Nous remarquons immédiatement que l'augmentation de l'épaisseur permet de passer de la limite sale à la limite propre, tout comme l'augmentation de la température de dépôt. Les films fins de 25 nm déposé à 970 K et 1040 K sont clairement dans la limite sale avec une rapport $\frac{\xi_0}{l} > 2$. Par contre, le films de 100 nm se situent dans la limite propre avec une rapport $\frac{\xi_0}{l} \simeq 0.2$.

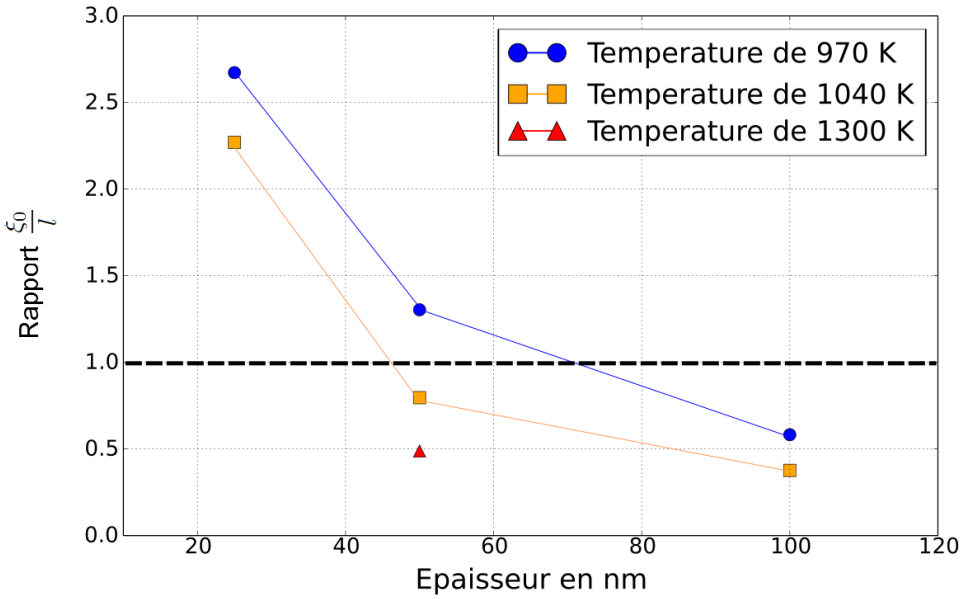


FIGURE 4.11 – $\frac{\xi_0}{l}$ en fonction de l'épaisseur du film de rhénium. La ligne discontinue indique la limite propre d'un supraconducteur.

Ainsi, comme nous l'avons vu précédemment avec les études structurales de nos échantillons, la température et l'épaisseur sont les deux paramètres ajustables permettant l'obtention d'une couche mince supraconductrice de très bonne qualité.

4.3.6 Discussion sur la mesure de T_c

La figure 4.12 illustre la température de transition de nos échantillons en fonction de leur température de dépôt et de l'épaisseur déposée. Le comportement est plus difficile à lire que pour les précédentes figures décrivant l'évolution de paramètres supraconducteurs en fonction de l'épaisseur. En effet, ici, il n'y a pas de comportement évident. Nous remarquons que la température ne semble pas nécessairement jouer on rôle comme prévu ni même l'épaisseur. Une compréhension de cette figure peut être faite en se basant sur la figure 2.49 qui illustre une courbe hypothétique en cloche incurvée vers le bas lorsque l'on considère l'évolution des contraintes épitaxiales et thermiques en fonction de l'épaisseur. Nous remarquons qu'à faible épaisseur, ce sont les contraintes épitaxiales qui dominent, s'en suit une

chute de ces contraintes et une augmentation des contraintes thermiques. A forte épaisseur, ceux sont les contraintes thermiques qui dominent. En effet, après le dépôt, la puissance de chauffage est descendue rapidement, de sorte que l'échantillon voit sa température chuter rapidement. Nous posons pour hypothèse que si la descente en température est trop rapide, alors un effet de trempe à lieu, limitant la relaxation des contraintes principalement dues à l'écart de coefficients thermiques entre le substrat et le film. Nos observations indiquent que l'épaisseur de plus faible contraintes pourrait être autour des 50 nm de rhénium. Partant de cette hypothèse, nous pourrions dire que les contraintes sont moindres pour un échantillon de 50 nm, sa température de transition devrait donc être plus proche de celle du rhénium mono-cristallin massif, soit 1.70 K. De même, une augmentation de la température pour une épaisseur de 50 nm devrait rapprocher la valeur de la température de transition des 1.70 K. Si maintenant nous appliquons ces hypothèses à la figure 4.12, celle-ci semble être plus logique, et nous pouvons entrevoir le scénario proposé. Ici encore nous remarquons combien la température et l'épaisseur ont un effet important sur la valeur de la température de transition supraconductrice du rhénium. Il semble également, qu'une procédure de dépôt doit être ajustée à l'épaisseur de rhénium souhaité afin de pouvoir obtenir une température de transition la plus proche possible de la valeur du rhénium mono-cristallin massif.

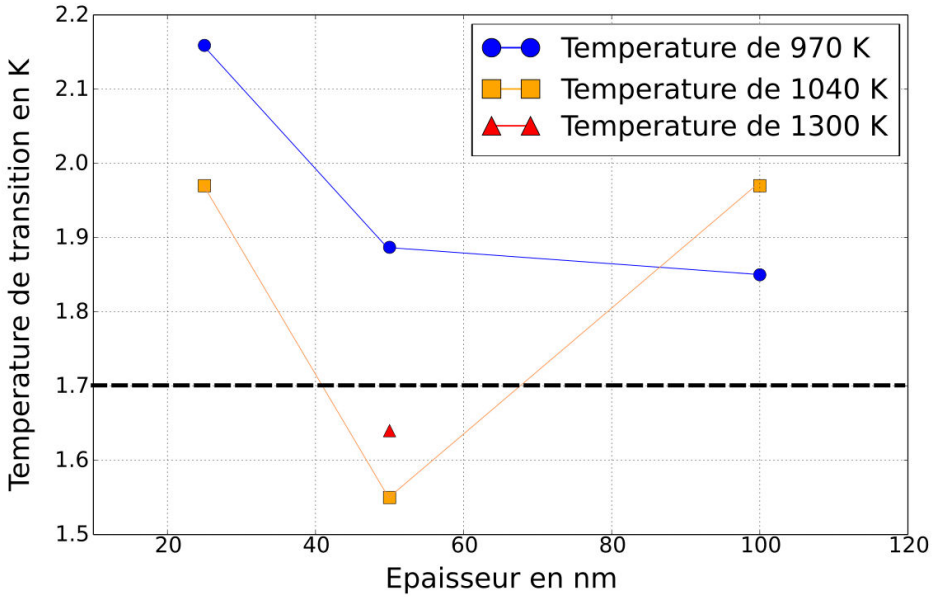


FIGURE 4.12 – Température de transition en fonction de l'épaisseur du film de rhénium.

Un point important à préciser dans cette discussion concerne la réalisation de ces mesures. En effet, nous utilisons la géométrie d'une piste conductrice, où l'épaisseur est négligeable devant la longueur et la largeur, et où la largeur elle-même est

négligeable devant la longueur. Ainsi, la mesure de la résistance se fait entre deux points distants d'environ 7 mm. La limite de la qualité de nos mesures réside dans ces 7 mm, en effet nous avons exposé, dans le chapitre 2 2 dans la section 2.5, une possible inhomogénéïté de la qualité des films de rhénium sur saphir. Cette inhomogénéïté provient de la très grande sensibilité de la croissance du rhénium à la température du substrat en cours de dépôt. En effet, nous avons présenté plus tôt un changement important de qualité et de morphologie entre deux échantillons déposés à 970 K et 1040 K. Nos échantillons mesurant 15 mm par 15 mm et étant positionnés sur un porte échantillons évidé, il existe selon nos observations, un gradient thermique entre le centre de l'échantillon et ses bords. Ce gradient thermique provient des ponts thermiques formés par le contact entre les bords du substrat et le porte échantillon. Ainsi, la précision de nos mesures de transport est limitée par l'inhomogénéïté structurelle de nos échantillons. En effet, nous ne sondons pas un seul type de structure. Des études AFM ont parfois montré de légères modifications de l'état de surface entre les bords des échantillons et leur centre. Un exemple d'une telle situation est présenté sur la figure 4.13 qui représente une R(T) d'un échantillon de 25 nm d'épaisseur déposé à 1040 K. Ce type d'échantillon présente deux type de grains comme l'illustre l'image AFM de la figure 3.36. Sur cette courbe nous remarquons une double transition. Nous avons au départ pensé que cela provenait de deux types de contraintes que subissait le film. Tulina [Tulina 1975] a montré que la température critique du rhénium peut fortement être modifiée par des déformations plastiques appliquées au matériau. Remarquant deux types de grains à la surface de cet échantillon, nous avons estimé qu'il pouvait y avoir deux types de déformations locales dans le film, une pour chaque type de grains. Une seconde hypothèse a été formulée : nous avons pensé à un couplage Josephson au niveau des sous-joints de grains. Notre film étant granulaire, le coeur des grains transiterait dans l'état supraconducteur mais les sous-joints de grain formeraient une barrière de potentiel nécessitant une température plus basse pour que le film atteigne une résistance électrique nulle. Cependant, il n'y a pas de raison que les sous-joints de grains de ce type de films présente une barrière tunnel importante puisque tout les grains semblent épitaxiés et en parfait contact entre eux. Enfin, nous avons retenu l'hypothèse d'une inhomogénéïté dans la qualité du film faisant transiter une partie du film avant une autre : par exemple une partie de moins bonne qualité transiterait avant une partie du film présentant une meilleur qualité cristallographique. Il serait intéressant de faire des mesures en transport sur des distances plus faibles pour confirmer cette hypothèse.

4.3.7 Conclusion de l'effet de la qualité cristallographique sur les propriétés supraconductrices

Nos observations précédentes indiquent que la qualité cristallographique de nos films influe sur leur propriétés supraconductrices. Nous notons en effet un accroissement du libre parcours moyen des électrons et du RRR avec l'augmentation de l'épaisseur de rhénium et de la température de dépôt. Par exemple, nous passons

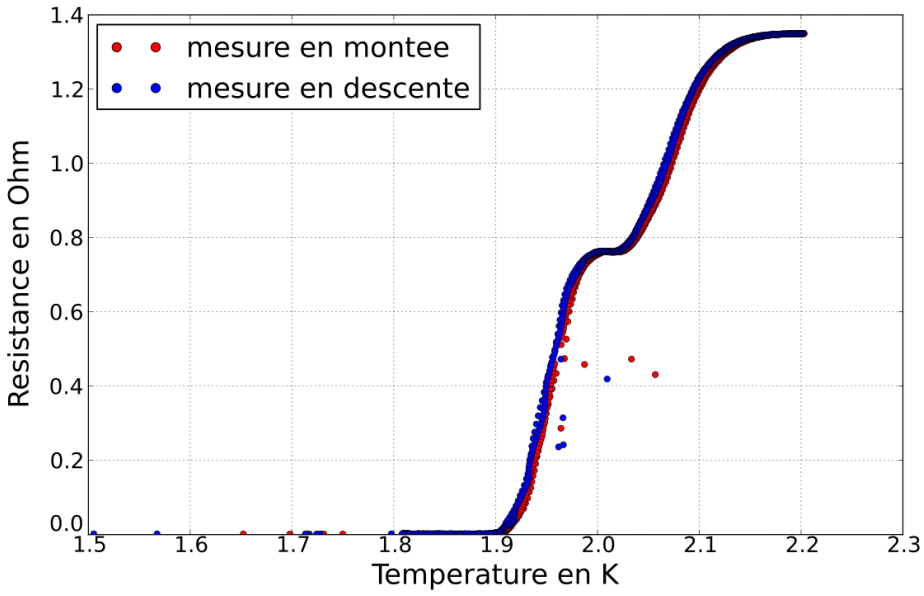


FIGURE 4.13 – R(T) d'un échantillon de rhénium de 25 nm déposé à 1040 K présentant une double transition.

d'une valeur de RRR de 4 pour un film de 25 nm déposé à 1040 K à une valeur de 40 pour une épaisseur de 100 nm et pour une température de dépôt identique. Il a donc été observé que l'amélioration de la qualité cristallographique permet une amélioration des propriétés supraconductrices rapprochant ces propriétés de celles du matériau monocristallin massif.

Chapitre 5

Conclusion et Perspectives

Ce travail concerne la croissance épitaxiale de couches minces de rhénium sur saphir par épitaxie par jets moléculaires dans un environnement ultra haut vide, et l'étude de leurs propriétés électroniques et supraconductrices.

Notre étude a porté d'abord sur les mécanismes de croissance du rhénium sur saphir. Le choix de substrats de saphir d'orientation (0001) provient du très bon accord des paramètres de mailles entre le plan c du rhénium et le plan c du saphir, en effet, le misfit n'est que de -0.47% à température ambiante selon la direction $< 01\bar{1}0 >$. Un grand nombre de techniques de caractérisation a été utilisé pour ce travail. Ces techniques nous ont permis de caractériser à la fois la structure cristalline mais également la morphologie de surface de nos échantillons. Ainsi, nous avons pu mettre en évidence l'épitaxie du rhénium sur saphir défini par la relation d'épitaxie suivante : $(0001)Al2O3//(0001)Re$ avec $< 2\bar{1}\bar{1}0 > Al2O3// < 01\bar{1}0 > Re$.

Nous avons passé beaucoup de temps sur l'obtention de substrats dont l'état de surface soit propice à la croissance épitaxiale du rhénium. Pour cela nous avons testé les nombreuses techniques de nettoyage décrites dans la littérature. La technique utilisée dépend de l'état initial du substrat, allant du simple nettoyage au RBS en passant par un bain d'acide péroxymonosulfurique. De très nombreuses analyses XPS ont été nécessaires afin de vérifier la présence ou l'absence de contamination en surface, en particulier du sodium qui est l'impureté principale des substrats. A chaque étape de la préparation de nos substrats, nous avons ainsi pu vérifier la propreté de la surface de nos substrats, et ajuster notre protocole de préparation. La principale étape à la préparation de nos substrats se trouve être le recuit de ceux-ci. Ce recuit est réalisé à 1100 degrés Celsius dans une atmosphère composée d'oxygène et d'argon. Pour cette étape nous avons construit un four apte à recevoir plusieurs échantillons dans un tube en quartz préalablement nettoyé et dans lequel l'atmosphère est contrôlée en cours de recuit. La littérature nous a révélé qu'un recuit d'un substrat de saphir en présence d'oxygène permet le rééquilibrage stoechiométrique de la surface du substrat. De plus le recuit permet également la relaxation des contraintes liées au polissage, et la recristallisation de la surface écrouie. Cette relaxation de la surface génère alors la formation de marches atomiques dues au "miscut". Nous avons pu ainsi obtenir des substrats de saphir dont la surface est composée de marches atomiques d'une hauteur de 0.21 nm et dont la largeur est d'environ 300 nm, correspondant à un miscut inférieur au dixième de degré. L'image AFM de la figure 5.1 illustre précisément l'état de surface de nos substrats de saphir après préparation.

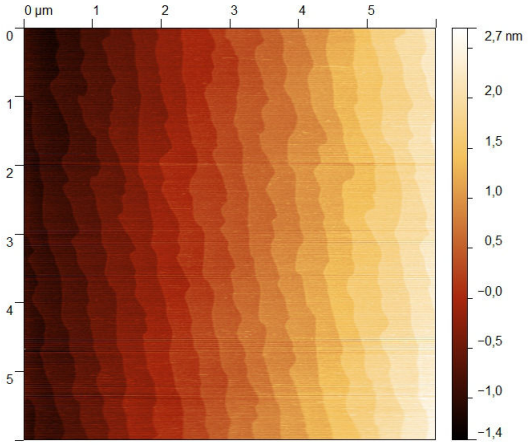


FIGURE 5.1 – Images AFM en hauteur (6 μm par 6 μm) d'un substrat de saphir après nettoyage et recuit. L'arrangement régulier des marches révèle un miscut d'environ 0.03°.

Notre préparation et nos études nous ont permis d'observer des défauts de surface jusqu'alors non répertoriés d'après nos recherches bibliographiques. Ces défauts, illustrés par l'image AFM en variation de phase de la figure 5.2, présentent une forme de "demi-lunes". Ces défaut ne sont visibles qu'après nettoyage et recuit du substrat. De plus, ces "demi-lunes" sont alignées avec les marches atomiques du saphir.

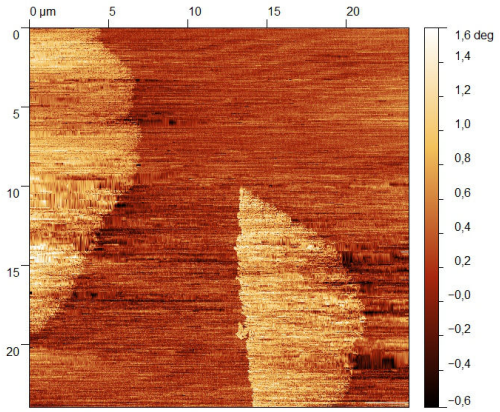


FIGURE 5.2 – Image AFM en variation de phase (30 μm par 30 μm) de deux "demi-lunes".

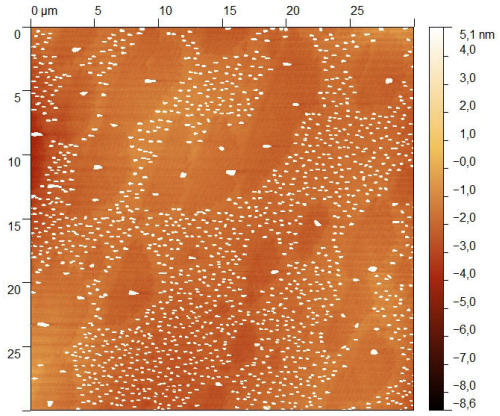


FIGURE 5.3 – Image AFM en hauteur saturée (30 μm par 30 μm) d'une monocouche de rhénium déposée sur un substrat présentant des "demi-lunes".

L'imagerie AFM nous a permis de mettre en lumière la différence existante entre

l'état de surface à l'intérieur de ces "demi-lunes" et à l'extérieur. Nos études ont révélé une terminaison de surface différente. Cette différence a été mise en évidence par l'imagerie AFM en variation de phase et par le dépôt d'une seule mono-couche de rhénium. La densité et la taille des objets formés à la surface du substrat sont différentes selon que l'on considère une zone se trouvant dans la "demi-lune" ou à l'extérieur. Cette situation est représentée par l'image AFM de la figure 5.3. Il serait important de poursuivre ces études afin d'identifier avec précision l'origine mais aussi la composition exacte de ces défauts de surfaces. Selon notre hypothèse, il s'agit de la projection en surface de boucles de dislocations se trouvant à l'intérieur du substrat dans un plan de glissement. Cette hypothèse est renforcée par le fait que la taille de ces "demi-lunes" semble être une fonction du temps du recuit. Cela est cohérent avec le fait que plus le temps de recuit est long et plus la boucle de dislocation peut s'étendre dans le plan de glissement et ainsi sa projection en surface grandit également.

La préparation de nos substrats comprend également une étape de dépôt d'une couche de 300 nm de tungstène en face arrière du substrat de saphir. Cette couche de tungstène a pour fonction de thermaliser le substrat de saphir en cours de dépôt. L'aspect thermique est un paramètre essentiel pour notre travail. De ce fait, nous avons réalisé un modèle nous permettant, en fonction de divers paramètres, de déterminer la température à la surface de notre substrat en fonction de l'épaisseur de la couche de rhénium déposée et des paramètres électriques de pilotage du four. Il s'avère que l'utilisation de 300 nm de tungstène en face arrière du substrat optimise les variations thermiques de la couche de rhénium en cours de dépôt, permettant d'augmenter de 50% la température du substrat, passant de 750 K à 1050 K. Cette optimisation est illustrée par le graphique de la figure 5.4 issu de notre modèle.

Nos observations nous ont permis de constater que la croissance du rhénium sur saphir est un processus extrêmement sensible à la température de la surface et que différents régimes de croissance se développent en fonction de l'épaisseur. L'ensemble de la cinétique thermique joue un rôle très important. Cette très forte dépendance à la température et à la qualité de la surface de nos substrats a été une des raisons qui a motivé nos études sur le transfert thermique et sur l'état de surface des substrats. La température du substrat doit être supérieure à 1000 K pour obtenir une épitaxie. En effet, pour une température inférieure, nous avons remarqué que les échantillons présentent d'une part des variants, et d'autre part de gros objets tridimensionnels en surface. Nous pensons que lors du dépôt le rhénium forme des îlots en surface qui se désagrègent en cours de croissance lorsque la température est suffisamment haute. Si la température est trop basse, les objets augmentent en taille durant le dépôt et s'oxydent une fois en contact avec l'oxygène de l'atmosphère. De plus, il convient aussi que celle-ci ne soit pas trop élevée car un phénomène de démouillage peut alors se produire.

Plusieurs morphologies ont été observées en fonction de l'épaisseur de rhénium déposé. Nous avons étudié en particulier les premiers stades de croissance du rhénium. L'étude d'échantillons de seulement 1, 2, 3 ou la dizaine de mono-couches nous a permis de mettre en évidence la très grande diffusion du rhénium à la surface

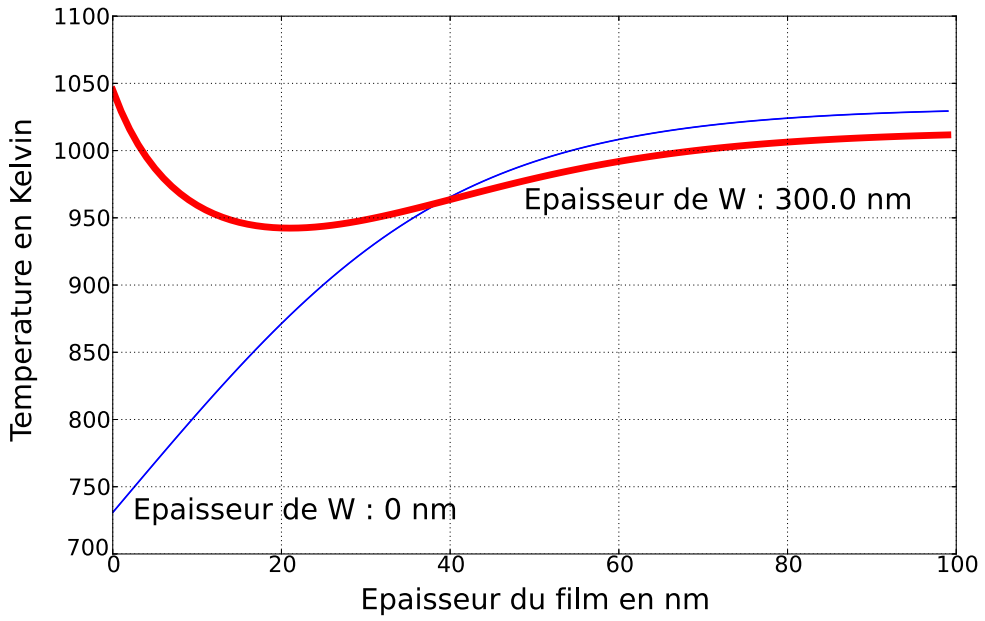


FIGURE 5.4 – Température de la surface de rhénium en cours de dépôt en fonction de l'épaisseur de tungstène en face arrière et pour des conditions de chauffage identiques.

de nos substrats. Cette diffusion est un élément clef de la croissance du rhénium responsable de la morphologie de surface de nos échantillons. En continuité de mes travaux, des études récentes de K.Ratter [Thèse soutenue en 2015] ont conclu que le coefficient de diffusion du rhénium sur saphir vers 1000 K est de plusieurs $\mu m^2/s$.

Nous avons observé un régime de croissance en spirale, illustré par l'image AFM de la figure 5.5, que l'on trouve généralement dans le cas d'une croissance proche équilibre telle que présentée par la théorie BCF. Généralement, cette croissance en spirale est expliquée par la théorie BCF comme étant due d'une part à la possibilité de ré-évaporation des adatomes mais également par l'émergence d'une composante vis d'une dislocation à la surface du film formant le point de nucléation d'une spirale. Notre hypothèse quant à ce régime de croissance dans notre cas, où les adatomes ne peuvent être ré-évaporés, est qu'il provient de deux phénomènes : la très faible vitesse de dépôt utilisée (0.1 Å.s^{-1}) et la très grande diffusion du rhénium. Cette croissance en spirale n'est visible que pour des échantillons dont l'épaisseur est supérieure à 25 nm, épaisseur critique du système rhénium sur saphir. Pour des épaisseurs inférieure à 25 nm, nous observons des grains à la surface de l'échantillon. Nous supposons que ces grains coalescent en cours de dépôt, et cela probablement au alentour des 25 nm. La température joue un rôle dans la taille et donc la densité de ces spirales. Pour une telle croissance, il est nécessaire que des dislocations soient présentes et qu'elles aient une composante vis orthogonale à la surface de l'échan-

tillon. Ainsi à la surface se forme un défaut qui servira de centre de nucléation d'une spirale. Ensuite, la mobilité des adatomes va contrôler la taille des spirales, et cela en lien avec la température de la surface. Les spirales peuvent être simples, doubles, triples, voir quadruples. Notre hypothèse est qu'après la formation d'une première spirale, il est plus facile pour une dislocation d'émerger au sommet de cette première spirale plutôt que d'émerger ailleurs où le coût énergétique pour modifier localement le réseau cristallin est plus important.

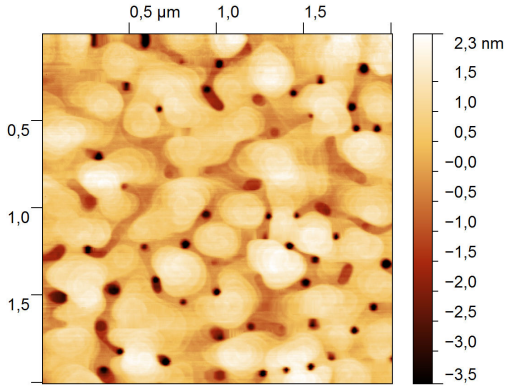


FIGURE 5.5 – Image AFM topographique ($2\mu m$ par $2\mu m$) de la surface d'un échantillon de 50 nm de type C. On remarque des structure de marches atomique agencées en spirales et des trous circulaires.

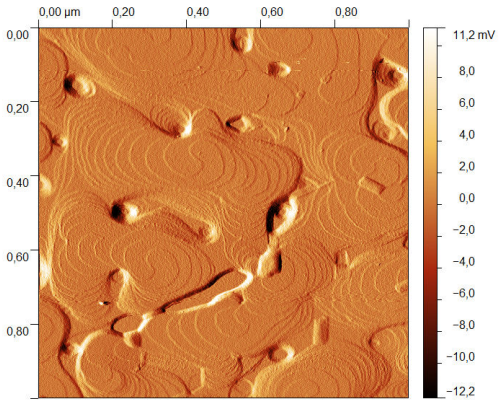


FIGURE 5.6 – Image AFM en amplitude ($1\mu m$ par $1\mu m$) de la surface d'un échantillon de 50 nm de rhénium déposé à 1040 K.

Une autre particularité de nos échantillons est la présence de trous à la surface de nos films. En effet, nous avons observé un nombre important de trous et de "canyons" entre les spirales. Les trous et ces "canyons" sont présents sur l'image AFM de la figure 5.6. Ces trous se forment, d'après nos observations, au moment de la coalescence des grains. Certaines zones de quelques nanomètres se retrouvent vides de rhénium. Ensuite à mesure que l'épaisseur de rhénium croit en spirales, le diamètre des trous augmente formant des entonnoirs. L'origine exacte de ces trous est encore à l'étude.

Un scénario concernant la croissance du rhénium sur saphir a pu être élaboré à partir de nos diverses observations. Nous avons émis l'hypothèse d'une croissance en plusieurs étapes. En dessous de 25 nm, il y a formation de grains puis ces grains coalescent. Selon notre hypothèse qu'il reste à confirmer, une fois l'épaisseur critique dépassée et les contraintes relaxées, l'émergence de dislocations à la surface de la couche mince entraine la formation de spirales de croissance. Le rhénium disposant d'une très grande mobilité, il diffuse le long des spirales de sorte à faire croître celles-ci. La température est un élément déterminant dans ce scénario de croissance puisque c'est elle qui permet la coalescence des grains, leur recristallisation, tout comme la diffusion des adatomes.

Une étude systématique des propriétés électroniques et supraconductrices de nos films de rhénium en fonction de la température de dépôt et de l'épaisseur a été réalisée. Les mesures de transports ont permis d'extraire des paramètres de transport comme la résistivité à température ambiante et à basse température, le RRR, le libre parcours moyen des électrons, la longueur de cohérence effective et la température de transition. De plus, des mesures préliminaires nous ont également permis d'extraire la longueur de pénétration de London. Toutefois certaines observations restent à être affinées et confirmées, comme la résistivité à température ambiante et le libre parcours moyen des électrons.

Les films épitaxiés présentent une supraconductivité dans la limite propre. Nous avons obtenu des films avec un RRR de 40 et une température de transition parfois proche de celle du rhénium massif monocristallin. Il a été observé un très forte dépendance des paramètres supraconducteurs en fonction de l'épaisseur et de la température du dépôt. Cette dépendance rejoint celle de la qualité cristalline de nos échantillons. Cela confirme que les propriétés supraconductrices de nos films sont corrélés à la qualité cristallographique.

Ainsi, le libre parcours moyen des électrons augmente avec la température de dépôt et l'épaisseur du film. Pour un film de 100 nm déposé à 1040 K, un libre parcours moyen de plusieurs centaines de nanomètres a été extrait. Cela signifie qu'un régime balistique est atteint et que les réflexions des électrons aux interfaces sont spéculaires. La valeur élevée de ce paramètre témoigne donc de la très bonne qualité cristallographique de nos échantillons. Le graphique de la figure 5.7 illustre la variation du rapport $\frac{\xi_0}{l}$ en fonction de la température de dépôt et de l'épaisseur de rhénium déposé. La valeur de ce rapport décroit principalement avec l'augmentation de l'épaisseur du film déposé. La température produit un effet similaire. Nous remarquons sur ce graphique que pour les températures et épaisseurs élevées, nos films présentent un rapport $\frac{\xi_0}{l}$ inférieur à 1, et donc une supraconductivité dans la limite propre.

Parallèlement à ces études, de nombreux échantillons ont été réalisés pour des travaux menés par diverses équipes. Ainsi, de la croissance de graphène a été réalisée sur nos échantillons au sein de l'équipe de Johan Coraux, et de la spectroscopie tunnel a été faite par l'équipe de Claude Chapelier sur ces mêmes échantillons. L'équipe de Klaus Hasselbach a étudié la dynamique des vortex dans les couches minces de rhénium par microscopie micro-squid [Wang 2012]. Enfin, Étienne Dumur, de l'équipe d'Olivier Buisson, a mené des études sur des résonateurs micro-ondes fabriqués par lithographie à partir de nos échantillons.

En conclusion, nous souhaiterions suggérer une nouvelle procédure de croissance du rhénium sur saphir. Les substrats présentent une excellente surface de croissance lorsqu'ils sont préparés suivant le protocole présenté dans le chapitre 2. En ce qui concerne l'aspect thermique, une simulation numérique, confirmée par l'expérience, nous permet de maîtriser la température du film en cours de croissance. Nous proposons donc de réaliser la croissance du rhénium en démarrant à 1040 K et en maintenant cette température jusqu'à une épaisseur déposée de 25 nm, puis

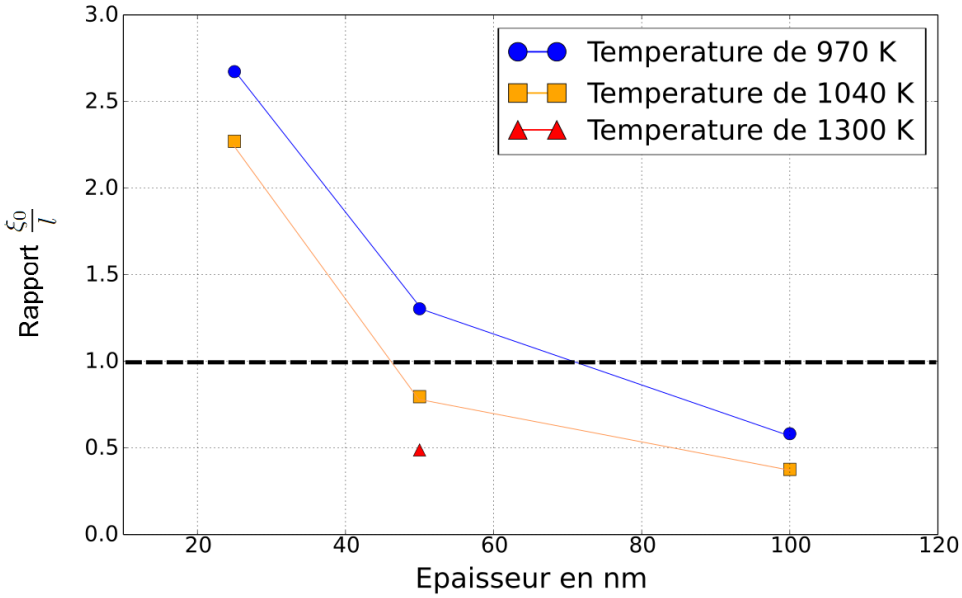


FIGURE 5.7 – $\frac{\xi_0}{l}$ en fonction de l'épaisseur du film de rhénium. La ligne discontinue indique la limite propre d'un supraconducteur.

d'augmenter progressivement la température à mesure que le dépôt se poursuit, d'atteindre les 1300 K pour une épaisseur de 100 nm, de stopper alors la croissance, et de descendre en température de manière très lente de sorte à laisser tout le temps nécessaire au film pour relaxer les contraintes structurelles. L'augmentation de la température en cours de dépôt devrait assurer une très bonne qualité épitaxiale en augmentant la taille des spirales pour une amélioration morphologique de surface. Nous devrions ainsi atteindre des films de très bonne qualité cristalline et présentant une état de surface apte pour la croissance épitaxiale d'une barrière tunnel. Cela permettrait l'étude de jonctions Josephson composées de matériaux de très haute pureté et qualité cristalline ouvrant de nouvelles perspectives de recherches. De plus, disposer de couches minces supraconductrices dans la limite propre et résistantes à l'oxydation est un atout pour toutes sortes d'expériences de supraconductivité.

Parallèlement, le rhénium présente une cinétique de croissance très intéressante, ainsi qu'une diffusion très grande sur nos substrats de saphir. Nous pensons que des études complémentaires doivent être menées afin de comprendre dans son ensemble la croissance en spirale, et l'implication de la grande diffusion du rhénium. De plus les trous restent à être expliqués également. Le système rhénium/saphir est un système qui présente une très grande richesse d'un point de vue de la physique des surfaces, et de nombreuses expériences restent à être menées.

Bibliographie

[Abrikosov 1952] A. A. Abrikosov. Doklady Akademii Nauk SSSR 86, 489, 1952. (Cité en page 150.)

[Abrikosov 1957] A.A. Abrikosov. *The magnetic properties of superconducting alloys.* Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 2, no. 3, pages 199 – 208, 1957. (Cité en page 150.)

[Alekseevskiĭ 1967] N. E. Alekseevskiĭ, M. N. Mikheeva et N. A. Tulina. *The Superconducting Properties of Rhenium.* Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics, vol. 25, page 575, Octobre 1967. (Cité en page 146.)

[Angadi 1985] M.A. Angadi. *Some transport properties of transition metal films.* Journal of Materials Science, vol. 20, no. 3, pages 761–796, 1985. (Cité en page 146.)

[Bardeen 1957] J. Bardeen, L. N. Cooper et J. R. Schrieffer. *Theory of Superconductivity.* Phys. Rev., vol. 108, pages 1175–1204, Dec 1957. (Cité en page 146.)

[Bednorz 1986] J.G. Bednorz et K.A. Muller. *Possible high Tc superconductivity in the Ba - La - Cu - O system.* Zeitschrift fur Physik B Condensed Matter, vol. 64, no. 2, pages 189–193, 1986. (Cité en page 146.)

[Benson 2014] O. Benson. Quantum information and quantum computing. 2014. (Cité en page 1.)

[Braun 2002] A Braun, K M Briggs et P B Oni. *Analytical solution to Matthews and Blakeslee critical dislocation formation thickness of epitaxially grown thin films.* Journal of Crystal Growth, 2002. (Cité en pages 59 et 60.)

[Burton 1951] W. K. Burton, N. Cabrera et F. C. Frank. *The Growth of Crystals and the Equilibrium Structure of their Surfaces.* Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences, vol. 243, no. 866, pages 299 – 358, Jun 1951. (Cité en pages 3, 64, 73, 103 et 104.)

[Cho 1975] A.Y. Cho et J.R. Arthur. *Molecular beam epitaxy.* Progress in Solid State Chemistry, vol. 10, Part 3, no. 0, pages 157 – 191, 1975. (Cité en page 11.)

[Cuccureddu 2010] F Cuccureddu et S Murphy. *Surface morphology of c-plane sapphire (alpha-alumina) produced by high temperature anneal.* Surface Science, 2010. (Cité en pages 18 et 29.)

[Danielsson 1972] H. Danielsson, B. Kasemo et I. Marklund. *Ultra thin rhenium film resistors.* Thin Solid Films, vol. 9, no. 1, pages 121 – 132, 1972. (Cité en page 146.)

[Dobrovinskaya 2009] E.R. Dobrovinskaya. Sapphire : Material, manufacturing, applications. Springer, 2009. (Cité en pages 16, 18, 19 et 48.)

[Ehrlich 1966] G. Ehrlich et F. G. Hudda. *Atomic View of Surface Self-Diffusion : Tungsten on Tungsten*. J. Chem. Phys., vol. 44, no. 3, pages 1039–1049, 1966. (Cité en pages 68 et 69.)

[Ewald 1969] P. P. Ewald. *Introduction to the dynamical theory of X-ray diffraction*. Acta Crystallographica Section A, vol. 25, no. 1, pages 103–108, Jan 1969. (Cité en page 14.)

[Feynman 1982] R.P. Feynman. *Simulating Physics with Computers*. International Journal of Theoretical Physics, vol. 21, pages 467–488, Juin 1982. (Cité en page 1.)

[Frederiksson 1971] H. Frederiksson, B. Kasemo et I. Marklund. *Oxide particles on ultra thin rhenium films studied by electron microscopy*. Thin Solid Films, vol. 8, no. 1, pages 61 – 68, 1971. (Cité en pages 127 et 146.)

[Freund 2004] L. B. Freund. Thin film mmaterial : Stress, defect formation and surface evolution. Cambridge University Press, 2004. (Cité en pages 58 et 59.)

[Frieberthauser 1970] P. E. Frieberthauser et H. A. Notarys. *Electrical Properties and Superconductivity of Rhenium and Molybdenum Films*. Journal of Vacuum Science & Technology, vol. 7, no. 4, pages 485–488, 1970. (Cité en page 146.)

[Giglio 2008] Javier Giglio, Georgios Patsis et al. *Preparation and characterization of technetium and rhenium tricarbonyl complexes bearing the 4-nitrobenzyl moiety as potential bioreductive diagnostic radiopharmaceuticals. In vitro and in vivo studies*. European Journal of Medicinal Chemistry, vol. 43, no. 4, pages 741 – 748, 2008. (Cité en page 22.)

[Goldstein 1999] J.T. Goldstein et G. Ehrlich. *Atom and cluster diffusion on Re(0001)*. Surface Science, vol. 443, no. 1 - 2, pages 105 – 115, 1999. (Cité en pages 68, 69 et 128.)

[Grabovskij 2012] Grigorij J. Grabovskij, Torben Peichl, Jürgen Lisenfeld, Georg Weiss et Alexey V. Ustinov. *Strain Tuning of Individual Atomic Tunneling Systems Detected by a Superconducting Qubit*. Science, vol. 338, no. 6104, pages 232–234, Octobre 2012. (Cité en page 2.)

[Gunaratne 1998] H.Q.Nimal Gunaratne, M.Anthony McKervey, Stephanie Feutren, James Finlay et John Boyd. *Oxidations catalysed by rhenium(V) oxides 2 Clean sulfide oxidation by urea-hydrogen peroxide*. Tetrahedron Letters, vol. 39, no. 31, pages 5655 – 5658, 1998. (Cité en page 22.)

[Haq 1982a] A. Haq. Ion induced properties of superconducting rhenium films. Kernforschungszentrum Karlsruhe G.m.b.H., 1982. (Cité en pages 2, 146 et 163.)

[Haq 1982b] A.Ul Haq et O. Meyer. *Electrical and superconducting properties of rhenium thin films*. Thin Solid Films, vol. 94, no. 2, pages 119 – 132, 1982. (Cité en pages 2, 146, 156, 162 et 163.)

[Hasselbach 2000] K Hasselbach, C Veauvy et D Mailly. *MicroSQUID magnetometry and magnetic imaging.* Physica C : Superconductivity, vol. 332, no. 1-4, pages 140 – 147, 2000. (Cité en page 150.)

[HCG 2010] Handbook of crystal growth. Springer, 2010. (Cité en pages 82 et 83.)

[Holyst 2009] Robert Holyst et Marek Litniewski. *Evaporation into vacuum : Mass flux from momentum flux and the Hertz-Knudsen relation revisited.* The Journal of Chemical Physics, vol. 130, no. 7, page 074707, 2009. (Cité en page 11.)

[Hull 2001] D. Hull et D.J. Bacon. Introduction to dislocation. 2001. (Cité en pages 8, 59, 60 et 106.)

[Ishiguro 1999] T. Ishiguro. *Organic superconductors coming to their estate.* Synthetic Metals, vol. 102, no. 1-3, pages 1595 – 1598, 1999. (Cité en page 146.)

[Jiao 2003] Jim Jiao et Diane J Burgess. *Ostwald ripening of water-in-hydrocarbon emulsions.* Journal of Colloid and Interface Science, vol. 264, no. 2, pages 509 – 516, 2003. (Cité en page 133.)

[Josephson 1962] B.D. Josephson. *Possible new effects in superconductive tunnelling.* Physics Letters, vol. 1, no. 7, pages 251 – 253, 1962. (Cité en page 1.)

[J.W. Morris 2001] Jr. J.W. Morris. Dislocation plasticity : an overview, in encyclopedia of materials science and technology. Elsevier Science, 2001. (Cité en page 106.)

[Kelly 1988] D.G. Kelly, A.J. Gellman, M. Salmeron, G.A. Somorjai, V. Maurice, M. Huber et J. Oudar. *The adsorption and coadsorption of sulfur and carbon monoxide on rhenium single crystal surfaces.* Surface Science, vol. 204, no. 1-2, pages 1 – 25, 1988. (Cité en page 146.)

[Kessler 2012] Vadim G. Kessler et Gulaim A. Seisenbaeva. *Rhenium Nanochemistry for Catalyst Preparation.* Minerals, vol. 2, no. 3, pages 244–257, 2012. (Cité en pages 124 et 127.)

[Kirkpatrick 1992] T. R. Kirkpatrick et D. Belitz. *Suppression of superconductivity by disorder.* Phys. Rev. Lett., vol. 68, pages 3232–3235, May 1992. (Cité en page 149.)

[Klopp 1966] W. Klopp. *Mechanical properties of dilute Tungsten-Rhenium alloys.* Rapport technique, NASA, 1966. (Cité en pages 2 et 21.)

[Koopmans 1934] T Koopmans. *Uber die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms.* Physica, vol. 1, no. 1-6, pages 104 – 113, 1934. (Cité en page 15.)

[Lassner 1999] E. Lassner. Tungsten : Properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds. Springer, 1999. (Cité en page 48.)

[Lide 2004] D. R. Lide, editeur. Handbook of chemistry and physics. CRC Press, 2004. (Cité en pages 12 et 21.)

[Lienhard 2004] John H. Lienhard & John H. Lienhard. A heat transfert textbook. Phlogiston Press, 2004. (Cité en pages 40, 45 et 48.)

[Liu 2013] Yong Liu, M. A. Tanatar, V. G. Kogan, Hyunsoo Kim, T. A. Lograsso et R. Prozorov. *Upper critical field of high-quality single crystals of KFe_2As_2*. Phys. Rev. B, vol. 87, page 134513, Apr 2013. (Cité en page 148.)

[Lo 2002] Tak Shing Lo et Robert V Kohn. *A new approach to the continuum modeling of epitaxial growth : slope selection, coarsening, and the role of the uphill current*. Physica D : Nonlinear Phenomena, vol. 161, no. 3 - 4, pages 237 – 257, 2002. (Cité en page 102.)

[London 1935] F. London et H. London. *The Electromagnetic Equations of the Supraconductor*. Royal Society of London Proceedings Series A, vol. 149, pages 71–88, Mars 1935. (Cité en pages 148 et 149.)

[Magneli 1957] A. Magneli. *Studies on Rhenium Oxides*. Acta Chemica Scandinavica II, pages 28 – 33, 1957. (Cité en page 82.)

[Mattheiss 1966] L. F. Mattheiss. *Band Structure and Fermi Surface for Rhenium*. Phys. Rev., vol. 151, pages 450–464, Nov 1966. (Cité en pages 158 et 163.)

[Matthiessen 1864] Augustus Matthiessen et Carl Vogt. *On the Influence of Temperature on the Electric Conducting-Power of Alloys*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, vol. 154, pages 167–200, 1864. (Cité en page 156.)

[Meissner 1933] W. Meissner et R. Ochsenfeld. *Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfahigkeit*. Naturwissenschaften, vol. 21, no. 44, pages 787–788, 1933. (Cité en page 146.)

[Nishizaki 2003] T. Nishizaki, A.M. Troyanovski, G.J.C. van Baarle, P.H. Kes et J. Aarts. *{STM} imaging of vortex structures in NbN thin films*. Physica C : Superconductivity, vol. 388-389, no. 0, pages 777 – 778, 2003. Proceedings of the 23rd International Conference on Low Temperature Physics (LT23). (Cité en page 150.)

[Ochiai 1970] S. I. Ochiai, M. L. A. MacVicar et R. M. Rose. *Tunneling into a superconducting rhenium single crystal*. Solid State Communications, vol. 8, pages 1031–1032, Juillet 1970. (Cité en page 147.)

[Oh 2006] Seongshik Oh, Dustin A. Hite, K. Cicak, Kevin D. Osborn, Raymond W. Simmonds, Robert McDermott, Ken B. Cooper, Matthias Steffen, John M. Martinis et David P. Pappas. *Epitaxial growth of rhenium with sputtering*. Thin Solid Films, vol. 496, no. 2, pages 389 – 394, 2006. (Cité en pages 2 et 10.)

[Oppenheim 1956] K. Oppenheim. *Radiation analysis by the network method*. ASME, 1956. (Cité en page 43.)

[Palik 1985] E.D. Palik. Handbook of optical constant of solids. Academic Press, 1985. (Cité en page 48.)

[Poole 2004] C. P.Jr. Poole, editeur. Encyclopedic dictionary of condensed matter physic vol i. Elsevier, 2004. (Cité en page 6.)

[Reed 1965] W. A. Reed, E. Fawcett et R. R. Soden. *High-Field Magnetoresistance of Rhenium.* Phys. Rev., vol. 139, pages A1557–A1568, Aug 1965. (Cité en pages 145, 151, 156 et 162.)

[Reed 1994] B. D. Reed. *High-Temperature Oxidation Behavior of Iridium-Rhenium Alloys.* Rapport technique, NASA, 1994. (Cité en page 21.)

[Revina 2013] A.A. Revina, M.A. Kuznetsov et A.M. Chekmarev. *Physicochemical properties of rhenium nanoparticles obtained in reverse micelles.* Doklady Chemistry, vol. 450, no. 1, pages 119–121, 2013. (Cité en page 124.)

[Ribic 2007] Primoz Rebernik Ribic et Gvido Bratina. *Behavior of the (0 0 0 1) surface of sapphire upon high-temperature annealing.* Surface Science, 2007. (Cité en pages 16, 18 et 29.)

[Sanders 2014] Charlotte E. Sanders, Chendong Zhang, Gary L. Kellogg et Chih-Kang Shih. *Role of thermal processes in dewetting of epitaxial Ag(111) film on Si(111).* Surface Science, vol. 630, no. 0, pages 168 – 173, 2014. (Cité en pages 91 et 93.)

[Sato 2012] M Sato, Y Kobayashi, S Satomi, T Kawamata et M Itoh. *Impurity effects on the superconducting transition temperatures of Fe pnictides and superconducting symmetry of the order parameter.* Journal of Physics : Conference Series, vol. 400, no. 2, page 022104, 2012. (Cité en page 8.)

[Schrebler 2005] R. Schrebler, P. Cury, C. Suanrez, E. Munoz, F. Vera, R. Cardova, H. Goamez, J.R. Ramos-Barrado, D. Leinen et E.A. Dalchiele. *Study of the electrodeposition of rhenium thin films by electrochemical quartz microbalance and X-ray photoelectron spectroscopy.* Thin Solid Films, vol. 483, no. 1-2, pages 50 – 59, 2005. (Cité en page 146.)

[Schulze 1999] T.P. Schulze et R.V. Kohn. *A geometric model for coarsening during spiral-mode growth of thin films.* Physica D : Nonlinear Phenomena, vol. 132, no. 4, pages 520 – 542, 1999. (Cité en page 104.)

[Schwoebel 1966] R. L. Schwoebel et E. J. Shipsey. *Step motion on crystal surfaces.* J. Appl. Phys., vol. 37, page 3682, 1966. (Cité en page 69.)

[Seleznev 2008] V A Seleznev, M A Tarkhov, B M Voronov, I I Milostnaya, V Yu Lyakhno, A S Garbuz, M Yu Mikhailov et O M Zhigalina. *Deposition and characterization of few-nanometers-thick superconducting Mo-Re films.* Superconductor Science and Technology, vol. 21, no. 11, page 115006, 2008. (Cité en page 146.)

[Song 2009] C. Song, T. W. Heitmann, M. P. DeFeo, K. Yu, R. McDermott, M. Neeley, John M. Martinis et B. L. T. Plourde. *Microwave response of vortices in superconducting thin films of Re and Al.* Phys. Rev. B, vol. 79, page 174512, May 2009. (Cité en pages 146 et 157.)

[Springholz 1996] G. Springholz, A. Y. Ueta, N. Frank et G. Bauer. *Spiral growth and threading dislocations for molecular beam epitaxy of PbTe on BaF2 (111) studied by scanning tunneling microscopy.* Applied Physics Letters, vol. 69, no. 19, pages 2822–2824, 1996. (Cité en page 103.)

[Strunk 1996] H.P. Strunk. *Edge dislocations may cause growth spirals.* Journal of Crystal Growth, vol. 160, no. 1 - 2, pages 184 – 185, 1996. (Cité en page 103.)

[Takei 1980] Koji Takei, Susumu Fujimori et Kazutoshi Nagai. *Rhenium film preparation by laser melting.* Journal of Applied Physics, vol. 51, no. 5, pages 2903–2908, 1980. (Cité en page 146.)

[Tinkham 2004] M. Tinkham. Introduction to superconductivity : Second edition (dover books on physics) (vol i). Dover Publications, second edition édition, Juin 2004. (Cité en pages 148, 149 et 151.)

[Touloukian 1970a] Yeram Sarkis Touloukian. Thermal conductivity : nonmetallic solids. 1970. (Cité en pages 20 et 48.)

[Touloukian 1970b] Yeram Sarkis Touloukian. Thermal conductivity of memetal eelement and alloys. 1970. (Cité en page 48.)

[Tulina 1975] N. Tulina et N.I. Novokhatskaia. *Critical temperature of a superconducting transition and electron-phonon interaction in plastically deformed rhenium.* Fizika Nizkikh Temperatur, vol. 1, pages 27–30, Janvier 1975. (Cité en pages 2, 145, 162 et 169.)

[Tulina 1980] N. Tulina. *Influence of purity on the magnetic properties of rhenium in the superconducting state.* Fiz. metal. metalloved, vol. 50, no. 4, pages 747–753, 1980. (Cité en pages 2, 146, 156, 158 et 162.)

[Tulina 1982] N. Tulina. *Point-contact spectroscopy of renium single crystal.* Solid State Communications, vol. 41, no. 4, pages 313 – 315, 1982. (Cité en pages 2, 146 et 162.)

[Venables 2003] John A. Venables, editeur. Introduction to surface and thin film processes. Cambridge University Press, 2003. (Cité en page 10.)

[Wang 2009] H. Wang, M. Hofheinz, J. Wenner, M. Ansmann, R. C. Bialczak, M. Lenander, Erik Lucero, Neeley, D. Sank, M. Weides, A. N. Cleland et John M. Martinis. *Improving the coherence time of superconducting coplanar resonators.* Applied Physics Letters, vol. 95, no. 23, pages –, 2009. (Cité en page 3.)

[Wang 2012] Zhao-Sheng Wang. *The superconducting properties research of iron based-122 by transport and scanning micro-squid measurements.* Theses, Université de Grenoble ; 216 Chinese Academy of Sciences, Mai 2012. (Cité en pages 149, 150 et 176.)

[W.Dekeyser 1955] S.Amelinckx W.Dekeyser. Les dislocations et la croissance des cristaux. 1955. (Cité en pages 9, 65, 66, 102 et 103.)

[Zaera 1985] F. Zaera et G.A. Somorjai. *The chemisorption of O2, CO, {D2} and {C2H4} over epitaxially grown rhenium crystalline films.* Surface Science, vol. 154, no. 1, pages 303 – 314, 1985. (Cité en page 146.)

Résumé : Dans les dispositifs électroniques, il est attendu que la réduction de la taille des composants atteigne prochainement la limite quantique. De ce fait, manipuler l'information quantique apparait comme un nouveau challenge. Les Qubits supraconducteurs basés sur la physique du solide et les jsonctions Josephson sont des systèmes prometteurs qui profitent des avantages des technologies de la micro-électronique. Toutefois, le temps de décohérence des états quantiques est encore un facteur limitant. Cette limitation est généralement attribuée à la faible qualité cristalline des matériaux utilisés (défauts cristallins, impuretés). La technique d'épitaxie par jets moléculaires a été utilisée pour la croissance de couches minces de rhénium de haute qualité cristalline sur des substrats de saphir dans un environnement Ultra Haut Vide. Le misfit existant entre les réseaux cristallins du rhénium et du saphir est suffisamment bas pour permettre une croissance épitaxiale du rhénium sur le saphir, mais également une croissance d'une barrière tunnel en oxyde d'aluminium monocristallin sur la couche de rhénium elle-même. Afin d'améliorer la qualité cristallographique de la couche de rhénium, des simulations et de nombreuses techniques de caractérisation ont été utilisées. Puis les propriétés supraconductrices des films de rhénium ont été étudiées à des températures ultra basses afin de comparer ces propriétés à la qualité cristallographique de nos films.

Mots clés : Rhénium, Supraconductivité , Epitaxie, Saphir, Substrat, Croissance cristalline

Growth and charcterization of superconducting epitaxial thin films of rhenium on sapphire

Abstract : In electronic devices, it is expected that the quantum limit will soon be reached with decreasing system size. Therefore, manipulating quantum information appears as a new challenge. Solid state Qubits based on superconducting Josephson junction are promising systems which take advantage of microelectronics technology. However, decoherence time of the quantum states is still a limiting factor. This has been generally ascribed to the poor crystallographic quality of the materials used so far (crystallographic defects, impurities). The Molecular Beam Epitaxy (MBE) technique may be used to grow rhenium (Re) films of high quality on sapphire substrates in an Ultra High Vacuum (UHV) environment. So far, the misfit between Re and sapphire is low enough to permit the growth of a single crystal aluminium oxide thin film on top of the Re layer. In order to improve the crystallographic quality of the Re film, some simulations and several characterizations techniques have been used. Then, the superconducting properties of rhenium films have been studied at Ultra Low Temperature in order to compare with their crystallographic qualities.

Keywords : Rhenium, Superconductivity , Epitaxy, Saphirre, Substrate, Crystal growth