



Structure et propriétés supraconductrices de films de nitrure de niobium épitaxiés par CVD à haute température

Manoël Jacquemin

► To cite this version:

Manoël Jacquemin. Structure et propriétés supraconductrices de films de nitrure de niobium épitaxiés par CVD à haute température. Matériaux. Université Grenoble Alpes, 2019. Français. NNT : 2019GREAI054 . tel-02441642

HAL Id: tel-02441642

<https://theses.hal.science/tel-02441642>

Submitted on 16 Jan 2020

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Manoël JACQUEMIN

Thèse dirigée par **Michel PONS**, Directeur de recherche CNRS, SIMaP,
Codirigée par **Frédéric MERCIER** Chargé de recherche CNRS, SIMaP

Préparée au sein du **Laboratoire SIMaP**
dans l'**École Doctorale I-MEP²**, « *Ingénierie – Matériaux,
Mécanique, Environnement, Energétique, Procédé, Production* »

Structure et propriétés supraconductrices de films de nitrure de niobium épitaxiés par CVD à haute température

Thèse soutenue publiquement le **8 octobre 2019**,
devant le jury composé de :

Edwige BANO

Professeur Grenoble INP, Grenoble-IMEP-LAHC, examinatrice

Alexandre TALLAIRE

Chargé de recherche CNRS, Paris-IRCP, rapporteur

Georges CHOLLON

Chargé de recherche CNRS, Bordeaux-LCTS, rapporteur

Philippe THOMAS

Directeur de recherche CNRS, Limoges-IRCER, Président

Michel PONS

Directeur de recherche CNRS, Grenoble-SIMaP, directeur de thèse

Frédéric MERCIER

Chargé de recherche CNRS, Grenoble-SIMaP, Co-encadrant

Elisabeth BLANQUET

Directrice de recherche CNRS, Grenoble-SIMaP, invitée

François WEISS

Directeur de recherche CNRS, émérite-Grenoble-LMGP, invité



Remerciements

Je tiens mes premiers remerciements à mes encadrants, Frédéric Mercier pour son expertise incontestable de l'épitaxie de couche mince, sa patience et sa franchise. Michel Pons pour ses excellents conseils et sa bonne humeur. Je remercie Yannick Champion pour son rôle de chef de laboratoire ainsi que Elisabeth Blanquet, Vice Directrice du laboratoire. Je remercie plus particulièrement Elisabeth pour ses conseils en thermodynamique. Je tiens également à remercier l'ensemble de l'équipe technique du SIMaP, et plus particulièrement Roman Reboud sans qui la réfection du réacteur CVD Belledone n'aurait pas été possible. Je le remercie lui ainsi que Frédéric pour leur enseignement de l'art si particulier de la plomberie. Je remercie l'équipe, Magalie Morais, Benjamin Pichat, Laurent Artaud, Bruno Mallery et Edouard Wagner. Une équipe vive, à l'écoute et pleine d'humour. Je tiens à remercier la « russosphère » : Stéphane Massucci, Gaël Guisti et Raphaël Boichot. À nous quatre, nous avons fait progresser la cause.

Je remercie les membres du jury d'avoir pris le temps de s'intéresser à mes travaux. Alexandre Tallaire et Georges Chollon, rapporteurs de cette thèse, qui m'ont permis grâce à leurs corrections, de parfaire mon manuscrit. Je remercie mes examinateurs Edwige Bano et Philippe Thomas pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. Cela a été un honneur de pouvoir être jugé par des chercheurs tous réputés dans leur domaine respectif. Je remercie aussi mes invités, Elisabeth Blanquet et François Weiss.

Merci à toute l'équipe de direction, Fabienne Fonseca pour sa réactivité et pour l'unité qu'elle a su créer au sein du groupe TOP, Virginie Curcio pour son amitié, sa bonne humeur et son sens du rythme, Sylvie Champavier pour son caractère trempé et sa bienveillance. Alexandre Crisci pour ses analyses de microsonde de Castaing, à Stéphane Coindeau et Thierry Encinas pour les analyses XRD, et à Frédéric Charlot, Francine Roussel et Rachel Martin pour l'utilisation du MEB FEG et la préparation FIB. Merci à Sabine Lay pour son expertise et sa salle de préparation MET. Merci au LMGP et tout particulièrement Eirini Sarigiannidou et Laetitia Rapenne pour la préparation et l'analyse MET. Merci à Maxime Chassagnon et Yannick Leport pour les interventions rapides du service informatique. Merci à Gilles Renou pour les analyses ASTAR et le PIPs II. Je remercie Marc Verdier, Bruno Gilles pour l'utilisation de l'AFM, mais aussi pour des discussions scientifiques très instructives. Merci à Muriel Braccini et Muriel Veron pour la fête de la science. Merci à Arnaud Mantoux qui m'a fait découvrir le SIMaP en 2015.

Merci aux doctorants et post-doctorants pour tous ces bons moments passés au SiMAP. J'ai une pensée particulière pour Solène Iruela qui, bien qu'elle ne s'arrête jamais de parler, nous resterons, je l'espère, copains comme

cochon. En parlant de cochon, merci à Imad Benrabah et Mohammed Ali Lakhdari les lascars du groupe PM qui régalent de café et de répatie. Merci à Juan Su, Fatma Trabelsi, Zélie Tournoud, toutes des filles en or. Une pensée pour Danying Chen ma consœur, nous avons fini par y arriver. Erwan Gicquel, le breton allergique aux fruits de mer, tout mon bonheur pour Alice, ton premier bébé et ta Start-up. Merci aussi à Noël Jakse, Jean-jacques Franciosi, Francis Baillet pour leurs conversations toujours agréables. Merci à Oleksii Lyashenko et Ioana Nuta, mes confrères de l'Est, merci pour ces discussions sur la culture slave.

J'aimerais adresser mes remerciements les plus humbles et sincères à mes correcteurs, orthographiques pour l'essentiel, Frédéric Mercier, Michel Pons et Emilie Bertone. Je ne peux que m'incliner et m'excuser pour les montagnes de fautes que vous avez eu le courage et la bienveillance de corriger.

Je terminerais par la famille et les amis qui bien qu'ils n'aient compris que peu de choses de mon travail sont, je le sais, fiers de moi. Une dernière pensée pour celle qui m'a accompagné, soutenue et aimé durant ces deux dernières années, Emilie.

Structure et propriétés supraconductrices de
films de nitrure de niobium épitaxiés par CVD
à haute température

Manoël Jacquemin

6 janvier 2020

Table des matières

1	Etat de l'art	7
1.1	Supraconductivité	7
1.1.1	La théorie BCS (1957)	7
1.1.2	La théorie Ginzburg Landau (1950)	8
1.1.3	L'effet Meisner	9
1.1.4	Type de supraconducteur	10
1.1.5	Que nécessite un cristal pour être supraconducteur ? . .	13
1.1.6	Qu'est ce qui nuit à la supraconductivité ?	15
1.2	Applications	19
1.2.1	Détection du photon	20
1.2.2	Détecteur supraconducteur de photon unique	21
1.2.3	Choix du matériau	31
1.3	Structure et chimie du NbN	32
1.3.1	Le NbN entre ordre et désordre	33
1.3.2	Oxydation	42
1.3.3	Solution solide	43
1.4	Structure d'un film	49
1.4.1	Choix de substrat	49
1.4.2	Etat de contrainte	50
1.4.3	Jointes de grains et défauts macroscopiques	52
1.5	Conclusion	54
2	Procédé et techniques de caractérisation	57
2.1	Procédé d'élaboration	57
2.1.1	Le dépôt chimique en phase vapeur	57
2.1.2	Le dispositif expérimental	59
2.1.3	Procédure de dépôt	68
2.1.4	Contrôle de la pression	71
2.1.5	Contrôle de la température	74
2.2	Techniques de caractérisation	77
2.2.1	Diffraction des rayons X	77

2.2.2	Microsonde de Castaing	79
2.2.3	Microscope électronique à balayage	80
2.2.4	Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)	80
2.2.5	Microscope électronique à transmission	81
2.2.6	Système de mesure des propriétés électriques	85
2.3	Conclusion	86
3	Hétéroépitaxie et optimisation du procédé	89
3.1	Mode de croissance de NbN sur saphir	89
3.1.1	Substrats et état de surface	90
3.1.2	Hétéroépitaxie, un problème de variant	94
3.1.3	Discussion sur l'hétéroépitaxie de NbN	106
3.2	Etude paramétrique du procédé	114
3.2.1	Préparation de la surface	115
3.2.2	Température d'élaboration	117
3.2.3	Traitement thermique post dépôt	121
3.3	Autres Substrats	124
3.3.1	Couche tampon de nitrure d'aluminium	124
3.3.2	Oxyde de magnésium	127
3.4	Conclusion	131
4	Corrélation entre la structure et les propriétés de NbN	133
4.1	Méthodologie de la mesure de la température de transition supraconductrice	133
4.2	Le désordre et la supraconductivité	135
4.2.1	Désordre atomique	135
4.2.2	Etat de contrainte, anisotropie de la déformation	138
4.2.3	Désordre macroscopique	140
4.3	Cas pratique	143
4.3.1	Température d'élaboration	144
4.3.2	Traitement post dépôt	145
4.3.3	Durabilité	146
4.3.4	Résistance à l'oxydation	148
4.4	Conclusion	150

Introduction

Parmi les matériaux qui présentent une conductivité métallique, les supraconducteurs se caractérisent par une chute brutale de leur résistivité qui devient nulle en-dessous d'une certaine température appelée température critique T_c . C'est ce domaine supraconducteur ($T < T_c$) qui est d'importance capitale puisque dans ces conditions, la puissance dissipée par effet joule dans le matériau devient nulle.

La supraconductivité, découverte il y a un siècle, a longtemps été considérée comme une curiosité de la physique. En effet, le formidable potentiel des matériaux supraconducteurs ne pouvait pas être exploité sans les connaissances scientifiques et technologiques actuelles. Les développements des techniques de cryogénie et de la microélectronique associés aux développements théoriques de la physique quantique et de la supraconductivité ont permis de relancer les recherches à la fin des années 80. La supraconductivité peut avoir de nombreuses applications très prosaïques ou plus fantasmées. Par exemple, les supraconducteurs permettent de créer d'intenses champs magnétiques dans des bobines supraconductrices nécessaires aux techniques telles l'IRM (imagerie par résonance magnétique) ou la RMN (résonance magnétique nucléaire). Pour le stockage et le transport de l'énergie, il est possible de créer des lignes qui transportent des courants élevés mais à basse tension et sans perte d'énergie. Aujourd'hui les lignes de fort courant électrique sont à très hautes tensions pour limiter les pertes qui demeurent importantes. Dans la lévitation, un supraconducteur en dessous de sa température critique repousse les lignes de champ magnétique d'un aimant que l'on tente d'approcher grâce à des courants surfaciques qui induisent un champ opposé. Les trains (Maglev) lèvitent grâce à la force de répulsion existant entre les aimants supraconducteurs du véhicule et des bandes ou bobines conductrices situées dans le rail de guidage.

La supraconductivité sert aussi à étudier l'Univers. Car, dans certains domaines d'observation, comme l'infrarouge lointain ou le rayonnement millimétrique, l'énergie d'un photon est trop faible pour être détectée par les appareils habituels. Les astrophysiciens utilisent donc des bolomètres, des détecteurs dont la sensibilité est maximale lorsqu'ils sont rendus supraconducteurs.

La supraconductivité, qui stimule la recherche fondamentale en même temps qu'elle laisse entrevoir la possibilité de formidables applications, est encore bel et bien dans sa prime jeunesse !

Il existe de nombreux matériaux supraconducteurs pouvant être élaborés en couches minces. Le contrôle de la structure, de l'épaisseur et de la composition des films élaborés est primordial. Ce mémoire relate les études effectuées pour l'élaboration de films d'épaisseurs nanométriques de nitrure de niobium et de ses propriétés supraconductrices. Les premiers travaux sur

les films de nitrure de niobium ont été effectués en 1964 [1]. Depuis cette date, il y a un engouement croissant des recherches menées sur l'élaboration et la caractérisation des propriétés de ce matériau. Le contrôle de sa mise en œuvre devrait permettre de répondre aux diverses spécifications des applications potentielles. De nombreuses techniques ont été utilisées pour son élaboration : la diffusion d'azote dans du niobium massif [2], les dépôts physique en phase vapeur (PVD) [3, 4] ou les dépôts de couches atomiques (ALD) [5]. Dans cette étude, nous nous intéresserons au dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [6]. Cette technique devrait permettre de déposer des films de NbN fortement texturés avec un bon contrôle de leurs épaisseurs.

Ce mémoire de thèse a pour but le développement d'une nouvelle voie d'élaboration du nitrure de niobium (NbN) pour les applications supraconductrices. Deux grands axes seront abordés, (i) la compréhension des mécanismes de croissance du nitrure de niobium et (ii) les relations existantes entre la structure du nitrure de niobium et ses propriétés supraconductrices. Tout au long de ce mémoire, le procédé de mise en œuvre sera évalué.

Le premier chapitre débute par une introduction non-exhaustive des phénomènes de supraconductivité. Les principaux concepts physiques sont détaillés pour affiner la compréhension de l'étude. Le choix du matériau et de ses caractéristiques est discuté en relation avec la description et le développement des caractéristiques fondamentales des détecteurs supraconducteurs de photon unique. La description du système Nb-N est ensuite documentée et discutée. Les notions d'ordre et de désordre, mais aussi les solutions solides contenant de l'oxygène du carbone ou du titane sont étudiées. Pour finir, ce chapitre décrit les principes généraux de la croissance d'un film mince par hétéroépitaxie.

Le second chapitre traite principalement du procédé d'élaboration. Il s'agit de croissance par dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse (CVD). Lorsqu'il y a croissance épitaxiale, ce procédé se nomme aussi HVPE pour Hydride Vapor Phase Epitaxy. Les phénomènes physicochimiques et de transport de matière conduisant à la croissance du film sont tout d'abord présentés. Le dispositif expérimental et la procédure de dépôt sont ensuite détaillés. Le milieu réactionnel est étudié et modélisé par des calculs de l'équilibre thermodynamique confrontés à des expériences préliminaires. Une attention toute particulière est portée (i) sur le contrôle de la température par la prise en compte des phénomènes radiatifs et (ii) sur la description des limites de sur-saturation en fonction du temps de séjour des réactifs. Enfin, les techniques de caractérisation utilisées dans cette étude seront rapidement décrites.

Le troisième chapitre est dédié à la compréhension de l'hétéroépitaxie de couches minces de NbN élaborées sur des substrats monocristallins. Les relations d'épitaxie entre le NbN et le saphir sont étudiées et montrent la

présence de deux orientations possibles lors de la croissance. Le mode de croissance est discuté en associant les phénomènes de sélection préférentielle des orientations. Le chapitre se termine sur une étude paramétrique des résultats de croissance des films minces en fonction des conditions opératoires. Des substrats alternatifs, le nitrure d'aluminium ou l'oxyde de magnésium, sont finalement étudiés à titre comparatif.

Enfin, le chapitre quatre permet de relier les caractéristiques structurales des couches minces de NbN à leurs propriétés supraconductrices. Les défauts atomiques et microstructuraux, mais aussi l'état de contrainte des films sont abordés. Les conditions opératoires nécessaires à l'élaboration de films à haute "température critique" sont discutées. Le chapitre se conclut par l'étude de la durabilité des films ultraminces et des mécanismes relatifs à leur détérioration.

Chapitre 1

Etat de l'art

1.1 Supraconductivité

La supraconductivité est le plus souvent décrite comme une phase où la résistance électrique du matériau est nulle. La seconde propriété notable des matériaux supraconducteurs est l'effet Meisner. Il correspond à une expulsion de l'induction magnétique hors du volume du matériau. D'autres caractéristiques du matériau changent telles que sa chaleur spécifique qui double, ou encore l'apparition d'un niveau énergétique supplémentaire dans son spectre d'excitation [7].

Ce phénomène existe à de très basses températures de l'ordre de quelques millièmes de Kelvin, jusqu'au record de 135 K voire même 190 K à haute pression pour le $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ [8]. La température à laquelle ce phénomène apparaît est un paramètre fondamental, appelé température critique de transition supraconductrice (T_c).

La supraconductivité est décrite par deux théories fondamentales : la théorie BCS et la théorie Ginzburg-Landau qui sont détaillées par la suite.

1.1.1 La théorie BCS (1957)

La théorie de Bardeen Cooper et Schrieffer (BCS) [9] s'intéresse à l'aspect microscopique de la supraconductivité. Elle démontre que dans un matériau supraconducteur les électrons de valence s'apparient en paire de Cooper. Les paires de Cooper existent grâce à un couplage électron-phonon. Le phonon est un quanta de vibration du réseau atomique du matériau. Lorsqu'un électron passe au voisinage d'un des ions du réseau cristallin, les interactions électrostatiques entre l'électron de valence et les électrons de l'atome donnent lieu à une déformation du nuage électronique. Ces déformations s'assimilent à une vibration, donc un phonon. Le phonon va permettre au second électron

de la paire de Cooper de passer par le même endroit que son binôme. Les ions, lorsqu'ils se rapprochent, créent un potentiel électrostatique favorable au passage de l'électron. L'appariement se fait à une distance maximale appelée longueur de cohérence et notée ξ , (voir equation 1.2). Elle est calculable grâce à la théorie de Ginzburg Landau. ξ est de quelques nanomètres pour des composées complexes [10] et peut atteindre des centaines de nanomètres dans les métaux [11]. Le couplage électron-phonon représente un gain d'énergie pour le système. La formation de paires de Cooper n'est donc possible que si l'agitation thermique du matériau est faible comparé à l'amplitude des phonons.

L'étude de l'effet isotopique fut une preuve de la viabilité de la théorie BCS qui se fonde sur le couplage électron phonon. En 1950, E. Maxwell [12] a comparé la température de transition supraconductrice de deux isotopes du mercure Hg^{198} (artificiel) et $\text{Hg}^{200,6}$ (naturel). Ces deux isotopes ont des températures de transition supraconductrice de 4,177 K et 4,156 K respectivement. Cette différence corrobore bien la théorie BCS. Un électron a une charge et une masse fixes, donc l'amplitude de la vibration est proportionnelle à la masse et la charge de l'atome. Plus l'atome est lourd plus l'amplitude de la vibration diminue donc plus la température de transition supraconductrice sera faible.

1.1.2 La théorie Ginzburg Landau (1950)

Cette théorie s'intéresse à l'aspect macroscopique du système supraconducteur. Elle caractérise la transition supraconductrice comme une transition de phase. Cette théorie décrit l'ensemble formé par les paires de Cooper comme un condensat d'Einstein. Il faut soulever le fait que l'appariement de deux fermions (électron) de spin non entier forme alors, une quasi-particule de type boson (paire de Cooper) au spin entier.

Étant des bosons (spin entier), les paires de Cooper peuvent s'affranchir du principe d'exclusion de Pauli. Les paires de Cooper se condensent alors sur un même niveau d'énergie à la surface de Fermi comme représenté sur la figure 1.1. Ceci implique l'apparition d'un gap de 2Δ dans le spectre d'excitation du matériau. Le paramètre Δ correspond à l'énergie de liaison de la paire de Cooper.

La théorie de Ginzburg Landau donne accès à deux paramètres fondamentaux :

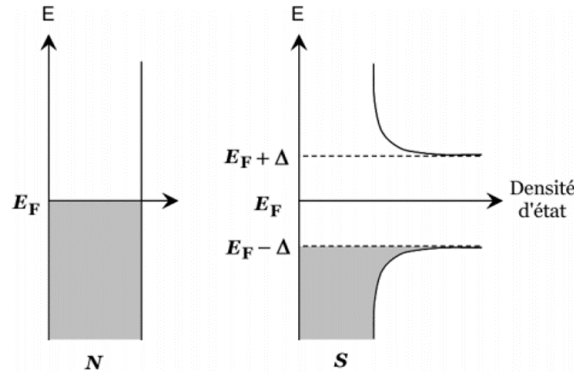


FIGURE 1.1 – Densités d'états d'un métal dans son état normal (N) et supraconducteur (S), au voisinage du niveau de Fermi [13].

La longueur de pénétration aussi appelée longueur de London, λ_L :

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n q^2}} \quad (1.1)$$

Pour un porteur de charge de masse m et de charge q , avec μ_0 la perméabilité magnétique du vide et n la densité de porteurs de charge.

La longueur de cohérence, ξ :

$$\xi = \sqrt{\frac{\hbar}{2m|\alpha|}} \quad (1.2)$$

Où $\hbar$ est la constante de Dirac, m est la masse du porteur de charge et α le recouvrement des ondes.

Ces deux paramètres sont propres à chaque supraconducteur et permettent de définir l'effet Meisner, les types de supraconducteurs et l'existence des vortex.

1.1.3 L'effet Meisner

Un matériau supraconducteur dans son état normal peut être paramagnétique ou diamagnétique, mais lors de sa transition supraconductrice il devient un diamagnétique parfait. Ceci se traduit par une expulsion de l'induction magnétique, c'est l'effet Meisner [14].

Lorsqu'un matériau supraconducteur est soumis à un champ magnétique extérieur (B) des boucles de courant électrique apparaissent spontanément à

sa surface. Du fait de la résistance électrique nulle, l'existence de ces courants ne nécessite aucune énergie. Ces super-courants créent un champ magnétique qui compense exactement B . Le champ magnétique extérieur est alors compensé et ne peut pas pénétrer dans le matériau.

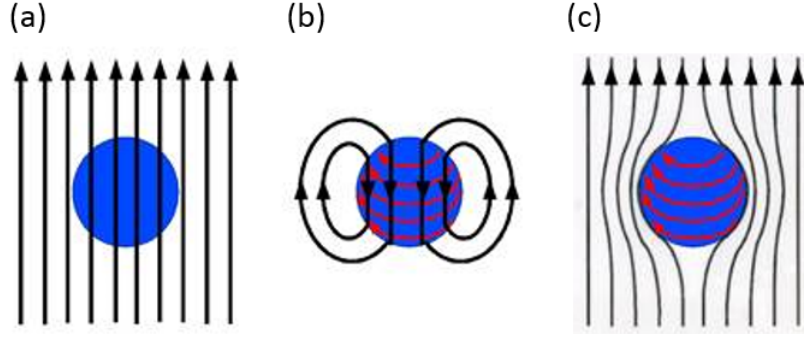


FIGURE 1.2 – (a) état normal, avec champ magnétique extérieur, (b) état supraconducteur, représentation des super-courants, (c) état supraconducteur, expulsion du champ magnétique.

Sur la figure 1.2, les flèches noires représentent le champ magnétique et les flèches rouges les courants électriques dans le matériau.

En fait, l'induction magnétique pénètre dans le matériau sur une distance égale à λ_L , la longueur de London, calculée grâce à l'équation 1.1. C'est sur cette longueur λ_L que les courants d'écrantage se forment. Typiquement λ_L est de l'ordre d'une à plusieurs centaines de nanomètres [15, 16].

1.1.4 Type de supraconducteur

La théorie Ginzburg Landau permet de diviser les supraconducteurs en deux types selon leur paramètre k :

$$k = \frac{\lambda_L}{\xi} \quad (1.3)$$

Avec selon les équations 1.1 et 1.2 pour $T < T_c$:

$$\xi(T) = \xi(0) \sqrt{\frac{T_c}{T_c - T}} \quad \text{et} \quad \lambda(T) = \lambda(0) \sqrt{\frac{T_c}{T_c - T}} \quad (1.4)$$

Supraconducteur de type I

Si $k < \frac{1}{\sqrt{2}}$: Le supraconducteur est de type I.

Les supraconducteurs de type I sont tous des composés simples exceptés le niobium et le vanadium [17]. Ce sont ces matériaux qui sont entièrement décrits par les théories BCS et Ginzburg Landau. Ils sont supraconducteurs à faible température, entre 9,2 K (Nb) et 0,325 mK (Rh).

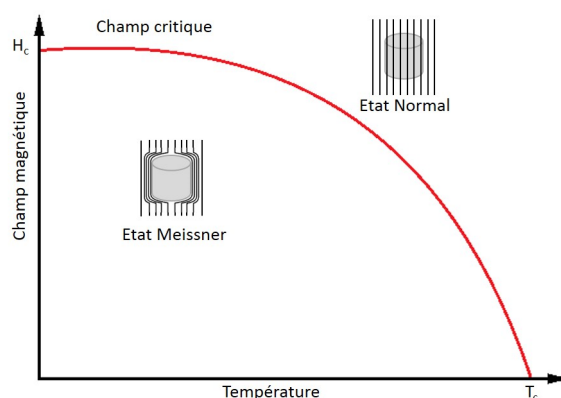


FIGURE 1.3 – Comportement d’un supraconducteur de type I en fonction de la température et du champ magnétique [18].

La figure 1.3 présente :

- La température critique de supraconductivité notée T_c . C’est la température (sans champ magnétique) à laquelle un matériau supraconducteur passe de son état normal à l’état supraconducteur.
- Le champ magnétique critique du supraconducteur noté H_c . C’est la puissance du champ magnétique nécessaire pour faire passer le matériau de son état supraconducteur à son état normal. Au-dessus de H_c , l’effet Meissner s’arrête et le champ magnétique peut pénétrer dans le matériau.
- Il existe un dernier paramètre non représenté ici, le courant critique du supraconducteur noté I_c . C’est la quantité de courant nécessaire (sans champ magnétique) pour faire passer le matériau de son état supraconducteur à son état normal. Le plus souvent c’est la densité de courant critique J_c qui est utilisée. Elle correspond au courant critique divisé par la section du fil électrique.

Supraconducteur de type II

Si $k > \frac{1}{\sqrt{2}}$: le supraconducteur est de type II.

Les supraconducteurs de type II sont des composés complexes regroupés par famille A15 [19], cuprate [20], oxyde [21]... leurs températures critiques

de supraconductivité sont généralement plus importantes que pour le type I. Elles vont de quelques Kelvin jusqu'à atteindre le record historique de 135 K [8]. Le nitrure de niobium par exemple est un supraconducteur de type II avec $\xi \simeq 5$ nm [22] et $\lambda_L \simeq 170\text{-}370$ nm [16, 23].

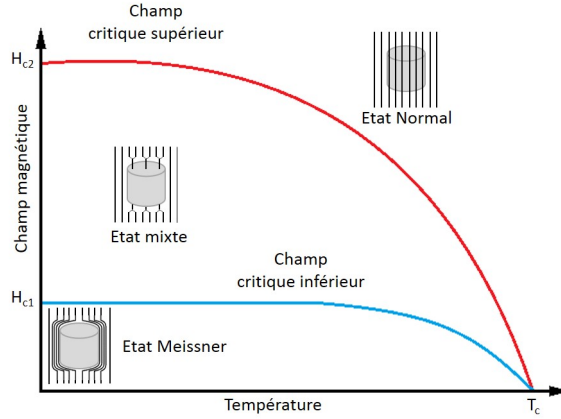


FIGURE 1.4 – Comportement d'un supraconducteur de type II en fonction de la température et du champ magnétique [18].

La figure 1.4 montre que les supraconducteurs de type II présentent une particularité avec deux champs critiques :

- Le champ critique inférieur noté H_{c1} . C'est l'intensité à laquelle un champ magnétique force le matériau à passer de l'état Meissner à un état mixte, il reste néanmoins en partie supraconducteur.
- Le champ critique supérieur noté H_{c2} . C'est l'intensité à laquelle un champ magnétique fait passer un matériau de l'état mixte à son état normal non supraconducteur.
- Les supraconducteurs de type II sont comme les supraconducteurs de type I caractérisés par une température (T_c) et un courant (I_c) critique de transition.

Etat mixte et vortex

Les supraconducteurs de type II ont la particularité de présenter cet état mixte entre H_{c1} et H_{c2} . Dans cet état, le matériau n'est pas totalement soumis à l'effet Meissner, il crée en effet des vortex. Ils peuvent être assimilés à des tunnels tubulaires où un quanta de flux $\phi = \frac{h}{2e} = 2,07 \cdot 10^{-15} T \cdot m^2$ traverse le matériau.

La figure 1.5 montre que les vortex peuvent être représentés par deux cylindres imbriqués. Le cylindre intérieur (vert) a pour rayon ξ la longueur

de cohérence et le cylindre extérieur (rouge) a pour rayon λ_L la longueur de London. La matière comprise dans le cylindre intérieur (vert) est dans son état normal, et laisse passer l'induction magnétique. Dans la matière comprise entre les parois des deux cylindres, des courants d'écrantage se forment et le reste du matériau reste supraconducteur.

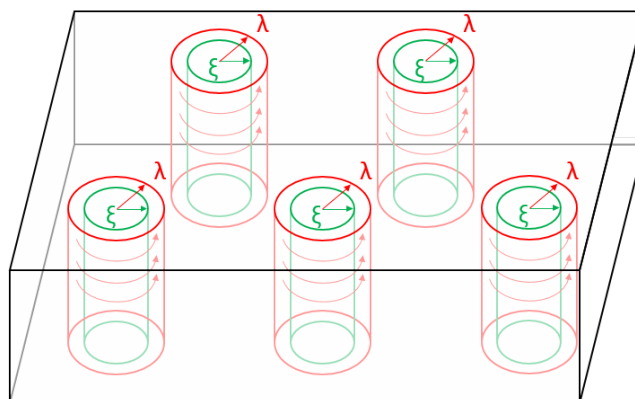


FIGURE 1.5 – Représentation de vortex dans un film supraconducteur. Les groupes de triples flèches rouges représentent les courants d'écrantages.

L'existence des vortex rend le matériau partiellement perméable au champ magnétique. Ceci lui permet de réduire la contrainte appliquée par l'induction magnétique et permet leur utilisation dans des dispositifs de champ magnétique intense.

Les vortex ont un agencement hexagonal en raison des forces répulsives formées par les courants d'écrantages. Dans un matériau parfait, les vortex sont mobiles, mais en réalité les défauts des matériaux fixent les vortex. Les zones où la température critique est plus basse sont énergétiquement favorables à la présence d'un vortex.

1.1.5 Que nécessite un cristal pour être supraconducteur ?

Durant la seconde guerre mondiale de nombreux supraconducteurs avaient déjà été découverts, mais aucune étude systématique pouvant prévoir si un matériau est supraconducteur ou non n'avait été conduite. De plus on ne pouvait pas expliquer pourquoi un matériau était meilleur qu'un autre. C'est pendant l'après-guerre que ce type d'étude à caractère fondamental est apparu. Bien entendu on trouve les deux théories fondamentales Landau et BCS en respectivement 1950 et 1957, mais des études plus spécifiques et pratiques ont fleuri.

Comme expliqué précédemment dans la théorie BCS, l'existence du couplage électron-phonon est une condition *sine qua non* de l'existence des paires de Cooper. Ceci implique deux acteurs fondamentaux pour le phénomène supraconducteur, le réseau cristallin et les électrons de valence.

Réseau cristallin L'étude isotopique [12] a démontré que plus les atomes d'un matériau sont lourds plus la température T_c est faible. Le paramètre de maille du réseau cristallin semble influencer aussi sur les propriétés supraconductrices du matériau. C'est pour démontrer son influence que le NbCN fut étudié [24]. L'idée était de modifier le paramètre de maille d'un système à haute T_c , (le NbN) sans trop modifier la masse et la quantité d'électrons de valence du matériau. Il se trouve que le $\text{NbC}_{1-x}\text{N}_x$ ($0,15 < x < 0,40$) a une T_c de 17,8 K [24, 25], supérieure aux meilleures valeurs enregistrées pour le NbN [10].

Cette amélioration de la T_c avec l'augmentation du paramètre de maille est reliée à ce qui a été appelé le second effet isotopique. Pour résumer, dans les composés binaires type nitrure ou carbure, c'est la faible masse de l'atome N ou C qui permet l'apparition d'un phonon (le contre atome étant beaucoup plus lourd)[26]. Si le paramètre de maille est grand, l'atome léger a plus de place pour vibrer, par conséquent l'amplitude du phonon est plus grande et donc la T_c augmente.

Electron de valence Mathias [24] a mis en relation la quantité d'électrons libres et la T_c dans divers matériaux supraconducteurs :

TABLE 1.1 – Température de transition supraconductrice en fonction du nombre d'électrons de valence par atomes [24].

Matériau	T_c (K)	Electron de valence par atome
Nb	8 - 8,3	5
Pb-As	8,4	4,5 - 5
Pb-Bi	7,3 - 8,8	≈ 5
MoC	7,6 - 8,3	5
ZrN	9,3 - 9,6	4,5
2Nb-1Zr	10,8	4,67
MoN	12 - 12,5	5,5
V_3Si	17	4,75
$\text{NbC}_{0,3}\text{N}_{0,7}$	17,8	4,85

Les données présentées dans le tableau 1.1 montrent que les plus hautes valeurs de T_c sont détenues par les composés avec légèrement moins de 5

électrons de valence par atome. Cette constatation est empirique mais Mathias [24] avance que ce constat est corrélé avec la configuration électronique d'une orbitale électronique d à moitié remplie (donc un maximum d'électrons de valence pour un atome du groupe d).

1.1.6 Qu'est ce qui nuit à la supraconductivité ?

Dans les parties précédentes, nous avons traité de la théorie des matériaux idéaux, massifs, à la chimie et la structure parfaites. Dans cette partie, nous décrirons ce qui réduit ou supprime les propriétés supraconductrices d'un matériau.

Désordre

Conduction électrique Le désordre d'un matériau est l'écart à l'idéalité du monocristal parfait. Il peut être présent à petite échelle (impuretés ou lacunes), ou à grande échelle (matériau polycristallin, amorphe).

Dans un métal, le courant électrique est assuré par le mouvement des électrons. Ces porteurs de charge en mouvement interagissent avec les atomes du réseau. La résistivité d'un monocristal métallique est dépendante de trois facteurs $\rho = \rho_T + \rho_i + \rho_{lac}$. Le facteur de température ρ_T , les phonons créés par l'agitation thermique interagissent avec les électrons. Les impuretés ρ_i , elles cassent la périodicité du réseau et augmentent la diffraction des électrons. Les lacunes atomiques ρ_{lac} , elles correspondent à des puits de potentiel qui ralentissent les électrons.

Les monocristaux possèdent un ordre à longue distance. Dans le cas des matériaux polycristallins cet ordre est rompu. Leurs grains sont séparés par des joints de grains. Un joint de grains peut être vu comme une brisure dans la symétrie d'un réseau. C'est soit un vide de plusieurs Angströms, dans ce cas c'est l'effet tunnel qui permet aux électrons de le traverser, soit c'est une bande de matière amorphe (souvent de l'ordre du nanomètre). Les matériaux amorphes ne présentent pas d'ordre à longue distance, le parcours des électrons est donc gêné ce qui augmente la résistance électrique.

L'accumulation de tous ces facteurs réduit la conductivité du matériau et déplace son caractère métallique vers un caractère isolant. Un comportement métallique désigne un matériau avec une faible résistivité, cette dernière diminue à mesure que la température diminue. Un comportement isolant désigne l'inverse, la résistivité est forte et lorsque la température descend la résistivité augmente. Le RRR (rapport de résistivité résiduel) permet de décrire le comportement électrique d'un matériau. Le RRR est la pente de la courbe de

résistivité entre deux températures. Dans le cas des supraconducteurs c'est le rapport entre la résistivité à 300 K et à une température supérieure à la T_c . Par exemple pour le NbN la T_c ne dépasse pas 17,3 K, nous utilisons alors la résistivité à 20 K (voir eq 1.5). Si $RRR > 1$ le matériau a un comportement métallique, si $RRR < 1$ le matériau a un comportement isolant.

$$RRR = \frac{\rho_{300K}}{\rho_{20K}} \quad (1.5)$$

Transition Supraconducteur-Isolant La supraconductivité est un phénomène dépendant de la quantité de désordre du milieu. Le phénomène de transition supraconducteur-isolant (SIT) est directement relié au désordre que ce soit par un désordre structural que par les dimensions d'un film (2D), d'un fil (1D) ou d'une particule (0D).

Lorsque le désordre d'un matériau atteint un niveau critique la supraconductivité cesse d'exister. Le matériau supraconducteur devient alors un isolant. Concernant les dimensions d'un film par exemple, lorsque son épaisseur est faible, ses propriétés supraconductrices diminuent. Du fait de la dépendance entre les valeurs de champ, de courant et de température critique la diminution est commune. Une représentation de ce phénomène est représentée sur la figure 1.6.

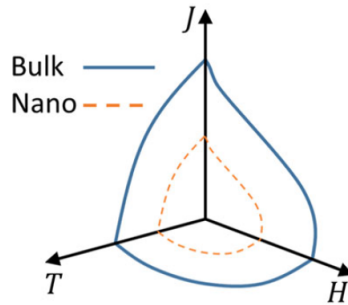


FIGURE 1.6 – Représentation schématique de la dépendance entre les paramètres T_c , J_c , H_c pour un matériau massif et un matériau nanométrique [27].

La quantité de désordre d'un supraconducteur transparait dans le paramètre de Ioffe-Regel $k_F l$. Ce paramètre est le facteur entre le vecteur d'onde de Fermi k_F et le libre parcours moyen des électrons l . Le vecteur d'onde de Fermi k_f dépend de la densité de porteur de charge n . Le vecteur k_F se calcule par l'équation 1.6.

$$k_F = \sqrt[3]{3\pi n} \quad (1.6)$$

Selon le modèle de Drude, le libre parcours moyen des électrons (l) correspond à la distance moyenne parcourue par un électron avant d'entrer en collision avec un atome du réseau, un atome d'impureté, ou un défaut (la collision entre porteurs de charges est négligeable). Ce paramètre se calcule selon l'équation 1.7 :

$$l = \frac{m \cdot v \cdot \sigma}{N \cdot e^2} \quad (1.7)$$

Avec N le nombre, e la charge, m la masse et v la vitesse maximale d'un électron et σ la conductance du matériau.

Plus la valeur de $k_F l$ est importante moins il y a de désordre. Il existe plusieurs études traitant de l'évolution de la valeur de T_c en fonction de $k_F l$. Dans des films d'oxyde d'étain (InO_x) par exemple, les valeurs de T_c varient de 3 à 0,9 K pour respectivement des valeurs de $k_F l$ de 7 à 1,8. Dans cette étude, InO_x voit sa transition T_c supprimée pour $k_F l \leq \sqrt{3}$ [28]. La relation entre $k_F l$ et la T_c de NbN est donnée dans la section (1.3.1) (figure 1.22).

Le désordre d'un film supraconducteur se retrouve aussi dans le rapport $\frac{T_c}{T_c^{\text{bulk}}}$. Y. Noat et al. [29] ont observé le comportement supraconducteur de couches de TiN désordonnées. Dans leur étude, le désordre critique est atteint pour les films où $\frac{T_c}{T_c^{\text{bulk}}} \leq 0,4$.

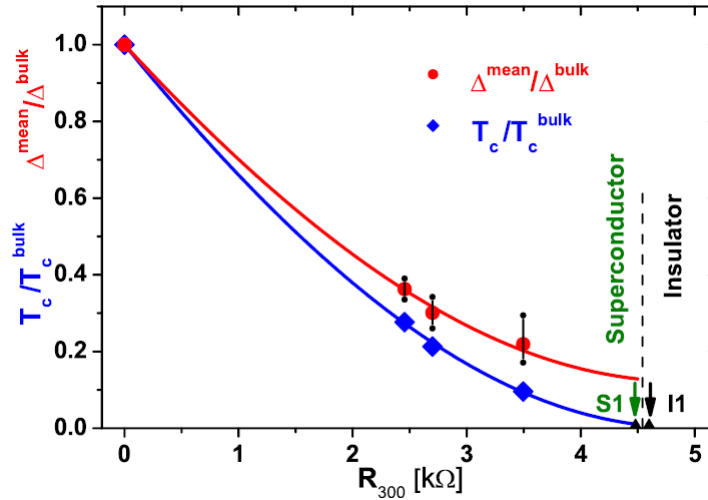


FIGURE 1.7 – Température critique T_c , et énergie Δ à 50 mK en fonction de la résistance à l'état normal pour des films de TiN désordonnés [30].

B. Sacépé et al [30] ont réalisé des films de TiN désordonnés. Ils ont été capables de diminuer très fortement la température de transition supraconductrice et donc de diminuer le ratio $\frac{T_c}{T_c^{bulk}}$. Nous pouvons voir dans la figure 1.7 que leurs films sont encore supraconducteurs pour un ratio de 0,1. Ils montrent une dépendance non linéaire entre Δ et T_c . Il ressort de leurs travaux que la supraconductivité globale est supprimée par le désordre (T_c tend vers 0). Par contre la supraconductivité existe toujours à une échelle locale ($\Delta \neq 0$).

En conclusion, lorsqu'un matériau est proche de sa SIT, il se trouve à la limite de l'état supraconducteur. Les matériaux désordonnés ou réduits en dimensions (couches minces, fils), présentent des valeurs de T_c , H_c , J_c , Δ inférieures aux matériaux massifs.

Confinement quantique

La théorie de Ginzburg Landau décrit les paires de Cooper comme un condensat de fonction d'onde caractérisé par une longueur de cohérence ξ . Lorsqu'un matériau présente une ou plusieurs de ses dimensions inférieures à ξ alors des phénomènes de confinement quantique apparaissent.

La longueur de cohérence représente la distance maximale pouvant séparer deux ondes cohérentes. Si une dimension du matériau est inférieure à cette longueur, alors une discrétisation des niveaux d'énergies apparaît.

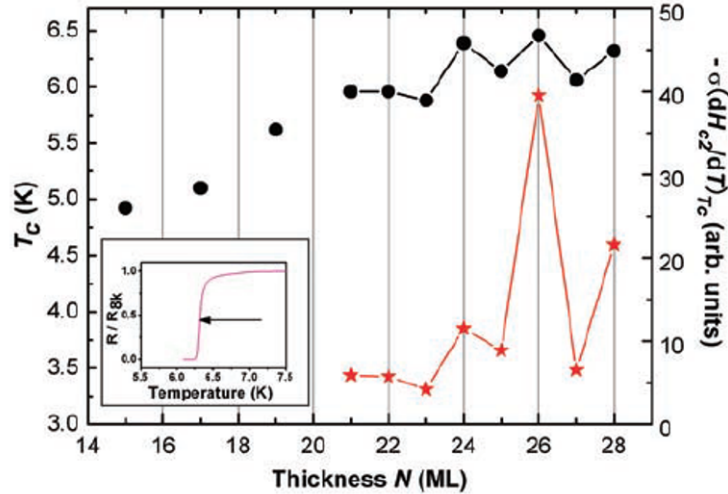


FIGURE 1.8 – Température de transition T_c (noir) et densité d'état (rouge) de film de plomb en fonction du nombre de monocouches (ML) de plomb [11].

Y. Guo et al. [11] ont observé les implications du confinement quantique dans des films de plomb ultra fins. Il ressort de leur étude que la densité d'état est maximale lorsque le film possède un nombre pair de monocouches. Cette forte densité d'état mène à de meilleures valeurs de transition T_c . Leur travail montre aussi qu'étant donné le paramètre de maille du plomb $5,05 \text{ \AA}$, le phénomène de confinement quantique réduit drastiquement la valeur de T_c pour des films inférieurs à 13 nm d'épaisseur (26 monocouches). Le plomb a une longueur de cohérence de $\xi=83 \text{ nm}$. Par conséquent le confinement quantique commence à devenir limitant pour des films nettement plus petits que leur longueur de cohérence.

Le confinement quantique est un phénomène complexe. Afin de le comprendre il est préférable de se rapporter à des ouvrages plus spécifiques [31].

1.2 Applications

Les couches minces supraconductrices ouvrent la voie à de nombreuses applications comme avec des jonctions SIS (supra-isolant-supra) [32] pour produire des dispositifs SQUID *Superconducting QUantum Interference Device*, dispositifs de mesure du champ magnétique. Les jonctions SIS sont aussi utilisées pour la détection et l'analyse de photons [3, 33, 34, 35, 36].

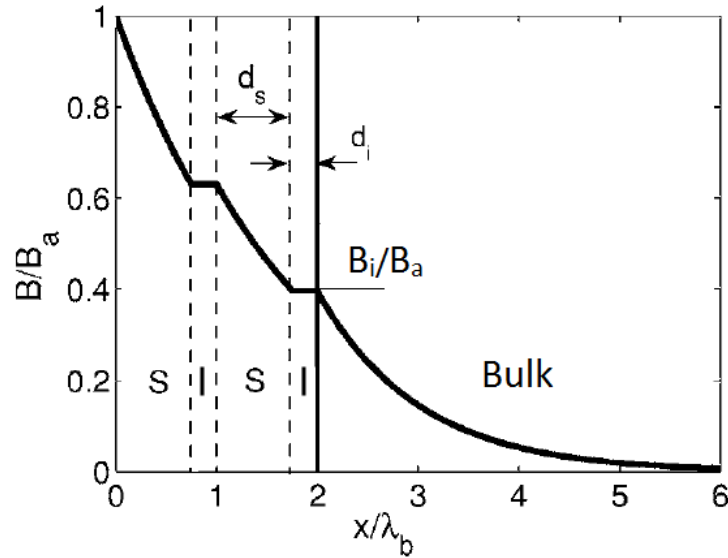


FIGURE 1.9 – Evolution du champ magnétique au sein d'une cavité de Nb recouverte d'un revêtement multicouche S-I-S-I, les hachures représentent l'interface entre I et S [15].

Les films minces de nitrure de niobium peuvent être utilisés comme revêtement dans des accélérateurs de particules, le LHC (Large Hadron Collider, Grand Collisionneur de hadrons) en est un exemple. Dans ces installations les particules sont accélérées au moyen de cavités supraconductrices constituées de niobium monocristallin massif. Le champ magnétique critique H_{c1} de ce matériau est de l'ordre de 180 mT. Cette valeur de champ magnétique critique limite l'utilisation des cavités à haute fréquence en raison de l'apparition de vortex. Le revêtement des parois par des systèmes multicouches périodiques I-S-I-S-I... (isolant-supra-isolant...), permettrait théoriquement d'écranter une partie du champ magnétique, ce qui protège la cavité en niobium lors de l'utilisation de hautes fréquences [15, 23]. L'effet du système multicouche est présenté sur la figure 1.9.

Pour ce type d'application les films supraconducteurs doivent répondre à deux caractéristiques $T_{c_{supra}} > T_{c_{Nb}}$ et $H_{c_{supra}} > H_{c_{Nb}}$. C'est pourquoi les supraconducteurs de type II sont d'excellents candidats [37]. L'épaisseur d du film supraconducteur doit respecter $d \leq \lambda_L$ pour empêcher la formation de vortex. Les films d'isolants doivent être d'au moins 15 nm pour empêcher le couplage Josephson. La forme complexe des cavités et le besoin d'épaisseur extrêmement fine et contrôlée pour le système multicouche rend le sujet complexe. Les procédés de dépôt sont généralement limités à des techniques spécifiques comme l'ALD, *Atomic Layer Deposition* [38].

Outre les applications citées précédemment, les films supraconducteurs peuvent être utilisés dans des applications de détection de photons.

1.2.1 Détection du photon

La détection et le traitement des photons est un domaine très vaste de la physique moderne. La liste est longue, mais on peut notamment citer l'étude des rayonnements cosmiques (système planétaire, fond cosmologique, galaxie), l'étude des lasers, les systèmes de guidage en robotique ou automobile, les ordinateurs quantiques, la transmission de données (fibre optique, communication satellite), mais aussi la détection ou la reconstruction d'images d'objets éloignés (application militaire, astronomie, surveillance des astéroïdes).

Différents systèmes sont apparus au fil des décennies pour détecter des photons de longueurs d'ondes allant du domaine millimétrique au visible [35].

- Les photo-multiplicateurs sont inclus dans une cavité métallique qui, sous l'action de la lumière, voient des électrons du métal arrachés par effet photoélectrique. À la photocathode, le faible courant électrique ainsi généré est amplifié par une série de dynodes par émission secon-

daire pour obtenir un gain important.

- Les photo-résistances sont composées de bande de matériaux semi-conducteurs. Les photons absorbés par le matériau, déplacent un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Il en résulte une diminution de la résistivité du matériau. Composants passifs, ils fonctionnent pour une gamme d'énergie fixée par la taille de la bande interdite du semiconducteur. Ces dispositifs fonctionnent mieux à basse température, car moins bruités par l'agitation thermique. Les recombinaisons électron trou sont aussi problématiques, mais peuvent être réduites par la géométrie du détecteur.
- Les photo-diodes fonctionnent sur un principe proche de celui des photo-résistances. Cette fois, elles utilisent une jonction P-N (semiconducteurs dopé P puis N). Ici l'absorption d'un photon d'énergie supérieure à la valeur de la bande interdite permet de créer une paire électron-trou donnant lieu à un signal électrique. Ce n'est donc plus un composant passif.
- Les photo-transistors fonctionnent sur le même principe que la photodiode, mais couplés à un amplificateur transistor ce qui augmente leurs sensibilités.

La précision des détecteurs "conventionnels" est insuffisante pour des applications de pointe, typiquement pour analyser des flux lumineux aussi faibles qu'un photon à grande distance. C'est pourquoi il a été nécessaire de développer des détecteurs de photon unique à base de nanofils supraconducteurs (SNSPDs). Ce sont des détecteurs de haute précision qui pour l'essentiel exploitent les propriétés uniques des supraconducteurs. Ils sont refroidis à des températures cryogéniques. En plus d'être nécessaires à l'utilisation des supraconducteurs, ces températures permettent de réduire le bruit des mesures à des valeurs infinitésimales. Bien entendu, leur production et utilisation restent plus complexes et coûteuses.

1.2.2 Détecteur supraconducteur de photon unique

Ce travail de thèse s'inscrit dans la continuité d'un projet financé par l'ANR *Agence Nationale de la Recherche*. Son but était de produire des films minces supraconducteurs pour l'élaboration de SNSPDs *Superconducting Nanowires Single Photon Detectors*. Le détecteur SNSPD, développé par Gol'tsman et al. en 2001 [39] a attiré l'attention d'une multitude d'équipes de recherche. Un formidable travail de compilation et de mise en relation de ces recherches a été effectué par I. Holzman et Y. Ivry [27]. La description des SNSPDs se basera du point de vue de la réalisation du film supraconducteur.

Description d'un dispositif

La figure 1.10 représente un banc de mesure standard de SNSPD. Il se décompose en trois parties :

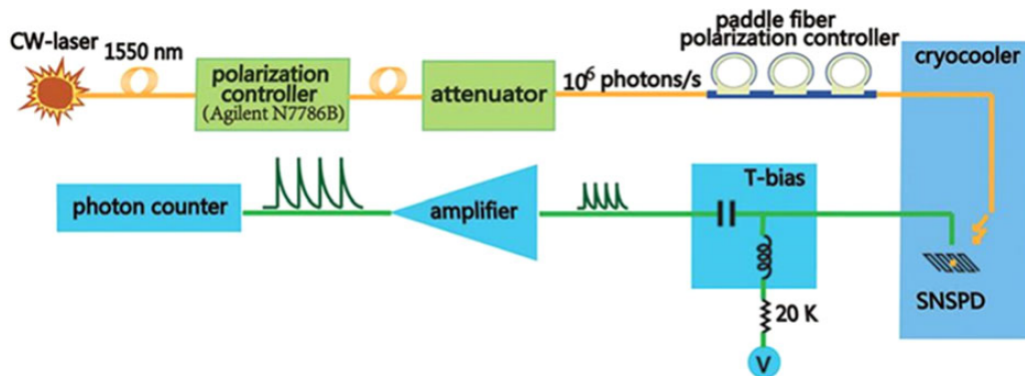


FIGURE 1.10 – Schéma typique d'un dispositif de détection SNSPD [40].

- Une partie optique : la source de photon unique est composée d'un laser de 1550 nm, d'un polarisateur pour polariser ou non les photons, puis d'un atténuateur qui permet de réduire le flux lumineux à 10^6 photons.s⁻¹. Le flux de photon est ensuite, via une fibre optique et un guide d'onde, acheminé jusqu'au SNSPD.
- La partie détecteur : le dispositif SNSPD est composé d'un méandre supraconducteur et d'un cryostat. Il est le plus souvent refroidi par un réfrigérateur de Gifford-McMaon à 2,5 K. Mais parfois le cryostat est refroidi à 4,2 K par de l'hélium liquide.
- Enfin l'électronique : elle permet d'appliquer un courant électrique à travers le SNSPD. Les variations de courant sont traitées à l'aide d'un amplificateur et d'un oscilloscope. Le détecteur est monté en parallèle avec un circuit shunt (résistance) afin de déverrouiller le détecteur après la détection d'un photon.

Principe de fonctionnement

Il existe deux modèles pour décrire le mécanisme de détection des SNSPDs :

- 1) Dans le modèle du "point chaud", l'absorption d'un photon par un métal se traduit par la formation d'un point chaud (figure 1.11.a). Lorsque la température du métal augmente, sa résistivité aussi. Ici le supraconducteur est maintenu proche de sa transition de supraconducteur vers l'état normal (résistif) par un courant électrique. Une faible variation de température

donne donc lieu à une très forte variation de résistivité due à la transition de supraconducteur vers l'état normal. C'est pourquoi les détecteurs supraconducteurs sont plus à même de détecter un photon unique.

En fonction du rapport entre la longueur d'onde du photon (λ) et l'énergie de liaison des paires de Cooper (Δ), la taille du point chaud varie de quelques nanomètres à quelques douzaines de nanomètres. Les détecteurs sont généralement d'une épaisseur inférieure à dix nanomètres, mais la largeur du fil approche la centaine de nanomètres. Malgré le fait que le point chaud soit typiquement inférieur à la largeur du fil, la totalité du fil devient résistif. C'est parce que le courant électrique autour du point chaud dépasse le courant critique J_c (figure 1.11.b). Nous avons donc affaire à une réaction en chaîne.

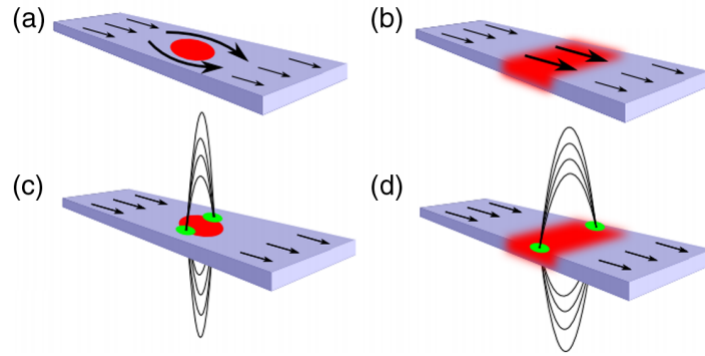


FIGURE 1.11 – Représentation des modèles de détection des SNSPDs avec, en rouge les élévations locales de température, en vert les vortex. Les flèches représentent le courant électrique et les ellipses, le champ magnétique, (a, b) le modèle du point chaud, (c, d) le modèle de la paire vortex-antivortex [41].

2) Dans le modèle de la "paire vortex-antivortex", la perturbation ne vient plus de la rupture de paires de Cooper, mais de la formation de vortex. Deux cas se présentent :

- l'absorption du photon augmente localement la température du supraconducteur. Pour rappel il est maintenu proche de sa transition par un courant électrique. Cette modification de la température apporte assez d'énergie au système pour qu'un vortex pénètre dans le matériau(c). Le courant électrique qui parcourt le fil permet alors au vortex de traverser toute sa largeur. Ce dernier devient alors résistif.

- l'absorption du photon crée une paire vortex-antivortex (d). Les antivortex sont aussi des vortex, mais leurs courants d'écrantage tournent dans la direction opposée à celle du vortex. Le courant appliqué au fil repousse le

vortex et l'antivortex dans des directions opposées. Lorsqu'ils sont assez éloignés, la paire est cassée ce qui relâche une quantité d'énergie. Le fil transite alors de son état supraconducteur à un état normal.

Les deux cas du modèle vortex-antivortex donnent lieu à des événements aux caractéristiques identiques. C'est pourquoi aucun d'eux n'a été écarté pour le moment.

Les deux modèles peuvent expliquer le comptage d'un photon par le SNSPD. Le modèle du point chaud résout l'absorption d'un photon de haute énergie. Les modèles vortex-antivortex expliquent plutôt l'absorption d'un photon de basse énergie.

Une fois que le fil est à l'état normal (résistif), le courant passe alors par un circuit en parallèle, le shunt. Il a une résistivité inférieure au détecteur dans son état normal. Cela permet de libérer le fil supraconducteur du courant appliqué afin de le laisser refroidir et revenir à l'état supraconducteur.

Caractéristique fondamentale du SNSPD

Les caractéristiques essentielles d'un bon détecteur se divisent en deux catégories, l'une événementielle et l'autre temporelle.

Les deux caractéristiques événementielles sont a) la probabilité d'absorber un photon, l'efficacité du détecteur, en anglais DE (device efficiency) et b) le taux d'apparition de faux signaux, en anglais DCR (dark count rate).

Les deux caractéristiques temporelles sont a) l'incertitude sur le moment où le photon est absorbé, la gigue temporelle (τ) et b) le temps nécessaire au dispositif pour être de nouveau en condition de mesurer un nouveau photon, le temps de réinitialisation.

Ce sont ces caractéristiques qui permettent de juger de la qualité d'un SNSPD. Elles sont dépendantes de nombreuses propriétés que nous allons diviser dans cette section en fonction de leurs origines. Les propriétés intrinsèques sont celles qui dépendent du film, autant par le choix du matériau que de sa forme, structure et géométrie. Les propriétés extrinsèques sont les autres, c'est à dire tout ce qui est relatif à la partie optique ou électronique du banc de mesure. Nous inclurons aussi dans cette appellation les optimisations de système comme l'ajout de miroir, d'antenne, de guide d'onde...

Notre travail consiste à élaborer le film nécessaire à la réalisation du méandre supraconducteur. Nous nous focaliserons donc essentiellement sur l'impact des propriétés intrinsèques sur ses caractéristiques. Nous allons traiter chaque caractéristique en fonction des propriétés du matériau : Δ (énergie de liaison des paires de Cooper), T_c (température critique de transition supraconductrice), I_c (courant critique de transition supraconductrice), R_n

(résistance à l'état normal), L_k (inductance cinétique) et cristallinité. Certaines propriétés sont liées. Puis nous donnerons quelques indications sur les facteurs de forme du méandre, à savoir l'épaisseur, la longueur et la largeur du fil.

Efficacité du détecteur DE L'efficacité d'un détecteur est régie par trois facteurs indépendants :

1) Le couplage entre la source lumineuse et le détecteur, donc combien de photons ont la bonne trajectoire pour être absorbés par le détecteur (η_{cpt}). Ce facteur est dépendant de la taille du détecteur, de l'optique du système et de leur synchronisation spatiale.

2) La capacité du matériau à absorber un photon ayant la bonne trajectoire (η_{abs}). Elle dépend du facteur d'absorption du matériau et de son épaisseur. Par extension, elle dépend donc de la longueur d'onde et de la polarisation du photon.

3) L'efficacité quantique (η_{qe}), ou la probabilité que l'absorption d'un photon crée un signal mesurable. Elle dépend de l'énergie apportée par le photon, et de la capacité du point chaud ou du vortex formé à rendre le fil résistif.

La capacité d'un photon à faire apparaître un signal mesurable est intimement liée à sa capacité à casser un grand nombre de paires de Cooper : Lorsque l'énergie de liaison des paires de Cooper Δ est faible, un photon casse de nombreuses paires. Il produit donc un signal intense. La température critique est liée à la valeur de Δ . Il faut donc qu'elle soit faible pour diminuer Δ . Le signal mesuré dans un SNSPD est issu de la dissipation du courant électrique par le fil à l'état normal. Le courant critique I_c est lui aussi lié à Δ et T_c . Seulement, afin d'augmenter l'intensité du signal et donc η , il est nécessaire d'utiliser un fort courant électrique. Dans l'absolu une forte valeur de I_c serait donc bénéfique. Afin d'augmenter la dissipation du courant électrique, il est plus probable d'utiliser des fils avec de fortes valeurs de résistance à l'état normal R_n .

Les films amorphes sont les plus à même de produire des SNSPDs avec de hautes efficacités. Ils sont plus proches de la SIT, par conséquent leur transition de supraconducteur vers l'état normal est facilitée. Ils présentent de fortes valeurs de R_n et de faibles valeurs de Δ , T_c et I_c , ce qui augmente l'efficacité, η .

La forme du fil est aussi un facteur primordial pour augmenter η . La probabilité d'absorption d'un photon η_{abs} dépend de l'épaisseur et de la surface totale du détecteur.

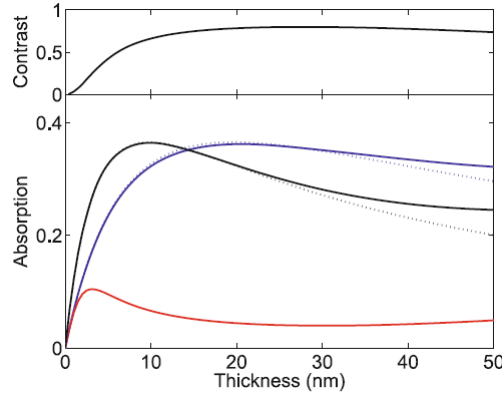


FIGURE 1.12 – Absorption à 1550 nm calculée en fonction de l'épaisseur de NbN. Pour un film (noir) et pour un méandre avec une lumière polarisée parallèlement (bleu) et perpendiculairement (rouge) [42].

Afin de maximiser l'absorption d'un film, il est judicieux de sélectionner une épaisseur optimale. Les films épais ont les meilleures valeurs d'absorption. D'un autre côté, les films les plus fins sont les plus résistifs. De plus, à cause du confinement quantique, ils ont les plus faibles valeurs de T_c . Driessen et al. [42] ont montré (figure 1.12) que l'épaisseur optimale pour maximiser l'absorption d'un film, est inférieure à la dizaine de nanomètres. Pour augmenter la résistivité du fil, il est intéressant de réduire sa largeur. Afin d'avoir la plus grande surface effective, il est préférable d'utiliser un fil long. Outre les facteurs de forme du méandre, il faut surtout maximiser la présence du photon aux environs du détecteur. La présence de miroir, d'antenne, de guide d'onde permet donc d'améliorer radicalement l'efficacité du détecteur.

Taux de faux signaux DCR Un faux signal est n'importe quel signal mesuré qui ne soit pas relié à l'absorption intentionnelle d'un photon. Les faux signaux peuvent être enregistrés lors de l'absorption de photons "errants" ou lors de fluctuations d'état de supraconducteur vers l'état normal. Ce peut être des fluctuations thermiques ou des fluctuations de courant. La figure 1.13 présente un histogramme d'acquisition typique d'un SNSPD. Selon le seuil de détection, le bruit peut créer plus ou moins de faux signaux. Des fluctuations de l'électronique de mesure peuvent elles aussi créer des faux signaux, mais dans la pratique elles sont identifiables et peuvent être déduites du bruit.

Les matériaux au fort couplage Δ et donc aux fortes valeurs de T_c et J_c ont moins de signaux parasites. Les photons errants de faible énergie ont moins de chance de produire un signal. Ils cassent moins de paires de Cooper. De plus, le rapport entre une fluctuation de température δT et la température critique

$\frac{\delta T}{T_c}$ est proportionnellement plus faible. Donc une fluctuation de température a moins de chance de créer un signal. Ceci s'applique aussi pour les fluctuations de courant δJ .

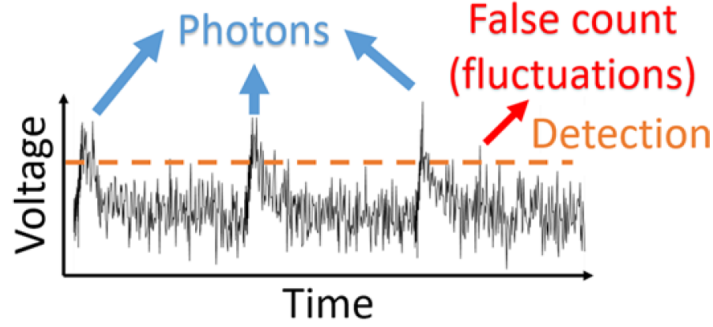


FIGURE 1.13 – Illustration d'un histogramme d'acquisition d'un SNSPD [27].

Les matériaux cristallins ont théoriquement les plus faibles valeurs de DCR grâce leur fort couplage Δ et hautes valeurs de T_c et J_c . Malheureusement, c'est tout l'inverse de l'efficacité du détecteur η . L'optimisation d'une des deux caractéristiques par le choix du matériau se fait au détriment de l'autre.

Certains paramètres extrinsèques par contre permettent de combiner les deux caractéristiques. Engel et al. [43] ont suggéré que si le film est plus étroit que 4,4 fois sa longueur de cohérence ξ , cela empêche l'apparition des vortex parasites et donc le DCR diminue. L'utilisation d'un film étroit est positive pour l'efficacité. Pour finir, afin de minimiser le DCR, les fils courts et épais sont plus intéressants car ils sont moins sensibles aux fluctuations de température.

Gigue temporelle Les mécanismes relatifs à la gigue temporelle τ ne sont pas encore totalement compris et font toujours partie des sujets de recherche d'actualité. Cette caractéristique se définit par le temps entre le pulse lumineux et l'apparition du signal électrique. Elle est issue de la combinaison de trois différentes incertitudes : la gigue fondamentale du dispositif τ_d , elle dépend du design et des propriétés du matériau. La gigue électronique τ_e , elle est issue du rapport signal sur bruit de l'électronique. Pour finir, la gigue de la source de photon τ_s , c'est l'incertitude dépendante de la source de photon et de l'optique du dispositif. Chacun des facteurs a une influence équivalente selon : $\tau = \sqrt{\sum \tau_i^2}$ avec τ_i (τ_d , τ_e , τ_s). Étant donné que τ_e et τ_s ne dépendent pas du détecteur, nous passerons donc sur leurs problématiques. Nous nous focaliserons alors sur τ_d .

Les matériaux au fort couplage Δ et fortes valeurs de T_c , J_c ont des giges temporelles plus faibles (voir figure 1.14). Ceci principalement parce qu'il est possible d'utiliser de plus forts courants électriques. La propagation d'un point chaud est fonction de l'énergie dissipée par le matériau. Soumis à un fort courant électrique, le fil devient plus rapidement résistif [44, 45]. Ce qui est aussi vrai pour des films avec des valeurs de résistivités R_n élevées.

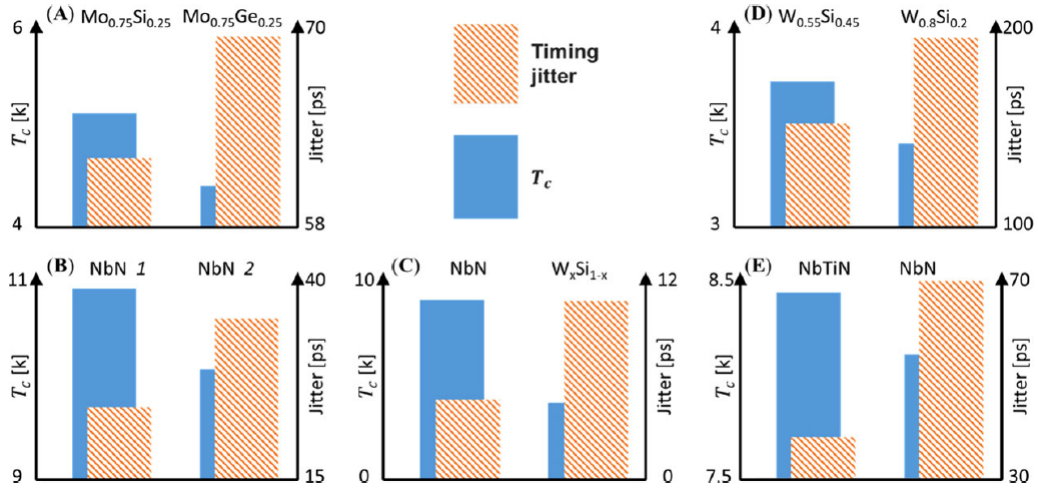


FIGURE 1.14 – Gigue temporelle en fonction de la valeur de T_c de différents SNSPDs ; les fils de NbN et NbTiN sont cristallins ; les fils à base de molybdène, de germanium ou de tungstène sont amorphes ; les valeurs sont issues de dispositifs équivalents compilés par I. Holzman et Y. Ivry [27].

Un autre paramètre influe sur la valeur de τ . Il s'agit de l'induction cinétique (L_k). Elle se calcule selon l'équation 1.8 :

$$L_k = \frac{\hbar}{\pi \Delta \sigma_n} \cdot \frac{l}{w \cdot d} = \frac{\hbar R_n}{1,76 \pi k_B T_c} \quad (1.8)$$

avec l la longueur du fil, w la largeur du fil, d l'épaisseur du film et σ_n , R_n respectivement la conductance et la résistance à l'état normal.

Une propriété telle que J_c décrit la quantité maximale de courant transportable par un fil supraconducteur. Seulement, cette propriété ne permet pas de savoir à quelle vitesse un porteur de charge se déplace. En effet, J_c dépend de la quantité de porteurs de charge. L'induction magnétique représente l'inverse de la vitesse des porteurs de charge (ici les paires de Cooper).

La figure 1.15 montre que des photons peuvent être absorbés dans différentes zones du fil. La taille du parcours entre l'électrode et la zone d'ab-

sorption est donc différente. C'est pourquoi en minimisant L_k et donc en augmentant la vitesse des porteurs de charge, la gigue diminue.

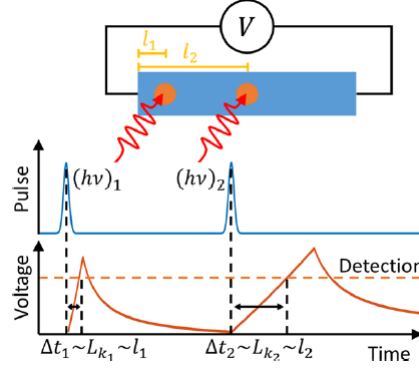


FIGURE 1.15 – Représentation de l'influence relative à l'induction cinétique pour deux photons absorbés à différentes distances des électrodes [27].

Les plus faibles giges temporelles sont généralement obtenues par les détecteurs cristallins, ce qui est visible sur la figure 1.14. Cette tendance est parfois associée aux fortes valeurs de Δ , T_c , J_c des matériaux cristallins. Cela peut aussi être dû à d'autres propriétés comme les faibles valeurs de L_k des films cristallins.

Concernant la forme du détecteur, les fils étroits permettent de confiner le point chaud et donc de réduire le temps de transition du supraconducteur vers son état normal. Les fils étroits et fins augmentent la résistance et ont de plus faibles capacités calorifiques, ce qui augmente encore la cinétique du point chaud. Enfin, réduire la longueur du fil a un effet équivalent à la réduction de L_k .

Temps de réinitialisation Le temps de réinitialisation d'un dispositif SNSPD représente la fréquence à laquelle il est capable de mesurer des photons. Il est défini par le temps nécessaire après la détection d'un photon, pour que le détecteur revienne dans le même état qu'avant sa détection. Il se décompose en deux étapes. D'abord le temps durant lequel le détecteur est incapable de détecter un second photon, t_{dead} . Puis le temps durant lequel DE revient graduellement à sa valeur initiale, t_{reset} . Ces deux étapes sont illustrées sur la figure 1.16. D'un point de vue pratique, le temps de réinitialisation est mesuré comme le temps durant lequel la tension décroît de 90 à 10 % de l'intensité du pic.

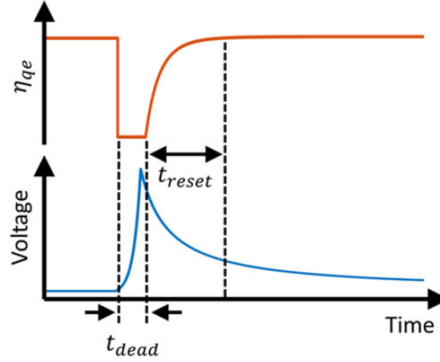


FIGURE 1.16 – Représentation de l'évolution du voltage et de l'efficacité η après la détection d'un photon [27].

Le temps de réinitialisation est directement corrélé à la quantité d'énergie (thermique) à dissiper. Le circuit shunt sert à absorber l'induction électrique ($\frac{1}{2}L_k I_b^2$) [46]. Il permet au fil de stopper sa dissipation d'énergie et de refroidir, afin qu'il redevienne supraconducteur. Kerman et al. [47] ont montré que t_{reset} est régi par l'équation 1.9.

$$t_{reset} = \frac{L_k}{Z_{shunt}} \quad (1.9)$$

L'équation 1.9 montre deux choses. Pour minimiser t_{reset} , il faut utiliser des matériaux avec de faibles valeurs de L_k ce qui réduit l'énergie à dissiper. D'un autre côté, il faut augmenter l'impédance du circuit shunt afin d'augmenter la quantité d'énergie qu'il peut dissiper. La valeur d'impédance du circuit shunt doit être plus faible que la résistivité normale R_n du matériau. Par conséquent si un matériau est très résistif on peut maximiser Z_{shunt} et donc réduire t_{reset} . Il faut donc un matériau qui (équation 1.9) a une faible valeur d'induction cinétique et une forte résistance à l'état normal. L'équation 1.8 montre que R_n augmente aussi L_k . Il faut alors privilégier les matériaux avec de fortes valeurs de T_c . Les matériaux cristallins présentent de faibles valeurs de L_k et de fortes valeurs de T_c si elles sont comparées avec celles des matériaux amorphes. C'est pourquoi ils sont d'excellents choix pour atteindre des temps de réinitialisation faibles.

L'architecture du méandre supraconducteur permet d'améliorer le temps de réinitialisation. Comme pour les autres caractéristiques, la réduction de l'épaisseur et de la largeur du fil permet d'augmenter la résistivité. Ensuite, réduire la longueur du fil revient à diminuer L_k .

Réduire la longueur du fil se fait au détriment de la zone efficace, c'est pourquoi les dispositifs SNAP (Superconducting Nanowire Avalanche single

Photon detectors) ont vu le jour. Ils sont constitués de plusieurs fils supraconducteurs en série. De cette façon ils gardent une zone efficace importante. Les dispositifs SNAP ne sont pas plusieurs détecteurs indépendants. Après l'absorption d'un photon, une des sections devient normale. Son courant est alors partagé dans toutes les autres sections. Comme elles sont déjà proches de leur valeur de courant critique J_c , l'ajout du courant de la première section déplace alors toutes les autres dans l'état normal. Dans ce type de dispositif ce sont ces autres sections qui remplissent le rôle du shunt.

1.2.3 Choix du matériau

Dans un contexte de réduction du coût d'utilisation, des recherches ont été effectuées sur des supraconducteurs hautes températures afin de s'affranchir des cryostats à l'hélium liquide[48]. L'utilisation d'une température proche du zéro absolu permet non seulement de réduire le bruit de l'électronique de mesure, mais aussi de supprimer la détection parasite de radiation résiduelle issue du rayonnement du corps noir. Etant donnée la haute énergie de liaison δ des supraconducteurs hautes T_c , ils ne permettent pas la détection de photons uniques. Les dispositifs à base de YBCO sont des détecteurs qualifiés de haute précision et non pas des détecteurs de photon unique [49]. C'est pourquoi ce sont essentiellement des matériaux avec des températures de transition supraconductrice faible ($T_c < 20$ K) qui sont utilisés.

Le tableau 1.2 résume les propriétés nécessaires à la maximisation des caractéristiques d'un SNSPDs.

TABLE 1.2 – Tableau récapitulatif des tendances du matériau maximisant chaque caractéristique.

/	↗Efficacité	↘Faux signaux	↘Gigue temporelle	↘Réinitialisation
Δ	faible	forte	forte	forte
T_c	faible	forte	forte	forte
I_c	fort	fort	fort	fort
R_n	forte	.	forte	optimisable
L_k	.	.	faible	faible
homogénéité	amorphe	cristallin	cristallin	cristallin
épaisseur	optimisable	épais (>10 nm)	fin (<10 nm)	fin (<10 nm)
longueur	long	court	court	court
largeur	étroit	étroit	étroit	étroit

Compte tenu des informations présentées sur le tableau 1.2, deux tendances se dégagent. (a) la maximisation de l'efficacité et (b) la minimisation

des faux signaux de la gigue temporelle et du temps de réinitialisation.

Deux types de matériaux peuvent être utilisés : les matériaux cristallins et les matériaux amorphes. Les supraconducteurs cristallins ont de faibles valeurs de résistance à l'état normal et une forte énergie de liaison de la paire de Cooper Δ (et donc T_c , J_c). Selon l'équation 1.8, c'est avec R_n faible et T_c fort, que l'on obtient les plus faibles valeurs de L_k . A l'inverse, les matériaux amorphes sont résistifs et ont de faibles énergies de liaison. Bien que la forte résistivité soit positive pour chaque caractéristique, la réduction des dimensions des couches permet d'augmenter l'attractivité des matériaux cristallins.

Nous avons fait le choix de produire des films avec les meilleures caractéristiques supraconductrices et qualité cristalline. Notre étude s'est donc focalisée sur le NbN monocristallin.

TABLE 1.3 – Valeurs maximales de caractéristiques rapportées pour des SNSPDs de NbN.

Efficacité	Faux signaux	Gigue temporelle	Réinitialisation	Référence
94 %	.	.	.	[50]
90 à 92 %	10^1 cps	79 ps	48,5 ns	[51]
85 %	10^{-1} cps	.	.	[52]
.	.	2,7 à 4,6 ps	.	[53]
70 %	10^2 cps	176 ps	5,6 ns	[54]

Le tableau 1.3 montre que le NbN peut atteindre d'excellentes valeurs dans chacune des caractéristiques. Par contre aucun ne cumule de bonnes valeurs dans plus de deux caractéristiques. Il faut noter que tous ces détecteurs ont été élaborés à partir de films de 6,5 à 7 nm.

1.3 Structure et chimie du NbN

Le NbN est un matériau conducteur électrique d'une grande dureté, [55, 56] deux phases hexagonales β -Nb₂N et ϵ -NbN ont une dureté de 35 et 40 GPa respectivement, quand la phase cubique cfc δ -NbN a une dureté de 25 GPa [57]. En couche mince, il a un aspect métallique : argenté, doré voire même cuivré terne [58]. C'est un matériau opaque aux longueurs d'ondes du visible même à de très faibles épaisseurs de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Dans cette section lorsque nous parlerons du système binaire Nb-N il sera écrit NbN. Une phase particulière sera précisée par sa lettre grecque (δ , ϵ) correspondante ou une composition fixe (Nb₄N₅, Nb₅N₆).

1.3.1 Le NbN entre ordre et désordre

Phases cristallographiques, l'ordre à longue distance

Le NbN_x est un nitrure métallique du groupe d, c'est un matériau polymorphe avec 9 phases NbN_x répertoriées pour x compris entre $0,5 < x < 1,25$ (tableau 1.4).

TABLE 1.4 – Phases répertoriées dans le système Nb-N avec la quantité de niobium croissante et valeur de supraconductivité maximale rapportée [10, 6, 59, 60, 61].

Phase	Système cristallin	Groupe d'espace	référence	T_c max
Nb_4N_5	Tétragonal	$I4/m(C_{4h}^5)$	[62, 63]	8,5 K
Nb_5N_6	Hexagonal	$P6_3/mcm$	[62]	8,5 K
$\delta'/\epsilon\text{-NbN}$	Hexagonal	$P6_3/mmc$	[64, 65]	11,8 K
CP-NbN	Cubique	$Pm\text{-}3m$ ou $P4/mmm$	[66] ou [67]	16,6 K
$\delta\text{-NbN}$	Cubique	$Fm\text{-}3m$	[62, 64, 65]	17,08 K
Nb_8N_7	Tétragonal	$P4/mmm$	[64]	Na
$\gamma\text{-Nb}_4\text{N}_3$	Cubique	$Pm3m$	[64]	15 K
$\gamma\text{-Nb}_4\text{N}_3$	Tétragonal	$I4/mmm$	[64, 68]	15 K
$\beta\text{-Nb}_2\text{N}$	Hexagonal	$P6_3/mmc$	[68, 65]	8,6 K

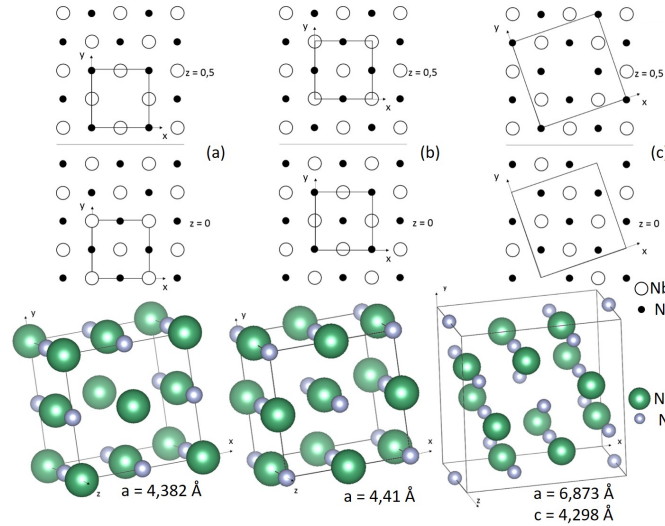


FIGURE 1.17 – Représentation des structures $\gamma\text{-Nb}_4\text{N}_3$ cubique (a), $\delta\text{-NbN}$ cubique (b) et Nb_4N_5 tétragonal (c) [62, 64].

Le tableau 1.4 répertorie les structures et groupes d'espace des 9 phases polymorphiques du NbN rapportées dans la littérature. Il est possible de décrire toutes ces phases comme des dérivés des phases δ et ϵ avec des défauts lacunaires ordonnés.

La figure 1.17 représente la maille cfc de δ -NbN (b). Elle correspond à une maille cfc de niobium avec des atomes d'azote en insertion dans chaque site octaédrique, d'où le modèle NaCl.

Pour représenter Nb₄N₅(c), il faut utiliser une maille tétragonale issue du réseau cfc de δ -NbN avec les atomes de Nb (0,0,0) et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ manquants. γ -Nb₄N₃ (a) est décrit comme une maille cfc δ -NbN avec un atome d'azote manquant en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Nous pouvons donc décrire les différentes phases du NbN comme des dérivés de δ -NbN par l'intermédiaire de défauts lacunaires ordonnés. Cela est tout aussi vrai pour les phases hexagonales qui sont elles, issues de ϵ -NbN [62].

Le NbN possède une autre phase cubique un peu particulière car elle ne semble pas issue de δ -NbN. Sa T_c (16,6K) mérite une attention particulière [61]. Cette phase a d'abord été identifiée comme une phase cubique primitive (CP) NbN_x, car les diffractogrammes DRX présentent les contributions (001) et (003) d'un système cubique des raies interdites dans les systèmes cfc. Une hypothèse qui a été remise en cause par une autre équipe [67] à l'aide de calculs ab-initio.

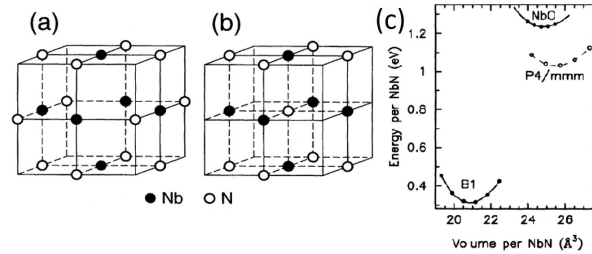


FIGURE 1.18 – Structure cristalline de (a) CP NbN Pm3m et (b) la structure alternative P4/mmm et (c) l'énergie totale des trois phases : B1 (δ -NbN), NbO (CP-NbN), P4/mmm (tétragonal) [67].

Des calculs de stabilité ont été menés sur la maille NbO (CP-NbN) avec $a = 4,440 \text{ Å}$ [69] et sur un système plus "adapté", une phase tétragonale (P4/mmm). Nous pouvons voir sur la figure 1.18 que la formation de la phase Pm3m (NbO) [66] est énergiquement défavorable. L'autre candidat, la phase P4/mmm, est plus stable [67]. Il semble que cette phase du NbN n'existe que grâce à la croissance hors équilibre par la technique de dépôt PLD (pulsed laser deposition) [66]. Dans ce type de procédé, les atomes sont

arrachés à une cible par un laser. La croissance du film se produit par pulses successifs. Lors d'un pulse, la vitesse de croissance peut atteindre $10 \mu\text{m.s}^{-1}$ [69]. Le plasma formé par le laser contient des particules avec des énergies cinétiques très importantes ($\leq 100 \text{ eV}$). La phase est aussi probablement stabilisée par la croissance sur MgO , un substrat au paramètre de maille proche de cette phase, $\sim 5\%$ de désaccord de paramètre de maille ($a_{PC-NbN}=4,44 \text{ \AA}$ $a_{MgO}=4,21 \text{ \AA}$). Cette phase du système Nb-N est métastable, elle se transforme irréversiblement en cfc $\delta\text{-NbN}$ avec un recuit[66].

Le NbN est un matériau polymorphique avec au moins 9 phases cristallographiques répertoriées. A partir des phases stœchiométriques, cubique et hexagonale ($\delta\text{-NbN}$ et $\varepsilon\text{-NbN}$), toutes les autres phases s'obtiennent grâce à l'introduction de défauts lacunaires ordonnés. Ces différentes phases sont l'exemple parfait de ce qu'est l'ordre à longue distance, un système lacunaire qui ne perd pas la périodicité de sa structure. Bien que la plupart des phases du système Nb-N soient supraconductrices (voir tableau 1.4), c'est la phase $\delta\text{-NbN}$ qui focalise notre attention. En effet, la forme cubique $Fm-3m$ présente, entre autre, une température de transition supraconductrice supérieure à 17 K [10]. C'est pourquoi nous traiterons principalement de $\delta\text{-NbN}$ dans le reste de ce manuscrit.

Désordre et ordre à courte distance

Le $\delta\text{-NbN}$ est une phase binaire non stœchiométrique, elle a pour caractéristique d'exister sur une grande plage de stœchiométrie (voir tableau 1.5). Cet intervalle de stœchiométrie du $\delta\text{-NbN}$ ne constitue pas une exception. Le $\delta\text{-NbN}$ fait partie d'une famille de composés, les *Strongly Nonstoichiometric Compounds*. Cette famille est constituée des carbures, nitrures et oxydes des métaux de transition des groupes IV et V [70, 71]. Il existe de nombreux composés non stœchiométriques, mais ce groupe présente des domaines d'homogénéité particulièrement grands, parfois de quelques dizaines de % de lacunes atomiques.

Les composés non stœchiométriques sont des systèmes complexes. Il est donc nécessaire de s'attarder sur leur description. Le livre *Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds* de A.I. Gusev et al. [70] est un ouvrage très complet sur ces systèmes et l'explication qui va suivre est un condensé de ce dernier.

Afin de décrire un système non stœchiométrique, il faut considérer le comportement des défauts lacunaires comme celui d'atomes. Dans le $\delta\text{-NbN}_x$ avec $x < 1$ les défauts lacunaires, noté $\square$ et l'azote (N) se comportent comme une solution solide. Pour chaque site octaédrique de la maille cfc, la probabilité

de trouver N ou $\square$ est respectivement de x et $1-x$. Le tableau 1.5 montre que $\delta\text{-NbN}_x$ existe pour $x=0,875$, une composition équivalente à la phase tétragonale Nb_8N_7 présentée dans le tableau 1.4. Si l'on enregistre les clichés de diffraction de $\delta\text{-NbN}_{0,875}$ nous observerons un groupe d'espace Fm-3m et non le groupe P4/mmm de la phase tétragonale Nb_8N_7 . C'est cet arrangement statistique des lacunes qui classe le $\delta\text{-NbN}_x$ dans les "supraconducteurs désordonnés".

Un arrangement statistique des lacunes est énergétiquement défavorable comparé à un arrangement en lacunes ordonnées. Si $\delta\text{-NbN}_{0,875}$ est recuit dans de bonnes conditions sur un temps suffisamment long il devrait irrémédiablement tendre vers la formation de la phase Nb_8N_7 . Il existe des états intermédiaires composés de petites sections de matériaux aux défauts ordonnés. Ces portions de matériaux ordonnés ne sont pas visibles en diffraction des rayons X car cette technique d'analyse moyenne le signal. C'est ce que l'on peut appeler l'ordre à courte distance. En conclusion, un matériau aux défauts statistiques, s'il est recuit, commencera par s'arranger sur de petites portions puis sur de grandes portions.

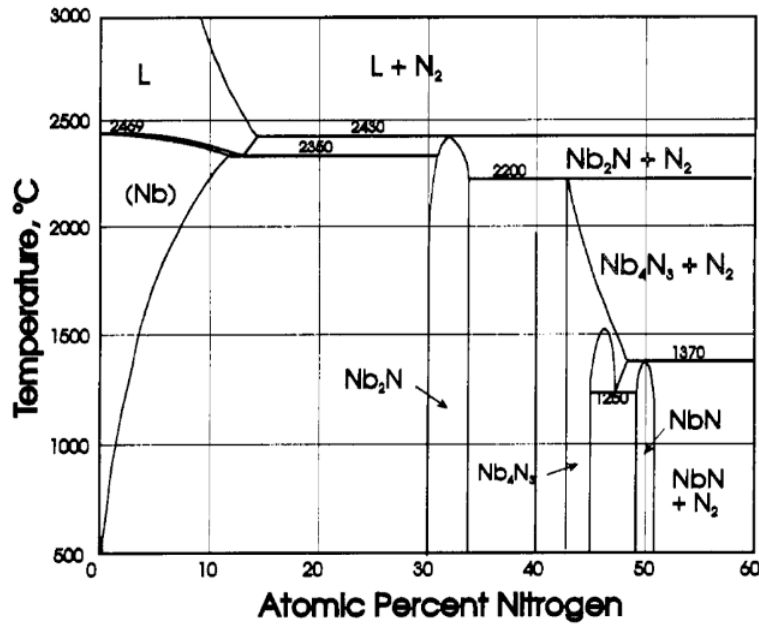


FIGURE 1.19 – Diagramme de phase binaire Nb-N.

Le diagramme binaire Nb-N représenté sur la figure 1.19, montre que Nb_2N , Nb_4N_3 ou $\delta\text{-NbN}$ existent pour des plages de composition variées. Le $\delta\text{-NbN}_x$ par exemple, est stable pour $0,92 < x < 1,08$. Il existe de nombreux

diagrammes de phase du système Nb-N. Malheureusement aucun ne fait loi, à cause de sa complexité [72, 73, 74]. De nombreuses stœchiométries ont été rapportées pour le δ -NbN. Le tableau 1.5 répertorie des études portant sur la diffusion de N₂ dans des poudres, fils ou échantillons massifs de Nb.

TABLE 1.5 – Plages d'écarts à la stœchiométrie rapportées pour δ -NbN_x.

Phase	Intervalle	Formes	Ref
δ -NbN _x	$0,65 < x < 1,00$	Poudres	[75, 76]
δ -NbN _x	$0,84 < x < 0,91$	Poudres	[77]
δ -NbN _x	$0,87 < x < 1,06$	Poudres	[78]
δ -NbN _x	$0,93 < x < 1,04$	Poudres	[79]
δ -NbN _x	$0,85 < x < 1,04$	fils	[80]
δ -NbN _x	$0,84 < x < 1,00$	massif	[2]

A partir des études de diffusion (tableau 1.5) il est possible de décrire les paramètres influençant la plage de stabilité stœchiométrique du δ -NbN.

- Condition d'obtention commune : à une pression de 1 atm d'azote (N₂) et une température de 925°C le δ -NbN_x présente une plage de stabilité de $0,88 < x < 0,98$ [70].
- Elévation de la température : les hautes températures déplacent la limite basse vers les faibles valeurs de x. A 1725°C δ -NbN_x a été rapporté pour $x = 0,65$ [75, 76].
- Elévation de la pression : les hautes pressions d'azote déplacent la limite haute vers les grandes valeurs de x. A 130 atm de N₂ et T = 1400°C il est possible d'obtenir une stœchiométrie $x = 1,06$ [2].

L'élaboration de δ -NbN par diffusion de N₂ dans Nb, produit des phases à l'équilibre thermodynamique. L'utilisation de la technique PVD permet d'élaborer des matériaux hors équilibre, avec des écarts à la stœchiométrie très importants. Une phase δ -NbN_{1,5} a été rapportée dans des couches de 50 nm déposées par PVD [81]. Aucune trace des phases Nb₄N₅ ou Nb₅N₆ n'a été observée. Les clichés de diffraction ainsi que l'étude de la variation de densité en fonction de x ont montré que le système est une phase δ -NbN avec des lacunes de niobium. Il est donc préférable de la noter δ -Nb_{0,66}N.

Pour finir, considérons le cas d'un matériau stœchiométrique hypothétique δ NbN.

La figure 1.20 représente le taux d'occupation de N et Nb en fonction de x. Les résultats obtenus par W. Lengauer et al. [82] montre que pour $0,925 < x < 0,975$, δ -NbN_x présente des défauts lacunaires simultanés en azote

et en niobium. L'extrapolation de leurs résultats montre que pour un matériau stœchiométrique, le δ -NbN se note δ -Nb_{0,97}N_{0,97}, comme cela est parfois écrit dans la littérature [69, 70].

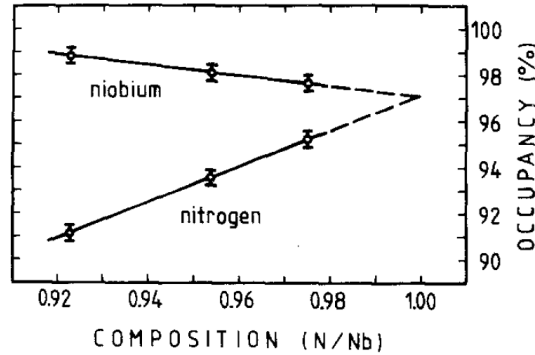


FIGURE 1.20 – Extrapolation du taux d’occupation atomique de la structure δ -NbN depuis des données expérimentales [82].

Le nitrure de niobium δ -NbN_x fait partie de la famille des composées fortement non stœchiométriques. En fonction des conditions d’élaboration, il peut exister sur une plage de stœchiométrie de $0,65 < x < 1,5$. Les lacunes associées à cet écart à la stœchiométrie peuvent être arrangées de manière statistique ou bien se regrouper en domaine de lacunes ordonnées à courte distance. Le matériau stœchiométrique présente une instabilité et contient alors lui aussi des lacunes atomiques simultanées en niobium et en azote.

Propriétés supraconductrices dans un nitrure non stœchiométrique

L’influence de la structure du nitrure de niobium sur les propriétés supraconductrices n’est pas encore claire. Toutefois, la stœchiométrie du δ -NbN est dans une certaine mesure reliée au désordre de sa structure et donc à ses propriétés supraconductrices. Les lacunes sont des défauts cristallins. Elles s’opposent donc au passage des électrons ce qui réduit leur libre parcours moyen l .

A. Nigro et al. [83] ont fait varier la composition de leur échantillon par l’intermédiaire de la pression partielle de N₂ dans leur dispositif de dépôt PVD. La composition des films δ -NbN_x varie entre $0,1 < x < 1,2$. Il ressort de leur étude une température T_c maximale pour des compositions comprises entre $0,75 < x < 1$. Ces compositions présentent des températures de transition supraconductrice comprises entre 16,5 et 17 K. Elles présentent aussi un paramètre de maille maximal, de 4,378 à 4,385 Å.

E. K. Storms et al. [84] ont réalisé une étude du rapport entre la quantité de lacunes atomiques et les propriétés supraconductrices de δ -NbN. Les échantillons de δ -NbN sont élaborés par diffusion d'azote dans des poudres de niobium contenant de l'oxygène, du carbone ou du bore. Dans leur étude, ils ont fait varier la quantité de lacunes des atomes métalliques et non métalliques par la présence de ces hétéroatomes. L'oxygène permet d'augmenter les lacunes métalliques du système. Son ajout diminue la température de transition T_c . L'insertion de bore permet de diminuer la concentration de lacunes non métalliques sans changer la concentration de lacunes métalliques. L'insertion de bore permet d'augmenter la T_c .

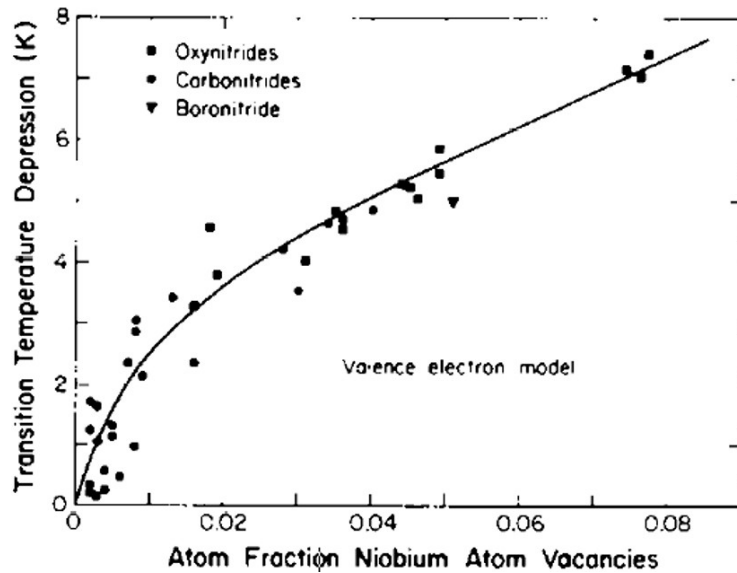


FIGURE 1.21 – Dépression de la température de transition T_c avec la quantité de lacunes de niobium pour des boronitrides, carbonitrides et oxynitrides de niobium [84].

La figure 1.21 présente la chute de la température T_c associée à la quantité de lacunes de niobium. Cette dépression de T_c se retrouve dans tous les échantillons de δ -NbN quels que soient leurs dopages (B, C, O). L'étude avance aussi que les lacunes d'azote causent aussi une dépression de la T_c mais plus faible, elle ont d'après eux, 64% de l'influence des lacunes de niobium sur la dépression de T_c .

Comme expliqué dans la section (1.1.6) le paramètre de Ioffe Regel $k_F l$ est une mesure du désordre. Il est influencé par tout type de désordre, les lacunes atomiques comme les défauts de structure. Ce paramètre est un excellent indicateur de l'impact du désordre sur les propriétés supraconductrices.

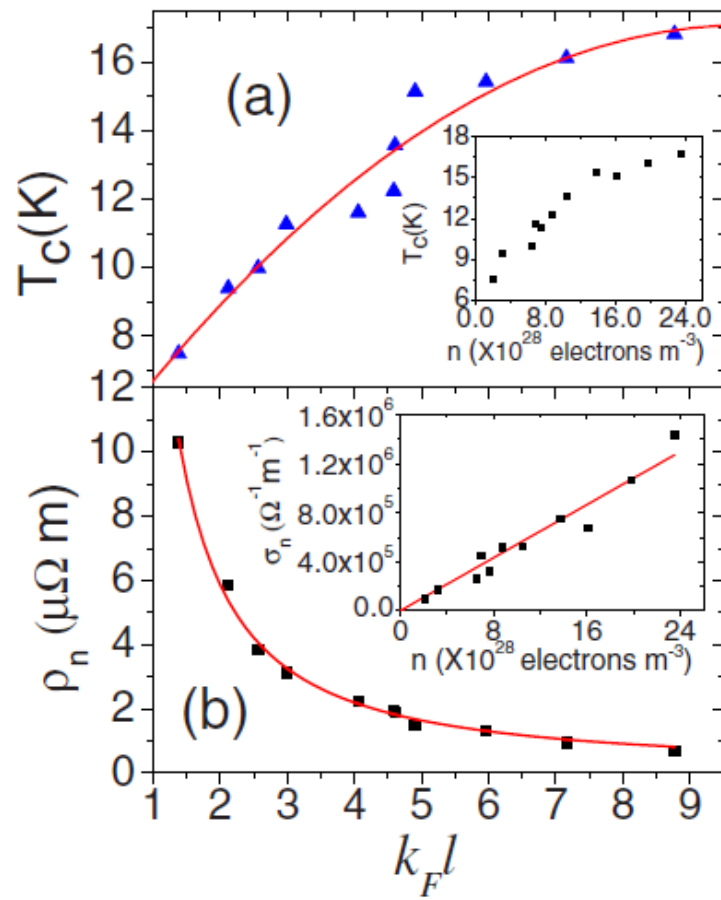


FIGURE 1.22 – (a) Variation de T_c en fonction de $k_F l$. L'encadré montre la variation de T_c avec n . (b) variation de résistivité en fonction de $k_F l$. L'encadré montre la variation de conductance avec n [85].

La figure 1.22 montre la dépendance des propriétés supraconductrices de δ -NbN en fonction de $k_F l$. Lorsque $k_F l$ varie de 1,38 à 8,77 la valeur de T_c évolue de 7,7 à 16,8 K [85]. Les films ont été élaborés par pulvérisation cathodique magnétron. La valeur de $k_F l$ est dépendante de la puissance utilisée lors de leurs élaborations. Les caractéristiques structurales des films n'ont pas été mesurées à l'exception du paramètre de maille. Le paramètre de maille évolue généralement avec la quantité de lacunes d'un matériau. Les lacunes atomiques diminuent le paramètre de maille du réseau. Elles forment des vides dans la structure et perturbent l'équilibre des charges. Il en résulte une contraction de la maille cristalline. Dans leurs études, les films aux fortes valeurs de $k_F l$ ont des paramètres de maille élevés et donc une faible quantité de lacunes atomiques [22].

Les films de δ -NbN voient aussi leurs propriétés supraconductrices impactées par leurs épaisseurs quand celles-ci approchent la dizaine de nanomètres.

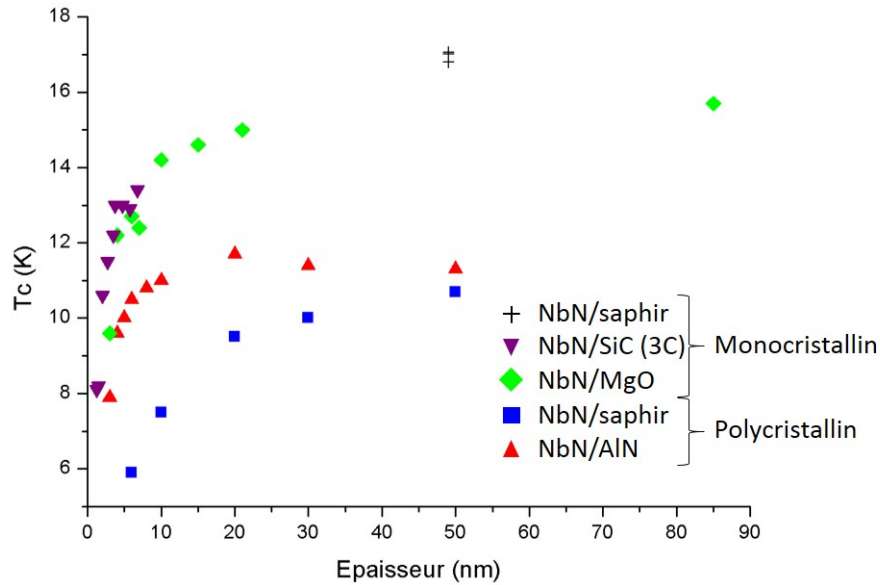


FIGURE 1.23 – Graphique combinatoire du rapport entre l'épaisseur et les propriétés supraconductrices de δ -NbN ; noir [10] ; rouge, bleu [86] ; vert [87] ; violet [88].

La figure 1.23 montre la dépendance observée dans la littérature entre l'épaisseur et les propriétés supraconductrices de δ -NbN élaboré sur différents substrats. Les films élaborés sur MgO [88], SiC [87] (3C) et saphir [10], sont monocristallins. Les films élaborés sur AlN et saphir [86] sont polycristallins. La figure 1.23 montre que les films voient leurs propriétés s'améliorer jus-

qu'à 20 nm d'épaisseur valeur à laquelle elles semblent atteindre un plateau. La figure montre aussi que les propriétés des films monocristallins semblent supérieures à celle des films polycristallins. Il est intéressant de noter que pour les films de l'étude de T. Shino et al. [86] les films déposés sur AlN semblent moins impactés par les limitations d'épaisseur. Il s'agit certainement plus d'une contrainte liée à la croissance qu'à une limitation physique. Le δ -NbN ayant une très petite longueur de cohérence ξ (5 nm) [15, 22], les phénomènes de confinement quantique sont négligeables pour des films d'épaisseurs supérieures à 5 nm.

Les propriétés supraconductrices du nitrure de niobium sont impactées par la structure de ce dernier. Le paramètre $k_F l$ montre que la transition supraconductrice du nitrure de niobium est fortement influencée par la quantité de désordre. La modification de la quantité de lacunes du matériau par l'ajout d'hétéroatomes a aussi montrée que la dépression de T_c est de 8 K pour 8% de lacunes de niobium. Compte tenu de l'instabilité du matériau stœchiométrique et donc de la présence simultanée de lacunes atomiques d'azote et de niobium, la température de transition supraconductrice idéale d'un système δ -NbN n'est pas atteignable. Les films de δ -NbN lorsqu'ils ont une épaisseur inférieure à 10 nm voient leurs propriétés supraconductrices diminuer. Ce phénomène semble relié à la qualité cristalline des films.

1.3.2 Oxydation

Le nitrure de niobium dans les conditions normales de pression et de température est sensible à l'oxygène. Il s'oxyde pour former une couche d'oxyde natif. [89]

L'oxyde natif du δ -NbN est auto-protecteur, l'oxydation n'est pas linéaire. H.W. Chang et al. [87] ont étudié l'épaisseur de la couche d'oxyde sur des films nanométriques (1,9 à 4,7 nm) de δ -NbN uniformes de très haute qualité. Après 200 jours dans des conditions normales de pression et de température, la couche d'oxyde natif ne dépasse pas 0,5 nm. Ceci concorde avec les résultats obtenus par Frankenthal et al. [90] qui montrent que, dès les 24 premières heures de stockage à 20°C, cette couche de 0,5 nm d'oxyde est formée. Par contre, à des températures supérieures à 180°C, l'oxydation devient linéaire. Pour un temps suffisamment long à cette température, le δ -NbN s'oxyde totalement. L'étude soulève aussi que l'oxydation semble facilitée par la présence de joints de grains [90].

L'oxydation de NbN se décompose en deux temps [89] :

— Tout d'abord, le NbN forme un oxynitrure, NbO_xN_y . Il existe deux

structures d'oxynitride ε -Nb(O,N) et δ -Nb(O,N) avec des structures équivalentes à δ -NbN et δ'/ε -NbN respectivement. La structure de l'oxynitride dépendra de la structure du NbN oxydé.

Les deux phases présentent des propriétés supraconductrices, ε -Nb(O,N) 8,6 K et δ -Nb(O,N) 9,3 K. La supraconductivité de ces oxynitrides purs n'a été rapportée que dans une seule étude [91].

- Ensuite l'oxynitride continue son oxydation pour former le pentoxyde de niobium Nb₂O₅. Cette oxyde de niobium est thermodynamiquement stable et cristallise dans un système monoclinique.

Nb₂O₅ est un semi-conducteur dopé n par des lacunes d'oxygène. A des températures cryogéniques (inférieures à 50K) le matériau a un comportement diélectrique [92]. Son dopage est insuffisant pour assurer la conduction électrique. Au vu de ses propriétés, il est parfois utilisé comme diélectrique dans des applications telles que les jonctions SIS [92, 93].

Nous pouvons ajouter que le δ -NbN et son oxyde Nb₂O₅ ont des volumes molaires très différents δ -NbN=12,8 cm³.Nb⁻¹ et Nb₂O₅=29,15 cm³.Nb⁻¹ [93]. Une étude rapporte aussi la formation de NbO₂ en lieu et place du Nb₂O₅ comme oxyde natif pour des films nanométriques de δ -NbN [94].

L'oxydation du nitrure de niobium est un phénomène rapide puisqu'il est observé dès les premières 24h de contact à l'air. Pour des températures inférieures à 180°C l'oxydation n'est pas linéaire et passive la surface. L'oxydation se produit à la surface des échantillons mais aussi dans ses joints de grains

1.3.3 Solution solide

Le nitrure de niobium forme des solutions solides avec différents nitrures et carbures. Ils sont miscibles en toutes proportions. Ceci est dû au fait qu'ils cristallisent dans le même système cristallin Fm-3m et que leurs paramètres de maille sont assez proches. De nombreux systèmes ont été étudiés, NbTiN, NbZrN, NbVN, NbCN, NbTiCN, NbVCN pour ne citer que ceux-ci [95]. D'autres travaux rapportent l'utilisation de Si, Mg ou Al comme dopant dans des systèmes d'oxynitride de niobium [59, 96, 60].

Les systèmes les plus étudiés sont principalement le Nb_{1-x}Ti_xN et le NbC_{1-x}N_x. Ce sont les systèmes qui présentent les meilleures propriétés supraconductrices [24, 80]. Bien que non traitées expérimentalement dans ce travail de thèse, les solutions solides permettent de mieux comprendre le lien entre désordre et propriétés supraconductrices.

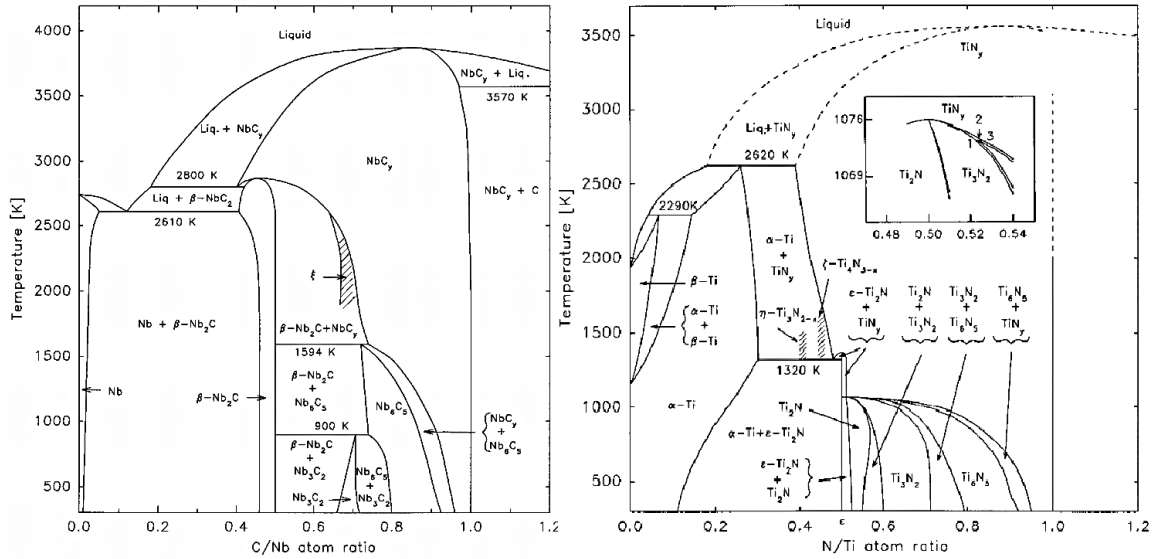


FIGURE 1.24 – Diagrammes des phases binaires Nb-C et Ti-N [71].

La figure 1.24 montre que pour TiN, il existe une phase cubique TiN_y non stœchiométrique stable à plus de 2000°C et pour NbC, une phase cubique NbC_y non stœchiométrique stable à plus de 3000°C. En fait tout comme le $\delta\text{-NbN}$, NbC et TiN font partie des composés fortement non stœchiométriques.

La similarité entre les systèmes $\delta\text{-NbN}$, NbC et TiN, permet d'étendre les précédentes constatations à leurs systèmes ternaires : les facteurs d'ordre à courte et longue distance et les grandes plages de stabilité stœchiométrique.

NbTiN

On peut représenter $\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{N}$ comme une phase métallique cfc avec des atomes d'azote dans des sites interstitiel octaédriques. Dans cette structure il y a une probabilité x et $1-x$ de trouver Ti ou Nb respectivement sur les sites métalliques comme dans un alliage de substitution. Ce système $\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{N}$ présente des propriétés intermédiaires et parfois supérieures à $\delta\text{-NbN}$ ou TiN :

La littérature rapporte que l'insertion du titane dans la structure du $\delta\text{-NbN}$ ne détériore les propriétés supraconductrices que pour des quantités de titane supérieures à 55% [97]. Une température de transition supraconductrice record (supérieur à $\delta\text{-NbN}$) de 17,6K a été rapportée pour $\text{Nb}_{0,66}\text{Ti}_{0,34}\text{N}$. Ce dernier a été obtenu par diffusion de N_2 dans des fils de $\text{Nb}_{0,66}\text{Ti}_{0,34}$ [80].

Les travaux de R. Di Leo et al. [97], montrent que jusqu'à 50% de titane le $\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{N}$ a une température de transition supraconductrice équivalente au $\delta\text{-NbN}$ (figure 1.25). Leur étude rapporte aussi que la résistivité de

$\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{N}$ est intermédiaire à celle de $\delta\text{-NbN}$ et TiN qui sont respectivement de 70 et 5 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$. Ce constat se traduit par une baisse de la résistivité de $\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{N}$ à mesure que x approche 1.

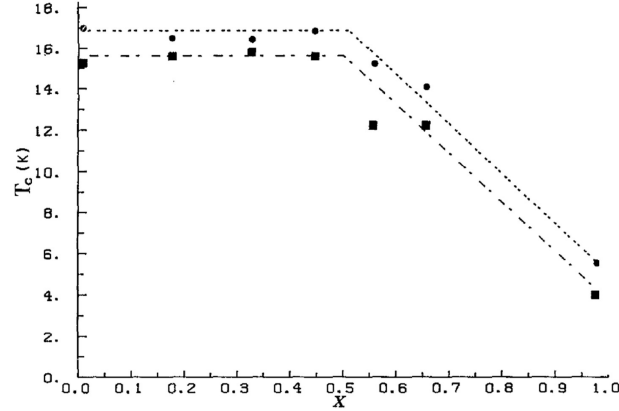


FIGURE 1.25 – T_c en fonction de x pour des films de $\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{N}$ déposés par PVD à 600°C (cercles) et 200°C (carrés) en couches de 400 à 500 nm [97].

Les films déposés dans l'étude de R. Di Leo et al. [97] ont des épaisseurs d'environ 400 à 500 nm. Les propriétés supraconductrices du NbTiN sont par contre différentes lorsque son épaisseur diminue.

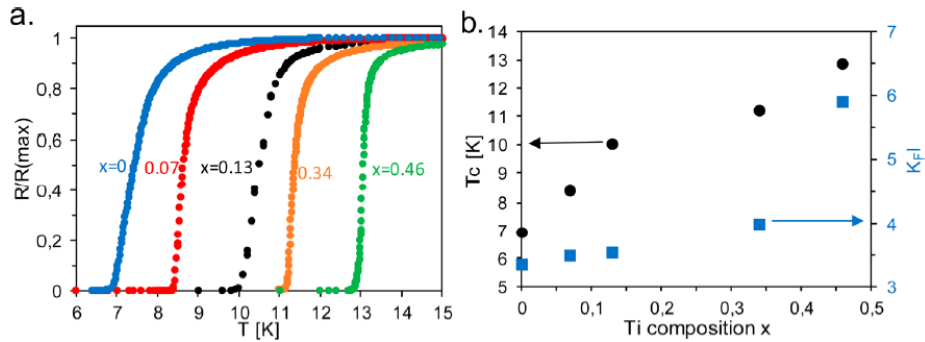


FIGURE 1.26 – T_c et k_{F1} en fonction de x pour $\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{N}$ déposé par CVD en couche de 10 nm [98].

Dans une étude précédente nous avons étudié le comportement supraconducteur de films minces (10 nm) en fonction de l'insertion du titane dans $\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{N}$. Dans cette étude, les films de $\delta\text{-NbN}$ ont des valeurs de T_c médiocres, 7 K. Sur la figure 1.26, nous avons montré que l'insertion du titane dans la structure permet d'élever la T_c jusqu'à 13 K pour une composition proche de $\text{Nb}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{N}$ [98].

Ceci s'explique par l'évolution du paramètre de Ioffe-Regel ($k_F l$) en fonction de la composition en titane des couches. Pour rappel, $k_F l$ est une mesure du désordre dans le transport des électrons. Plus la valeur de $k_F l$ est importante, moins le matériau est désordonné. La valeur minimale critique, $k_F l = \sqrt{3}$ représente les systèmes tellement désordonnés qu'ils ne sont plus supraconducteurs. L'évolution de la température de transition coïncide bien avec l'élévation de $k_F l$, mais l'origine de la diminution du désordre par l'insertion du titane reste à éclaircir.

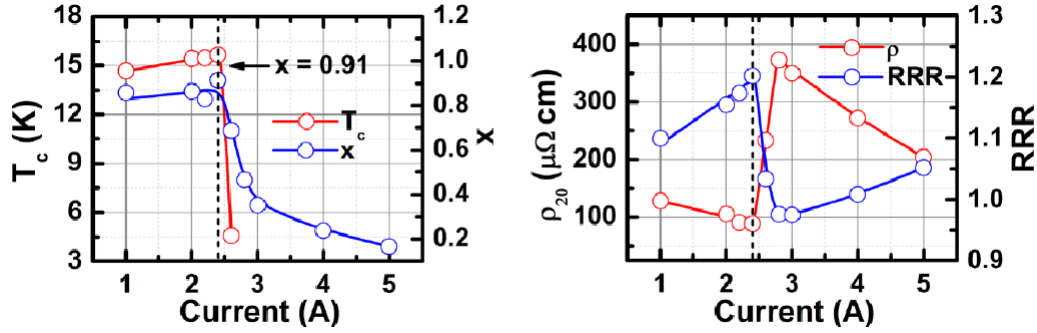


FIGURE 1.27 – T_c , résistivité et RRR de $\text{Nb}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{N}_x$ en fonction de x [99].

A l'image du δ -NbN, l'insertion du titane dans le système ne l'affranchit pas des problèmes relatifs au ratio $< \frac{N}{M} >$ (où $M = \text{Nb} + \text{Ti}$) ou aux limitations d'épaisseur. Dans leurs travaux J. Spitz et al. [99] ont pu faire varier le ratio $< \frac{N}{M} >$ de leurs échantillons avec la puissance du courant de leur bâti de dépôt PVD. Les films ont été déposés avec une cible de $\text{Nb}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}$ de haute pureté. La composition des films est estimée aux alentours de $\text{Nb}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{N}$. Cette différence de composition entre la cible et le film dépend du bâti de dépôt employé. Il a été rapporté une composition de $\text{Nb}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{N}$ avec une cible de $\text{Nb}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}$ [100].

La figure 1.27 représente les propriétés supraconductrices et électriques des films de $\text{Nb}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{N}_x$ en fonction de la stœchiométrie en azote (x). Nous pouvons voir que lorsque $0.8 < x < 0.95$ la T_c des films approche 15 K. Par contre lorsque x est à 0,75 la T_c chute à 4,5 K et pour des quantités d'azote inférieures, elle n'est plus mesurable.

Les propriétés électriques sont aussi influencées par le ratio $< \frac{N}{M} >$. La résistivité des films est multipliée jusqu'à un facteur 4 à partir des compositions x où la température de transition supraconductrice chute. Le RRR suit une évolution similaire. Lorsque NbTiN est supraconducteur, il a un comportement métallique ($\text{RRR} > 1$). Par contre lorsque les films perdent leur propriétés supraconductrices, le comportement tend vers celui du diélectrique ($\text{RRR} < 1$)

La figure 1.28 représente les propriétés supraconductrices et électriques des films de NbTiN en fonction de l'épaisseur des films. Tout comme pour un film de δ -NbN, l'épaisseur délimite les propriétés supraconductrices du film. A 3 nm, les films ont une T_c de 10 K, puis jusqu'à 20 nm, la T_c augmente pour atteindre 13,7 K. Entre 20 et 100 nm la T_c augmente encore, mais plus lentement, de 13,7 K à 14,6 K. Concernant les propriétés électriques des films, il existe une résistivité et un RRR optimales lorsque les films mesurent 15 nm.

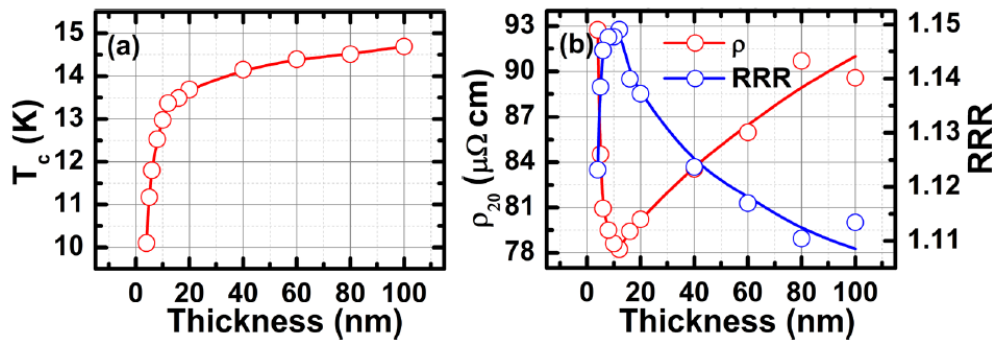


FIGURE 1.28 – T_c , résistivité et RRR de NbTiN en fonction de l'épaisseur [99].

Les films de $Nb_{1-x}Ti_xN$ semblent posséder de meilleures caractéristiques supraconductrices que les films de δ -NbN. L'insertion du titane dans des proportions comprises entre $0 < x < 0,5$ permet d'augmenter la température de transition supraconductrice du film. L'effet est encore plus prononcé pour les films fins [98]. La raison de cette amélioration est associée à la diminution du désordre de la structure des films. Toutefois comme pour le δ -NbN, Nb-TiN perd son caractère supraconducteur pour des écarts à la stœchiométrie trop importants.

NbCN

Les premiers travaux ayant démontré la supraconductivité dans les couches de NbC_xN_{1-x} ($x=0,275\pm0.025$) date de 1953 [24]. La valeur de T_c de 17,8 K du matériau est exceptionnelle. Elle est même supérieure aux valeurs contemporaines enregistrées pour δ -NbN ou NbTiN.

On peut représenter NbC_xN_{1-x} comme une phase cfc de Nb avec une probabilité x et $1-x$ de trouver un atome C ou N dans un site octaédrique. La solution solide entre δ -NbN et NbC est miscible en toutes proportions. Une étude décrit les propriétés supraconductrices de NbC_xN_{1-x} en fonction

de x [101]. Les couches sont préparées par dépôt PVD sur des substrats de quartz et de saphir.

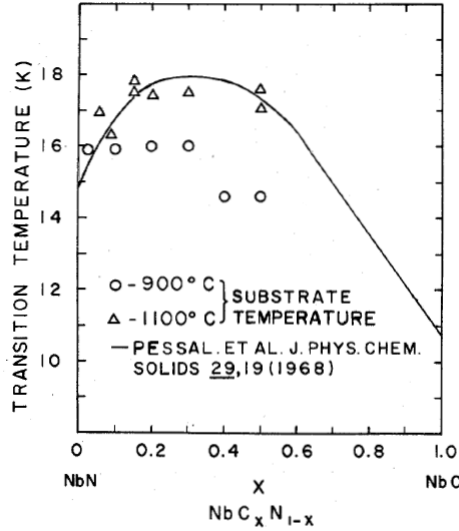


FIGURE 1.29 – T_c en fonction de x pour NbC_xN_{1-x} déposé à 900°C (quartz) et 1100°C (saphir)[101], la figure présente aussi la tendance observée par Pessal et al. [25].

La figure 1.29 montre que les dépôts à 900°C sur quartz ne sont pas de la même qualité que les dépôts à 1100°C sur saphir. Nous pouvons aussi voir que la T_c maximale de 17,8 K est atteinte pour une fraction de carbone $x = 0,15$. Leurs résultats concordent avec la littérature et les tendances observées dans l'étude représentée sur la figure 1.29 [25]. Il existe comme pour le NbC_xN_{1-x} une valeur optimale de x pour laquelle la T_c est maximale (17,8K). Elle se situe pour une fraction molaire x comprise entre 0,15 et 0,4 [25, 24, 101, 32].

Le carbone peut aussi être non intentionnellement incorporé dans les couches. Cela dépend surtout des conditions de préparation et du type de système d'élaboration utilisé. A l'état de trace, le carbone est souvent soupçonné de jouer un rôle dans la stabilisation de la phase cfc δ -NbN, même pour des dopages de l'ordre de 2,5% [102, 103]

Les excellentes propriétés supraconductrices de NbC_xN_{1-x} sont connues depuis les années 50. Pour une fraction de carbone x comprise entre 0,15 et 0,4 le matériau atteint une T_c de 17,8 K.

1.4 Structure d'un film

Comme cela a été précisé dans le chapitre 1 section (1.1.3), δ -NbN cfc est la phase cristallographique ciblée pour ses applications supraconductrices. Différents substrats peuvent être utilisés pour déposer des couches de δ -NbN. Le choix du substrat est primordial, non seulement pour l'application, mais aussi pour obtenir des couches de qualité. Dans cette section, nous discuterons du choix du substrat et des relations d'épitaxie entre ces substrats et le δ -NbN. L'hétéroépitaxie est la croissance d'un cristal sur un substrat de nature ou de structure différente.

1.4.1 Choix de substrat

Dans la littérature, de nombreux substrats ont été utilisés pour la croissance du δ -NbN. La liste n'est pas exhaustive, mais l'on trouve : α -Al₂O₃ [10, 104], SiC 3C [105], Si [106], SiO₂ [4], MgO [69, 99], GaAs [41]. Des couches tampon peuvent aussi être utilisées pour le dépôt de films de δ -NbN ou pour les besoins d'une application. On peut citer : AlN [86], Nb [4].

Le choix du substrat doit répondre à plusieurs considérations :

Contrainte environnementale Le substrat doit résister à l'environnement réactionnel. Par exemple le procédé HTCVD requiert des températures supérieures à 1000°C et une atmosphère qui peut être composée de gaz corrosif ou réducteur comme Cl₂, NH₃ et H₂. Dans ces conditions, des matériaux tels que SiO₂ ou GaN ne sont pas stables. Ils se décomposent ou sont réduits. Les opérations avant dépôt peuvent être adaptées à l'utilisation de substrats sensibles en remplaçant H₂ par Ar ou N₂ par exemple. Toutefois pour certains substrats ce n'est pas suffisant. Sous une atmosphère neutre, GaN commence à se décomposer à 900°C [107].

Le substrat doit être stable vis à vis du matériau à déposer. A des températures de l'ordre de 1000°C, les siliciures de niobium sont plus stables que le nitrure de niobium. Par conséquent, l'utilisation de substrats de silicium uniquement protégé par une couche d'oxyde natif (facilement réduit par l'atmosphère), produira NbSi₂ et non δ -NbN. Ces problèmes ne sont pas forcément rencontrés dans d'autres techniques de dépôt puisqu'elles utilisent généralement des températures de dépôt plus faibles.

Désaccord de paramètre de maille Le désaccord entre le paramètre de maille du substrat et du film épitaxié, est généralement choisi pour être le plus faible possible. Le choix du substrat joue un rôle dans les contraintes résiduelles du film.

TABLE 1.6 – Désaccord de paramètre de maille avec δ -NbN pour différents substrats.

Substrat	maille	paramètre de maille Å	désaccord de paramètre
α -Al ₂ O ₃	Hexagonal	2,747	11,3%
SiC 6H	Hexagonal	3,095	0,07%
GaN	Hexagonal	3,216	3,84%
AlN	Hexagonal	3,112	0,48%
SiC 3C	Cubique	4,050	7,5%
MgO	Cubique	4,256	2,83%
Nb	Cubique	4,231	3,4%
TiN	Cubique	4,254	2,88%

Le paramètre de maille du δ -NbN utilisé ici est $a_{\delta\text{-NbN}}=4,38$ Å. Nous montrerons que ce paramètre de maille est en fait variable (chapitre 3). Les désaccords de paramètre de maille sont calculés entre les plans (001)//(001) pour les substrats cubiques. Pour les substrats hexagonaux les désaccords sont calculés pour les plans (0001)//(111). Le paramètre d'un plan (111) du δ -NbN cubique est $a_{111} = \frac{a*\sqrt{2}}{2}$ soit 3,097 Å.

Application Le substrat doit être adapté aux exigences de la future application du film. Selon l'application, le substrat doit être isolant ou semiconducteur (dopé ou non). Le substrat peut aussi nécessiter des caractéristiques optiques particulières pour faire des guides d'ondes par exemple [27]. Le substrat doit aussi être adapté à la lithographie. L'impossibilité d'utiliser des substrats de silicium constitue par exemple un problème puisqu'il y a une référence en matière de lithographie.

Le choix du substrat pour le dépôt d'un film est crucial. Il doit répondre aux exigences de l'application, et résister aux conditions de croissance. Le substrat doit aussi idéalement avoir une structure proche de celle du film. Dans notre étude c'est le saphir qui a été sélectionné. Bien que sa structure et son paramètre de maille soient différents de ceux du nitrure de niobium il s'agit d'un matériau robuste qui est disponible avec un très bon état de surface.

1.4.2 Etat de contrainte

Les premiers instants d'une croissance de type Volmer-Weber correspondent à une surface recouverte d'îlots. L'état de contrainte de ces îlots est facteur du désaccord de paramètre de maille avec le substrat. Une fois

les îlots en contact, ils coalescent ou forment des joints de grains selon l'accord entre leurs structures. Le type de liaison entre les îlots modifie l'état de contrainte générale du film. La coalescence de deux grains augmente l'état de contrainte. Les deux structures ont tendance à s'attirer afin de réduire leurs énergies de surface. Les joints de grains représentent un vide entre deux grains. Les grains séparés par un joint de grains ont des énergies de surface inférieures au raccord théorique des grains. Les joints de grains non cohérents ne font donc pas évoluer l'état de contrainte [108].

Les dépôts élaborés dans cette étude sont issus d'une réaction chimique activée par la température. Il y a donc une différence entre la température d'élaboration ($T > 1000^\circ\text{C}$) et la température d'analyse ($T \approx 25^\circ\text{C}$) ou encore d'utilisation ($T < -250^\circ\text{C}$). Cette différence de température participe elle aussi à l'état de contrainte du film. Cette composante est appelée contrainte thermique :

Cette contrainte est issue de la différence de coefficients de dilatation thermique (*Coefficients of Thermal Expansion* (CTE)) entre le film et son substrat lors du refroidissement.

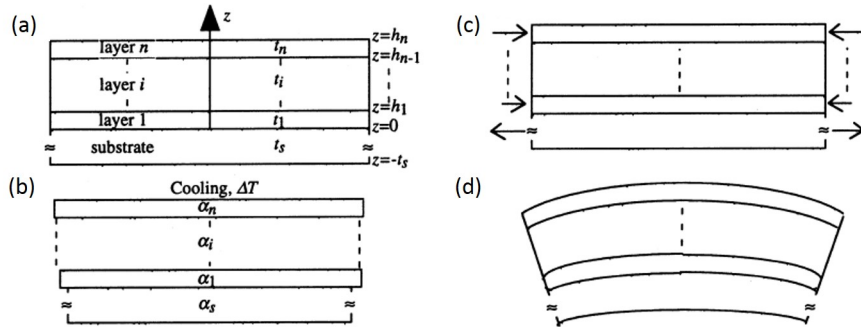


FIGURE 1.30 – Représentation de la flexion d'un système multicouche en refroidissement : (a) le système sans état de contrainte ; b) les couches non contraintes, avec leurs modifications de largeur issue de leur CTE et de la différence de température ; (c) le déplacement nécessaire pour l'accommodation de la contrainte ; et d) la flexion du système issue de la contrainte asymétrique du système. La figure est issue de l'article de Hsueh [109].

La figure 1.30 présente l'effet de la différence de CTE entre deux couches lors du refroidissement. Si le substrat a un CTE supérieur à celui du film, alors la contrainte dans la couche est compressive. La flexion issue de la contrainte est celle présentée sur la figure 1.30(c). Dans l'autre cas, la contrainte dans la couche sera de tension.

L'état de contrainte d'un film dépend de la température d'élaboration et

des CTEs du substrat et du film. Le désaccord entre les paramètres de maille ainsi que la quantité de joints de grains jouent aussi un rôle. La principale conséquence de l'état de contrainte sur la structure d'un film se retrouve dans la déformation anisotrope de sa maille cristalline.

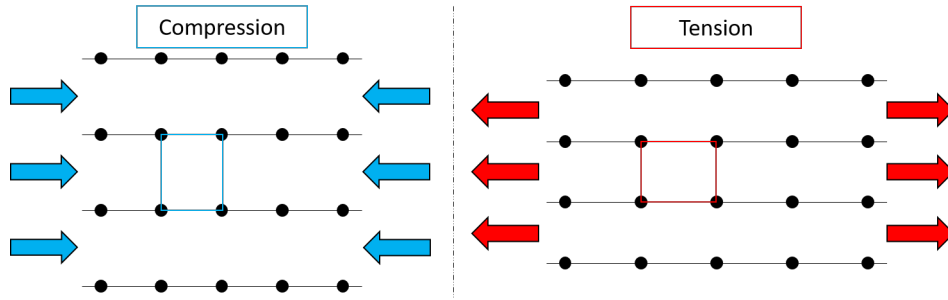


FIGURE 1.31 – Représentation de la déformation anisotrope des plans atomique avec en bleu la compression et en rouge la tension.

La figure 1.31 représente la déformation de la maille selon son état de contrainte. Si le film est en tension ou en compression, le paramètre de maille hors plan diminue ou augmente. La déformation se répercute alors sur le paramètre de maille dans le plan qui respectivement augmente ou diminue.

L'état de contrainte d'un matériau est facteur de plusieurs paramètres. Le désaccord de paramètre de maille entre le film et le substrat qui, combiné à la coalescence des grains, donne les contraintes de croissance. La différence des coefficients de dilatation thermique qui, en fonction de la différence entre la température de dépôt et la température d'utilisation, conduit à des contraintes thermiques. L'état de contrainte du film se répercutera sur son paramètre de maille qui sera déformé de manière anisotrope dans le plan et hors du plan.

1.4.3 Joints de grains et défauts macroscopiques

Dans δ -NbN les joints de grains sont souvent incriminés quant au comportement résistif du matériau. Certaines études ont montré des joints de grains assez larges entre 10 et 30 Å [55, 110]. Les propriétés électriques entre grains et joints de grains sont nécessairement très différentes. Une étude a évalué la résistivité des grains de δ -NbN : il s'avère que les grains sont de bons conducteurs avec une résistivité proche de 57 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ [111]. Les joints de grains ont une probabilité de passage de l'électron noté Γ de l'ordre de 10^5 et indépendante de la température, soit une chance sur 100000. En conclusion c'est donc l'effet tunnel qui est le principal acteur de la conduction électrique au travers des joints de grains [111].

Le nitrure de niobium est un matériau désordonné qui présente divers défauts. Les défauts atomiques ont largement été traités dans le chapitre 1 section (1.3.1). Il présente d'autres défauts tels que des dislocations ou des fissures. Des films de δ -NbN orienté (111) ont été déposés par PVD sur du saphir orienté ($\bar{1}102$). Les films ont été déposés avec des conditions réactionnelles variables (variation de la pression partielle de N_2) [110]. Les films ont tous des grains de formes similaires. Les défauts visibles sur une analyse par microscope électronique à transmission (MET) sont comptés en $\text{\AA}^2$. L'étude met en lien la concentration de défauts, la température T_c et le champ magnétique H_{c2} critique des films.

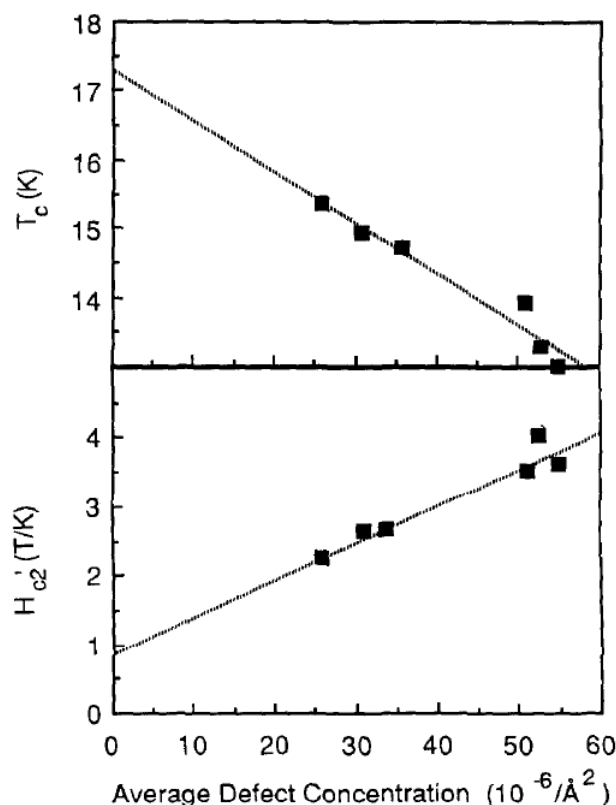


FIGURE 1.32 – Dépendance de la T_c et du H_{c2} en fonction de la concentration moyenne en macrodéfauts pour 6 échantillons de δ -NbN [110].

La figure 1.32 montre que plus la concentration de défauts augmente plus la T_c diminue et plus H_{c2} augmente. Pour une couche supposée sans défaut, la valeur de T_c devrait être de 17,3 K, une valeur proche des meilleures valeurs de transition enregistrées pour des couches de δ -NbN [98].

Cette étude soulève un autre point. La taille des grains augmente à mesure que l'on s'éloigne du substrat. Les zones proches de l'interface donc celles où les joints de grains sont nombreux présentent beaucoup moins de défauts que dans le reste du film. La forte densité de joints de grains permet de limiter la propagation des dislocations et diminue la densité de défauts macroscopiques.

Les joints de grains assurent la diffusion de l'oxygène à travers le film de nitrure de niobium. Frankenthal et al [90] ont montré que les parois des joints de grains s'oxydent à la même vitesse que la surface. L'oxydation des parois des joints de grains peut être assez profonde et peut rompre la cohérence du film de δ -NbN.

Le δ -NbN est un matériau conducteur. Les joints de grains sont larges et conduisent le courant par effet tunnel. Ils sont aussi capables de laisser l'oxygène diffuser à travers le film et donc de propager l'oxydation. Les défauts "macroscopiques" semblent être un facteur de diminution de la température de transition supraconductrice. Ils augmentent le désordre du système ce qui rejoint l'augmentation de H_{c2} car les défauts favorisent la formation de vortex et donc la perméabilité du matériau au champ magnétique.

1.5 Conclusion

Le nitrure de niobium est un composé présentant 9 phases polymorphiques. Elles sont toutes issues de structures cubiques ou hexagonales et s'obtiennent par l'introduction de défauts lacunaires ordonnés. Ce composé fait partie de la famille des composés fortement non stœchiométriques et existe donc sous de grandes plages de stœchiométrie. La phase attirant notre attention est la phase cubique Fm-3m δ -NbN, car elle présente les meilleures caractéristiques supraconductrices. Par conséquent, dans le reste de cette étude, quand nous parlerons de δ -NbN il sera noté NbN, à l'exception de la discussion traitant de plusieurs phases où il sera bien noté δ -NbN.

La phase δ -NbN est un matériau dur (25 GPa). Il est conducteur et a un comportement électrique presque métallique ($RRR \approx 1$). Le matériau présente une température de transition supraconductrice maximale de 17,3 K. Sa très faible longueur de cohérence ($\simeq 5$ nm) permet son utilisation en couche ultra-mince. Le matériau est un supraconducteur de type II ce qui permet son utilisation dans des applications requérant l'utilisation de champs magnétiques.

Le nitrure de niobium est un excellent candidat pour l'utilisation de forts champs magnétiques dans les accélérateurs de particules. Il suscite aussi l'attention dans l'élaboration de détecteurs quantiques. Les SNSPDs (*superconducting nanowires single photon detectors*) permettent la détection fiable et

précise de signaux extrêmement faibles.

Le δ -NbN est un matériau aux propriétés très variables d'une équipe de recherche à l'autre. Le matériau peut voir sa température de transition supraconductrice varier de 6 à 17 K. Cette disparité est généralement expliquée par les conditions de croissance plutôt que par la structure. Les études se focalisent généralement sur des phénomènes physiques sans trop développer les caractéristiques structurales. La possibilité de former des films épitaxiés de très haute qualité cristalline devrait permettre de s'affranchir de plusieurs artefacts provenant de la présence d'autres phases ou de polycristaux.

Les travaux présentés dans ce mémoire tenteront d'élucider les relations complexes entre la structure de film de δ -NbN et leurs propriétés supraconductrices.

Chapitre 2

Procédé et techniques de caractérisation

2.1 Procédé d'élaboration

Le dépôt CVD, de l'anglais *Chemical Vapor Deposition*, est une technique d'élaboration de couches minces utilisée dans des domaines tels que les revêtements durs et la microélectronique. Elle permet un bon contrôle de la composition, de l'épaisseur et de la structure du film. La technique peut aussi être utilisée pour le revêtement de pièces de formes complexes et de grandes dimensions. La technique est adaptée au dépôt de composés céramiques comme les oxydes, les nitrures et les carbures [112].

2.1.1 Le dépôt chimique en phase vapeur

La technique CVD est basée sur les réactions chimiques de composés gazeux (précurseurs) à la surface d'un solide (substrat). Les composés gazeux sont transportés du lieu d'injection au substrat par un gaz vecteur. La réaction chimique peut être activée de différentes façons, par un laser ou un arc électrique [113, 114]. Toutefois la méthode la plus commune reste l'activation thermique.

Les étapes du procédé sont résumées sur la figure 2.1. Les précurseurs atteignent la surface du substrat par convection (a). Une fois à proximité, il y a diffusion et adsorption des espèces gazeuses (b). Par la suite selon la mobilité des espèces, les précurseurs se fixent sur des sites préférentiels comme des marches ou des défauts cristallins (c) et la croissance du film survient (d). Les sous-produits de la réaction se désorbent et diffusent dans le gaz vecteur (e). Ils sont alors entraînés hors de la surface par convection. Une partie des réactifs n'atteint jamais la surface (f).

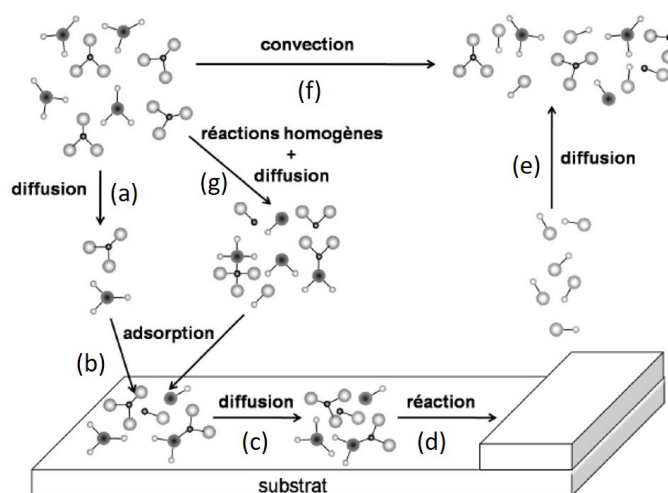


FIGURE 2.1 – Description des mécanismes physico-chimiques du dépôt chimique en phase vapeur [115].

Processus réactionnels La figure 2.1 présente deux voies réactionnelles : (g) en phase homogène (réaction entre les espèces dans la phase gazeuse) et (a) en phase hétérogène (réaction des espèces après adsorption sur la surface du substrat) [112, 113]. Ces deux processus dépendent de la température. Les précurseurs subissent des réactions chimiques en phase gazeuse puis diffusent vers le substrat pour former le film. De la même façon ils peuvent se condenser en phase gazeuse et former des poudres (nucléation homogène)[116].

Cinétique réactionnelle Différents régimes limitent la vitesse de croissance [112, 113, 117] :

La figure 2.2 décrit les différents régimes de croissance observés au cours d'un dépôt effectué par CVD :

- à basse température (a), la croissance est en régime cinétique. Elle est limitée par la vitesse des réactions chimiques de surface.
- à plus haute température (b), le dépôt est en régime de diffusion. Il est alors limité par le transfert de matière. Dans ce cas, c'est le transfert de matière qui pilote la vitesse de croissance. Ce régime apparaît à haute température mais peut aussi apparaître dans des cas de dilution extrême des précurseurs à basse température.
- à très haute température (c) apparaît le régime de nucléation homogène. Les précurseurs réagissent avant d'atteindre la surface. Il y a alors formation de poudre.

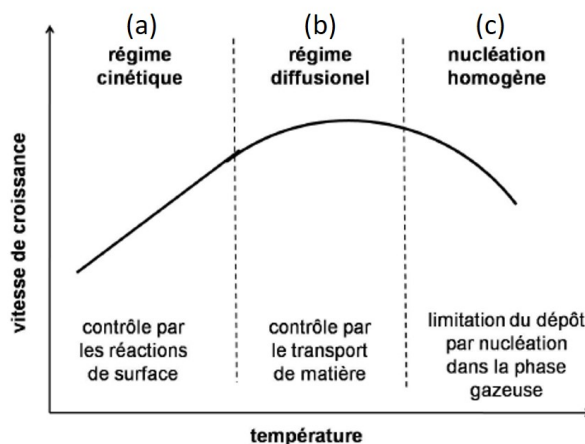


FIGURE 2.2 – Les différents régimes de croissance en fonction de la température [118].

2.1.2 Le dispositif expérimental

Le montage expérimental utilisé pour la croissance du nitrure de niobium est décrit dans la figure 2.3. Les flux de gaz sont donnés en sccm (*Standard Cubic Centimeter per Minute*). Cette unité correspond donc à l'unité $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

Le réacteur est de type HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy). L'originalité de ce réacteur est d'être constitué de deux zones :

La première zone est la chambre de chloruration. Il s'agit d'un tube en quartz contenant des billes de niobium métallique. Ce compartiment est chauffé par un four à lampes halogènes. Une injection de gaz est située au sommet du tube. Le tube se termine par un fritté en quartz permettant l'injection des gaz dans le second compartiment après leur passage au contact des billes de niobium. Le gaz utilisé dans ce compartiment est du dichlore (Cl_2) qui au contact du niobium produit le précurseur chloré gazeux NbCl_x . Le précurseur chloré est donc produit *in situ*.

La seconde partie du réacteur est la chambre de croissance. Ce réacteur est de type mur froid. La paroi intérieure du réacteur en quartz est refroidie par une circulation d'eau thermalisée. La section du tube en quartz entre les deux chambres est thermalisée par un ruban chauffant. Ce ruban limite la condensation des précurseurs sur les parois.

Dans la chambre de croissance, un porte-échantillon en graphite (suscepteur) est utilisé pour poser les substrats. Cette pièce est chauffée par induction jusqu'à des températures pouvant atteindre 1400°C . La mesure de la température est effectuée par pyrométrie à travers la double paroi du réac-

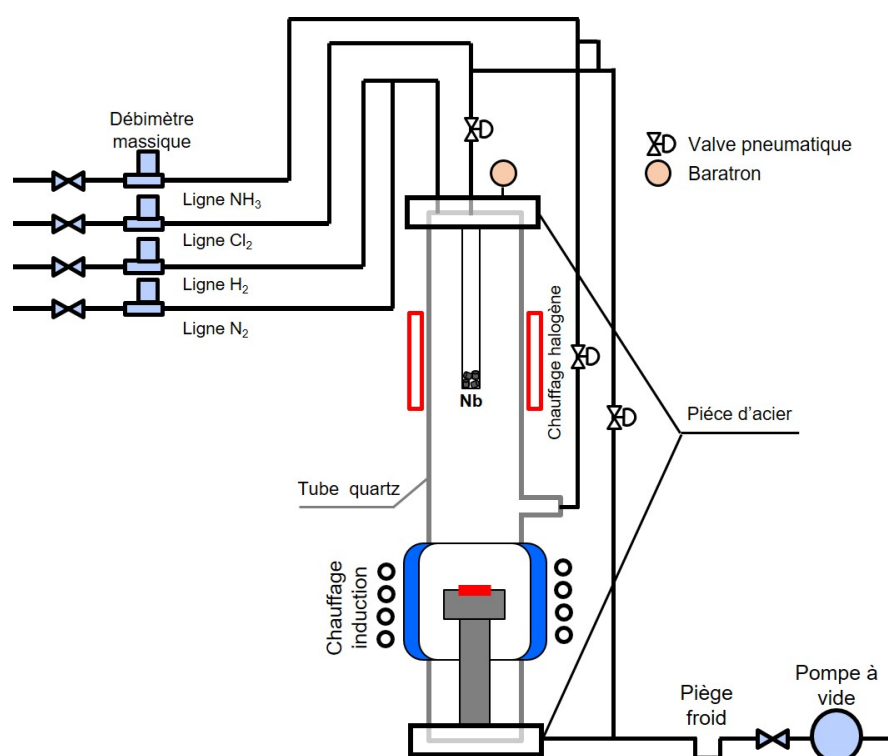


FIGURE 2.3 – Description du dispositif HVPE utilisé.

teur, la visée ciblant le susceptible graphite (voir figure 2.12). La température peut aussi être mesurée par un thermocouple. L'ammoniac NH_3 est utilisé comme précurseur d'azote. Il est injecté latéralement (voir figure 2.3) afin d'empêcher les réactions parasites aux abords de la chambre de chloruration. Le gaz vecteur (Ar , H_2 ou N_2) est inséré par le sommet du tube à environ 65 cm du substrat. Les débits de gaz sont réglés par des débitmètres massiques. La mesure de la pression du réacteur est effectuée par l'intermédiaire d'un baratron *brooks® CMCAT2132BR* monté en haut du réacteur (voir figure 2.3). Sa position excentrée des points chauds du réacteur permet de limiter les variations de température. Le baratron mesure la résistivité d'une membrane, cette dernière se déforme en fonction de la pression relative du réacteur. La déformation de la membrane fait varier sa résistivité, le domaine d'utilisation de ce type de dispositif est de quatre décades, ici entre 10^{-2} et 10^2 mbar.

La stabilité du procédé est décrite dans les sections suivantes. Une étude thermodynamique sur la stabilité des précurseurs, une étude sur l'utilisation des gaz vecteurs et une étude sur les facteurs de contamination des films sont présentées.

Précurseur, thermodynamique et condensation

Dans le procédé utilisé, l'élément azote est apporté par l'ammoniac. Ce dernier provient d'une bouteille de gaz sous pression de pureté 99,999% (5N). La quantité d'ammoniac injectée dans le réacteur est contrôlée par un régulateur de débit massique. De cette façon, il est possible d'injecter le gaz avec une précision de 0,5% pour des débits compris entre 5 et 50 sccm.

L'élément niobium est apporté par la chloruration de billes de niobium pur à 99,99 % (Goodfellow). Le dichlore $\text{Cl}_{2(g)}$ utilisé provient d'une bouteille sous pression de pureté 99,999% (5N). La quantité de dichlore injectée est, elle aussi, contrôlée par un régulateur de débit massique. Ce dernier permet une précision de 0,5% sur l'injection de $\text{Cl}_{2(g)}$ de 1 à 10 sccm. Le $\text{Cl}_{2(g)}$ traverse 2 cm soit 22 billes de niobium de 0,25 g chauffées à 640°C. Les calculs thermodynamiques effectués à l'aide du logiciel Factsage (bibliothèque factPS base) montrent qu'à l'équilibre, $\text{NbCl}_{4(g)}$ et $\text{NbCl}_{5(g)}$ sont formés. La figure 2.4 montre qu'à 640°C à l'équilibre $\text{NbCl}_{4(g)}$ est 14 fois plus présent que $\text{NbCl}_{5(g)}$. Les calculs ont été effectués à partir de chlorure de niobium solide. Le niobium métallique se chlorure d'abord en $\text{NbCl}_{2(s)}$ puis le $\text{NbCl}_{2(s)}$ se chlorure en $\text{Nb}_3\text{Cl}_{7(s)}$. Les calculs de la figure 2.4 ont été effectués dans des conditions de chlore déficitaire ($\text{Nb}_3\text{Cl}_{7(s)}$ 10 mol, $\text{Cl}_{2(g)}$ 1 mol, $\text{Ar}_{(g)}$ 10 mol).

Le rapport entre les deux précurseurs ($\frac{\text{NbCl}_x}{\text{NH}_3}$), sera nommé par la suite

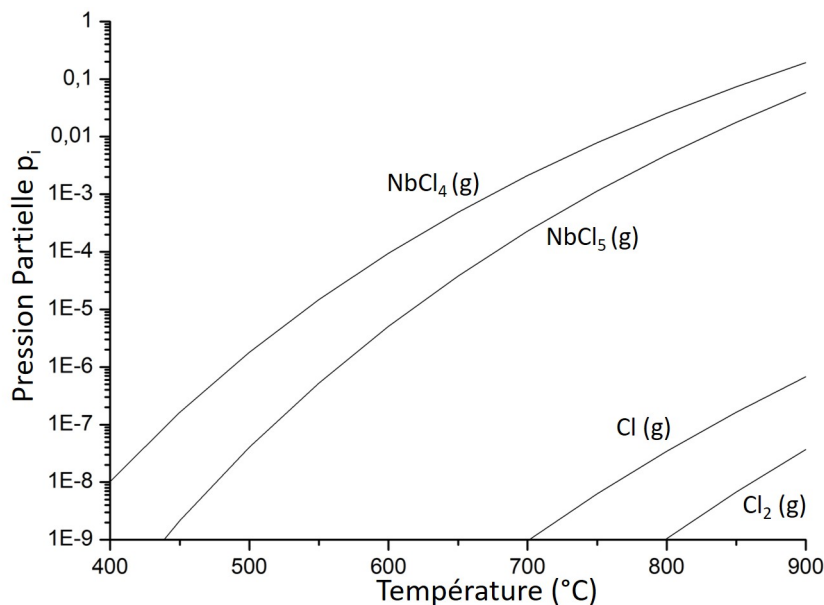


FIGURE 2.4 – Pression partielle p_i calculée par factsage en fonction de la température.

($\frac{Nb}{N}$). Il est complexe d'estimer ($\frac{Nb}{N}$) à la surface du substrat. Ce rapport diffère des quantités de gaz injectées. La quantité de chaque précurseur peut diminuer, soit par des phénomènes de condensation, soit par d'éventuelles réactions parasites entre la zone de production et la zone de dépôt sur l'échantillon. Dans cette section les graphiques ne prennent en compte que $NbCl_5$ car l'instabilité de $NbCl_{4(s)}$ à l'équilibre ne permet pas d'obtenir un diagramme de phase de ce dernier.

La figure 2.5 répertorie les températures des parois et du suscepteur. La zone (a) est le four à lampe. La température mesurée au cœur des billes de niobium est de 640°C. La température des parois est probablement inférieure. La zone (b) correspond à la surface du tube recouverte par le ruban chauffant. Il débute à quelques centimètres sous les lampes, jusqu'à 3 cm sous l'injection latérale d'ammoniac. La température mesurée entre le ruban et la paroi est de 220°C. La zone (c) est la petite portion du tube qui n'est ni recouverte par le ruban ni thermalisée par la double paroi de la chambre de réaction. La température la plus basse enregistrée au contact de l'extérieur de la paroi a été de 70°C. La mesure durant un dépôt est dangereuse à cause de la spire à induction et des risques d'électrification voir même d'électrocution. Cette zone n'a pas été étudiée en détail. Les parois de la chambre réactionnelle sont thermalisées à 80°C par un flux d'eau constant. Durant un dépôt à haute

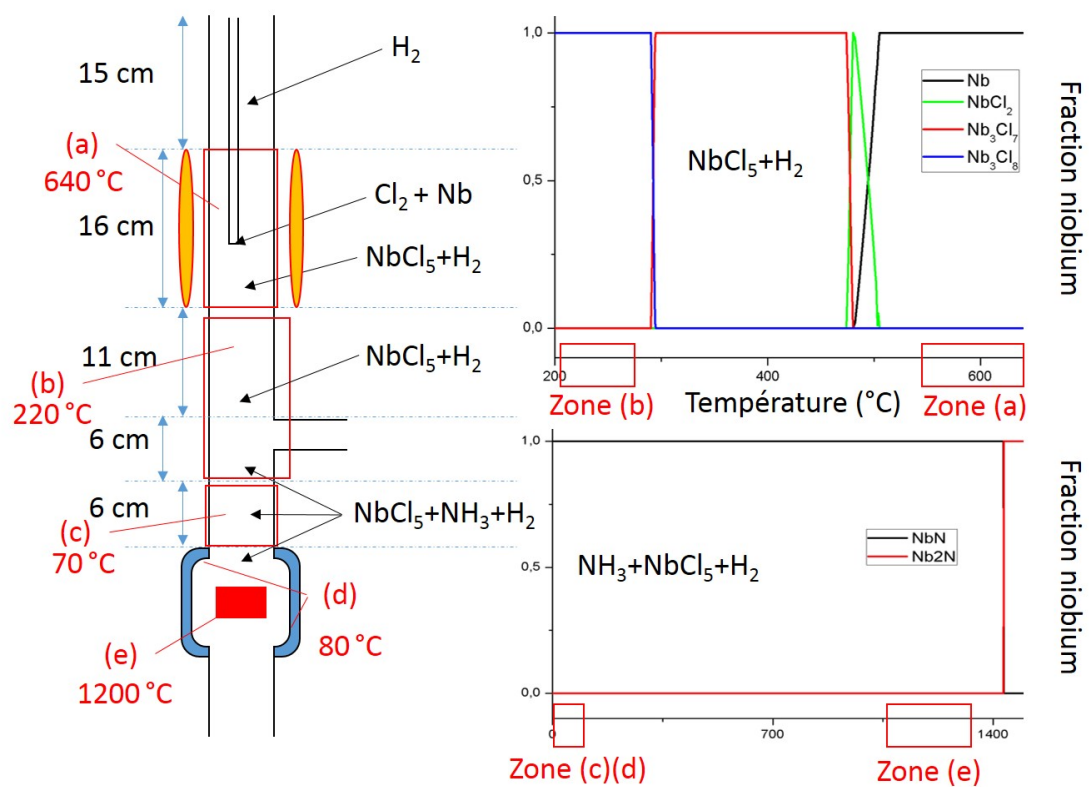


FIGURE 2.5 – Température des différentes zones du réacteur, espèces solides formées à l'équilibre pour une mole de Nb dans les mélanges $\text{NbCl}_{5(g)} + \text{H}_{2(g)}$ (1/1000) et $\text{NbCl}_{5(g)} + \text{H}_{2(g)} + \text{NH}_{3(g)}$ (1/20/1000).

température, l'eau dans la double paroi dépasse certainement les 80°C car une ébullition est très nettement visible dans la partie basse de la cavité. Ces températures ne sont que des estimations, la différence entre la température de la paroi externe et interne peut être importante.

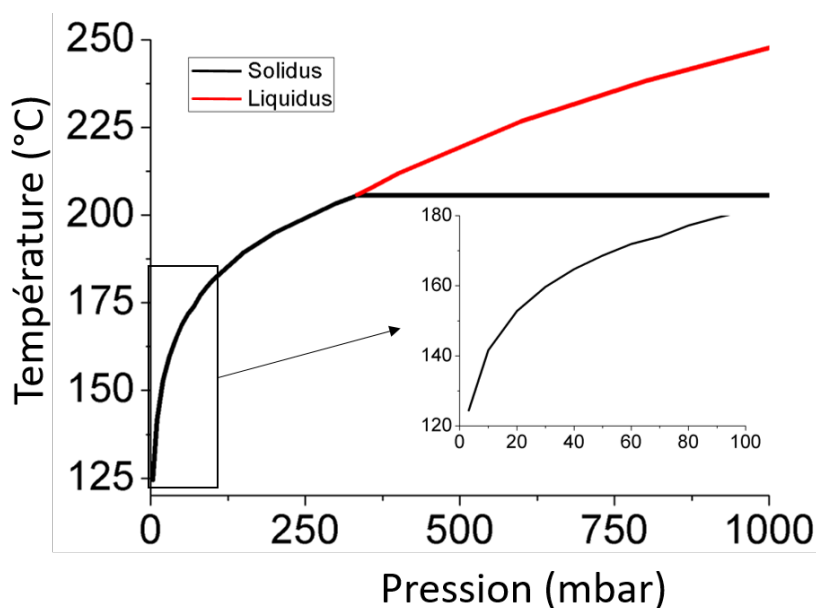


FIGURE 2.6 – Diagramme de phase de NbCl_5 .

La température de condensation de NH_3 à pression atmosphérique est de -33°C et elle diminue avec la pression. La condensation de NH_3 n'est donc pas possible dans nos conditions de travail. La température de sublimation de NbCl_5 est par contre plus importante que celle de NH_3 . La figure 2.6 représente la température de sublimation/condensation de NbCl_5 en fonction de la pression. A 3,2 mbar, la pression limite imposée par la pompe du bâti de dépôt, il se solidifie à $124,5^\circ\text{C}$. Les zones (c) et (d) sont donc suffisamment froides pour condenser NbCl_5 .

Comme expliqué précédemment, la quantité de précurseur à la surface du substrat dépend de sa consommation durant son acheminement. Dans les zones (a) et (b), la température est supérieure à la température de sublimation de NbCl_5 . De plus, compte tenu de la présence de H_2 et selon les calculs présentés sur la figure 2.5, il peut y avoir réduction de NbCl_5 . Il se forme alors à l'équilibre des espèces solides NbCl_2 , Nb_3Cl_7 ou encore Nb_3Cl_8 (simulations effectuées par le logiciel Factsage). Ceci concorde avec l'expérience et l'observation de dépôts colorés (marron à gris métallique) dans la zone (b) sous le ruban. Comme énoncé précédemment, dans les zones (c) et (d) la tempé-

rature est assez faible pour condenser NbCl_5 . Les calculs thermodynamiques montrent, qu'à l'équilibre, l'espèce formée par le mélange ($\text{NbCl}_5/\text{NH}_3/\text{H}_2$) (1/20/1000) est NbN de 0°C à 1400°C. Aux températures plus élevées, c'est Nb_2N qui est la phase stable. Il semble peu probable d'un aspect cinétique que NbN soit formé à des températures de l'ordre de la centaine de degrés. Les dépôts observés sur les parois du tube sont de couleur blanche ou bleue et n'ont pas l'aspect métallique du NbN.

La quantité de précurseurs à la surface du substrat varie par rapport à la quantité injectée. Les implications de la consommation des réactifs seront développées dans la section (2.1.4).

Gaz vecteur

Afin de limiter les réactions parasites et de sélectionner les conditions de croissance des films, les précurseurs sont généralement dilués ce qui permet de réduire leurs pressions partielles. Les précurseurs utilisés et leur sous-produits étant très réactifs, leur utilisation en fortes quantités sans dilution, détérioreraient la pompe et le bâti de dépôt.

Le bâti de dépôt permet le choix du gaz vecteur potentiel, l'argon, le diazote et le dihydrogène. La capacité calorifique de H_2 ($0,16835 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) est 6,5 et 9,5 fois supérieure à celle de N_2 ($0,02598 \text{ W.m}^{-1}$) et Ar ($0,01772 \text{ W.m}^{-1}$). Le dihydrogène n'est pas inerte, c'est un gaz réducteur. Il peut, entre autre réagir avec les atomes de chlore issus de NbCl_x et former HCl.

Les diffractogrammes des dépôts réalisés avec les gaz vecteurs H_2 et N_2 sont présentés sur la figure 2.7. Les deux films ont été élaborés à 1250°C, sous une pression de 3,2 mbar, durant 10 minutes. Excepté le gaz vecteur, ils ont des conditions de croissance équivalentes. Les deux films présentent les contributions δ -NbN (111), (222), (333) et ϵ -NbN (0002), (0004). Le film déposé avec N_2 comme gaz vecteur présente une augmentation significative de la contribution du ϵ -NbN hexagonal. Cette différence peut s'expliquer par la faible capacité calorifique de N_2 . Ce gaz est moins à même d'évacuer les élévations locales de chaleur à la surface. Par conséquent, la transition de phase observée à haute température est exacerbée. Cette transition de phase sera décrite dans le chapitre 3 section (3.2.2).

Le carbone, l'oxygène ou le chlore n'ont pas été détectés dans les films lors de l'analyse en microsonde de Castaing. De plus, les propriétés électriques et supraconductrices des deux films sont quasiment équivalentes.

Rien ne s'oppose à l'utilisation de N_2 comme gaz vecteur. Il semble tout de même nécessaire de réévaluer les transferts thermiques dans le réacteur. Afin de ne pas trop diversifier la gamme de conditions expérimentales, seul H_2 sera utilisé par la suite.

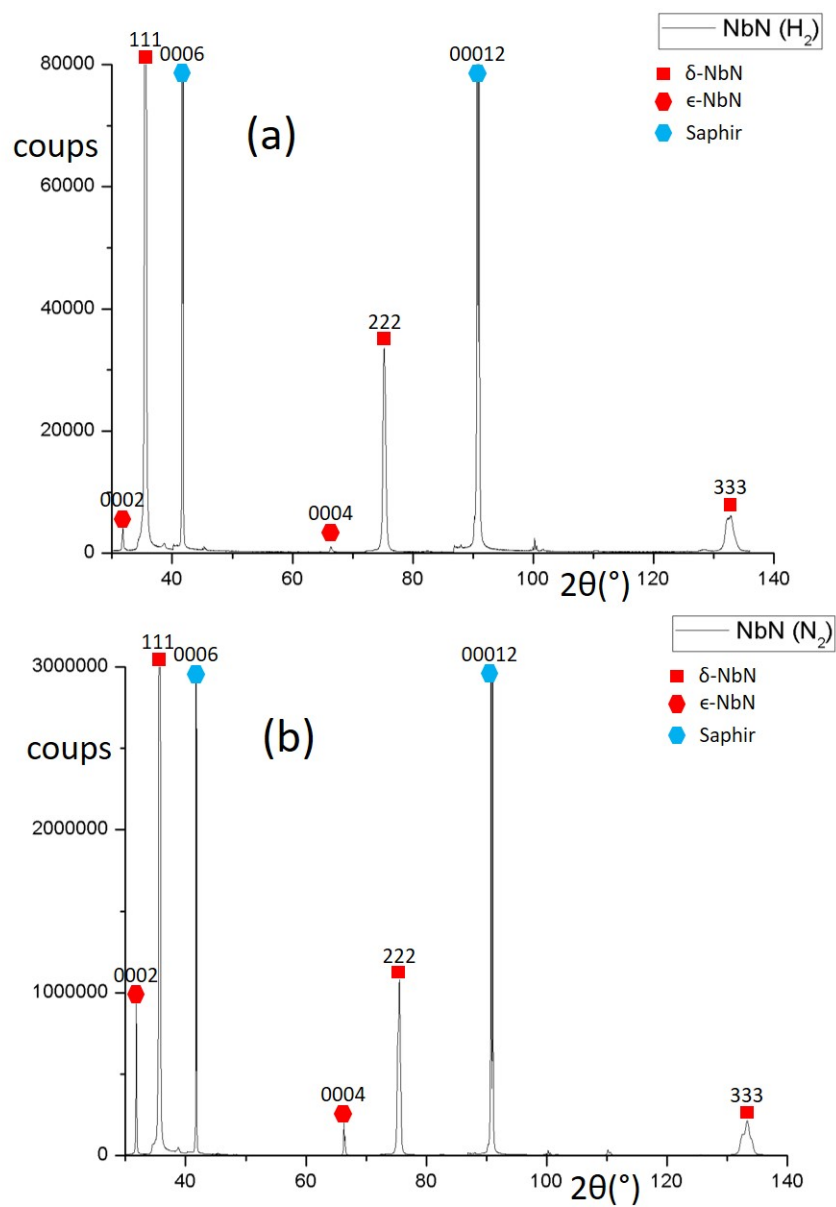


FIGURE 2.7 – Diffractogrammes $\theta/2\theta$ de deux films de NbN déposés avec (a) H₂ et (b) N₂ comme gaz vecteur.

Facteurs de contamination

Une contamination désigne toute espèce étrangère au procédé pouvant modifier la structure ou la composition d'un dépôt. Nous pouvons séparer les contaminations en deux types : les pollutions métalliques et non métalliques.

Le nettoyage minutieux de l'enceinte et des substrats permet de réduire les pollutions organiques. Les étapes de nettoyage durant le procédé restent essentielles. Elles se résument à des recuits sous hydrogène à 1200°C pour le substrat et à 640°C pour les billes de niobium. Toutes les concentrations atomiques mesurées dans les échantillons sont issues d'analyses effectuées par la microsonde de Castaing. L'erreur sur la mesure des éléments légers (N,O,C) et des éléments lourds (Nb) est respectivement de 1% et 0,5 % massique. Ce qui peut donner de fortes variations de concentration. Toutes les concentrations données par la suite seront des concentrations molaires.

Etant donné que NbC [102, 103] et NbO [89] sont plus stables que NbN, il est nécessaire de réduire ces pollutions au maximum. La qualité du vide est vérifiée régulièrement. Les fuites d'air insèrent de l'oxygène dans l'atmosphère réactionnelle. La teneur en oxygène des échantillons est la plupart du temps inférieure à la limite de détection de la microsonde, mais il arrive d'avoir des échantillons contenant 8%. Les échantillons contenant de telles valeurs sont écartés et considérés comme non cohérents avec le reste de nos travaux.

Une autre pollution possible est la pollution carbonée. Etant donné que le susceptible est en graphite, la possibilité de polluer les films par du carbone est réelle. Afin de la réduire au maximum, les susceptibles en graphite sont recouverts par des films protecteurs. Le NbN/NbC a été sélectionné en tant que couche protectrice. Ce revêtement fonctionne pour des dépôts à basse température (1000°C). La pollution en carbone est généralement inférieure à la limite de détection de la microsonde. Dans de rares cas, un maximum de 3% de carbone a été détecté. Par contre, lors d'une série de dépôts à 1300°C, le revêtement a perdu son efficacité. Des films de composition NbC_{0,7}N_{0,3} ont été élaborés à cette température. C'est pourquoi par la suite, des revêtements d'AlN de 20 µm d'épaisseur élaborés à 1300°C ont été utilisés pour protéger le susceptible graphite. La quantité de carbone mesurée dans les films élaborés avec ce revêtement était quasiment nulle. Dans de rares cas des concentrations de 1,5% ont été mesurées.

Aucun des films ne présente de traces de chlore (analyse en microsonde de Castaing). Le chlore est évacué sous forme d'HCl. L'évacuation du chlore a d'abord été associée au gaz vecteur H₂. Seulement, étant donné qu'aucune trace de chlore n'a été détectée dans l'échantillon réalisé avec N₂ comme gaz vecteur, l'hydrogène relargué par l'ammoniac semble suffire à l'évacuation du chlore.

Dans une atmosphère hydrogénée, les calculs thermodynamiques à l'équilibre montrent que le quartz est stable aux températures inférieures à 720°C. L'utilisation d'un mur froid, thermalisé à 80°C rend peu probable la réaction. Concernant le tube de chloruration, le quartz est à 640°C et est en contact avec Cl₂ et NbCl₅. A l'équilibre, la pression partielle de SiCl₄ en présence de 10 mol de Cl₂ est de 1,53.10⁻⁸mol. A cette température et à l'équilibre, NbCl₅ en présence d'hydrogène se décompose comme présenté sur la figure 2.5. Il n'interagit pas avec SiO₂. Expérimentalement, aucune trace de silicium n'a été détectée dans les films.

La pollution par des espèces métalliques est plutôt improbable. Toutes les pièces métalliques (acier inoxydable) sont refroidies ou leurs températures ne dépassent pas 60°C. De plus, elles sont hors du chemin emprunté par les précurseurs. La pièce métallique haute est séparée de 25 cm de l'injection de NbCl_x, soit la taille du tube de chloruration. La partie métallique basse est à plus de 15 cm du substrat et est refroidie à 30°C. Les billes de niobium utilisées quant à elles ont une pureté de 99,99%. Aucune trace de ces pollutions n'ont jamais été détectées lors des analyses dispersives en énergie.

Les conditions opératoires utilisées permettent d'élaborer des films de NbN ne présentant que d'infimes quantités de pollution. Les rares films présentant des valeurs trop importantes sont écartés de notre étude.

2.1.3 Procédure de dépôt

La procédure décrite par la suite est commune à tous les dépôts. Ce mode opératoire est respecté afin d'assurer la reproductibilité des expériences. Il décrit toutes les opérations effectuées après le montage du réacteur.

Il est possible de décomposer le mode opératoire en plusieurs étapes :

Détection des fuites Une fois le réacteur monté, il est raccordé au système de pompage et mis sous vide. Le vide est maintenu durant une vingtaine de minutes afin de désorber un maximum de gaz des parois. Un test de vide est alors effectué, le réacteur est séparé du système de pompage par une vanne manuelle. La lecture de la pression est effectuée grâce à un système baratron monté sur le bâti de dépôt. La remontée en pression est alors chronométrée. Le pompage est effectué par une pompe primaire, la pression initiale est donc de quelques centièmes de mbar. Une augmentation d'un centième de mbar en plus de 50 secondes est jugé acceptable.

Périodiquement, des contrôles plus fins de l'atmosphère sont effectués par l'intermédiaire d'un détecteur *Adixen ASM graph*. Cet appareil est composé d'une pompe primaire et d'une pompe secondaire couplées à un spectromètre

de masse calibré sur la détection de l'hélium. Un filet d'hélium est alors passé sur les raccords pour détecter les fuites.

Préparation de l'atmosphère Après l'étape de détection, le ruban chauffant est allumé (250°C) et les lampes halogènes sont allumées à faible intensité (300°C). Le réacteur est ensuite purgé trois fois par un gaz neutre N₂. Une purge correspond à l'injection du gaz jusqu'à atteindre 700 mbar puis une étape de pompage. Les purges permettent de désorber les traces d'oxygène et d'eau de la chambre.

Préparation de la charge métallique Afin d'élaborer le précurseur chloré *in situ* la charge métallique doit être préparée. Le réacteur est placé en flux dynamique pompe ouverte. 200 sccm d'hydrogène sont injectés dans le réacteur par la chambre de chloruration. La puissance des lampes halogènes est augmentée, la charge métallique atteint alors 640°C. Le contact entre le niobium et l'hydrogène est alors maintenu durant 20 minutes. Cette étape permet de réduire la surface de la charge métallique.

Préparation du substrat Une fois la charge métallique réduite, le flux de H₂ est alors injecté par le haut du réacteur et augmenté à 1000 sccm. La pression est fixée à la valeur désirée par une vanne papillon. Dans la procédure normale des dépôts de NbN, la pression n'est pas régulée et la vanne papillon laissée totalement ouverte. Dans cette configuration, la pression est stable et ne varie pas au cours du dépôt. La pression est de 3,1 à 3,23 mbar à la température de dépôt respective de 1000 à 1200°C. La température de l'eau de refroidissement de la chambre de réaction est alors thermalisée à 80°C.

La figure 2.8 est une représentation schématique des opérations décrites par la suite.

Le suscepteur est d'abord chauffé à 400°C dans les deux premières minutes. Cette élévation rapide de la température est due au mode de fonctionnement du générateur. La température est ensuite augmentée jusqu'à 1200°C dans les 13 minutes suivantes. Le suscepteur est maintenu à cette température durant 10 minutes. Cette étape permet de préparer la surface des substrats en les exposant à l'hydrogène à 1200°C.

La température est finalement modifiée afin d'atteindre la température de dépôt désirée, entre 1000 et 1300°C dans ce travail. Cette température est alors maintenue 5 minutes afin de la stabiliser avant l'injection de gaz réactifs.

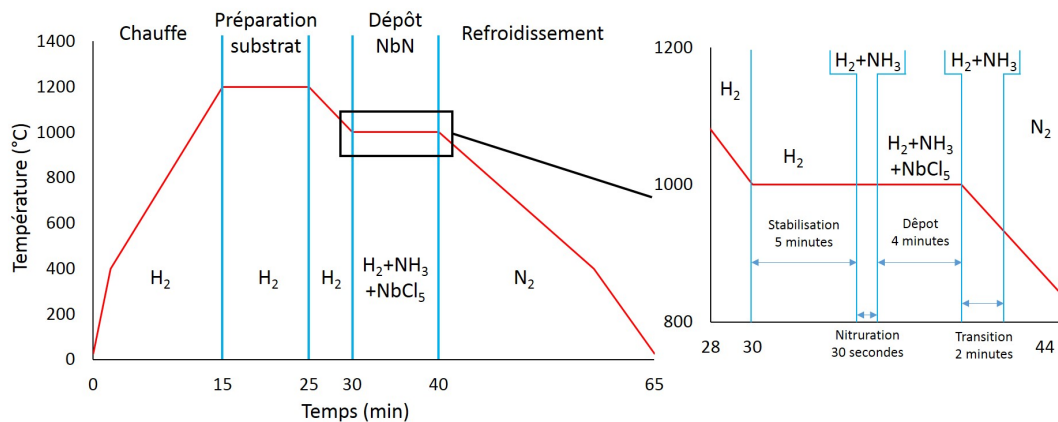


FIGURE 2.8 – Evolution de la température et de la composition de l’atmosphère dans une procédure de dépôt à 1000°C.

Dépôt Une fois la température stabilisée, l’ammoniac est injecté 30 secondes avant le dichlore. Cette étape de nitruration est nécessaire pour éviter le dépôt de niobium métallique et l’apparition de NbN hexagonal [98]. Le temps de dépôt débute à l’injection du dichlore dans la chambre de chloruration. Les conditions de dépôt sont alors maintenues pour atteindre l’épaisseur souhaitée. La fin du dépôt est déterminée par la fermeture de la vanne de dichlore.

Refroidissement A la fermeture de la vanne de dichlore, les lampes halogène sont éteintes, et le générateur est baissé directement de 2% puis de 1% par minute (puissance de travail de 12 à 17%). Cette baisse rapide de puissance permet d’amorcer le refroidissement et d’anticiper l’élévation de température du changement de gaz. Il est nécessaire de refroidir le film sous un gaz neutre. H₂ est alors progressivement remplacé par N₂ en une minute. Une fois l’atmosphère uniquement composée de N₂ alors l’injection d’ammoniac est coupée.

Ce temps de transition où le film est en contact avec une atmosphère réductrice est de deux minutes. Pour finir le ruban chauffant est alors éteint et l’eau de refroidissement n’est plus thermalisée. Ces deux éléments refroidissent lentement durant les 30 minutes suivantes.

Ouverture Le refroidissement du suscepteur prend un peu plus d’une demi-heure. Avant l’ouverture, le réacteur est purgé là aussi 3 fois afin de purger les traces éventuelles de chlorure. Le réacteur est ouvert quand la température du suscepteur est inférieure à 50°C.

2.1.4 Contrôle de la pression

La condensation des précurseurs chlorés est un facteur limitant l'efficacité du procédé. La condensation est dépendante de la température du gaz, des points froids éventuels et de la pression. En première approximation, le temps de résidence du gaz au contact des points froids dépendra uniquement de sa vitesse. Afin de garder une reproductibilité maximale nous n'avons pas cherché à modifier la température des parois.

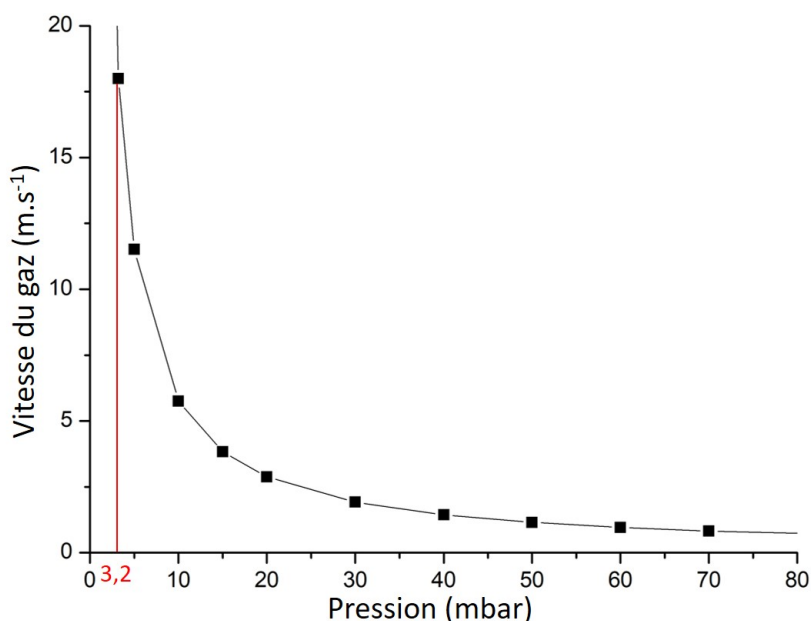


FIGURE 2.9 – Calcul de la vitesse du gaz à l'entrée du réacteur en fonction de la pression pour 1221 sccm injecté dans une enceinte cylindrique de 60 mm de diamètre.

Le taux de condensation est alors dépendant de la pression et de la vitesse du gaz. Dans un réacteur dynamique, la pression et la vitesse d'un gaz dépendent du volume du réacteur et de la capacité d'extraction de la pompe.

La vitesse des gaz nous intéressant est celle dans le tube contenant la chambre réactionnelle. Le tube a une hauteur de 74 cm, un diamètre de 60 mm, la chambre représente 9 cm du tube et fait 100 mm de diamètre. En régime de dépôt, 1221 sccm de gaz sont injectés. La puissance de la pompe est fixe, la pression totale est réglée par la vanne papillon couplé au baratron entre 3,2 et 100 mbar. La température du gaz dans le tube n'est pas équivalente sur la totalité du parcours. En moyennant la température des parois ce paramètre sera fixé à 200°C. La vitesse du gaz est calculée selon le

théorème de Bernoulli (voir equation 2.1). La figure 2.9 représente la vitesse calculée du gaz en fonction de la pression.

$$v = \frac{Q_0}{S} * \frac{P_0}{P} * \frac{T}{T_0} \quad (2.1)$$

avec P en bar, Q_0 en $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$, S en m^2 , T en K et v en m.s^{-1} . P_0 , T_0 correspondent aux conditions initiales soit 1 bar et 298,15 K.

Le parcours entre le lieu de production de NbCl_x (extrémité du tube de chloruration) et la surface du substrat est de 34 cm. Pour des pressions de travail s'étalant de 3,2 à 70 mbar, la vitesse du gaz varie de 18 m.s^{-1} à $0,82 \text{ m.s}^{-1}$. Par conséquent, le temps de parcours du gaz entre l'insertion de NbCl_x et le substrat est respectivement de 18,9 ms à 413 ms.

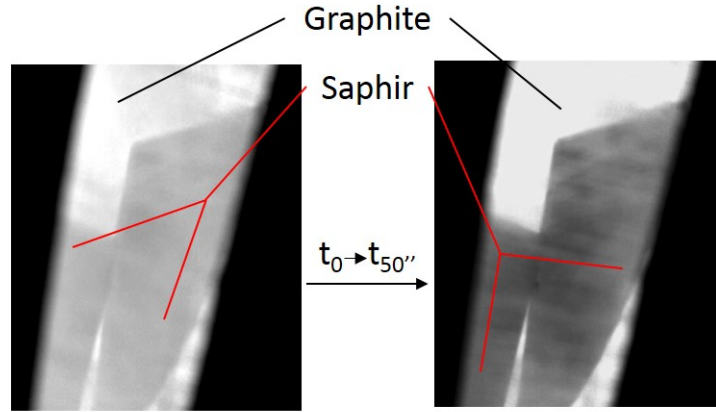


FIGURE 2.10 – Images du suscepteur en graphite à 1200°C avec deux morceaux de saphir avant et après 50 secondes de dépôt.

Pour poursuivre la qualification du procédé, la limite à laquelle les pré-curseurs ne sont plus en concentrations suffisantes pour la croissance a été étudiée. Cette expérience s'appuie sur l'opacification du saphir par le NbN. En effet, l'apparition du NbN sur saphir est observable visuellement. La figure 2.10 présente deux photographies prises avec une caméra de microscope à $t_{\text{dépôt}} = 0 \text{ s}$ et $t_{\text{dépôt}} = 50 \text{ s}$. La caméra est fixée à 25 cm de la paroi externe du réacteur. La différence d'absorption est encore plus visible à l'œil nu.

L'expérience visant à trouver la limite d'apparition du dépôt de NbN est décrite sur la figure 2.11. Dans cette expérience, la pression a varié de 70 à 20 mbar durant l'injection des réactifs. Le suscepteur est maintenu à une température de 1200°C , la différence de température enregistrée par le thermocouple entre 70 mbar et 20 mbar ne dépasse pas 3°C .

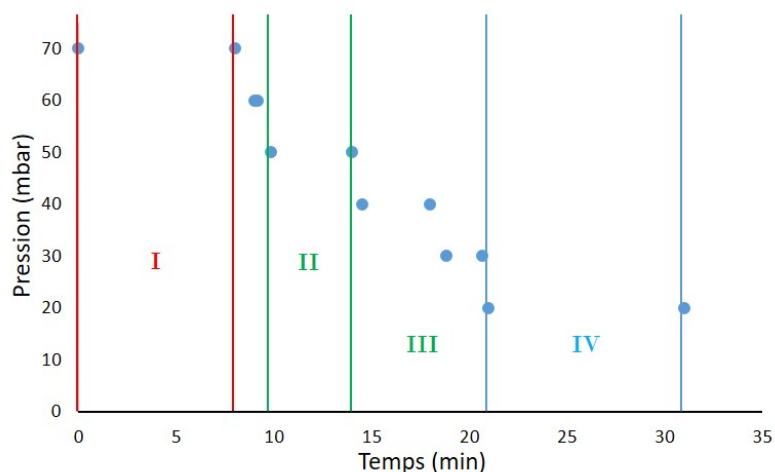


FIGURE 2.11 – Historique de la modification de la pression du réacteur en fonction du temps d’injection des précurseurs.

Dans la période I, aucun dépôt n’a été observé sur les parties visibles du réacteur. La condensation du réactif se situe alors essentiellement sous le ruban chauffant. A partir de la période II, nous avons vu apparaître des dépôts marron/gris métalliques en dessous du ruban et un dépôt blanc à l’entrée de la chambre réactionnelle. Dans la période III, les dépôts de la zone II migrent d’environ 2 cm vers le bas du réacteur. C’est dans la zone IV que le saphir s’opacifie. C’est donc à cette pression que le dépôt commence, soit avec un gaz se déplaçant à $2,88 \text{ m.s}^{-1}$ correspondant à 118 ms de temps de séjour. Le dépôt a été maintenu durant 10 minutes (durée de la période IV). La vitesse de croissance est inférieure à la normale pour cette température ($1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$), $1,1 \text{ nm.min}^{-1}$ à 20 mbar contre $4,6 \text{ nm.min}^{-1}$ à 3,2 mbar.

Au cours du nettoyage du réacteur par une solution HF/HNO_3 , les différentes zones de dépôt ont été observées. La zone commune aux périodes I, II, III, IV située au milieu du ruban, a demandé plus de 10 minutes pour son nettoyage quand les autres zones ont disparu en quelques minutes. Au fur et à mesure du nettoyage les franges de dépôt correspondant au début et à la fin de chaque zone sont apparues.

La section (2.1.2) de ce chapitre montre que les températures d'ébullition et de sublimation augmentent à mesure que la pression augmente. Dans cette section il a été montré que le débit est un paramètre essentiel pour le contrôle du dépôt. A 1200°C et 20 mbar le temps de séjour limite est évaluée à 118 ms. Pour des temps de séjour supérieurs trop de réactifs se condensent. La concentration des réactifs à la surface du substrat est alors trop faible pour la croissance du nitrure de niobium.

2.1.5 Contrôle de la température

La mesure de la température exacte du substrat ici $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ est essentielle pour la compréhension et le contrôle du procédé. La mesure de la température de la surface se fait par un pyromètre bichromatique (Modline® 5 5R-1810), à 4 mm de la surface (figure 2.12). L'erreur sur la mesure du pyromètre dépend de différents paramètres. Le pyromètre est calibré sur du graphite dans un réacteur équivalent (double paroi de quartz avec eau de refroidissement). La calibration s'effectue à la température de fusion d'une bille de cuivre lors d'une expérience dédiée. Cette mesure de température est fiable hors régime de croissance. Seulement, durant les expériences, des dépôts parasites sur les parois du réacteur et le dépôt sur le suscepteur faussent la mesure.

L'utilisation d'un thermocouple Type N permet par contre, un suivi de l'évolution de la température durant un dépôt. Le thermocouple inséré sous le suscepteur dans un trou de 24 mm de hauteur prévu à cet effet. Le suscepteur mesure 28 mm de hauteur, la température est donc mesurée à 4 mm de la surface. Le thermocouple a une gaine de protection en alliage Pyrosil. Contrairement au pyromètre qui mesure la température entre 800 à 1600°C, la température maximale d'utilisation du thermocouple est de 1250°C.

La température du suscepteur et la température du substrat sont différentes. Le graphite et le saphir sont deux matériaux très différents, le graphite absorbe dans toutes les longueurs d'ondes, comme l'indique sa couleur noire. Cette absorption vient du fait que le graphite est un métalloïde conducteur, sa bande de conduction et sa bande de valence se touchent. Il absorbe donc toutes les radiations d'énergie inférieures à la bande de conduction. Le saphir par contre, est un matériau peu absorbant. La bande interdite de ce matériau isolant est supérieure aux longueurs d'ondes du visible. De plus, étant donné qu'il est monocristallin, il ne possède pas de joint de grains et donc il ne diffracte pas la lumière, le matériau est transparent. Le saphir est poli sur une seule face, la face arrière est rugueuse et diffracte la lumière. Dans la gamme de températures de travail, la conductivité thermique des deux matériaux est : pour le graphite 500 - 2000 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et pour le saphir 35 - 40 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

A haute température, étant donné la transparence du saphir, le transfert thermique se fait principalement par conduction depuis le suscepteur. C'est pourquoi une à deux minutes sont nécessaires pour stabiliser la température avant l'envoi des gaz nécessaires au dépôt.

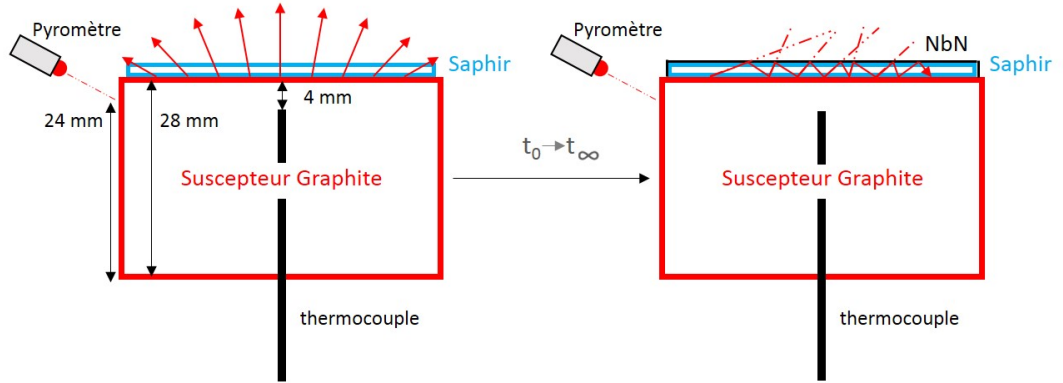


FIGURE 2.12 – Schématisation des transferts thermiques pour (a) le saphir, transparent et (b) le saphir recouvert de NbN, opaque.

Le NbN contrairement au saphir, est un matériau opaque même à de très faibles épaisseurs de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Cette modification des propriétés optiques du système durant le dépôt perturbe alors l'équilibre des transferts thermiques. Cette transition est représentée schématiquement sur la figure 2.12. Le film de NbN déposé absorbe les flux radiatifs en provenance du suscepteur.

Le suscepteur est un cylindre massif de 2,8 cm de haut et 5,2 cm de diamètre soit une surface de 88,2 cm². Le graphite a des propriétés optiques proche de celle du corps noir, son absorption est maximale dans toutes les longueurs d'ondes et son coefficient d'absorption α est voisin de 0,9 entre 1000°C et 1300°C [119]. La loi du rayonnement de Kirchhoff, montre qu'à l'équilibre, l'émissivité est égale à l'absorptivité et ce pour chaque longueur d'onde :

$$\alpha_\nu = \varepsilon_\nu \quad (2.2)$$

L'absorptivité de NbN est déduite de la mesure de sa réflectivité selon l'équation :

$$\alpha = 1 - \rho - \tau \quad (2.3)$$

Où ρ est la réflectivité et τ est la transmittance.

La réflectivité du NbN ρ_{NbN} a été mesurée entre 20° et 925°C à 950 nm. La mesure a été effectuée sous vide par l'intermédiaire d'un dispositif LayTec (EpiCurve® TT). Dans ces conditions, ρ_{NbN} varie linéairement de 0,66 à 0,56. Entre 1000° et 1400°C ρ_{NbN} sera fixé à 0,55 et donc ε_{NbN} à 0,45.

La loi de Stefan-Boltzmann permet d'évaluer l'énergie totale des flux radiatifs émis à une température donnée.

$$M^o(T) = \sigma T^4 * \varepsilon \quad (2.4)$$

Avec $M^o(T)$ la puissance par unité de surface en $W.m^{-2}$, $\sigma = 5,67.10^{-8} W.m^{-2}.K^{-4}$ la constante de Stefan-Boltzmann et ε le coefficient d'émission.

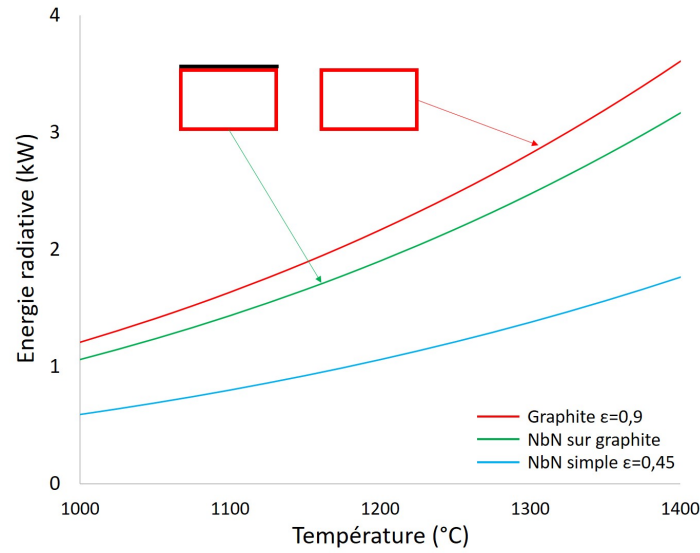


FIGURE 2.13 – Calcul de l'énergie émise par un solide d'une surface équivalente au suscepteur.

L'énergie émise par le suscepteur avec et sans film de NbN est représentée sur la figure 2.13. Nous pouvons voir que le suscepteur n'expulse que 88% de l'énergie expulsée initialement. Cette énergie réabsorbée doit donc augmenter la température totale du système.

Deux films de NbN de 500 et 31 nm ont été déposés respectivement à 1000°C et 1200°C durant 90 et 10 minutes. Le relevé de l'élévation de la température par l'intermédiaire du thermocouple est présenté sur la figure 2.14. Durant ces expériences la puissance du générateur est fixée. L'élévation de température est donc due à l'opacification progressive du saphir.

Une nette augmentation de la température est observée dans les dix premières minutes du dépôt, environ 25°C. L'élévation de température par la

suite est plus longue, 50°C en 80 min. La rapide évolution au début du dépôt provient de la réduction de transmittance à mesure que l'épaisseur du NbN augmente.

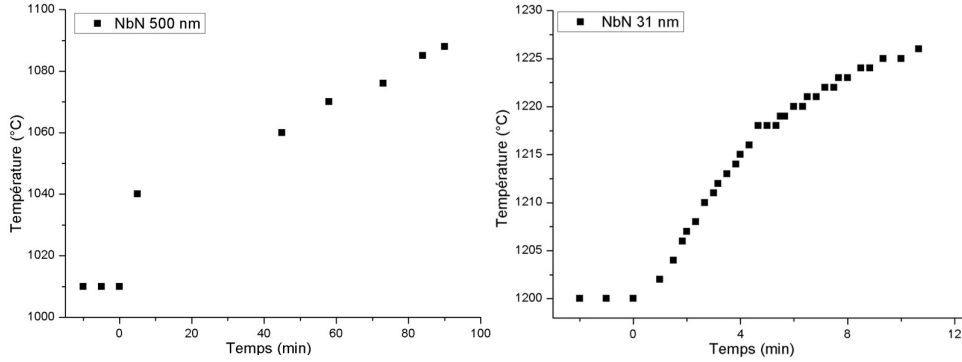


FIGURE 2.14 – Température du centre du suscepteur en fonction du temps de dépôt pour deux films (a) 500 nm et (b) 31 nm. Les deux expériences ont été réalisées avec une puissance de chauffage fixe.

La température au cours d'un dépôt de NbN sur substrat transparent (saphir), évolue en fonction de l'épaisseur du dépôt. La température n'est pas régulée dans le protocole de dépôt.

2.2 Techniques de caractérisation

2.2.1 Diffraction des rayons X

Les analyses hors plan et de réflectivité ont été effectuées sur un diffractomètre X'pert PRO, Multi Purpose Diffractometer (MPD), PANalytical. Il utilise comme source une anode de cuivre ($k_{\alpha \text{ moyen}} = 1,5419 \text{ \AA}$).

Les analyses dans le plan ont été effectuées sur un Smart Lab, 5 cercles, Rigaku. Il utilise comme source une anode tournante de cuivre monochromatique ($k_{\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$)

Diffraction des rayons X hors plan

Les analyses DRX Bragg-Brentano se font dans une géométrie $\theta/2\theta$. Au cours de ces mesures la source de rayon X est fixe. C'est l'échantillon et le détecteur qui bougent en $\theta/2\theta$ pour respecter la loi de Bragg. θ est l'angle entre la surface et le détecteur et 2θ l'angle entre le rayon incident et le rayon diffracté. Ce type d'analyse permet d'observer les familles de plans parallèles

au substrat. Elle est rapide et permet l'identification de phases et l'évaluation du paramètre de maille hors plan.

Diffraction des rayons X dans le plan

Pour l'analyse d'un film épitaxié, la DRX hors plan ne permet pas de connaître les orientations des plans perpendiculaires au substrat. Pour observer ces familles de plans, une autre géométrie est utilisée.

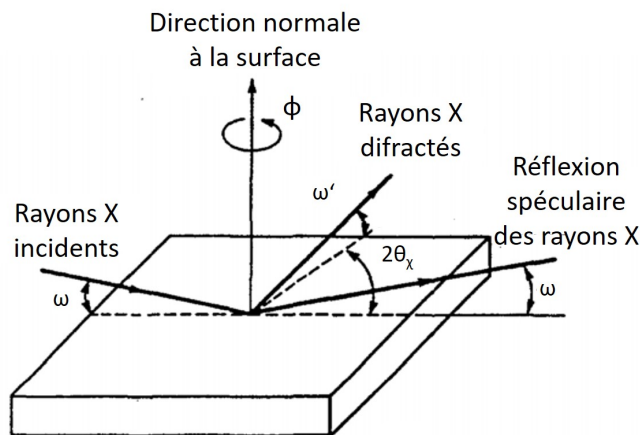


FIGURE 2.15 – Représentation de la géométrie $\theta/2\theta_x$.

La figure 2.15 présente une vue schématique de la géométrie d'analyse dans le plan $\theta/2\theta_x$. Dans cette géométrie le faisceau incident est fixé à un angle ω avec l'échantillon. Cette angle est faible 0,1 à 0,5 °. La surface et le détecteur se déplacent alors le long d'un cercle ϕ centré sur la position de l'échantillon. C'est une géométrie de diffraction asymétrique car l'angle du faisceau incident et du faisceau diffracté sont différents. Cette méthode peut être utilisée pour l'étude des contraintes résiduelles des films. Elle donne une information sur l'espace inter-réticulaire des plans perpendiculaires au substrat. Elle permet aussi de connaître les relations d'épitaxie entre le substrat et le film. Si le film est assez fin pour que les rayons X puissent atteindre le substrat, il est possible de connaître les familles de plan parallèles du substrat et du film. Pour les films épais, il est possible d'obtenir les orientations du substrat par sa tranche.

Réflectivité des rayons X

La réflectivité des rayons X (XRR) n'est pas destinée à l'identification de phase cristalline, mais donne des informations sur l'épaisseur, la densité

et la rugosité des interfaces des différentes couches d'une hétérostructure. Le système de rotation dans la mesure XRR est de type $2\theta/\omega$. Dans cette géométrie, l'angle ω est fixe et inférieur à 10° . Avec un si petit angle d'incidence, le faisceau de rayons X est partiellement réfléchi à la surface de l'échantillon. Dans une hétérostructure, la réflexion se produit aux différentes interfaces. L'interférence de tous les faisceaux de rayons X réfléchis donne naissance au faisceau de rayons X sortant. La réflectivité de l'hétérostructure est déterminée par l'épaisseur, la densité et la rugosité de chaque couche. En utilisant des transformées de Fourier ou des matrices de transfert, les paramètres de chaque couche peuvent être obtenus.

Cette méthode d'analyse est adaptée aux couches cristallines et amorphes et ne nécessite aucune connaissance antérieure des propriétés optiques du matériau à la différence de l'ellipsométrie optique. La technique XRR est donc une solution pour l'analyse de l'épaisseur de couches minces de taille comprise entre quelques nanomètres et une centaine de nanomètres. La technique est non destructive et permet non seulement d'obtenir une mesure fiable de l'épaisseur du film de nitrure de niobium, mais elle permet aussi de caractériser les films d'oxynitrure, d'oxyde et d'eau à sa surface.

2.2.2 Microsonde de Castaing

La microsonde de Castaing ou *Electron Probe Microanalysis* (EPMA) est une technique d'analyse non destructive. Cette technique permet l'analyse chimique quantitative de matériaux solides sur des zones de l'ordre du micromètre.

La technique, développée par R. Castaing durant sa thèse de doctorat [120] utilise un faisceau d'électrons et des spectromètres à rayons X. Elle analyse les rayons X générés par les interactions entre le faisceau d'électron et l'échantillon. Les spectromètres à rayons X montés sur une microsonde de Castaing sont de deux types : dispersif en énergie (EDS) et dispersif en longueur d'onde (WDS). L'EDS trie les rayons X incidents par énergie, il compte et trace le spectre d'énergie simultanément. Il est adapté à l'analyse quantitative des éléments majoritaires et aux éléments avec des nombres atomiques supérieurs à celui du sodium. Il peut néanmoins détecter les éléments aux numéros atomiques supérieurs au béryllium. Le détecteur WDS sélectionne préférentiellement les rayons X par l'intermédiaire de cristaux. Il utilise des cristaux avec différents espaces inter-réticulaires d pour diffracter le faisceau et ainsi sélectionner les longueurs d'onde. Une fois la longueur d'onde sélectionnée, le détecteur compte son intensité.

L'utilisation de la microsonde de Castaing permet l'analyse atomique quantitative des échantillons. La marge d'erreur sur la mesure dans les condi-

tions d'utilisation est de 1% massique pour les éléments légers comme le carbone, l'azote et l'oxygène et 0,5% massique pour les éléments lourds tels que le niobium.

2.2.3 Microscope électronique à balayage

Les analyses MEB ont toute été réalisées par un MEB-FEG Zeiss Ultra 55. Afin d'utiliser de faibles quantités d'électrons et ainsi stabiliser la cartographie de la surface, l'ouverture du diaphragme est limitée à 20 μm et l'énergie des électrons est limitée à 3 keV.

Ce dispositif possède un détecteur EDS. A la différence de la microsonde de Castaing, il effectue des analyses qualitatives. Elles permettent la détection de pollution d'éléments lourds comme le fer, le magnésium, le calcium... La détection des éléments légers C, N et O est approximative car leurs contributions sont trop proches. Ceci justifie l'existence du détecteur WDS de la microsonde de Castaing.

2.2.4 Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)

Les dispositifs de microscopie électronique à balayage permettent aussi les analyses en diffraction des électrons rétrodiffusés *Electron BackScattered Diffraction* (EBSD). Cette technique de caractérisation permet l'analyse de la structure cristalline d'un matériau. Son principe de fonctionnement repose sur la diffraction électronique des électrons rétrodiffusés sur des plans cristallins.

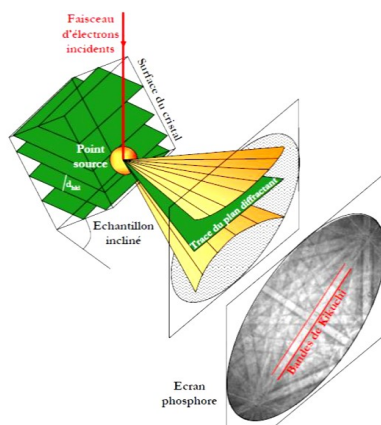


FIGURE 2.16 – Diffraction des électrons rétrodiffusés par des plan cristallins et formation des bandes de Kikuchi [115].

Le MEB utilisé dans cette étude est un MEB Zeiss Gemini. L'énergie des électrons est de 20 keV ($\lambda \approx 0,06$ nm). Le faisceau d'électrons est diffracté par les plans cristallins du solide et donne lieu à des cônes de diffraction. L'intersection des cônes de diffraction avec l'écran fluorescent CCD du détecteur EBSD donne lieu à deux courbes quasi-rectilignes qui forment des bandes de Kikushi (figure 2.16).

L'échantillon est incliné d'environ 70° afin d'optimiser la détection des cônes de diffraction. Etant donné l'énergie de la radiation et l'angle de Bragg associé, la pénétration est de quelques dizaines de nanomètres. Les bandes de Kikushi obtenues sont spécifiques à une phase cristalline, un paramètre de maille et une orientation. Les bandes de Kikushi sont alors comparées avec un fichier d'indexation. Le fichier permet d'évaluer l'indice de confiance de l'identification de chaque famille de plans. L'indice de confiance dépend de la structure cristalline, du nombre de bandes de Kikushi prises en compte, de leur largeur et de leur contraste. Les cartographies EBSD mettent donc en évidence des orientations cristallines, des désorientations locales ainsi que des joints de grains. Dans notre étude, la technique a été utilisée sur des films d'épaisseur supérieure à 50 nm. Les surfaces analysées sont brutes de croissance. L'étude des vues en coupe n'a été possible que par microscopie électronique en transmission.

2.2.5 Microscope électronique à transmission

Le microscope électronique à transmission (MET) utilise un faisceau d'électrons à haute vitesse pour imager un échantillon. Les électrons sont accélérés par haute tension (100 - 1000 kV) à une vitesse approchant la vitesse de la lumière (0,6 c à 0,9 c). La longueur d'onde de de Broglie associée est de 0,04 à 0,008 Å, ceci permet ainsi d'atteindre une résolution sub-nanométrique. Cette haute résolution permet l'imagerie de la structure du solide au niveau atomique.

Les analyses en haute résolution ont été effectuées sur un MET JEOL LaB6 2010, la résolution est de 1,94 Å.

Les analyses ACOM/ASTAR ont été réalisées sur un MET FEG JEOL 2100F, la résolution est de 2,3 Å, la taille de la sonde d'analyse utilisée dans ce travail est de 2 nm.

Imagerie haute résolution

Deux modes d'observation sont utilisés pour l'imagerie haute résolution. Le mode champ clair est le mode de fonctionnement le plus courant pour un MET. Dans ce mode, le contraste de l'image MET est directement formé

par la diffusion et l'absorption des électrons dans l'échantillon. Plus la zone analysée est épaisse, plus la zone apparaîtra sombre. De la même façon, les sections d'échantillons composées d'atomes aux poids atomiques élevés apparaîtront sombres. Le contraste MET peut distinguer toute variation de la structure cristalline, comme les dislocations, les joints de grains, le polycristal et les phases de nature différente.

La diffraction est un autre mode utilisé dans un MET pour l'analyse des matériaux cristallins. Dans ce mode, le faisceau d'électrons subit la diffusion de Bragg. La diffraction de Bragg peut être projetée sur l'écran d'imagerie, pour l'identification de la structure cristalline. Les figures de diffraction sont alors comparées à des modèles théoriques. Ce mode d'analyse permet entre autre d'obtenir les groupes d'espace et les orientations cristallines d'une hétérostructure.

Cette technique est adaptée aux échantillons cristallins. Etant donné que l'analyse se fait par transmission, la section de matériaux doit être transparente aux électrons, son épaisseur doit alors être de 20 à 60 nm. C'est pourquoi une préparation particulière des échantillons MET est essentielle.

Microscopie ACOM/ASTAR

A l'image de l'EBSD, ACOM / ASTAR *Automated Crystal Orientation Mapping*, est un système automatisé d'indexation de phase et d'orientation cristallines. Il combine l'acquisition et l'identification de diagrammes de diffraction.

La méthode ACOM consiste à balayer l'échantillon inséré dans le MET par un faisceau d'électrons parallèles de taille nanométrique. Le balayage du faisceau est synchronisé avec une caméra externe haute vitesse qui enregistre les motifs de diffraction générés. Les motifs de diffraction sont ensuite comparés aux données calculées en fonction des informations cristallographiques disponibles sur le système. La méthode ACOM et son indexation, est expliquée plus en détail dans la publication de Rauch et al. [121].

Un indice de fiabilité est ajouté afin de juger de la probabilité d'avoir une autre phase ou orientation que celle qui a été identifiée. Dans ACOM / ASTAR, les phases possibles sont ajoutées par l'utilisateur à partir de fichiers cristallographiques de base de données (CIF). Les motifs de diffraction sont simulés à partir de la base de données et comparés aux diagrammes de diffraction acquis. Il existe une possibilité que plusieurs phases ou orientations correspondent à un seul diagramme. Lorsqu'une seule phase correspond au diagramme de diffraction acquis, l'indice de fiabilité est fort, au contraire si deux phases correspondent, il est alors faible.

Puisque les phases utilisées pour l'indexation sont apportées par l'utili-

sateur, il est nécessaire de connaître le système analysé. Son analyse en diffraction des rayons X doit être préalable à l'utilisation de ACOM / ASTAR. Toute les phases probables issues de transition de phases doivent être ajoutées à la base de données. Par exemple dans le NbN déposé sur saphir, une phase hexagonale ϵ -NbN a été rapportée en plus de la phase cubique δ -NbN [98]. Dans l'absolu, il est possible d'ajouter les 9 phases polymorphiques du NbN présentées dans la section (3) du chapitre 1. Même si ces phases n'ont pas été détectées dans les analyses DRX, elle doivent être ajoutées. De cette façon, même si d'infimes quantités sont présentes, l'analyse ACOM/ASTAR les révéleront.

Préparation par faisceau d'ions focalisés

Il existe une grande variété de préparation pour le MET, deux d'entre elles ont été utilisées durant cette thèse.

L'amincissement par faisceau d'ions focalisés (FIB) est une technique qui permet l'usinage d'une lame d'épaisseur constante dans une zone précise de l'échantillon. Cette méthode débute par un dépôt d'une couche métallique sur l'échantillon afin de protéger sa surface. La gravure ionique est ensuite effectuée dans un FIB. Cet appareillage est capable de focaliser un faisceau d'ions gallium dans la zone considérée. Le matériau est alors pulvérisé par le faisceau grâce à l'énergie cinétique des ions.

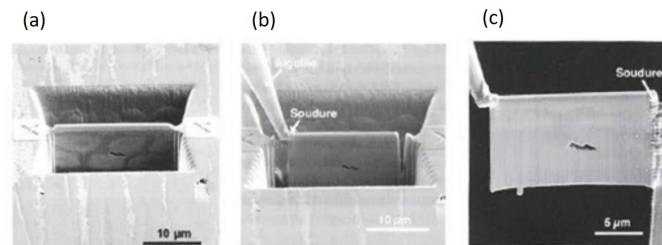


FIGURE 2.17 – Image de la préparation d'une lame mince par FIB (a) préparation des cavités (b) extraction de la lame (c) fixation de la lame à la rondelle MET [122].

La figure 2.17 représente les trois étapes de l'élaboration d'une lame FIB. La première étape du FIB est la formation de deux cavités de part et d'autre de la future lame (figure 2.17(a)). Une fois les cavités formées, la lame peut être désolidarisée du substrat sur les bords. Une petite portion est tout de même conservée afin de fixer la lame à l'aiguille pour sa future manipulation (figure 2.17(b)). Pour finir, une fois extraite, la lame est fixée à la rondelle MET (figure 2.17(c)).

Cette technique présente l'avantage de pouvoir sélectionner la zone d'extraction ainsi que l'orientation de la lame. Le principal désavantage de cette technique provient de son mode d'amincissement. Les ions gallium utilisés peuvent amorphiser la surface de la lame et implanter du gallium dans sa structure. La transmission du faisceau est alors perturbée par la surface amorphisée.

Préparation par polissage mécanique tripode

Une technique de préparation consiste à amincir mécaniquement le matériau afin de le rendre transparent aux électrons. La technique est destinée à l'observation de l'échantillon en section transverse.

Le mode opératoire de cette préparation se décompose comme suit. Tout d'abord l'échantillon est scié en plusieurs morceaux qui sont ensuite collés face à face par une résine polymère M-Bond 610¹. L'amincissement se fait ensuite par polissage mécanique de l'empilement. L'empilement est fixé sur un support tripode par de la résine soluble dans l'acétone afin de garder une stabilité et une planéité optimale. L'empilement est aminci sur une polisseuse rotative par la succession de papier abrasifs diamantés : 30, 15, 9, 6, 3, 1, 0,5 μm . Chaque papier améliore l'état de surface. La première face de l'empilement est polie de plus en plus fin afin d'obtenir la surface la plus parfaite possible. L'empilement est ensuite retourné, le polissage de la seconde face permet la préparation de la surface mais aussi l'amincissement jusqu'à obtenir un empilement de 5 à 10 μm d'épaisseur. L'empilement est alors décollé et soigneusement collé par de la M-Bond sur une rondelle de MET en cuivre. A cette étape, l'empilement n'est toujours pas transparent aux électrons. L'amincissement est terminé au *Precision Ion Polishing System* (PIPS). Ce dispositif utilise un faisceau d'ions argon afin d'amincir l'échantillon sur une zone d'une centaine de micromètre. L'amincissement est alors effectué jusqu'à l'apparition d'un trou à la surface et donc de zones transparentes aux électrons sur les bords du trou. Le PIPS comme le FIB amorphise et implanter des atomes d'argon dans l'échantillon. Toutefois l'amincissement au PIPS est plus doux, l'énergie des ions est de 3 à 5 keV et impacte moins la surface que celui du FIB.

Afin d'éviter, ou tout du moins réduire l'utilisation du PIPS, le polissage peut être effectué en biseau. Dans cette préparation l'amincissement de la seconde face se fait avec un angle de 0,2 à 0,7°. De cette façon l'extrémité de l'empilement peut être transparent aux électrons.

La technique de préparation à la tripode produit moins d'artefacts que

1. <http://www.agarscientific.com/m-bond-610-adhesive>

l'amincissement par FIB. Par contre, elle ne produit pas de grandes zones de travail homogène comme le FIB. La technique est particulièrement adaptée à l'analyse haute résolution car l'amorphisation est limitée à l'impact du PIPS et la haute résolution ne nécessite qu'une petite zone de travail exploitable.

2.2.6 Système de mesure des propriétés électriques

Afin de mesurer les propriétés électriques des films supraconducteurs de NbN, un *Physical Property Measurement System* (PPMS® Quantum design) est utilisé. Le PPMS est un cryostat couplé à un système de mesure automatisé. Il permet la mesure de la résistivité et de la chaleur spécifique des échantillons. Des porte-échantillons spécifiques sont dédiés à chaque type de mesure. Le système fonctionne de 1,9 K à 400 K pour les mesures standards sous ^4He . Une canne à ^3He permet d'atteindre des températures inférieures à 0,4 K. Une bobine supraconductrice permet d'effectuer des mesures sous champ magnétique. Ici, nous n'avons pas utilisé de température inférieure à 2 K et aucune mesure sous champ magnétique n'a été effectuée.

Cet appareil a été utilisé dans le cadre de la collaboration avec l'Institut de Nanoscience et Cryogénie INAC sur le site du CEA de Grenoble.

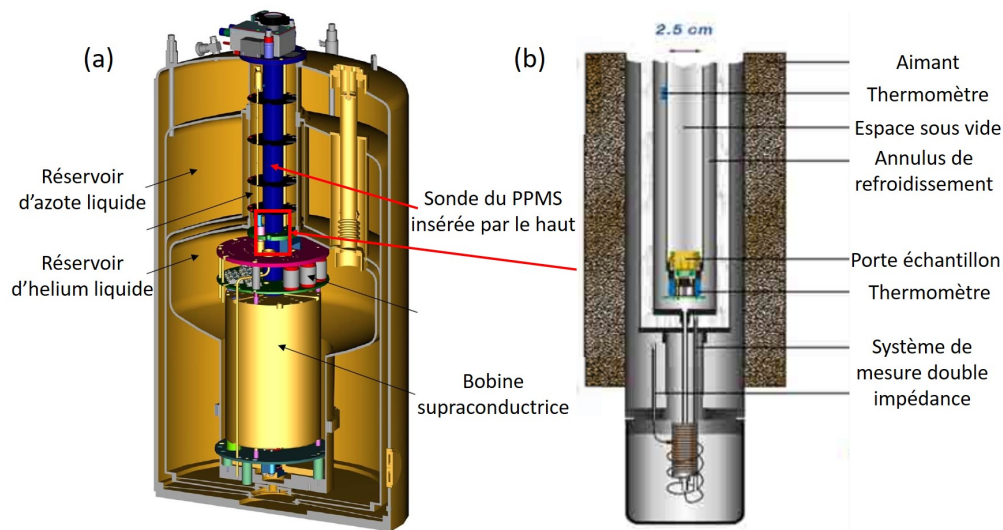


FIGURE 2.18 – Description du système : (a) Enceinte du PPMS ; (b) Sonde de mesure.

La figure 2.18 présente l'architecture du PPMS. Il est composé de deux réservoirs de fluides cryogéniques. Le réservoir externe est rempli par de l'azote liquide (77,36 K). Il permet de préserver le second réservoir des élévations de température. Le réservoir interne est rempli par de l'hélium liquide (4,13 K).

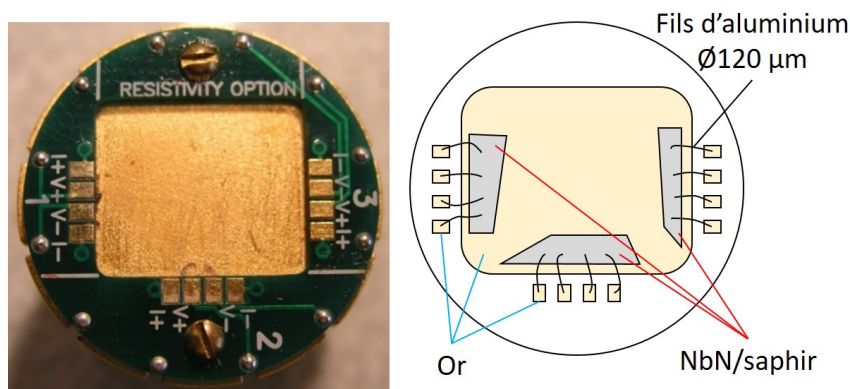


FIGURE 2.19 – Porte échantillon de mesure en résistivité; exemple schématique de l’agencement de 3 échantillons.

Le porte échantillon utilisé pour les analyses de résistivité est présenté sur la figure 2.19. Il est composé de trois circuits mesurant le courant et la tension. La méthode de mesure est équivalente à la mesure 4 pointes. Les échantillons sont fixés sur le fond en or par de la résine GE varnish². La résine utilisée est adaptée aux mesures à basse température. Elle a notamment une conductivité thermique de $3,2 \cdot 10^{-5} \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ de 4 à 10 K. Les échantillons sont reliés au système de mesure par des fils d’aluminium de 120 μm de diamètre. La soudure des fils d’aluminium est réalisée par une station de microcablage à ultrason.

2.3 Conclusion

Ce chapitre contient une description des principes de la croissance cristalline par dépôt chimique en phase vapeur. La description détaillée du réacteur et de la procédure utilisée pour l’élaboration est détaillée.

La description de l’atmosphère réactionnelle s’est focalisée sur trois points. L’étude du gaz vecteur a montré que la masse du gaz et donc sa capacité calorifique influent sur la température réelle de la couche en cours de croissance. Le degré de contamination des dépôts est maintenu à un niveau bas grâce à l’élaboration *in situ* des précurseurs chlorés, des tests de fuite réguliers et la protection du susceptible par du nitrure d’aluminium. Les points froids capables de condenser le précurseur chloré ont été décrits au regard des réactions parasites à l’équilibre capables de faire varier le rapport $(\frac{Nb}{N})$.

Deux phénomènes relatifs au contrôle de la pression et de la température de dépôt ont été décrits. Tout d’abord, la pression, qui étant donné la

2. https://www.cryospares.de/GE_Low_Temperature_Varnish_p/c5-101.htm

puissance fixe de la pompe, fait varier la vitesse des gaz. Il a été montré que le temps de séjour du gaz permet de faire varier la quantité de réactif. Pour des temps de séjours supérieurs à 95 ms à 1200°C et 20 mbar, il n'y a plus assez de réactifs à la surface du substrat pour la croissance du NbN. La température réelle des dépôts constitue aussi un paramètre d'optimisation. Le saphir étant transparent et le NbN opaque, le transfert radiatif évolue durant le dépôt. La température du système augmente à mesure que le NbN s'opacifie.

Pour finir, l'ensemble des techniques de caractérisation utilisées lors de cette étude ont été décrites.

Chapitre 3

Hétéroépitaxie et optimisation du procédé

L'objectif de ces travaux consiste à produire des films de NbN avec la meilleure qualité cristalline, c'est à dire, obtenir des films composés exclusivement de δ -NbN, avec dans l'idéal une seule orientation cristalline.

Dans ce chapitre le mode de croissance et les relations d'épitaxie de NbN avec le saphir seront décrits. Puis, l'étude des phénomènes à l'origine de la croissance seront présentées. Les résultats préliminaires obtenus sur divers substrats seront discutés.

3.1 Mode de croissance de NbN sur saphir

Dans cette section, de nombreuses représentations de plans atomiques seront utilisées. Le rayon atomique d'un atome est facteur de son paramètre Z et de la nature de sa liaison. Dans des matériaux tels que les nitrures ou les oxydes, les liaisons sont ionocovalentes. C'est la différence d'électronégativité entre les atomes Al(1,61) et O(3,44) ou Nb(1,6) et N(3,04) qui détermine le caractère ionique de leurs liaisons.

En tenant compte de la stœchiométrie des deux matériaux, la différence d'électronégativité entre Nb et N est 1,44, pour Al et O elle est de 3,55 (1,5 O pour 1 Al). En conséquence, la liaison Al-O a un très fort caractère ionique, le rayon du cations r_{Al} est donc petit comparé au rayon de l'anion r_O . Dans le cas du NbN, la différence d'électronégativité est nettement inférieure. Par conséquent la liaison est plus covalente et le rapport entre le rayon du cation r_{Nb} et de l'anion r_N est inférieur. De plus, le rayon du niobium est plus important que celui de l'aluminium parce que son paramètre Z est plus important. Il est donc possible que r_{Nb} soit supérieur à r_N , mais il est sûr

que r_{Al} est inférieur à r_O .

Nous ne nous attarderons pas plus sur les rayons atomiques réels des atomes. Par aisance et pour gagner en visibilité, la taille des atomes sera choisie arbitrairement dans les figures. En règle générale, le rayon des atomes métalliques sera représenté inférieur à celui de leurs contre-atomes. Pour des cas particuliers, la différence de rayon entre Al et Nb et la différence entre O et N seront représentées en accord avec la théorie : $r_{Al} < r_{Nb}$ et $r_N < r_O$.

3.1.1 Substrats et état de surface

L'alumine alpha ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) appelée saphir ou corindon, cristallise dans un système trigonal/hexagonal, c'est la phase de l'alumine stable à haute température. Son groupe d'espace est R-3c et les paramètres de maille de sa représentation hexagonale sont $c = 1,32$ nm et $a = 0,473$ nm. La maille cristalline est composée de six plans contenant trois atomes d'oxygène, séparés les uns des autres par deux plans d'un atome d'aluminium.

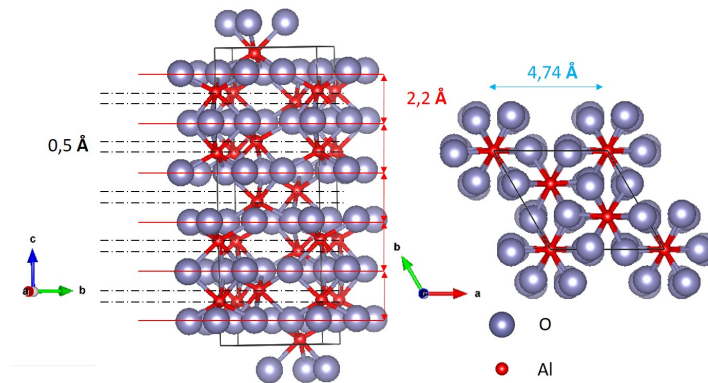


FIGURE 3.1 – Représentation de la maille hexagonale du saphir vue selon l'axe a ($11\bar{2}0$) et l'axe c (0001), les plans d'oxygène (bleu) sont repérés par une ligne rouge et les plans d'aluminium (rouge) par un pointillé noir.

La maille cristalline du saphir est représentée sur la figure 3.1. Les plans d'oxygène (lignes rouges) sont espacés de 2,2 Å soit un sixième du paramètre de maille c de la maille du saphir. Les deux plans d'aluminium (pointillés noirs) ne sont par contre espacés que de 0,5 Å.

Les substrats de saphir utilisés dans cette étude proviennent exclusivement de la société Roditi¹. Ce sont des plaquettes mono-cristallines de 2 pouces (5,08 cm) de diamètre. Elles ont une épaisseur de 450 μm et sont

1. <http://www.roditi.com/SingleCrystal/Sapphire/C-Plane.html>

polies par polissage mécano-chimique sur une seule des deux faces. Nous utiliserons uniquement des plaquettes orientées selon l'axe c . Ce sont donc les plans (0001) du cristal qui affleurent en surface.

Les substrats de saphir ne sont jamais découpés directement selon l'axe c . La coupe se fait avec un "off cut" autrement dit un angle de coupe. L'angle de coupe est mesuré par rapport au plan nominal le plus proche, ici (0001). Les substrats utilisés dans cette étude ont un off-cut de $0,2^\circ$. La surface du substrat est décrite comme des plans (0001) et des marches atomiques à espacement régulier. La figure 3.2 représente des marches atomiques d'une taille $c/6$. Théoriquement, la largeur moyenne d'une terrasse atomique produite par un angle de coupe de $0,2^\circ$ est de 63 nm.

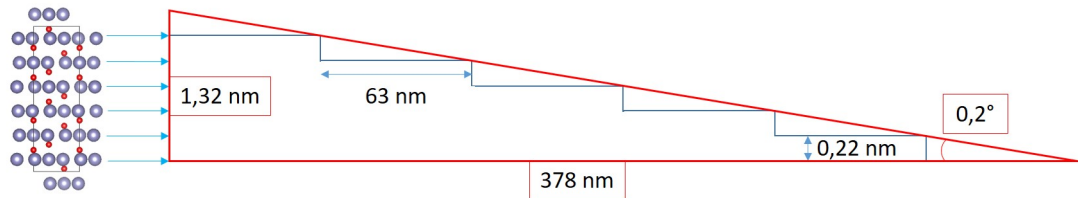


FIGURE 3.2 – Représentation des terrasses en fonction de la maille du saphir pour un angle de coupe de $0,2^\circ$ par rapport au plan (0001).

La surface du saphir n'est pas forcément composée de marches $c/6$. Il existe un second type de marche, de taille nanométrique cette fois. Les marches nanométriques sont issues du regroupement de plusieurs marches $c/6$, elles minimisent l'énergie de surface. L'obtention de marches nanométriques se fait par des recuits à haute température. La formation de marches nanométriques est irréversible car leurs énergies de surface sont inférieures à celle des marches $c/6$ [123].

Les pollutions atmosphériques en surface des échantillons sont trop importantes pour obtenir une cartographie AFM claire. Afin de caractériser la surface des substrats nous avons donc effectué des recuits à haute température sous air. La cartographie de la surface est présentée sur la figure 3.3. Le comptage moyen des marches donne une largeur de terrasse moyenne de 60 nm. La hauteur des marches est d'environ $2,4 \text{ \AA}$ (sur cette analyse AFM, l'axe z a une marge d'erreur de $\pm 5\%$). La description de la surface concorde donc avec la présence de marches de dimension $c/6$.

Le saphir possède une maille complexe. Il est difficile de représenter ses plans dans l'espace. La figure 3.4 est une représentation de deux terrasses séparées par leurs marches $c/6$. Nous allons maintenant voir que les terrasses consécutives du saphir sont anisotropes.

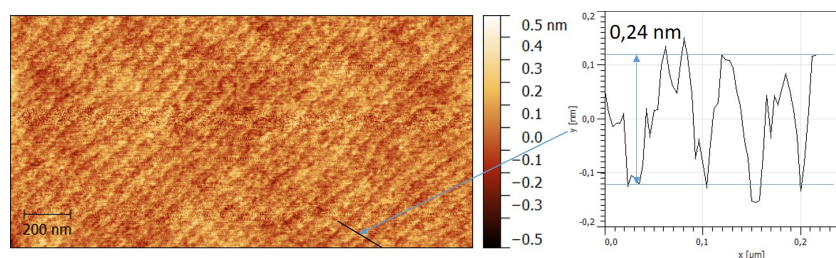


FIGURE 3.3 – Cartographie AFM de la surface d'un substrat de saphir (axe c) recuit 2 heures à 1200°C sous air.

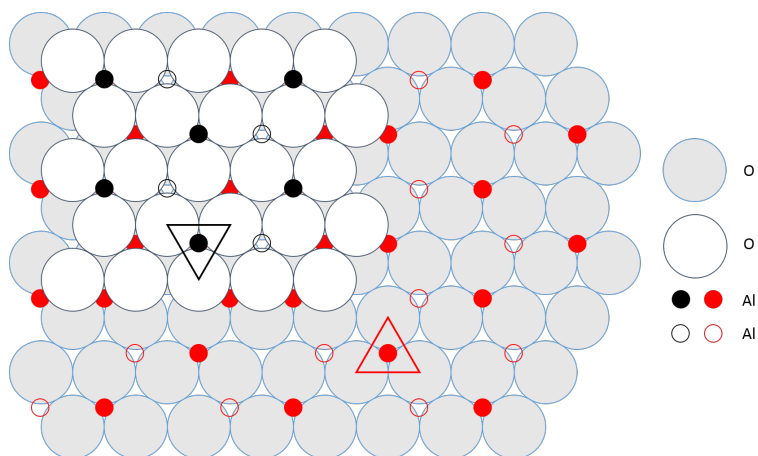


FIGURE 3.4 – Représentation de deux terrasses atomiques consécutives du saphir avec en plein et en vide la position des deux couches d'aluminium [123].

L'anisotropie entre deux plans consécutifs du saphir se trouve dans la position des atomes d'aluminium. Chaque atome d'aluminium est contenu dans un site octaédrique, il donc est en contact avec trois atomes d'oxygène. Nous pouvons voir que sur la couche basse, les trois atomes d'oxygène en contact avec un aluminium forment un triangle orienté vers le haut. Dans la couche supérieure c'est l'inverse et le triangle est orienté vers le bas, ce qui équivaut à une rotation de 60° . Cette alternance des positions se reproduit à chaque nouvelle marche atomique [123].

La figure 3.4, représente la position des deux plans d'aluminium de la surface. La littérature indique que théoriquement, trois types de plans peuvent exister en surface [124] : un plan unique d'aluminium (Al1), les deux plans d'aluminium (Al2) ou un plan d'oxygène (O1). Ces trois types de plans possèdent des énergies de surface différentes. Théoriquement sous vide, la terminaison (Al1) est la plus stable [125]. Une terminaison (Al1) respecte la stœchiométrie et donc l'équilibre des charges du cristal. Dans une atmosphère oxygénée et plus particulièrement en présence d'eau la stabilisation des plans (O1) augmente, ces derniers équilibrent leurs charges par l'ajout de fonction hydroxyle [125]. L'existence des plans Al2 est par contre très instable, ils n'apparaîtront que dans des conditions extrêmes. Dans la pratique, les plans peuvent être des plans composites (Al1) et (O1) agencés en domaine [126].

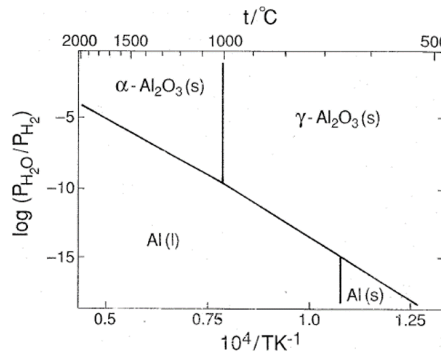


FIGURE 3.5 – Diagramme de la réduction de l'alumine en fonction du rapport $\frac{H_2O}{H_2}$ [127].

Il est difficile de connaître le type d'atome en surface. Il est par contre possible de supposer la nature des atomes en surface par rapport aux traitements chimiques/thermiques effectués. Si le substrat est traité par un recuit sous oxygène à haute température, la terminaison sera très probablement un plan d'oxygène. Cette hypothèse se justifie par la mobilité des atomes durant la reconstruction de surface au cours des recuits sous oxygène [128]. Dans le protocole expérimental utilisé dans ce travail, le substrat est d'abord

traité à haute température sous atmosphère réductrice (H_2). La possibilité d'obtenir des plans d'aluminium en terminaison n'est pas à exclure. Cette affirmation est basée sur l'instabilité du saphir à des températures supérieures à $1000^\circ C$ sous hydrogène (figure 3.5). Etant donné que la surface est gravée par l'hydrogène [127], un plan d'aluminium (Al1) et peut être même deux plans d'aluminium (Al2) peuvent se trouver à la surface.

Le saphir cristallise dans un système hexagonal, les plans (0001) O-Al consécutifs sont anisotropes. L'anisotropie des plans du saphir constitue un point essentiel de la description de la croissance par hétéroépitaxie de NbN sur saphir. Cette discussion surviendra dans la section (3.1.3).

3.1.2 Hétéroépitaxie, un problème de variant

La croissance par épitaxie de NbN sur un substrat de saphir revient à accommoder les plans (111) du NbN (symétrie d'ordre 3) avec les plans (0001) du saphir (symétrie d'ordre 6) [129]. Lors de la germination, les plans (111) peuvent donc s'agencer de deux façons différentes [98]. Ce phénomène est observé dans d'autres systèmes comme SiC cubique (111) sur SiC hexagonal (0001)[130]. Il n'est pas non plus spécifique au procédé CVD, les dépôts effectués par PVD présentent aussi cette relation [131].

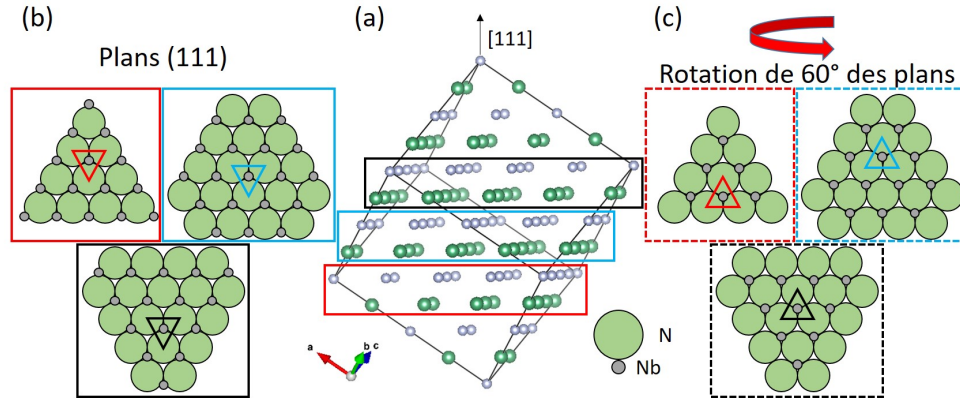


FIGURE 3.6 – (a) Représentation de la maille de δ -NbN (doublée) ; (b) Représentation de trois plans (111) N-Nb consécutifs et (c) des plans équivalents obtenus après une rotation de 60° dans le plan (111).

La croissance de NbN selon la direction $[111]$ est représentée sur la figure 3.6. Les plans (111) peuvent s'agencer de deux manières, issues d'une rotation de 60° dans le plan. La figure 3.6 montre aussi que, lorsque le NbN adopte une des deux conformations (direction du triangle), tous les plans

suivants seront équivalents. Ces deux agencements cristallins s'appellent des variants et le regroupement de plusieurs variants forme un domaine. Lors de la germination, aux premiers instants de la croissance, l'énergie relative à la croissance de chaque variant est strictement équivalente. La répartition des variants dans l'espace sera donc statistique.

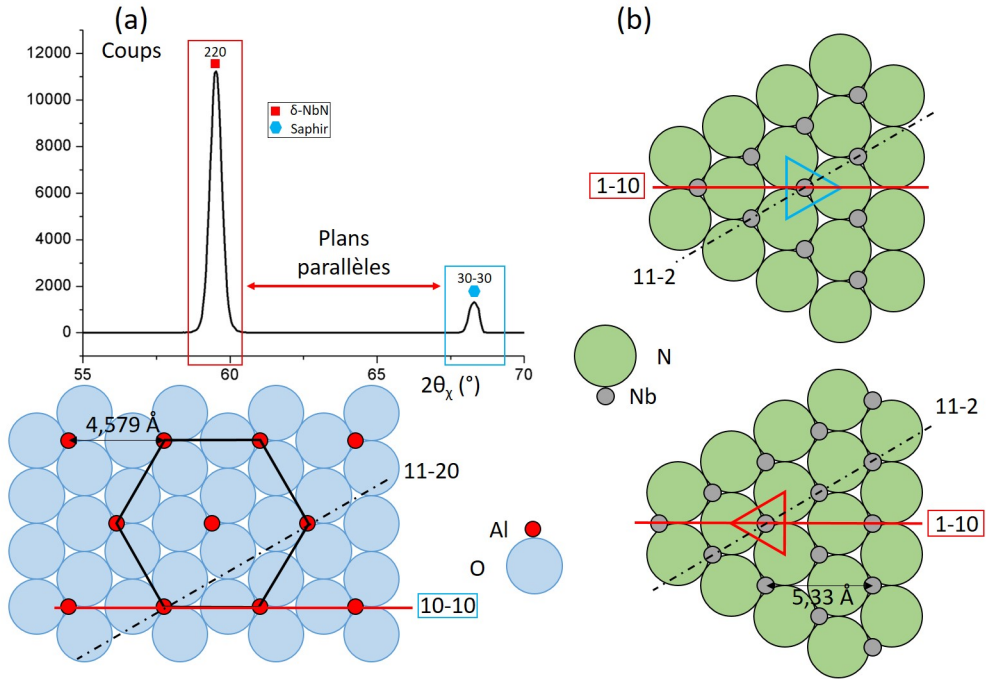


FIGURE 3.7 – (a) Diffractogramme $2\theta_\chi$ d'une couche de NbN épitaxié sur saphir; (b) Relation d'épitaxie entre un plan (0001) du saphir et un plan (111) de NbN.

La figure 3.7 représente la relation d'épitaxie entre les plans (111) du NbN et les plans (0001) du saphir. Le diffractogramme effectué dans le plan montre que les plans δ -NbN ($1\bar{1}0$) sont parallèles au plan saphir ($10\bar{1}0$) par conséquent :

$$\langle 1\bar{1}0 \rangle_{NbN} \parallel \langle 10\bar{1}0 \rangle_{Al_2O_3} \quad (3.1)$$

La présence des variants est issue de l'existence des deux relations :

$$[\bar{1}10]_{NbN} \parallel [10\bar{1}0]_{Al_2O_3} \quad \text{et} \quad [\bar{1}10]_{NbN} \parallel [10\bar{1}0]_{Al_2O_3} \quad (3.2)$$

La couche de NbN germe sur le saphir avec une rotation de 30° . Cette rotation

est issue du référentiel du saphir, les atomes d'aluminium. En prenant comme référence l'oxygène, les plans (100) des deux matériaux sont parallèles.

La frontière entre deux variants est un joint de grains non cohérent. Ce sont des brisures dans la périodicité cristalline. Le raccord entre deux cristaux se fait par les atomes dont la position est commune aux deux réseaux [132]. La densité d'atomes aux abords des joints de grains est inférieure à celle des grains et donc leurs nombres de coordination diminuent. Ceci implique que ces atomes ont une stabilité intermédiaire entre celle des atomes de surface et celle des atomes de cœur.

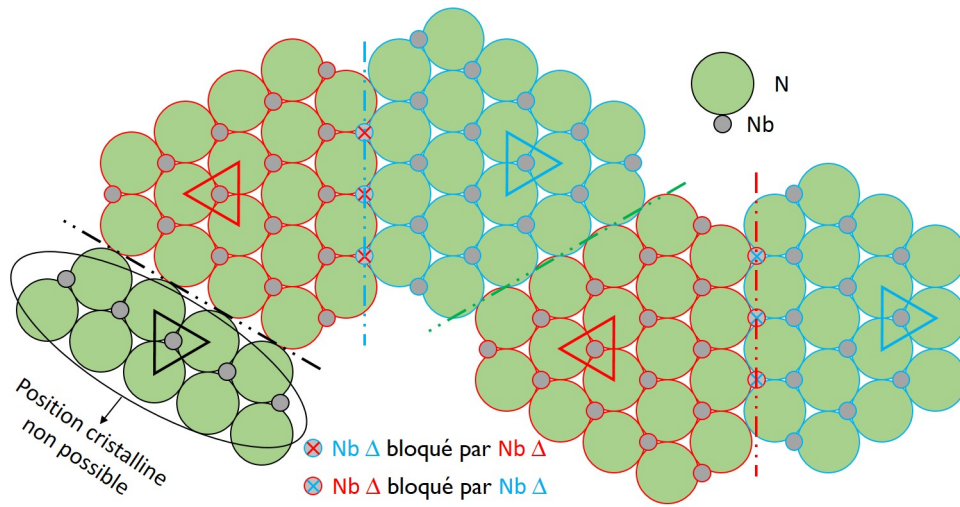


FIGURE 3.8 – Représentation du désaccord entre deux variants, raccord par un plan d'azote (vert, rouge et bleu), raccord par un plan de niobium pour un grain hypothétique (noir).

Prenons le cas particulier où les deux variants sont très exactement issus d'une rotation de 60° . Dans la figure 3.8 les atomes d'azote ont très exactement la même position dans les deux grains (plan vert). Au contraire, les atomes de niobium sont répartis sur deux sites différents (triangle bleu et rouge). Raccorder les deux réseaux par les atomes de niobium n'est pas possible, ils ne peuvent se positionner sur le second réseau (atome barré). Le site sur lequel l'atome de niobium doit se positionner est bloqué par l'encombrement stérique de l'atome de niobium du réseau hôte (plan bleu et rouge). Le plan noir serait hypothétiquement le plus stable, il permettrait d'insérer des atomes de niobium à l'interface. Ces derniers seraient alors en contact avec huit atomes comme dans une maille de NbN cubique primaire. Ce plan est par contre impossible car le cristal entouré en noir n'est pas connecté au

réseau du saphir (voir la figure 3.7).

Le raccord entre les variants ne peut donc se faire que par les plans verts. Seulement les atomes d'azote de l'interface ne sont en contact qu'avec quatre atomes de niobium au lieu de six (plan supérieur et inférieur) et le raccord entre les deux variants se fait par des liaisons azote-azote.

Etant donné que l'atome d'azote à l'interface est en contact avec des atomes de même nature et qu'il n'est en contact qu'avec 2/3 des atomes de niobium, raccorder les deux variants est énergétiquement coûteux. Si ce coût énergétique est trop important, il n'existera pas de "lien" entre les deux variants. Une séparation parfois de l'ordre du nanomètre entre les grains apparaît, conduisant à des joints de grains.

La relation d'épitaxie entre les plans (111) de NbN et (0001) d'Al₂O₃ donne lieu à deux variants. Le joint de grains entre ces deux orientations dicte l'architecture des films de NbN.

Deux types d'architectures ont été observées : des films granulaires et des films que nous qualifions de ramifiés. Chaque architecture apporte des éléments de réponse sur la croissance de NbN. Les conditions d'obtention des films seront développées dans la section (3).

Les films granulaires

Les films granulaires sont des films où les grains sont apparents. Les grains sont ponctuel, il présentent pas de direction plus grande qu'une autre. Ce sont des films avec de fortes quantités de joints de grains.

La figure 3.9 présente des images de MEB de deux films, élaborés à 1000°C. Les films sont composés de grains triangulaires orientés de deux façons différentes, les grains pointés en vert et les grains pointés en rouge. Ces deux orientations sont issues d'une rotation de 60° entre-elles. La direction d'un triangle donne l'information sur le variant associé au grain. En s'attardant sur la cartographie des grains, la répartition des variants est aléatoire. Ils sont d'ailleurs présents dans les mêmes proportions [98].

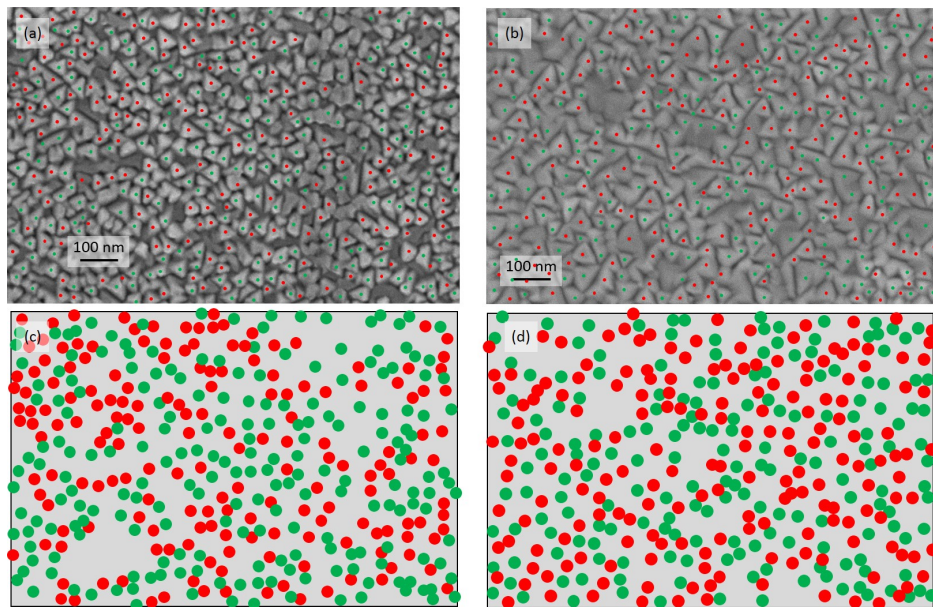


FIGURE 3.9 – (a, b) Images de MEB de deux films granulaires élaborés à 1000°C ; localisation des variants (c, d).

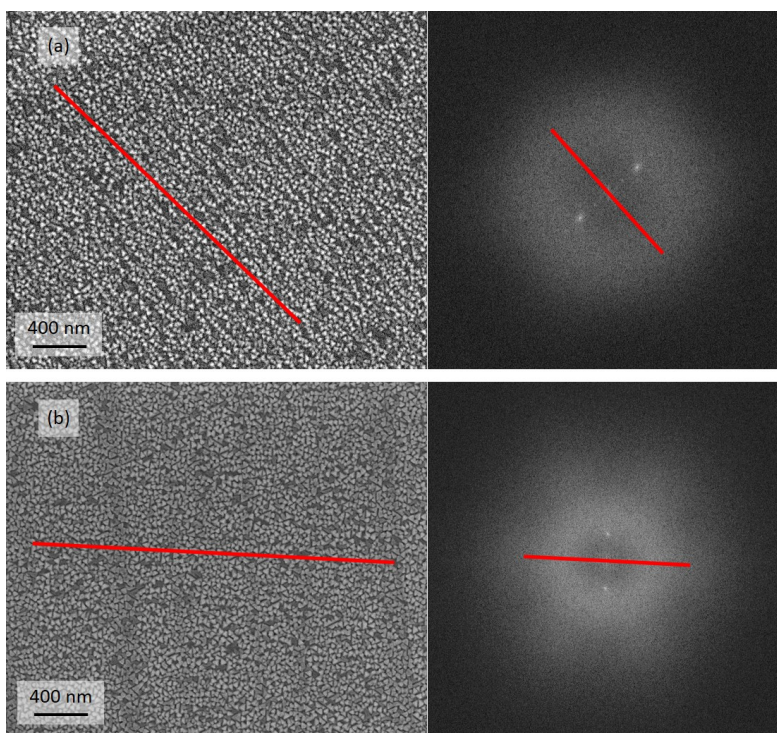


FIGURE 3.10 – Images de MEB de deux films de NbN granulaires élaborés à 1000°C et leurs transformées de Fourier.

Les transformées de Fourier présentées sur la figure 3.10 montrent que les grains, indépendamment de leurs orientations, s'agencent selon une direction perpendiculaire aux deux taches observées. Une analyse DRX a permis de vérifier que cette direction correspond à celle des plans des marches atomiques du substrat. La transformée de Fourier inverse, donne une périodicité de 58 nm soit une valeur très proche de la largeur des terrasses atomiques.

Les transformées de Fourier couplées à la DRX montrent donc que les grains suivent la structure de marche et terrasse du substrat. Les grains ont une taille approximative de 30 à 35 nm. Etant donné la taille des terrasses atomiques (≈ 64 nm), elles peuvent contenir au maximum deux grains sur leurs largeurs. Puisque les grains ont une taille inférieure à celle des terrasses, la croissance du film est colonnaire.

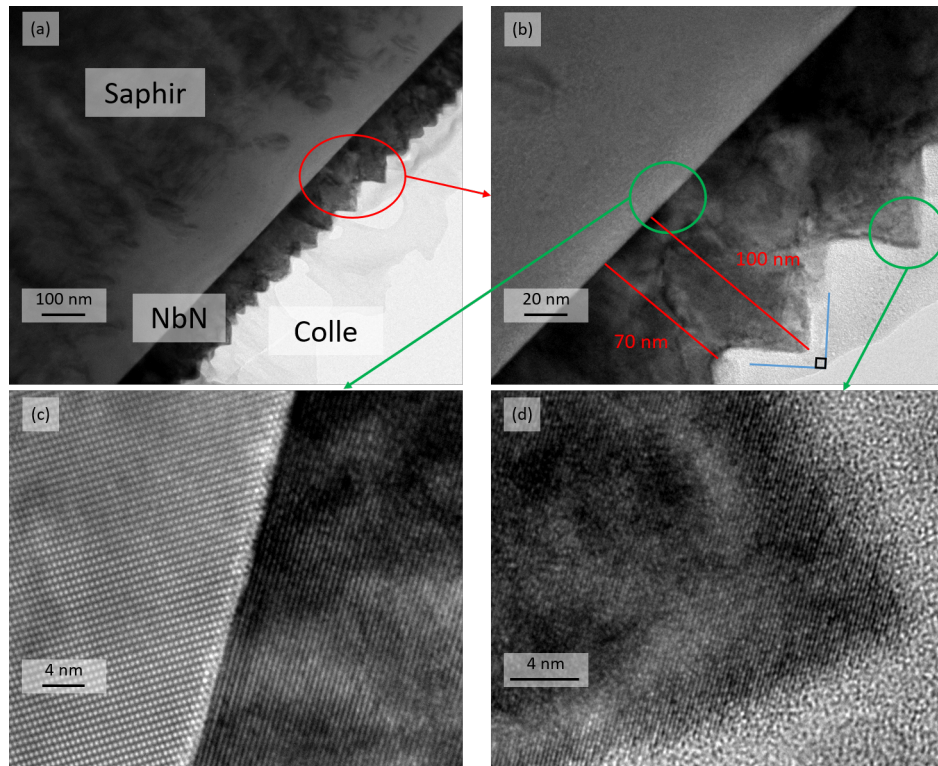


FIGURE 3.11 – Images de MET d'une vue en coupe de l'échantillon présenté sur la figure 3.10 (a).

La figure 3.11 montre des images de MET haute résolution du film présenté sur la figure 3.10(a). La préparation a été faite par un polissage mécanique tripode d'une coupe plane. La vue plane est orientée comme dans les travaux de Mercier et al. [129] selon $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($10\bar{1}0$) et donc $\delta\text{-NbN}$ ($1\bar{1}0$).

L'amincissement final a été fait au PIPs (5 keV 8°-8° 240 min + 3 keV 4°-4° 30 min). La figure 3.11(a) montre qu'il reste de la colle au-dessus des grains, C'est une preuve que les grains ont gardé leurs formes originelles. La figure 3.11(b) montre que l'épaisseur de la couche est de 100 nm au sommet des grains, mais le film n'est continu que sur 70 nm. Cette image montre aussi que le sommet des grains présente un angle approchant les 90°. Cet angle s'observe sur tout les grains de la figure 3.11(a). La figure 3.11(c) montre que l'interface entre le NbN et le saphir est nette. Lorsque les plans de saphir sont terminés, les plans de NbN commencent. Aucune couche d'accommodation n'est observée. Les figures 3.11(c) et 3.11(d) montrent que de l'interface jusqu'au sommet des grains seuls les plans (111) du NbN sont observés. L'angle de 90° observé sur la figure 3.11(b) donne une indication sur la nature des plans à la surface des grains.

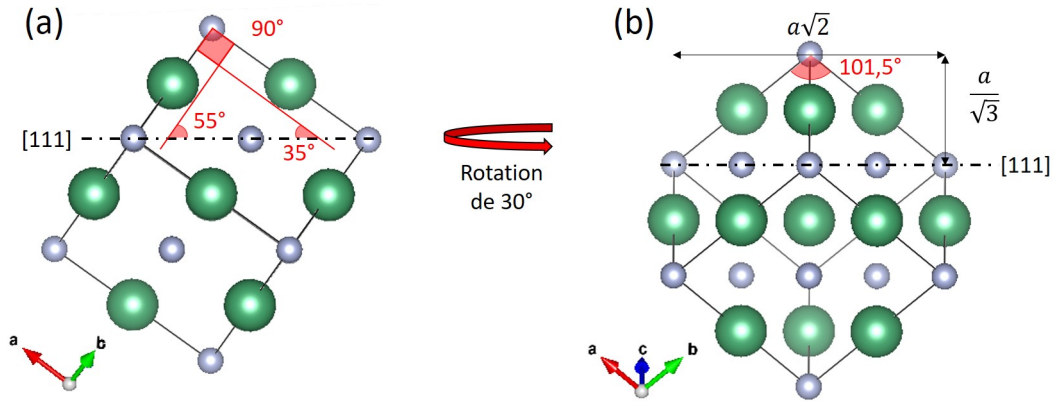


FIGURE 3.12 – Représentation des angles observable en vue plane ; les plans (111) sont à l'horizontal

La figure 3.12 est une représentation de l'angle observable pour un grain tétraédrique épitaxié selon [111] avec des faces se terminant par des plans (100). Les angles minimum et maximum de la vue plane d'un tétraèdre s'observent par une rotation de 30°. Dans cette section il a été montré que les deux seules orientations des grains de NbN sont issues d'une rotation de 60°. Par conséquent, en vue plane l'angle observé sera le même pour tous les grains. Pour des facettes issues de plans (100), l'angle observé se situe entre 90° (figure 3.12(a)) et 101,5° (figure 3.12(b)). Si les facettes des grains étaient issues de plans (110) ou (111), l'angle observé se situerait respectivement entre 125° et 135° ou 55° et 60°.

L'imagerie effectuée par MET a été la seule solution acceptable pour l'observation de l'angle entre les facettes de la surface. L'imagerie effectuée

par MEB ne donne qu'une appréciation de la profondeur, elle est sujette à de nombreux artefacts. Pour l'analyse effectuée par AFM, le rayon de courbure de la pointe s'évalue de 15 à 30 nm selon son état. Puisque la distance entre deux sommets est de 80 nm et la dépression de 30 nm, la technique AFM n'est pas adaptée pour l'observation de la profondeur des grains ou de l'angle des facettes.

Les films granulaires sont composés de deux variants de NbN répartis aléatoirement. Ils s'agencent clairement sur les terrasses atomiques du substrat. Les plans présents à la surface des grains sont des plans (100).

Les films ramifiés

Les films ramifiés sont tous les films possédant des grains allongés, avec une largeur nettement inférieure à sa longueur. Nous incluons tous les films avec des grains larges séparés les uns des autres par une dépression.

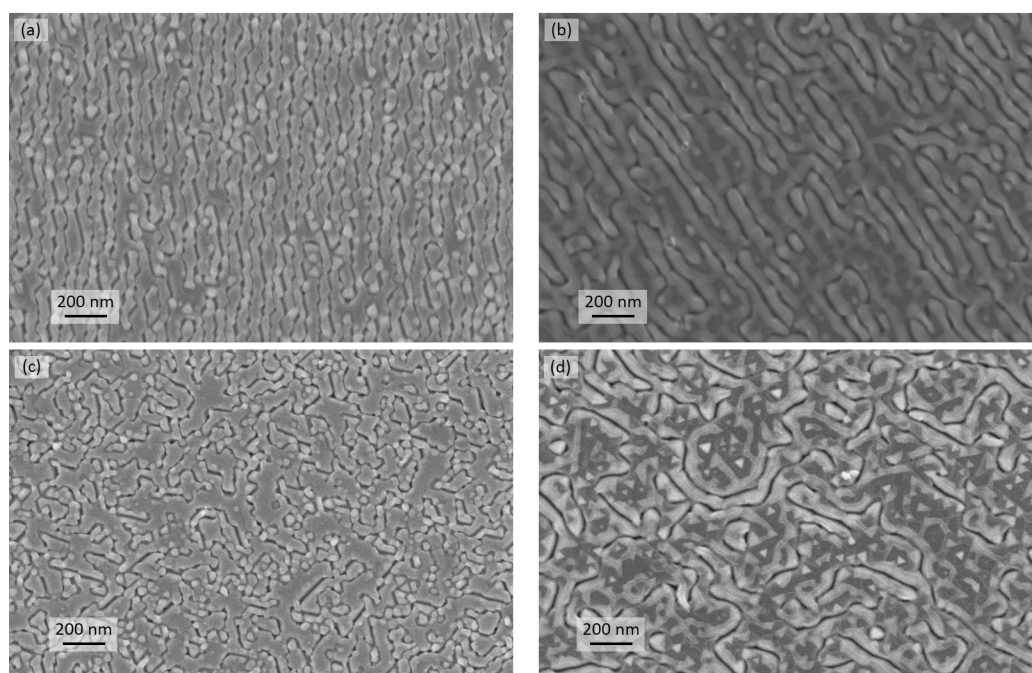


FIGURE 3.13 – Images de MEB d'architectures ramifiées avec des grains parallèles (a)(b) ou des plaques (c)(d); élaborées à 1200°C (a)(c) et 1250°C (b)(d)40; d'une épaisseur de 100 nm (a) 40 nm (b)(d) 45 nm (c).

La figure 3.13 présente quelques architectures ramifiées typiques. L'image 3.13(a) est un film élaboré à 1200°C. Il présente des grains allongés agencés parallèlement les uns aux autres. Leur taille moyenne est de 60 nm de large et

1 à 3 μm de long. Le film présenté sur la figure 3.13(b) a une architecture très proche de celle de la figure 3.13(a). Il a par contre été réalisé à 1250°C. C'est pourquoi les grains ont une forme légèrement différente. Les films présentés sur les figures 3.13(c, d) présentent clairement des architectures ramifiées. Ils possèdent par contre des grains désorientés soit entre les plages (c), soit à l'intérieur des plages (d). Ils ont été élaborés à 1200°C (c) et 1250°C (d).

Dans cette section, nous nous baserons essentiellement sur l'échantillon (a) de la figure 3.13. Cet échantillon va permettre d'expliquer plusieurs phénomènes liés à la nucléation de NbN sur saphir (0001). Comme pour les films granulaires, les films ramifiés présentent les deux types de variant. Par conséquent, il est nécessaire de les cartographier.



FIGURE 3.14 – Cartographie EBSD de la surface du film avec en bleu et rouge les deux variants des plans (111) du NbN.

La figure 3.14 présente la cartographie EBSD de la couche avec en rouge et en bleu les différents variants. Tout d'abord, chaque grain présente un seul variant sur toute sa longueur. Second point notable, il y a une alternance des variants, chaque grain est entouré de deux variants différents.

Une analyse DRX hors plan a permis de vérifier la direction de l'angle de coupe. Les grains sont alignés parallèlement aux plans des marches atomiques du substrat. Dans la section (1.1), la taille des terrasses atomiques observée était de 60 nm (figure 3.3). Les substrats commerciaux ont des angles de coupe de $0,2^\circ$ soit une taille théorique de 63 nm. La marge d'erreur et la répartition de l'angle de coupe à la surface du substrat ne sont pas indiquées par le fabricant. Si par exemple, la marge d'erreur est de $\pm 0,1^\circ$, la taille théorique des terrasses varie alors de 42 à 126 nm.

La figure 3.15 montre que sur une distance typique de 10 marches atomiques, il est possible de compter 10 à 11 grains (a). Le même constat est fait sur la cartographie EBSD (b). Les grains ont donc une dimension équivalente à celle des terrasses. Ainsi chaque terrasse est composée d'un seul variant de NbN. En conclusion, les grains allongés du film correspondent à

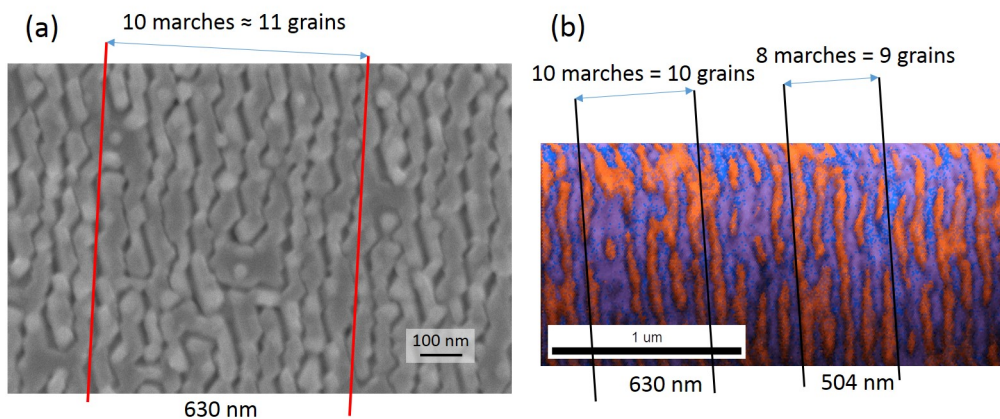


FIGURE 3.15 – Repérage de la quantité de grains en fonction de la quantité de marches pour une image MEB (a) et une cartographie EBSD (b).

la surface des terrasses du substrat. Les analyses EBSD ne permettent que de connaître l'orientation de la surface des grains, tout du moins sur une profondeur de 10 à 15 nm. Afin de comprendre de quelle façon les grains sont apparus, nous avons cartographié leurs orientations dans l'épaisseur par la technique ASTAR.

Deux préparations de MET ont été utilisées pour cartographier cet échantillon. Tout d'abord, une lame élaborée par la technique FIB : l'utilisation de cette technique permet de réaliser une lame dans le sens des grains. De cette façon, il est possible de savoir si le grain est mono-domaine de l'interface jusqu'à la surface. La seconde préparation a été effectuée par le laboratoire LMGP par polissage mécanique en biseau terminée par un amincissement ionique. Cette lame permet une observation en haute résolution, cette lame est elle aussi orientée selon $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($10\bar{1}0$) et donc $\delta\text{-NbN}$ ($1\bar{1}0$). Elle permet aussi une cartographie par la méthode ASTAR perpendiculairement à la longueur des grains. Puisque nous utilisons des substrats isolants, le faisceau du MET a beaucoup de mal à être stabilisé dans la technique ASTAR. La lame FIB présente une épaisseur homogène à longue distance et a l'avantage d'être fixée sur son support (rondelle de cuivre) par une soudure conductrice. Elle est donc bien plus adaptée à la cartographie ASTAR.

La figure 3.16(a), montre que dans le sens des grains, un variant unique est observé de l'interface à la surface. Une portion présente l'autre variant, mais elle est à la jonction entre deux grains. C'est donc un résidu d'un grain d'une autre marche. La cartographie (b) montre un variant de 60 nm. L'image est de qualité moyenne car la déviation du faisceau par le saphir était très forte.

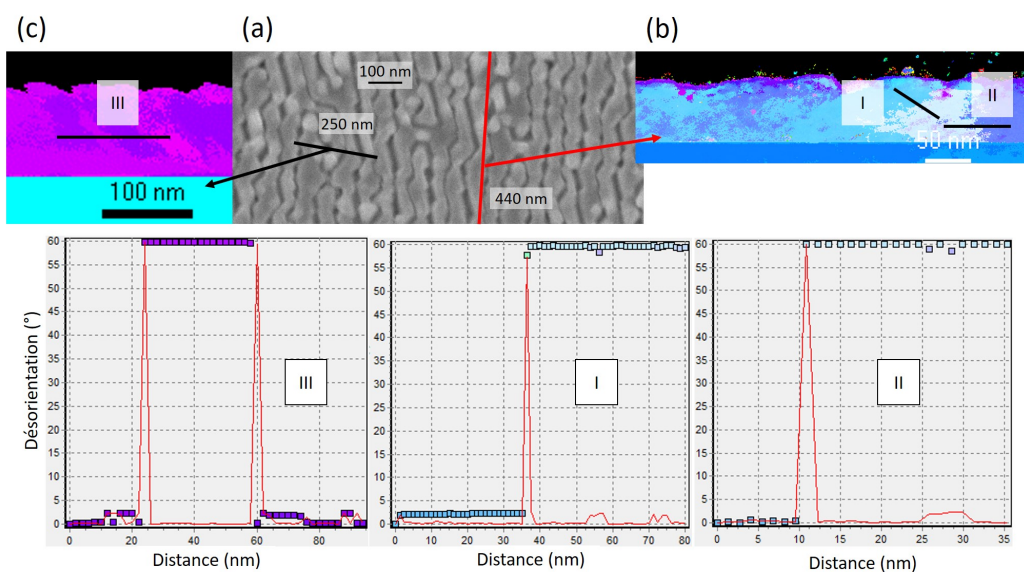


FIGURE 3.16 – Cartographie ASTAR du film de NbN ; (a) image de MEB des grains ; (b) la lame FIB sélectionnée dans le sens d'un grain ; (c) coupe transversale hors sens de grains issue du polissage mécanique ; I, II, III cartographie de la désorientation des grains.

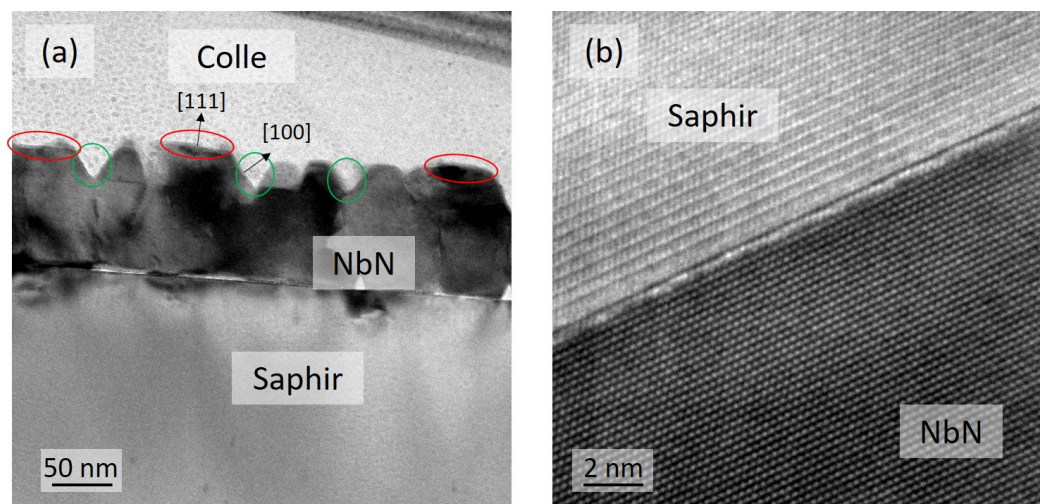


FIGURE 3.17 – Images de MET d'une vue en coupe du film de NbN perpendiculairement aux marches du substrat avec (a) une vue d'ensemble et (b) une image haute résolution de l'interface du NbN avec le saphir.

La figure 3.17 montre des analyses effectuées par MET. Sur l'image (a),

la colle est présente et deux types de facettes sont visibles. En vert les facettes sont espacées à angle droit. Elles correspondent aux plans (100) du NbN. En rouge, des facettes sont parallèles au substrat. Elles doivent donc correspondre au plan (111) du NbN. L'image (b) montre que cette fois encore aucune couche d'accommodation n'est visible à l'interface. Le NbN est d'ailleurs cubique orienté (111) sur toute son épaisseur.

Les grains allongés des films ramifiés ont un agencement équivalent à la structure de marche et terrasse du substrat. L'alternance des variants semble avoir un lien avec l'anisotropie des plans du saphir. Deux types de plans sont présents à la surface du film, les plans (100) et les plans (111).

Les films en deux dimensions

La connaissance de la taille des germes cristallins avant d'atteindre leur taille critique est complexe. La taille critique d'un germe se rapporte à la surface maximale qu'il recouvre avant de rencontrer d'autres germes. Cette taille est observable dans des films ultra-minces de l'ordre de 5 nm. La conductivité électrique élevée du NbN permet l'analyse et l'observation de ces films par MEB.

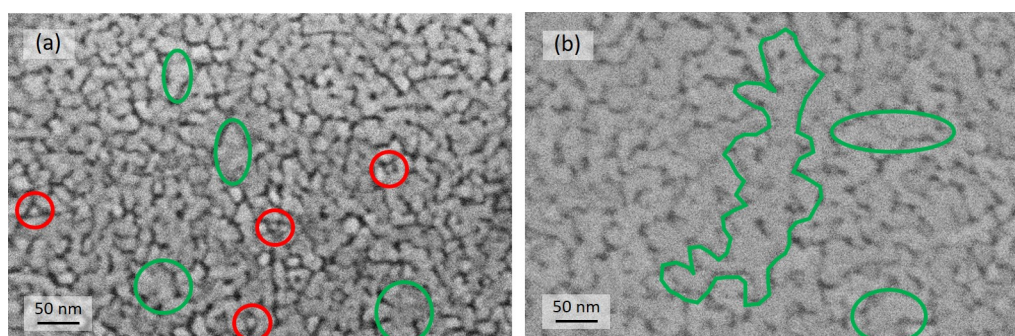


FIGURE 3.18 – Images de MEB de la surface de deux films de 7 nm élaborés à 1000°C, avec respectivement, entourés en vert et rouge, des grains larges et des grains solitaires.

Sur la figure 3.18 deux familles de grains se distinguent. Des grains solitaires (entourés en rouge) qui ont une taille moyenne de 9 à 12 nm et des grains larges (entourés en vert) qui ont une taille moyenne de 30 à 50 nm (a). Sur des films particulièrement ramifiés, certains domaines peuvent dépasser les 200 nm (b). Aux tous premiers instants du dépôt, la surface du substrat est constellée de germes cristallins. Au vu des tendances exposées dans la section (1.2), si les germes cristallisent dans la même orientation, ils devraient normalement coalescer. Par contre si ce sont deux variants différents, ils

seront séparés par un joint de grains non cohérent ce qui se traduit par une dépression.

Les grains larges sont donc composés de plusieurs germes cristallins de même orientation. Les grains solitaires sont eux composés de quelques germes ou d'un seul germe, entourés de germes de variants opposés. La taille des grains solitaires doit donc coïncider à peu près avec la taille critique d'un germe cristallin.

Etant donné la taille moyenne des grains des films granulaires 30 - 35 nm, leur surface est de 1000 nm². Les germes cristallins ont une taille typique de 10 nm donc une surface de 100 nm². Par conséquent les films granulaires ont des grains composés d'en moyenne 10 germes. Il existe donc même pour ces films une sélection partielle des variants.

3.1.3 Discussion sur l'hétéroépitaxie de NbN

Cette section est une discussion sur l'hétéroépitaxie de NbN sur saphir. Elle se base sur les observations effectuées dans les sections précédentes.

Energie de surface et supersaturation

L'observation des films granulaires a montré que leur croissance est colonnaire et que la surface des grains présente des plans (100). Les films ramifiés par contre, présentent en même temps des plans (111) et des plans (100).

La forme d'un cristal dépend du plan exposé durant la croissance. La croissance cristalline est essentiellement un phénomène de minimisation de l'énergie de surface. L'énergie de surface d'un plan cristallin dépend de deux paramètres, la densité et le type de liaisons pendantes par unité de surface. Le nombre de liaisons pendantes d'un atome n_{lp} est l'écart entre son nombre de coordination et celui d'un atome de cœur. La densité de liaisons pendantes d_{lp} dépend donc de la densité d'atomes d_{atm} d'un plan et du nombre de liaisons pendantes qu'ils forment. Il existe deux types de liaisons pendantes dans le NbN : selon si elles proviennent de l'azote ou du niobium, leurs polarités seront respectivement électronégatives ou électropositives.

Pour les échantillons granulaires, l'angle des facettes des grains de NbN observé est de 90° (figure 3.11). Dans le système cubique cela correspond à des plans (100). Les facettes des grains étant de forme triangulaire, chaque face de la pyramide observée en imagerie MEB est un plan de la famille (100). Les plans d'indices (hkl) élevés ont donc des énergies de surface élevées. Durant la croissance, ces plans tendent à disparaître en faveur de plans d'énergies de surface plus faibles. Les familles de plan nominal comme (100), (110) ou

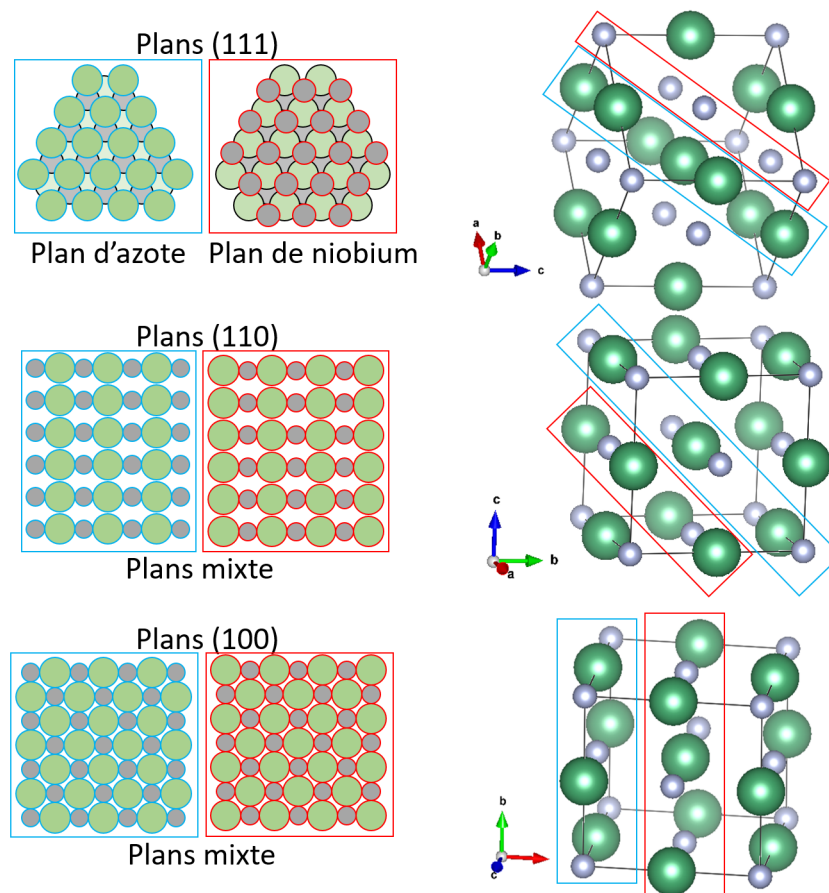


FIGURE 3.19 – Représentation de deux plans consécutifs de chaque famille de plan : (111) (110) et (100).

(111) ont la plus grande densité d'atomes et donc la plus faible énergie de surface.

TABLE 3.1 – Nombre de liaisons pendantes par atome, densité d'atome, densité de liaison pendante par unité de surface ($\text{\AA}^2$), polarité générale des plans.

Atome	n_{lp} (lp.atm $^{-1}$)	d_{atm} (atm. $\text{\AA}^2$)	d_{lp} (lp. $\text{\AA}^2$)	Polarité des liaisons
plan 100	1	4	4	neutre
plan 110	2	2,83	5,66	neutre
plan 111 (N)	3	2,31	6,93	électronégatif
plan 111 (Nb)	3	2,31	6,93	électropositif

Le nombre de coordinations normal d'un atome d'une maille cubique face centrée est égal à 6. La figure 3.19 représente les atomes de surface pour chaque type de plan. Le nombre de coordination des plans (100), (110) et (111) sont respectivement de 5, 4 et 3. Le tableau 3.1 montre que les plans aux plus faibles indices hkl présentent les atomes avec le moins de liaisons pendantes. Toutefois, ils ont la plus forte densité d'atome par unité de surface. Malgré cela, la densité de liaisons pendantes par unité de surface d'un plan augmente avec ses indices de Miller (hkl). La figure 3.19 soulève aussi que contrairement aux plans (100) et (110), les plans (111) sont, soit des plans de niobium, soit des plans d'azote. Ils forment donc des liaisons pendantes polarisées.

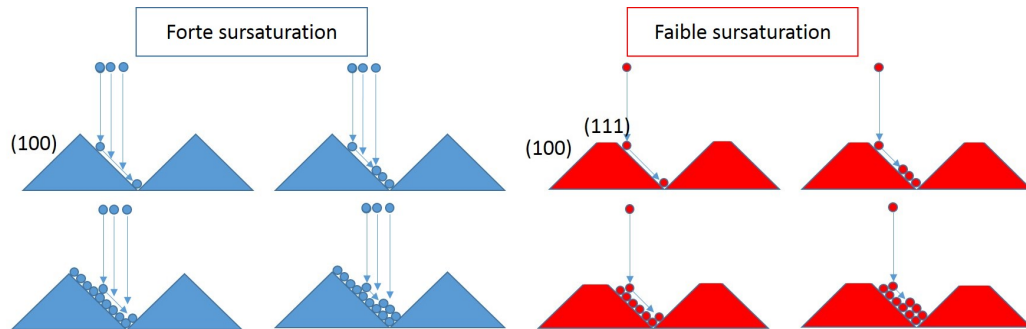


FIGURE 3.20 – Représentation de la croissance d'un film.

Les plans (100) sont plus stables que les plans (110) qui sont eux-mêmes plus stables que les plans (111). L'énergie de surface des plans (111) est encore augmentée par la polarité de leurs liaisons pendantes.

La croissance cristalline dépend de l'énergie des plans atomiques en surface, mais aussi de la quantité de réactifs présents à la surface du cristal. Un

second paramètre doit donc être introduit, la sursaturation [133]. La sursaturation représente le rapport entre la quantité de réactifs présents à la surface du cristal et la quantité nécessaire à sa croissance.

La figure 3.20 montre que, lors de la croissance, les atomes se déposent à la surface, puis migrent au bord des grains. C'est le mode de croissance normale observé pour un cristal épitaxié [134]. Ce mode de croissance s'explique par l'énergie des atomes aux bords du grain. Leurs nombres de coordination sont plus importants et donc leurs énergies sont inférieures. La figure 3.20 représente deux cas, un système en forte sursaturation et un système en faible sursaturation.

Lorsque la sursaturation est forte, l'ajout de réactif est suffisamment important pour que les atomes insérés finissent un plan (100) avant de s'insérer sur un plan (100) suivant. Dans les systèmes en faible sursaturation par contre, il n'y a pas assez de réactifs pour terminer la croissance des plans (100). Les plans (100) étant incomplets, la surface se termine par un plan (111). La faible sursaturation se traduit donc par une vitesse de croissance des plans (100) plus rapide que celle des plans (111). Ce phénomène a déjà été observé dans la littérature pour des dépôts de nitrure de titane [117].

Les films ramifiés présentent des grains larges avec à leur surface, des plans (100) et (111) (figure 3.17). La présence simultanée de ces plans suppose que ces films ont été élaborés dans des conditions de faible sursaturation. La différence d'énergie de surface des deux plans reste par contre inchangée.

Films granulaires Les films granulaires sont composés de grains d'une largeur moyenne de 30 nm. Leurs surfaces présentent uniquement les plans (100) $v_{(111)} > v_{(100)}$.

La taille critique des germes cristallins présentée en section (1.2.3) est d'une dizaine de nanomètres. La taille critique d'un germe cristallin est issue du rapport entre sa vitesse de croissance parallèle au plan et la densité de germes à la surface du substrat. Dans ce système, la croissance parallèle au plan s'effectue par l'ajout d'atomes sur des plans (110), les plans perpendiculaires étant les plans (111). L'énergie de surface des plans (111) étant supérieure à celle des plans (110), ils croient plus vite. Ceci est caractéristique d'une croissance colonnaire. Etant donné le désaccord de réseau cristallin entre les deux variants, les germes lorsqu'ils se rencontrent ne coalescent que s'ils sont du même variant. L'ensemble de ces facteurs donne donc des films granulaires issus d'une croissance colonnaire.

Films ramifiés Les films ramifiés sont composés de grains d'une largeur minimum de 60 nm et d'une longueur de l'ordre du micromètre. Sur leurs

surfaces, les plans (100) et (111) sont visibles, par conséquent $v_{(111)} \simeq v_{(100)}$.

L'apparition des films ramifiés peut s'expliquer de deux façons :

La première hypothèse est qu'ils peuvent être issus d'une croissance par avancée de marches. Si c'est le cas, les atomes, lorsqu'ils se déposent à la surface du substrat, ont assez de mobilité pour rejoindre le bord de marche. Ce placement en bord de marche apporte de la stabilité aux atomes du germe car leurs nombres de coordination augmentent. Une fois sur la marche, le germe croît alors parallèlement au substrat, les atomes étant plus stables sur le bord du germe. Le germe se propage alors jusqu'à atteindre le bord de la terrasse. Etant donné l'architecture observée, les grains ne peuvent pas dépasser ce bord, ce qui veut dire que les grains de la terrasse suivante ont déjà une hauteur supérieure à celle de la marche (0,22 nm). Il y a alors formation d'un joint de grains.

La seconde hypothèse est que ces films ont une croissance colonnaire. A la différence des films granulaires, tous leurs germes sont orientés de la même façon (les mêmes variants sur une même terrasse). S'il y a une sélection des variants à la surface des terrasses, les germes cristallins coalescent. Les domaines formés sont alors cohérents et les joints de grains entre les germes, s'ils existent, ne sont pas visibles.

La faible sursaturation observée par la présence des plans (111) en surface, rend plausible l'hypothèse de la croissance par avancée de marche mais ne contredit pas la seconde hypothèse.

L'énergie de surface des différents plans atomiques du NbN explique l'aspect des films granulaires : les plans (100) en surface, la croissance colonnaire. Par contre, ce modèle n'est pas suffisant pour expliquer l'apparition de films ramifiés et l'alternance des variants à leur surface.

Hypothèse de l'épitaxie sélective

Dans les sections précédentes, nous avons démontré qu'il existe une sélection des variants dans les couches de NbN épitaxiées sur saphir. Les films ramifiés présentent un variant unique par marche atomique. Dans une moindre mesure, les films granulaires présentent des tailles de grains nettement supérieures à la taille des germes cristallins. Il y a donc probablement une sélection partielle des variants. Ce phénomène n'a pour le moment pas été rapporté dans la littérature. A la lumière des informations dégagées au travers de ce chapitre, les hypothèses suivantes peuvent être énoncées.

Dans la section (3.1.2), il a été montré que la disposition des tous premiers plans de niobium et d'azote fixe le variant du cristal. Elle montre aussi que les atomes de niobium se positionnent sur les sites octaédriques du plan d'azote sous-jacent, ce qui est équivalent à l'arrangement des atomes d'aluminium

sur les plans d'oxygène. La principale différence entre les plans de saphir est de NbN vient du fait qu'un plan d'aluminium n'occupe que $1/3$ des sites octaédriques du plan d'oxygène.

La section (3.1.1) a montré que les plans du saphir sont anisotropes. A chaque plan d'oxygène consécutif, les atomes d'aluminium se positionnent sur des sites octaédriques opposés. Le type de sites est défini par la direction du triangle reliant le centre des trois atomes le formant (figure 3.4). Les deux sites ne peuvent être occupés en même temps car l'atome du premier site bloque l'autre site par son volume. Les variants sont issus du remplissage de l'un ou l'autre de ces sites octaédriques.

Afin de bien comprendre l'hétéroépitaxie sur saphir, il faut tout d'abord considérer les différentes surfaces possibles du saphir, à savoir quel plan atomique se trouve à sa surface (Al1, Al2 ou O1) [125].

Plan d'oxygène Le premier cas concerne le saphir terminé par un plan d'oxygène. Etant donné l'affinité de l'aluminium avec l'oxygène, le saphir exposé à l'air peut présenter ce type de plan.

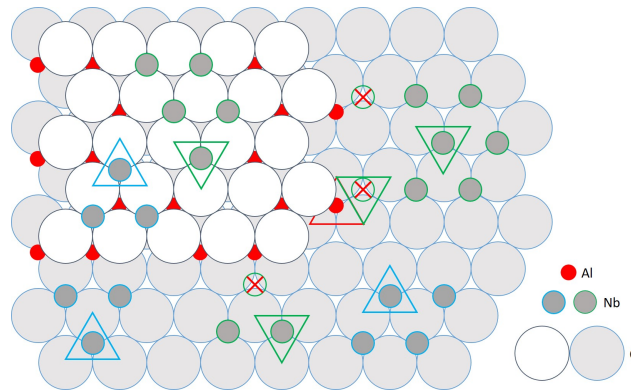


FIGURE 3.21 – Représentation de plusieurs germes cristallins de NbN à la surface de deux plans consécutifs du saphir terminé par des plans d'oxygène.

La figure 3.21 montre qu'il n'existe pas de possibilité de sélection de variant sur une terrasse d'oxygène. Par contre le bord de marche lui, s'il présente un atome d'aluminium bloquera un type de site octaédrique. Les terrasses peuvent accueillir les variants bleus et verts, mais le bord de marche représenté bloque les variants verts. Cette représentation n'est juste que si les atomes d'aluminium sont présents sur le bord de marche.

Les plans d'oxygène ne peuvent donc sélectionner les variants qu'à deux conditions : les atomes d'aluminium doivent être en bord de marche et la croissance du NbN doit se faire par avancée de marche. Nous avons exposé

dans la section (3.1.3) que la croissance par avancée de marche est une des explications possibles de l'architecture des films ramifiés. Ce complément d'information permettrait donc d'expliquer l'alternance des variants observée dans ces structures.

Si au contraire la croissance est colonnaire, à cause de la différence d'énergie de surface des plans (100), (110) et (111), ce type de plan ne donnera pas lieu à des films ramifiés. Au vu de la taille critique des germes (10 nm) et de la taille des terrasses (60 nm), 1/6ème des germes sont à proximité des marches. Dans le cas où ils se placent sur la terrasse, alors seulement 1/6ème d'entre eux seront sélectionnés. Sur le reste de la terrasse, la distribution des variants sera statistique.

Plans d'aluminium Le deuxième cas concerne le saphir terminé par plan d'aluminium. Puisque l'atmosphère réactionnelle est réductrice, il est possible que le saphir puisse présenter un plan complet d'aluminium à sa surface. Comme exposé dans la section (1.1), un seul des deux plans d'aluminium devrait être stabilisé (Al1), mais dans un cas extrême, il est possible d'imaginer que deux plans soient présents (Al2). Nous commencerons par le cas où un seul plan est présent. Dans ce modèle, seulement 1/3 des sites octaédriques de la surface du saphir sont occupés.

Notre hypothèse se basera sur des modèles sphériques comme dans les explications précédentes. Nous tiendrons aussi compte de l'électronégativité et du nombre d'oxydation de chaque atome (tableau 3.2).

TABLE 3.2 – Caractéristiques des atomes, O, N, Al, Nb.

Atome	Electronégativité	Degrés d'oxydation
Oxygène	3,44	-II
Azote	3,04	-I/-III,
Aluminium	1,61	+III
Niobium	1,6	+I/+V

Dans le cas où un seul plan d'aluminium est à la surface, l'accommodation des deux matériaux devrait passer par la formation d'un plan composite Nb_2Al ou NbAl . Les oxydes stables de Nb et Al sont Al_2O_3 et Nb_2O_5 , soit des degrés d'oxydation métallique de +III et +V. La différence de nombre d'oxydation provient des propriétés intrinsèques de l'aluminium qui a pour seul degré d'oxydation +III.

Etant donné l'électronégativité équivalente des deux métaux et de la flexibilité du degré d'oxydation du niobium, la stabilité du plan composite face aux plans d'oxygène et d'azote repose sur les atomes de niobium. Nous pou-

vons aussi ajouter que, puisque le NbN est un matériau non stœchiométrique, le plan composite peut être en contact avec un plan partiel d'azote. Par conséquent, la couche d'accommodation peut aussi mettre en jeu des lacunes atomiques tout en gardant la structure cfc du nitrure de niobium. Le détail de sa stabilité ne se prouvera que par des simulations, des calculs *ab initio* par exemple.

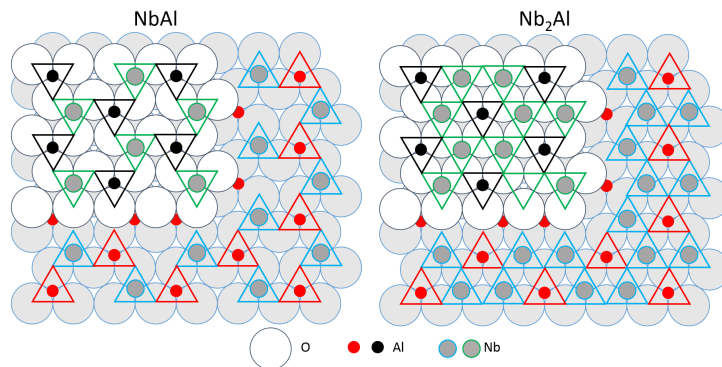


FIGURE 3.22 – Description des deux plans composites NbAl et Nb₂Al.

Supposons que les plans composites sont stables, la figure 3.22 représente la structure possible des plans composites NbAl et Nb₂Al. L'aluminium est présent sur un seul type de site octaédrique (triangle rouge et triangle noir). Les atomes de niobium n'ont donc pas d'autres possibilités que de se placer sur les mêmes sites : bleu avec rouge et vert avec noir. Les sites étant ainsi bloqués par cette sélection, les variants sont donc déterminés par le type de terrasse.

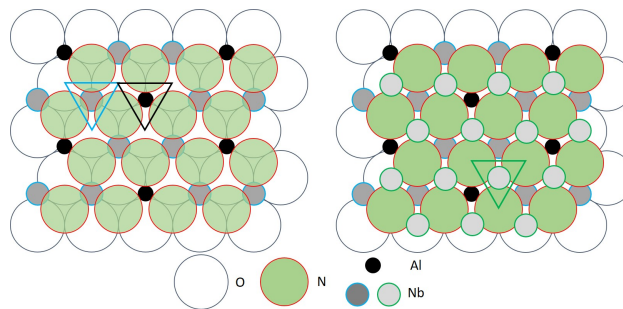


FIGURE 3.23 – Insertion d'un plan d'azote puis d'un plan de niobium sur une terrasse à partir du plan composite Nb₂Al.

L'image 3.23 représente l'insertion des plans suivants du nitrure de niobium après la formation du plan composite.

Double plan d'aluminium Dans le cas extrême où ce sont deux plans d'aluminium en surface, l'accommodation des deux matériaux peut passer par une étape de nitruration. En partant du principe que le plan d'azote s'agence de la même façon que pour le nitrure d'aluminium, alors les atomes d'azote se positionnent au-dessus des atomes d'aluminium.

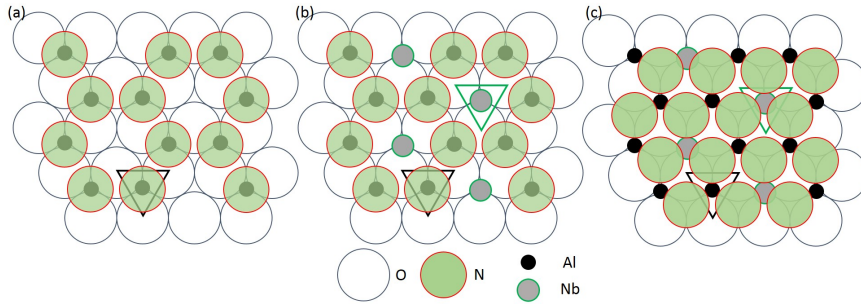


FIGURE 3.24 – Ajout d'un plan d'azote puis un plan de niobium.

La figure 3.24 montre que le plan d'azote à la surface n'est pas complet (a). Il est donc probable qu'une fois l'aluminium nitruré, les atomes de niobium s'insèrent sur les sites toujours libres du plan d'oxygène (b). L'insertion des atomes de niobium devrait donc déstabiliser les atomes d'azote et les déplacer sur les sites du plan composite NbAl_2 formé (c). La croissance est alors similaire aux plans composites NbAl et Nb_2Al .

Puisque les marches atomiques consécutives du saphir présentent une alternance dans la position des atomes d'aluminium, elles peuvent donc sélectionner le variant du NbN à leur surface. Deux hypothèses ont été présentées. Le saphir se termine par un plan d'oxygène. Le blocage des variants s'effectue en bord de marche, la croissance se fait donc par avancée de marche. L'autre hypothèse suppose que le saphir se termine par un ou deux plans d'aluminium. Il y a formation de plans composites NbAl , Nb_2Al ou encore NbAl_2 . La terrasse sélectionne les variants et peut alors être colonnaire, mais rien n'empêche une croissance par avancée de marche. Nous allons voir dans la section suivante que les conditions réactionnelles nécessaires à la sélection des variants ne sont pas encore claires.

3.2 Etude paramétrique du procédé

L'étude des paramètres d'élaboration permet de comprendre comment modifier la qualité et l'aspect des films. La qualité d'un film s'évalue à son degré d'épitaxie. Ceci veut dire que les films doivent d'une part être composés uniquement de la phase $\delta\text{-NbN}$, d'autre part la désorientation des grains doit

être réduite au maximum. Enfin dans la mesure du possible la dispersion des variants doit être limitée.

3.2.1 Préparation de la surface

Afin d'élaborer un film de NbN dans les meilleures conditions possibles, l'état de surface du substrat doit être le plus parfait possible. Nous ne travaillons pas en salle blanche, la surface des substrats peut donc présenter toute sorte de pollutions, soit par l'adsorption de molécules carbonées et d'eau, soit par des poussières. Le nettoyage par des solvants permet de supprimer les poussières, mais la propreté des solvants n'est jamais parfaite.

La préparation de la surface des substrats se fait par un procédé thermo-chimique. Un recuit à haute température sous hydrogène est effectué juste avant le lancement de la procédure de dépôt (voir chapitre 2, section (1.3)). Le recuit permet de nettoyer la surface par évaporation, réduction et décomposition des pollutions.

L'utilisation d'oxygène dans le réacteur est proscrite, tout d'abord à cause de la charge métallique qui, si elle était oxydée à haute température empêcherait l'élaboration des précurseurs chlorés. De plus, le suscepteur est en graphite et le porter à une température supérieure à 1000°C sous oxygène activerait sa combustion.

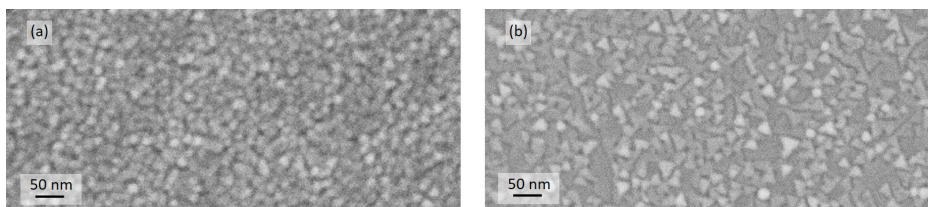


FIGURE 3.25 – Images MEB de la surface de deux films de NbN déposés lors d'une même expérience sur (a) un substrat de saphir recuit *ex situ* 2 heures à 1200°C sous air (b) un substrat de saphir non recuit.

Des recuits sous oxygène des substrats ont été réalisés *ex situ*. L'idée est d'obtenir des surfaces ordonnées avec des terrasses atomiques bien définies [135]. Les recuits ont été effectués pendant deux heures à une température de 1200°C sous air. L'atmosphère du four doit être la plus propre possible. Les premiers essais ont été réalisés dans des tubes d'alumine fritté. Malheureusement, ces tubes sont fragiles et produisent des particules d'alumine qui se déposent sur la surface. Pour pallier ce problème, les substrats ont été protégés dans un tube de quartz. Ce type de recuit a permis d'observer les marches atomiques présentées précédemment sur la figure 3.3.

Une expérience de dépôt de NbN a été réalisée avec deux substrats de saphir, un substrat n'ayant pas subi de traitement thermique et un substrat recuit *ex situ* sous oxygène. L'aspect de ces deux films issus de la même expérience est présenté sur la figure 3.25.

Les deux films ont une épaisseur de 11 nm (résultats obtenus par XRR) et ont été déposés à 1000°C. Puisqu'ils ont été élaborés dans la même expérience, ils ont tous les deux subi un recuit sous hydrogène de 10 min à 1200°C avant le dépôt. Ce recuit fait parti de la procédure habituelle de dépôts. La figure 3.25 montre que le substrat recuit sous O₂ (a) possède des grains d'environ 15 nm. Les grains n'ont pas de formes bien définies. Le substrat non recuit (b) lui, présente des grains plus grands, 20 à 25 nm. Leurs formes correspondent à celles observées dans les échantillons granulaires. Ils sont triangulaires. Cette différence de microstructure est soit due aux conditions du recuit *ex situ* comme par exemple une évaporation-redéposition du quartz [128], soit comme le suppose notre théorie, à un plan d'oxygène stabilisé en surface, issu du recuit *ex situ*. Après recuit sous oxygène, les plans d'oxygène sont très stables, Curiotto et al. [128] observent qu'après un recuit sous oxygène, l'hydrogène ne modifie plus la surface. Il est donc possible que même après 10 min sous hydrogène, une partie des plans d'oxygène soit toujours en surface notamment grâce aux fonctions hydroxyles le stabilisant.

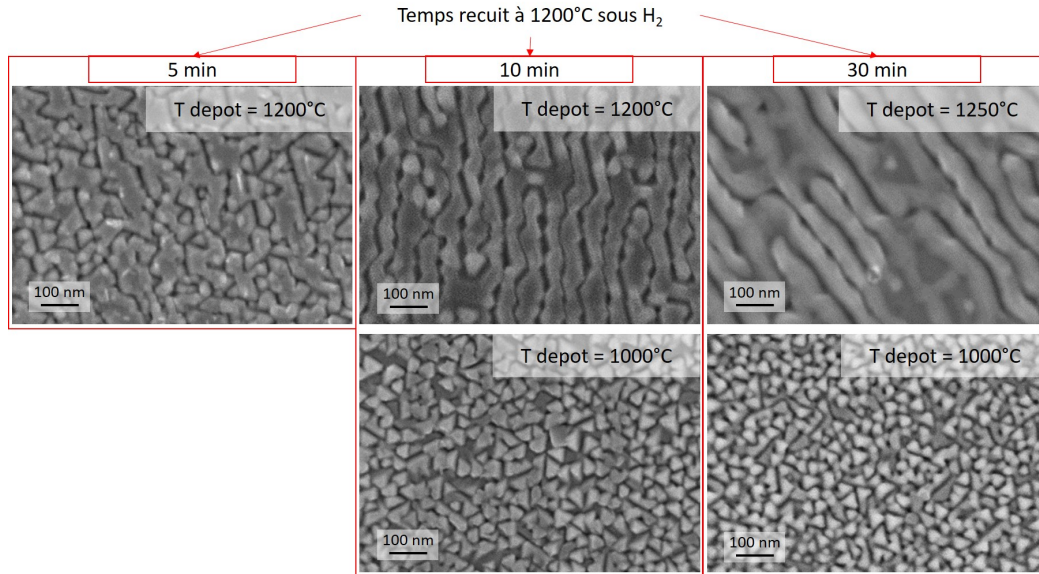


FIGURE 3.26 – Images MEB de trois films élaborés à une température supérieure à 1200°C et deux films élaborés à 1000°C en fonction du temps recuit de la surface.

La figure 3.26 présente cinq films. Ils ont tous été traités sous hydrogène à 1200°C. Le temps de recuit s'étale de 5 min à 30 min. Bien que tous les substrats aient subi une étape de recuit à 1200°C, les films ne présentent pas la même microstructure en surface. Ici le paramètre impactant l'aspect des films est la température d'élaboration. En effet aucune sélection de variant n'a été observée dans les films réalisés à 1000°C. Les films déposés à 1200°C ont par contre une structure ramifiée ou partiellement ramifiée. Le temps de recuit n'a pas d'influence claire sur la sélection de variant. Le recuit de 5 min semble tout de même donner une sélection moins importante.

La préparation de la surface avant le dépôt a son importance. Un film élaboré à partir d'un substrat recuit ex situ sous air réduit la taille des grains. Pour les substrats non recuits ex situ, la durée du recuit sous H_2 n'est pas le facteur déterminant, c'est la température d'élaboration qui joue le rôle principal. Il est possible d'avancer par contre qu'un recuit de 5 min de la surface à 1200°C sous hydrogène, suffit à créer des conditions favorables à la sélection des variants.

3.2.2 Température d'élaboration

Cette section décrit l'influence de la température d'élaboration des films de NbN sur la qualité cristalline et la dynamique de croissance.

Qualité cristalline

Afin de pouvoir comparer des films dans les meilleures conditions possibles, il est nécessaire de déterminer une limite à la température d'élaboration. La présence de contributions polycristallines ou d'autres phases que la phase cubique δ -NbN constituera la limite de la température d'élaboration.

La figure 3.27 montre que les échantillons ont tous en commun les mêmes orientations cristallines (111) (222) (333) de δ -NbN. Par contre à 1250°C, les contributions (0002), (0004), (0006) et $(30\bar{3}0)$ de ϵ -NbN apparaissent. Les contributions ϵ -NbN $(10\bar{1}0)$ et $(20\bar{2}0)$ ne sont pas visibles, la première est contenue dans le pic δ -NbN (111) et l'autre a une intensité relative trop faible. A 1215°C, de très faibles contributions (0002), (0004) ϵ -NbN apparaissent. La limite d'élaboration à laquelle le NbN est strictement δ -NbN monocristallin se trouve aux alentours de 1215°C.

Afin de déterminer si la présence de ϵ -NbN provient de la croissance ou bien d'une transition de phase due à la température, des recuits ont été effectués. Le film recuit a été réalisé à 1000°C, pour éviter la phase ϵ -NbN (figure 3.27). Le film a été recuit durant 30 minutes sous N_2 à 1250°C. Afin de discriminer les effets de surface des effets thermiques, deux morceaux du film

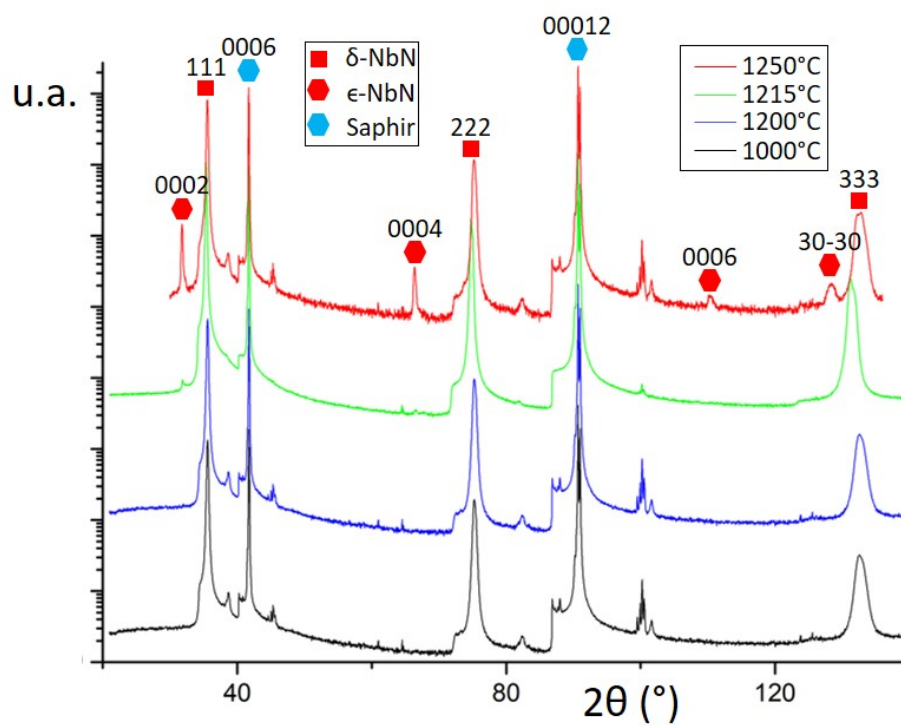


FIGURE 3.27 – Diffractogrammes $\theta/2\theta$ de quatre films de NbN d'épaisseurs équivalentes (50 ± 5 nm) élaborés à des températures de 1000, 1200, 1215 et 1250°C ; l'échelle des ordonnées est logarithmique.

ont été utilisés dont l'un d'entre eux a été protégé par une couche de 5 nm d' Al_2O_3 . Cette couche a été réalisée par ALD. L'échantillon n'a été exposé à l'air que quelques minutes pendant le transfert entre le bâti de dépôt CVD et le bâti de dépôt ALD.

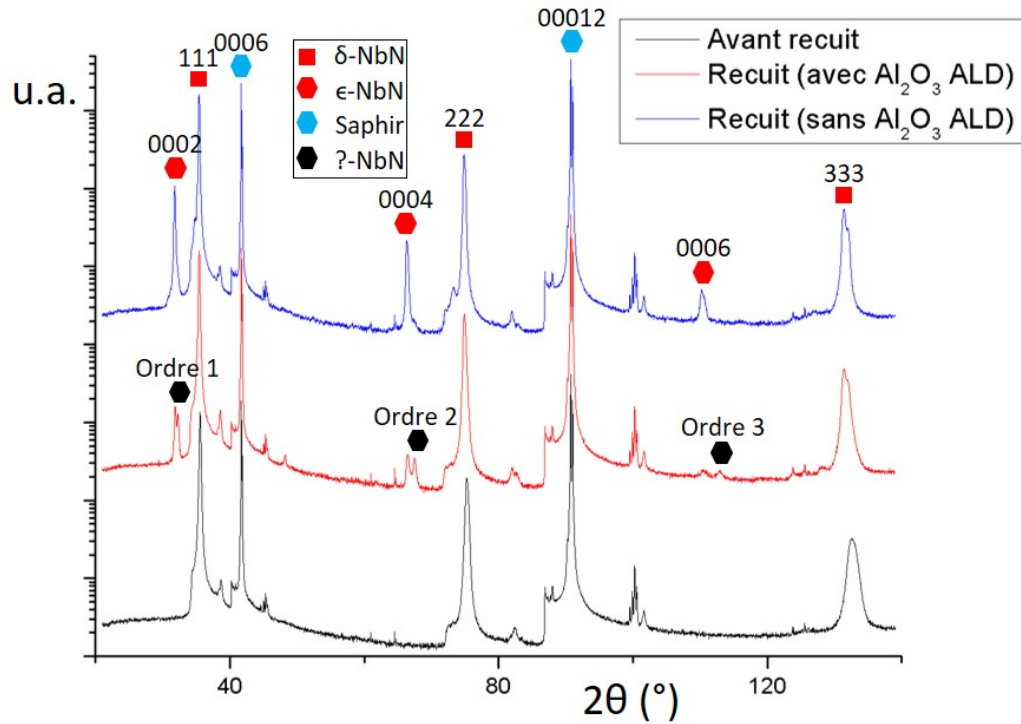


FIGURE 3.28 – Diffractogrammes $\theta/2\theta$ du film de NbN réalisé à 1000°C avant et après un recuit de 1250°C avec et sans la protection Al_2O_3 déposée par ALD ; l'échelle des ordonnées est logarithmique.

La figure 3.28 montre qu'après le recuit les films conservent les orientations cristallines (111) (222) (333) de δ -NbN. Lorsque le film sans la protection d' Al_2O_3 est recuit, les contributions (0002), (0004), (0006) de ϵ -NbN apparaissent. La transition de phase est lente et activée par la température. Le film recuit protégé par de l'alumine présente les mêmes contributions, mais moins intenses. Pour cet échantillon, une autre famille de contributions apparait. Ce peut être soit les contributions de la famille de plan $(10\bar{1}0)$ de Nb_2N , soit une famille de plan (0002) d'une phase ϵ -NbN déformée (un axe c plus petit).

De ces expériences, il ressort donc que la structure δ -NbN est la forme stable à basse température ($T < 1215^\circ\text{C}$). La coexistence des deux phases δ -NbN et ϵ -NbN est observée à partir de 1250°C . La présence de ϵ -NbN est d'abord très faible, mais plus la température et le temps de traitement augmentent plus sa quantité augmente. La protection de la surface semble réduire l'apparition de cette transition. C'est donc une transition de phase lente et qui démarre de la surface.

Vitesse de croissance

La vitesse de croissance du nitrure de niobium est faible, même comparée à l'élaboration d'autres matériaux sur le même bâti de dépôt. L'élaboration d'AlN sur ce bâti, présente des vitesses de croissance de l'ordre de 10 à 150 nm.min⁻¹ [136, 137]. Le NbN quant à lui, a une vitesse de croissance de l'ordre de quelques nanomètres par minute. Le temps de dépôt est le temps entre l'ouverture et la fermeture de la vanne de dichlore.

Dans le chapitre 2 section (2.1.4) il a été montré que la pression de travail influe sur la condensation des réactifs. A 20 mbar, la diminution de la pression partielle des réactifs à la surface du substrat fait chuter la vitesse de croissance. Par contre, à 3,2 mbar la quantité de précurseur peut être suffisante. Si elle l'est, le régime est cinétique, la vitesse de croissance du film est alors dépendante de l'énergie d'activation de la réaction. Donc le logarithme de la vitesse de croissance évolue linéairement avec l'inverse de la température.

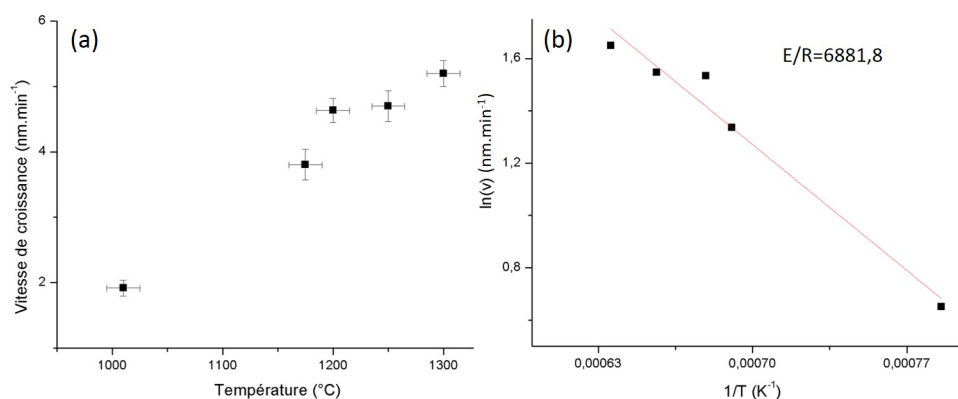


FIGURE 3.29 – (a) Vitesse de croissance en fonction de la température ($P=3,2$ mbar); (b) le traitement des données pour une loi d'Arrhenius.

La figure 3.29 montre la dépendance entre la température d'élaboration et la vitesse de croissance pour des dépôts réalisés à 3,2 mbar. Les vitesses de croissance moyennes s'étalent de 1,9 nm.min⁻¹ à 5,2 nm.min⁻¹ pour respectivement 1000 et 1300°C. Les vitesses de croissance ont été moyennées

sur un total de 34 expériences. Puisque le tracé de $\ln(v)$ en fonction de $1/T$ donne une tendance linéaire, il suit une loi d'Arrhenius et la croissance est en régime cinétique :

$$v = v_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (3.3)$$

D'après la loi d'Arrhenius (équation 3.3), l'énergie d'activation de la réaction globale est de 57 kJ.mol^{-1} ($\pm 4\%$). L'énergie d'activation est du même ordre de grandeur que celle observée pour la croissance de nitrure de titane qui présente une énergie d'activation de 43 kJ.mol^{-1} [117].

L'élaboration de films minces de NbN est rendue possible par la faible vitesse de croissance. Le chapitre 2 section (1.2) a montré que la vitesse de croissance peut être contrôlée en modifiant la vitesse des gaz et donc en augmentant la condensation des précurseurs. Ici, à la pression de 3,2 mbar, la réaction n'est plus limitée par la pression partielle des réactifs, mais par l'énergie d'activation de la réaction. Il est donc possible de contrôler l'épaisseur d'un dépôt par sa température.

3.2.3 Traitement thermique post dépôt

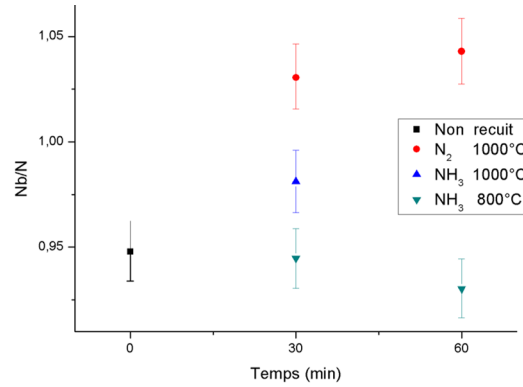


FIGURE 3.30 – Ratio $\langle \frac{Nb}{N} \rangle$ d'un échantillon recuit sous différentes atmosphères à 800 et 1000°C en fonction du temps de recuit ; Les résultats proviennent d'analyses effectuées par la microsonde de Castaing.

Afin de modifier la quantité de défauts atomiques des films élaborés à basse température (1000°C), des traitements thermiques ont été effectués. L'échantillon considéré dans cette section est le même échantillon que celui que nous avons analysé par MET dans la section (3.1.2). Plusieurs atmosphères ont été utilisées, chacune d'entre elles ayant un effet sur le ratio $\langle \frac{Nb}{N} \rangle$. Des atmosphères nitrurantes (N₂, NH₃), neutres (Ar) et réductrices

(H₂) peuvent être utilisées. Bien que l'ammoniac ait un effet nitrurant et réducteur les résultats des traitements thermiques à 800 et 1000°C ont surtout mis en évidence son effet nitrurant. Les atmosphères neutres et surtout réductrices ont eu un effet délétère sur la qualité des films. Ces recuits ont gravé les films et ont modifié le ratio $\langle \frac{Nb}{N} \rangle$ en réduisant la quantité d'azote. Lors de traitement d'une heure sous hydrogène pur à 1000°C des rapports $\langle \frac{Nb}{N} \rangle$ de 1,45 ont été obtenus. Ils pourraient trouver un intérêt dans les films contenant beaucoup trop d'azote ce qui est hors du champ de cette étude. Les recuits ont été effectués durant 30 et 60 minutes.

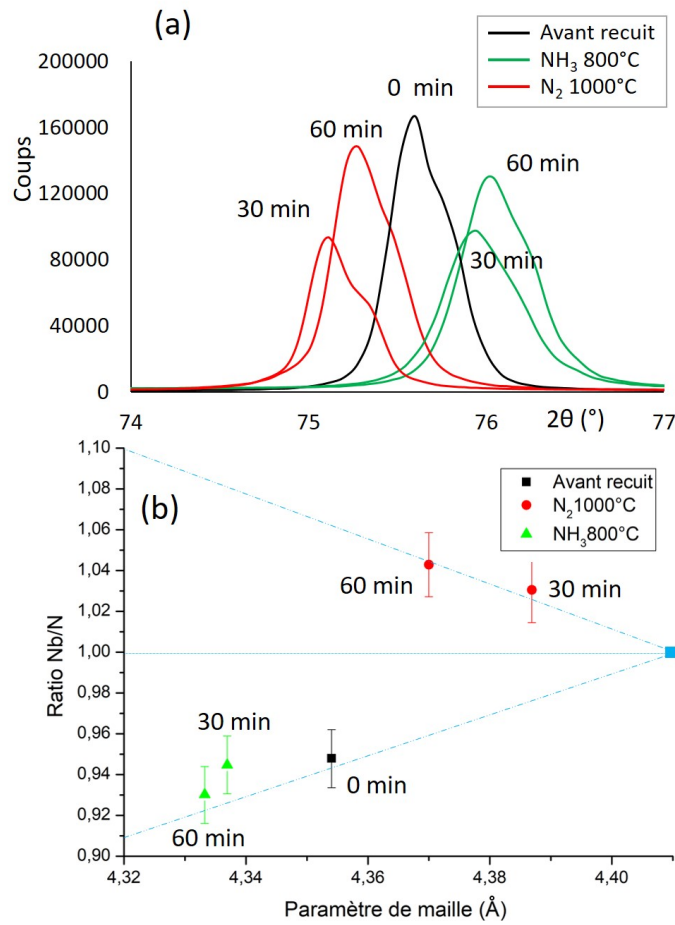


FIGURE 3.31 – (a) Angles de diffraction des plans (222) du NbN en géométrie $\theta/2\theta$, avant recuit et après recuit. (b) Rapport entre le paramètre de maille issu des contributions (222) et le ratio $\langle \frac{Nb}{N} \rangle$ avec en bleu le paramètre de maille théorique de NbN.

La figure 3.30 montre l'évolution du ratio $\langle \frac{Nb}{N} \rangle$ d'un film de 80 nm,

déposé à 1000°C. Avec un recuit à la température de 800°C, les films s'enrichissent en azote tandis qu'avec un recuit à 1000°C, les films s'appauvrissent en azote. Etant donné que le film de départ présente un excès d'azote, les recuits à 1000°C permettent de se rapprocher de la stœchiométrie ou de la dépasser. Il est important de noter que, les recuits en atmosphère NH_3 semblent avoir une capacité de stabilisation de l'azote supérieure au recuit en atmosphère N_2 . Ceci est à mettre en lien avec la réactivité de NH_3 nettement supérieure à celle de N_2 .

Le paramètre de maille du film est aussi modifié par le recuit. La figure 3.31 présente le paramètre de maille des films après recuit. Il est calculé à partir de la contribution (222) du NbN par l'équation $a_{\text{NbN}} = d_{222} * 2\sqrt{3}$. Le paramètre de maille théorique de NbN est 4,41 Å (bleu) [138]. Le paramètre de maille du NbN sous et sur-stœchiométrique est plus petit que celui du NbN stœchiométrique. Ceci veut dire qu'il est possible de connaître l'écart à la stœchiométrie par l'intermédiaire des analyses par DRX mais pas la nature des atomes déficitaires.

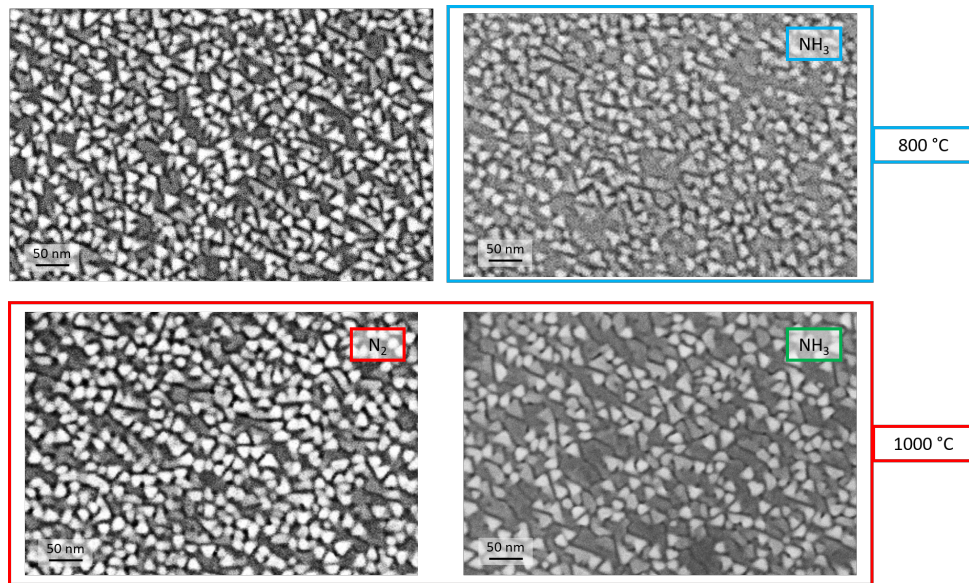


FIGURE 3.32 – Images MEB de la surface avant et après recuit à 30 minutes pour différents traitements.

La figure 3.32 montre l'aspect du film après les traitements, 800°C sous NH_3 (bleu), 1000°C sous N_2 (rouge), 1000°C sous NH_3 (vert). La surface du film n'a été que peu modifiée durant le recuit. Ni la taille et ni la forme des grains n'ont été modifiées.

Le recuit des films de NbN permet de modifier le ratio $\langle \frac{Nb}{N} \rangle$. Il n'a pas d'influence claire sur l'état de la surface. Par le choix de l'atmosphère (réductrice, neutre, nitrurante) et de la température, il est théoriquement possible de sélectionner une composition. L'influence de ces traitements sur les propriétés électriques du film sera exposée dans le chapitre 4.

3.3 Autres Substrats

La grande majorité des expériences ont été effectuées sur des substrats de saphir. Quelques expériences ont par contre mis en jeu des substrats de natures différentes. Cette section présente les quelques résultats obtenus sur ces derniers.

3.3.1 Couche tampon de nitrure d'aluminium

Le nitrure d'aluminium a un paramètre de maille de 3,112 Å et cristallise dans une structure hexagonale (Wurtzite), son groupe d'espace est $P6_3mc$. L'épitaxie du NbN sur AlN reprend une partie des relations d'épitaxie données lors de l'étude de la croissance sur le saphir (section 1.2). Ceci a été observé dans la littérature [129] et par des analyses de DRX dans le plan (figure 3.36).

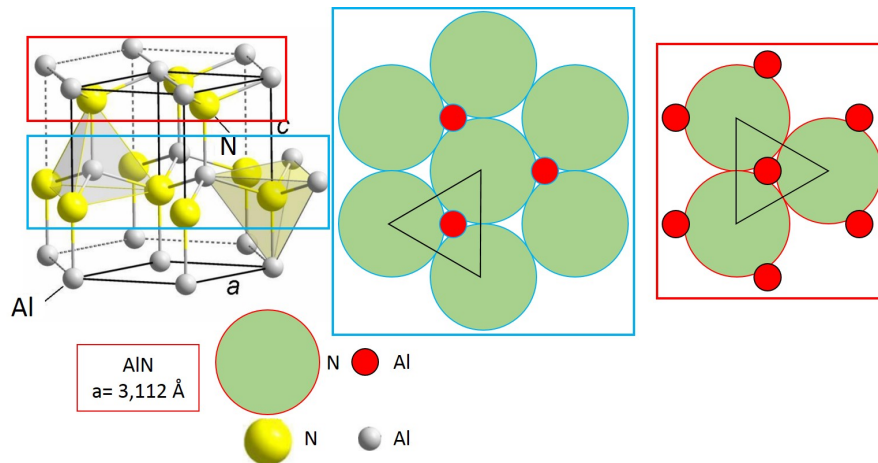


FIGURE 3.33 – Représentation de la maille d'AlN et de deux plans (0001) consécutifs d'AlN.

La figure 3.33 montre que le nitrure d'aluminium, comme le saphir, présente des plans consécutifs anisotropes. La symétrie d'un plan d'AlN est aussi

d'ordre 6. Par conséquent, l'épitaxie de NbN (111) sur un plan (0001) du nitrure d'aluminium donnera lieu à la formation des deux variants selon les relations d'épitaxie suivantes :

$$[\bar{1}\bar{1}0]NbN \parallel [11\bar{2}0]AlN \quad \text{et} \quad [\bar{1}\bar{1}0]NbN \parallel [11\bar{2}0]AlN. \quad (3.4)$$

Le nitrure de niobium peut encore former les deux variants comme décrit dans la section (1.2). Etant donné qu'à l'image du saphir, le nitrure d'aluminium présente des plans anisotropes, il peut théoriquement sélectionner les variants. Par contre, à la différence des substrats de saphir, les couches tampons n'ont pas cette structure de marche et terrasse issue du polissage mécano-chimique et de l'angle de coupe. Il s'agit d'un film épitaxié sur saphir, donc le type d'orientation à sa surface n'est pas prévisible.

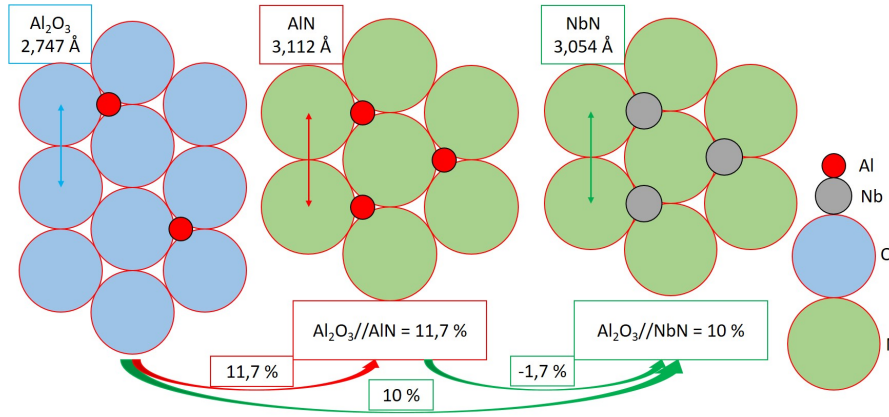


FIGURE 3.34 – Relation d'épitaxie entre Al₂O₃, AlN, NbN.

La figure 3.34 montre que les plans NbN (111) et AlN (0001) sont équivalents. Par conséquent la relation d'épitaxie entre le saphir et l'AlN est AlN(11 $\bar{2}$ 0) || Al₂O₃(10 $\bar{1}$ 0) [139]. Le désaccord de paramètre de maille théorique entre le saphir et l'AlN est de 11,7% quand le NbN a un désaccord de 10% avec le saphir. Le désaccord de paramètre de maille entre le nitrure de niobium et le nitrure d'aluminium est donc 1,7%. Ceci concorde avec la littérature qui montre une nette tendance à obtenir d'excellentes couches de NbN élaborées sur AlN [86].

Dans un même dépôt, deux substrats ont été utilisés, un substrat de saphir et un substrat de nitrure d'aluminium sur saphir. La couche tampon de nitrure d'aluminium a une épaisseur de 1 μ m. Elle est épitaxiée sur saphir (c-Al₂O₃) et l'orientation des grains est exclusivement (0001). Les substrats ont été fournis par le CEA pour l'élaboration de SNSPDs.

Les films de NbN ont été élaborés à 1200°C dans les conditions habituelles de dépôt. Les films ont été réalisés dans l'optique de produire des SNSPDs, ils ont donc une épaisseur de 5 nm.

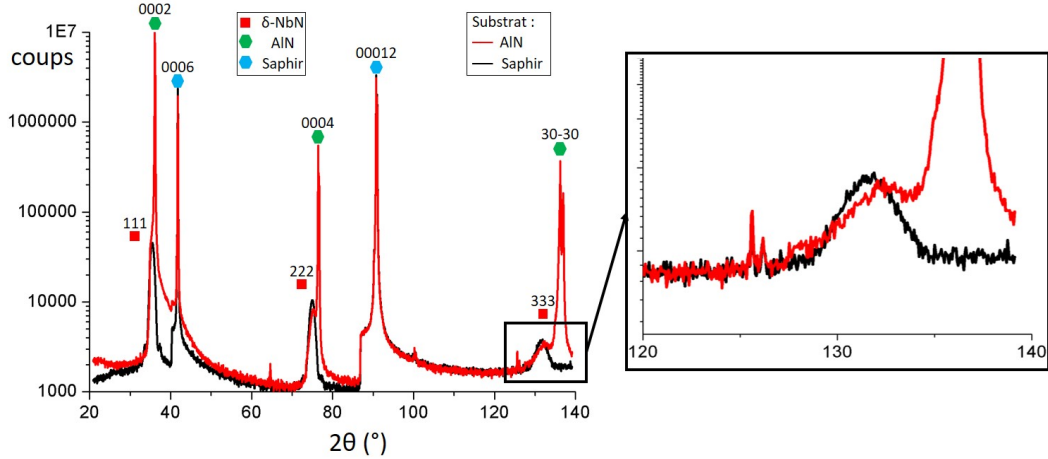


FIGURE 3.35 – Diffractogramme $\theta/2\theta$ des deux films de NbN déposés sur AlN (rouge) et saphir (noir).

La figure 3.35 montre que les films ne présentent aucune autre orientation que la famille de plan (111) du δ -NbN. Les contributions δ -NbN (111), (222) et AlN (0002), (0004) sont très proches. Elles ne se séparent qu'à l'ordre 3 (333) et (0006). Le paramètre de maille du NbN sur AlN sera donc calculé à partir de δ -NbN (333). La figure 3.35 montre que le paramètre de maille du NbN épitaxié sur saphir est 0,3% plus grand que celui épitaxié sur AlN.

La figure 3.36 montre les diffractogrammes $2\theta_\chi$ des deux films afin de déterminer l'orientation des films dans le plan de l'échantillon. Les diffractogrammes effectués sur le film d'AlN (a) montrent que les plans $(2\bar{2}0)$ et $(\bar{4}22)$ du NbN sont respectivement parallèles aux plans $(11\bar{2}0)$ et $(10\bar{1}0)$ de l'AlN. Aucune trace de polycristal n'est observée. L'apparition de la contribution $(30\bar{3}0)$ provient de la forme de l'échantillon et de la géométrie de l'analyse. Les diffractogrammes de saphir (b) montrent que les plans $(2\bar{2}0)$ et $(\bar{4}22)$ du NbN sont respectivement parallèles aux plans $(30\bar{3}0)$ et $(22\bar{4}0)$ du saphir, ce qui correspond aux relations observées dans la section (3.1.2). Par contre une contribution NbN($2\bar{2}0$) est parallèle au saphir ($22\bar{4}0$). Cette trace de polycristal provient de la surface du saphir qui n'est pas parfaite (défaut de polissage).

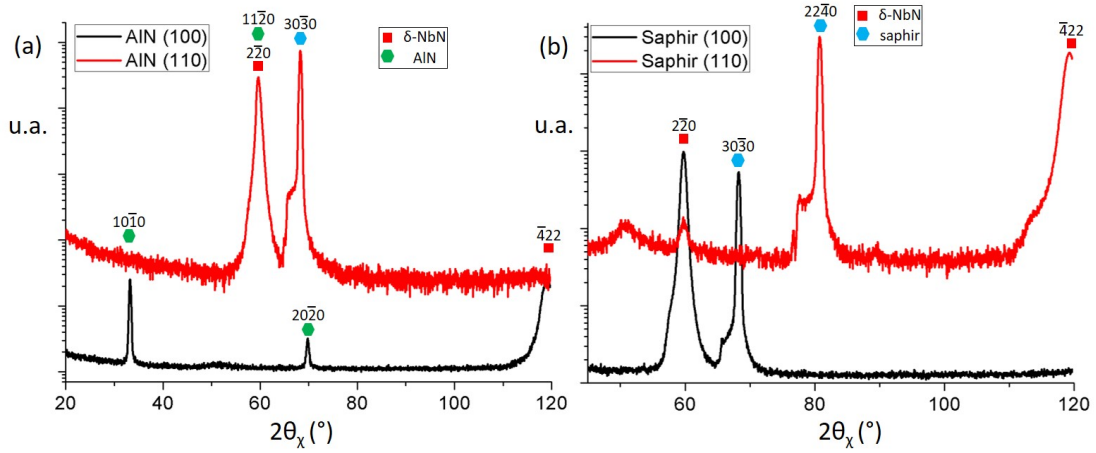


FIGURE 3.36 – Diffractogramme $2\theta_\chi$ de deux films déposés (a) sur AlN et (b) saphir.

L'hétéroépitaxie du NbN sur l'AlN reprend les relations d'épitaxie vues pour le NbN déposé sur saphir. L'état de surface de l'AlN ne permet pas de prévoir la sélection des variants du NbN. Les couches tampons d'AlN semblent avoir une surface de meilleure qualité que le saphir. De faibles traces de polycristal ont été observées sur le saphir et non sur l'AlN.

3.3.2 Oxyde de magnésium

MgO est souvent considéré dans la littérature comme un substrat idéal pour l'épitaxie du NbN [3, 99, 100]. Leurs paramètres de maille sont proches : 7 % de désaccord de paramètre de maille théorique. La structure cubique de MgO permet de s'affranchir de la problématique des variants des substrats hexagonaux. Malheureusement, la très forte hygroscopicité de MgO demande des précautions drastiques quant à son utilisation. Les substrats doivent se trouver constamment sous atmosphère protectrice : une enceinte sous vide comme un dessiccateur avec des sels déshydratants pour absorber l'humidité, par exemple. Même après dépôt, la face arrière des échantillons n'est pas protégée. Ces contraintes se retrouvent elles aussi pour l'intégration des films dans des dispositifs. Durant les opérations de lithographie par exemple, les portions de matériaux de nouveau à nu après érosion retrouvent leurs propriétés hygroscopiques. Malgré ces problèmes, de nombreuses études portent sur les dépôts de NbN sur MgO par la technique PVD, la structure cubique de MgO permettant de stabiliser la phase δ -NbN [99, 140, 88]. Par conséquent, MgO peut être utilisé en tant que matériau modèle pour l'épitaxie de NbN

sur substrat cubique.

Caractéristiques des dépôts

Les substrats utilisés ici sont des substrats monocristallins de MgO orientés (100). Ils ont une épaisseur de 800 μm et sont polis sur une seule face.

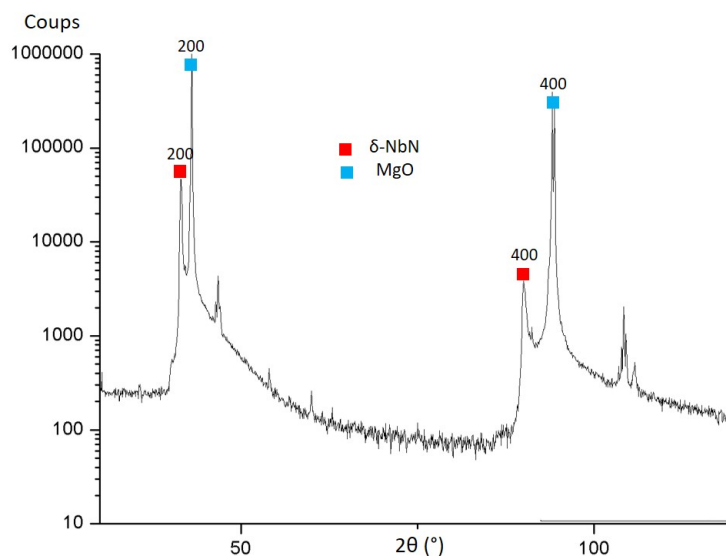


FIGURE 3.37 – Diffractogramme $\theta/2\theta$ d'une couche de NbN déposée sur MgO.

La figure 3.37 montre le diffractogramme $\theta/2\theta$ d'un film de NbN de 70 nm d'épaisseur réalisé à 1000°C. Le diffractogramme ne montre aucune autre orientation que δ -NbN (200), (400) et MgO (200), (400). Par conséquent, le NbN adopte la direction cristalline du substrat MgO et il n'y a pas de polycristal. Le paramètre de maille du NbN est 4,355 Å, celui de MgO 4,21 Å, soit 4,4% de désaccord de paramètre de maille.

La figure 3.38 montre que le film élaboré est granulaire. Il est constitué d'une multitude de grains à faces carrées de 80 à 100 nm de côté. Tous les carrés ne sont pas bien orientés les uns par rapport aux autres. Malheureusement, aucune analyse hors plan n'a été effectuée. L'architecture granulaire suppose que les joints de grains ne sont pas très denses. La désorientation dans le plan des grains est visible et conséquente. Ceci est peut être du à de mauvaises conditions de stockage des substrats ou bien à une instabilité entre le substrat et l'atmosphère réactionnelle. Par exemple, à des températures supérieures à 500°C, le MgO commence à former MgCl_2 (s) + H_2O (g) en présence d' HCl (g).

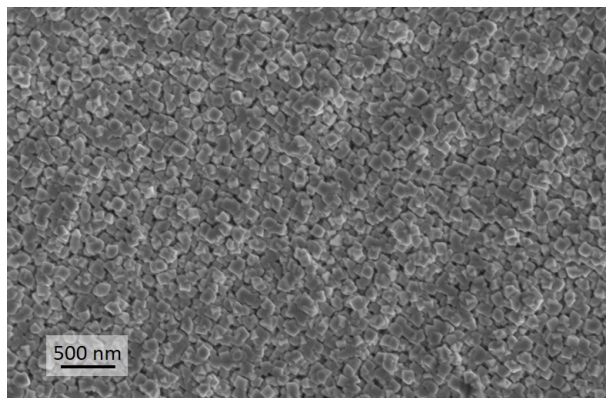
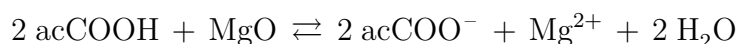


FIGURE 3.38 – Image MEB de la surface d’une couche de NbN déposée sur MgO.

Préparation MET atypique

La forte hygroscopie de MgO est très utile pour la préparation d’échantillons MET. Cette préparation ne semble pas avoir été répertoriée dans la littérature. Elle ne demande pas beaucoup de matériel et présente un gain de temps considérable comparé aux préparations classiques comme la tripode ou la lame FIB.

Il est possible de réaliser des échantillons MET en décollant tout simplement le NbN du MgO. Cette préparation s’appuie sur la dissociation du MgO en milieu acide :



Mode opératoire : il faut utiliser un bain d’acide acétique glacial 99,7%, porté à ébullition. Une fois l’échantillon trempé dans le bain, en moins d’une minute, le film de NbN se détache de la surface du MgO. Il faut alors récupérer avec précision le film flottant à l’aide d’une grille de MET (espacement 500 μm) avant qu’il ne se replie sur lui même (une à deux minutes). L’opacité du NbN permet de le repérer facilement. Pour rappel, le film de NbN a une épaisseur de 70 nm, il est donc transparent aux électrons.

L’acide acétique a été sélectionné car c’est un acide faible qui suffit à dissoudre le MgO. Cela permet de préserver le cuivre de la grille et le NbN. En fait, le substrat de MgO se dissout très peu. La dissolution de l’interface MgO/NbN suffit à libérer le film. Il est important de prévoir un masque à gaz en plus des EPI habituels car les vapeurs d’acide acétique sont irritantes et rendent l’air à proximité de la sorbonne rapidement irrespirable.

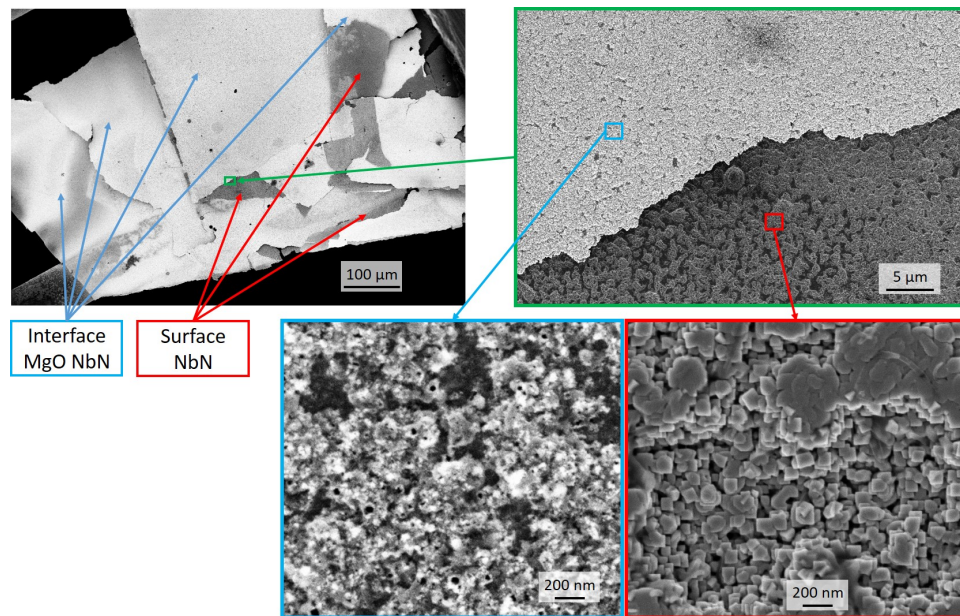


FIGURE 3.39 – Images MEB de la préparation TEM, avec en rouge la surface du film et en bleu l'interface MgO NbN.

La figure 3.39 montre que la couche libre, une fois repêchée, s'est arrangée par empilement. La surface du NbN (rouge) est légèrement encrassée. Pour une analyse MET, la zone exploitable est amplement suffisante. Par contre l'interface MgO/NbN (bleu) est rugueuse. L'interface est de très mauvaise qualité, mais aucune trace de magnésium n'a été détectée en analyse dispersive en énergie. L'aspect de l'interface a été imputé soit aux mauvaises conditions de stockage des substrats, soit à l'atmosphère réactionnelle. Les orientations cristallines de cette couche libre ont été cartographiées par la technique ASTAR.

Les clichés de MET montre que l'échantillon se présente sous la forme d'une feuille avec des plis d'épaisseurs inégales sur l'ensemble de la surface. La figure 3.40 montre que l'orientation est située entre (101) et (111). La DRX montre que le film est orienté (100). La section analysée est donc située sur un pli de la couche libre.

Quelques grains cubiques désorientés par rapport au reste du film sont observés. Ils représentent à peu près 2,3% de la cartographie. Les quelques grains épars désorientés sont soit des traces de polycristal, soit des grains qui se sont décrochés/pliés durant l'extraction de la couche.

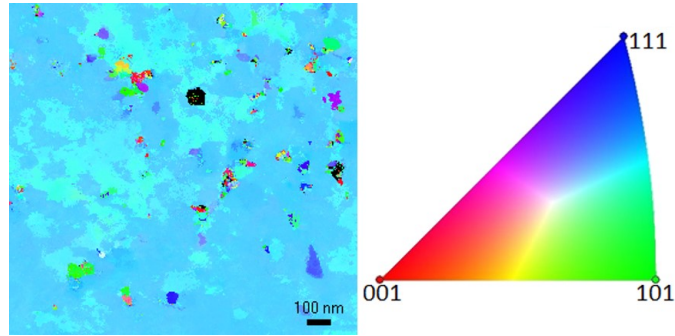


FIGURE 3.40 – Cartographie ASTAR de la couche de NbN. Les zones noires sont les zones où les clichés de diffractions ne sont pas exploitables.

Cette préparation demande peu de temps et de matériel. Elle est idéale pour les cartographies d'orientation cristalline ou pour observer l'interface entre le substrat et le film. Il n'est par contre pas possible d'évaluer les contraintes ou les réseaux de dislocations de la même façon. Les films d'une épaisseur supérieure à 100 nm sont trop épais pour l'analyse de TEM, dans ce cas un amincissement ionique sera envisageable si il est unidirectionnel.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, l'étude s'est focalisé sur le matériau δ -NbN. Sa structure, son mode de croissance sur saphir et les relations d'épitaxie avec le saphir, l'AlN et le MgO ont été décrites. Il ressort de ce chapitre que le δ -NbN, lorsqu'il germe sur le saphir, peut prendre deux orientations de même énergie. A basse température (1000°C) la répartition des orientations est statistique et la croissance est colonnaire. A plus haute température (1150-1250°C) le NbN n'a plus un aspect granulaire mais ramifié. Il est alors composé de grains allongés dans une des directions du plan du substrat. Les grains correspondent alors à la structure de marche et terrasse du substrat. La croissance du NbN est alors soit colonnaire soit par avancée de marche. Un phénomène de sélection des orientations cristallines apparait à ces températures. Ce phénomène a été associé à l'anisotropie des plans du saphir. Deux axes ont été décrits, tous les deux associés à une croissance colonnaire ou une croissance par avancée de marche. L'observation des faces cristallines des grains de NbN a montré qu'à 1000°C les conditions utilisées sont des conditions typiques de forte sursaturation. Au contraire à haute température, le système semble se déplacer vers des conditions de faible sursaturation. L'étude s'est conclue sur une étude paramétrique. Il a été montré que la préparation de la surface des

saphirs en atmosphère réductrice avant le dépôt permet de créer les conditions favorables à la sélection des variants. Toutefois, la température de dépôt est le point clef de leur apparition. L'observation des vitesses de croissance moyennes a montré que dans les conditions de dépôt utilisées la réaction globale de croissance de NbN suit une loi d'Arrhenius. L'énergie d'activation de cette réaction est de 57 kJ.mol^{-1} . Le traitement thermique post-dépôt des films permet de modifier la composition chimique des films et donc de les rapprocher de la stoechiométrie $<\frac{Nb}{N}>=1$. Les recuits à hautes températures réduisent les quantités d'azote. Les gaz à faible pouvoir nitrurant comme N_2 ne suffisent pas à augmenter la quantité d'azote. Par contre, l'utilisation de basses températures et d'ammoniac permet d'insérer de l'azote dans le film bien au-dessus de la stoechiométrie $<\frac{Nb}{N}>1$.

Une ouverture à l'utilisation de substrats alternatifs a été faite. Elle a montré que l'utilisation du nitrure d'aluminium recèle un grand potentiel pour l'élaboration de films de haute qualité cristalline. Les substrats utilisés doivent par contre subir un polissage mécano-chimique pour faire apparaître les structures de marche et terrasse et donc être en capacité de sélectionner les variants. Les substrats d'oxyde magnésium n'ont pas la même stabilité que les substrats de saphir. La structure cubique du MgO simplifie les relations d'épitaxie avec NbN cubique. Il est possible d'élaborer des films avec différentes orientations cristallines par le choix de l'orientation du substrat. L'instabilité de l'oxyde magnésium permet par contre la préparation de couches libres pour l'analyse MET.

Chapitre 4

Corrélation entre la structure et les propriétés de NbN

Ce chapitre traite des propriétés supraconductrices des films de NbN. Il a pour but de relier ces propriétés aux caractéristiques structurales des films. Tout d'abord, le protocole utilisé pour l'extraction des propriétés supraconductrices des films est décrit. Puis les relations générales entre la structure et les propriétés électriques et supraconductrices des films sont exposées. Le chapitre se conclut par des études de cas sur la température d'élaboration, les traitements thermiques et la durabilité des films de NbN .

4.1 Méthodologie de la mesure de la température de transition supraconductrice

Les mesures sont effectuées dans un dispositif *Physical Property Measurement System* PPMS. Les mesures de résistance sont effectuées entre 300 K et 5 K. Le dispositif a été utilisé dans le cadre de la collaboration avec l'Institut Nanosciences et Cryogénie (INAC) dans l'enceinte du CEA de Grenoble. Le détail du dispositif est décrit dans le chapitre 2 section (2.2.6). La méthode présentée dans cette section sera celle utilisée pour caractériser les propriétés supraconductrices de la totalité des films.

La figure 4.1 présente un bon exemple d'une transition supraconductrice d'un film de NbN. La résistance enregistrée est normalisée par la valeur de résistance à 20 K :

$$\rho_{(T)}^{normalisé} = \frac{\rho_{(T)}^{réel}}{\rho_{(20K)}^{réel}} \quad (4.1)$$

avec T en K.

De cette façon, il est possible de comparer tous les enregistrements dans une échelle commune. Le Ratio de Résistivité Résiduelle $RRR = \frac{\rho_{(300K)}^{rel}}{\rho_{(20K)}^{rel}}$ est donc égal à : $\rho_{(300K)}^{normalisé}$.

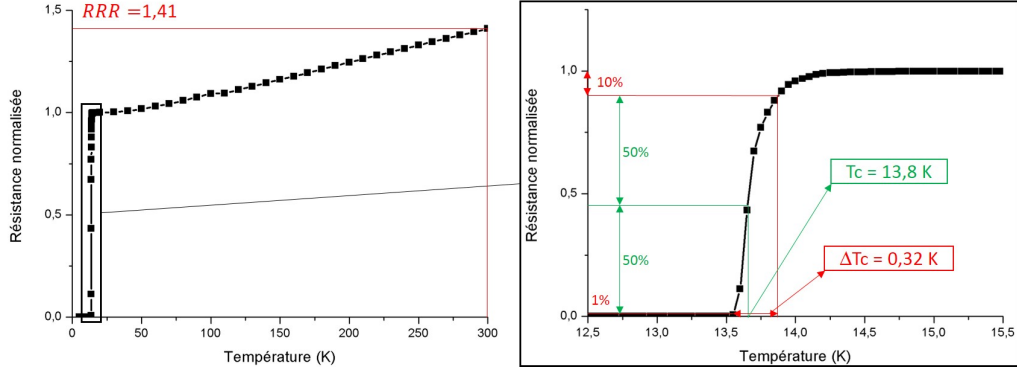


FIGURE 4.1 – Exemple d'extraction des paramètres : RRR , T_c , ΔT_c à partir du comportement électrique en fonction de la température d'un film de NbN.

Deux paramètres caractérisent une transition supraconductrice : la température de transition supraconductrice T_c , et l'étendue de cette transition ΔT_c . La figure 4.1 montre comment ces paramètres sont extraits du comportement électrique enregistré. La température de transition supraconductrice est évaluée à mi-hauteur de la portion de courbe comprise entre 1% et 90% de la résistance normalisée à 20 K (ligne verte). La taille de la transition est évaluée par la différence de température entre 1% et 90% de la résistivité normalisée à 20 K (ligne rouge). Cette méthode est celle adoptée dans la littérature [11, 22, 98].

Une seule transition est observée à la figure 4.1, elle est bien définie avec un ΔT_c de 330 mK. Certains films au contraire, présentent des transitions plus larges, et parfois plusieurs transitions.

La figure 4.2 présente un film où deux transitions sont observées. Dans ce cas, il est compliqué d'évaluer les paramètres des deux transitions. Une méthode d'extraction de leurs valeurs est présentée. La première transition débute au sommet de la variation. La valeur de sa T_c se situe à mi-hauteur de la portion située entre 1 et 90% de la résistivité normalisée à 20 K. La seconde transition débute au changement de pente. La valeur de sa T_c se situe donc à 45% de sa hauteur. Concernant l'amplitude des transitions, il est raisonnable d'extraire la première de l'ordonnée à l'origine de la tangente de la variation. La seconde est mesurée à partir du changement de pente.

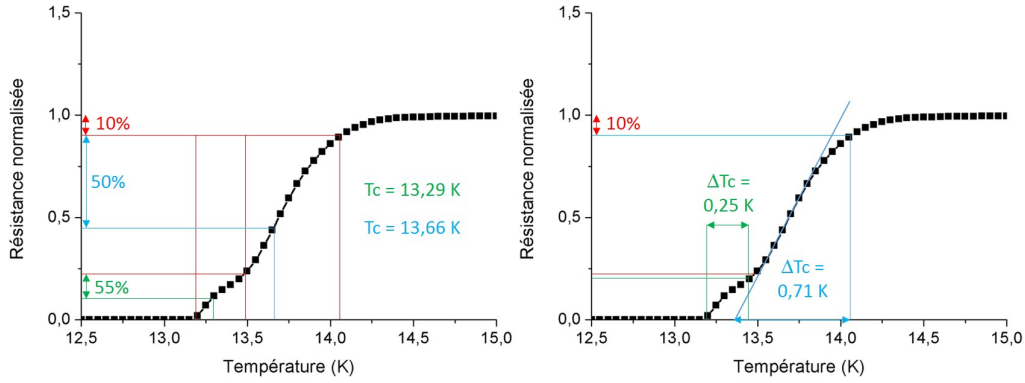


FIGURE 4.2 – Cas particulier d’une transition supraconductrice multiple.

Dans la mesure du possible, les films aux transitions multiples ne seront pas pris en compte. Ils dénotent d’une inhomogénéité du matériau et la présence de plusieurs sections du film avec des transitions supraconductrices différentes.

4.2 Le désordre et la supraconductivité

Dans cette section, les caractéristiques structurales et les propriétés supraconductrices seront comparées. Nous nous focaliserons sur le désordre du matériau, l’architecture du film et son état de contrainte.

Le nitrure de niobium est un matériau désordonné. Dans une structure cristalline, le désordre provient des défauts atomiques. La structure du nitrure de niobium n’est pas favorable à la substitution entre les atomes de niobium et d’azote. Par conséquent, le désordre de la structure est dû majoritairement à la présence de lacunes atomiques. Au désordre atomique s’ajoute le désordre de la microstructure : la présence de polycristal, de désorientations et des joints de grains qui en découlent.

4.2.1 Désordre atomique

Le nitrure de niobium en tant que composé non-stœchiométrique possède des lacunes atomiques issues de la différence de quantité de ses deux constituants. Le pourcentage de lacunes atomiques de NbN_x est donc $\frac{|1-x| \cdot 100}{2}$. A ces lacunes, s’ajoutent les lacunes issues de l’instabilité du matériau. Dans le chapitre 1, il a été montré que même lorsque les deux constituants sont en quantité égale, il existe des lacunes simultanées de niobium et d’azote et NbN devient $\text{Nb}_{0.97}\text{N}_{0.97}$.

Dans le chapitre 3, il a été montré que le rapport $\langle \frac{Nb}{N} \rangle$ peut être obtenu par la microsonde de Castaing. Il existe une corrélation entre le paramètre de maille et la composition d'un matériau. Les lacunes atomiques créent non seulement du vide mais elles perturbent aussi l'équilibre des charges au sein du solide. Ces deux phénomènes mènent à une contraction de la maille cristalline quelle que soit la nature de l'atome manquant (voir la figure 3.31). La valeur du paramètre de maille ne dépend pas uniquement de la quantité de lacunes atomiques. Les pollutions comme le carbone et l'oxygène se substituent aux atomes d'azote. Selon la loi de Vegard, le paramètre de maille de $NbC_xN_{1-x-y}O_y$ sera :

$$a_{NbC_xN_{1-x-y}O_y} = x * a_{NbC} + (1 - x - y) * a_{NbN} + y * a_{NbO} \quad (4.2)$$

Comme exposé dans le chapitre 2, les quantités d'hétéroatomes dues à la pollution sont très faibles. Elles ne sont donc pas prises en compte, mais elles augmentent la marge d'erreur.

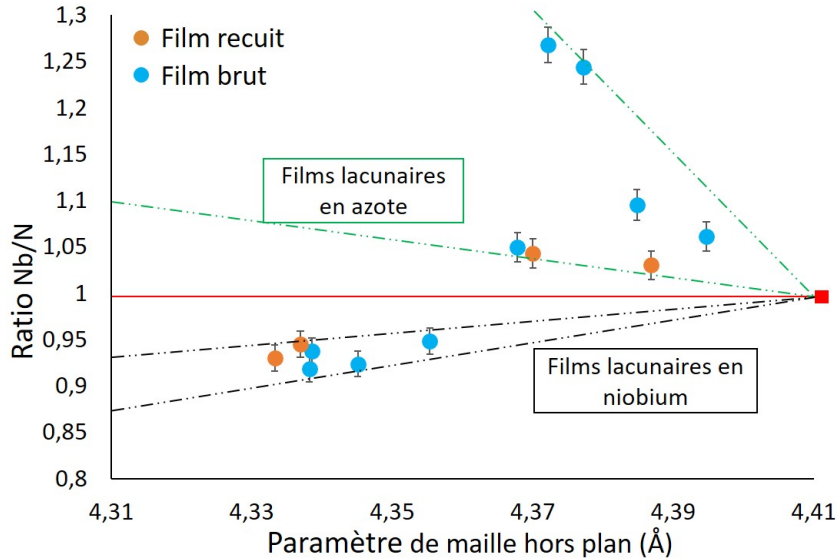


FIGURE 4.3 – Relation entre le rapport $\langle \frac{Nb}{N} \rangle$ et le paramètre de maille hors plan des films, avec en rouge la paramètre de maille théorique de NbN, en bleu tous les films analysés et en orange les résultats des recuits présentés dans le chapitre 3 section (3.2.3).

Pour finir, l'état de contrainte des films donne lieu à une déformation anisotrope de la maille cristalline. Lorsque le film est en tension ou en compression, le paramètre de maille hors plan (observé en géométrie $\theta/2\theta$) diminue

ou augmente respectivement. La déformation se répercute alors sur le paramètre de maille dans le plan (observé en géométrie $2\theta_x$) qui respectivement augmente ou diminue.

Le paramètre de maille présenté dans les figures suivantes est obtenu à partir d'analyses hors plan (géométrie $\theta/2\theta$). Il est adapté de la fiche ICDD du δ -NbN (04-004-2895), où le paramètre d'origine est de 4,394 Å. Il correspond à l'espacement des plans parallèles au substrat. Le paramètre de maille est extrait de la contribution de NbN (333). Lorsque celle-ci n'est pas visible, il est alors extrait de la contribution de NbN (222). L'observation de plans avec de hauts indices (hkl) permet d'augmenter la précision de la mesure.

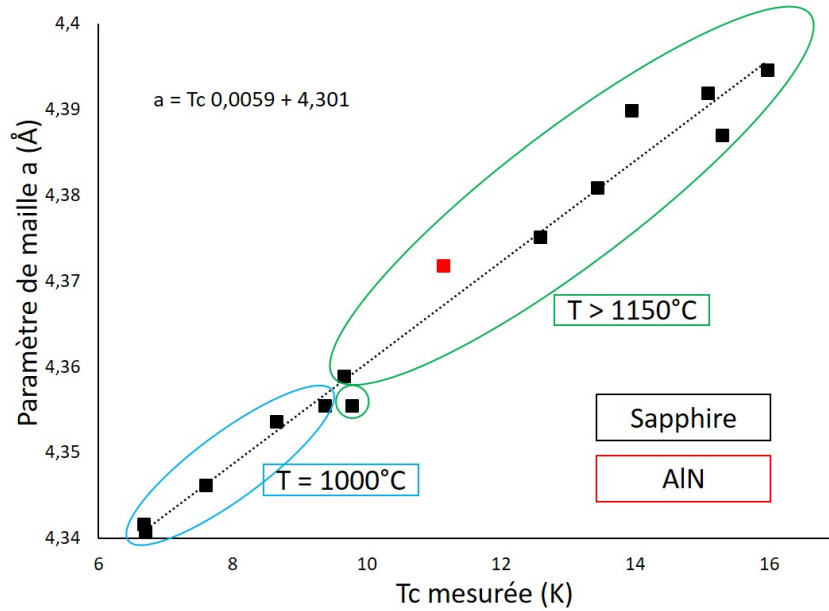


FIGURE 4.4 – Dépendance de la T_c mesurée avec le paramètre de maille de films de NbN élaborés dans diverses conditions (1000°C bleu); (1150°C à 1250°C vert) et sur différents substrats (noir : saphir, rouge : AlN).

La figure 4.3 montre la valeur du paramètre de maille en fonction du rapport $\langle \frac{Nb}{N} \rangle$. Les faisceaux rouges montrent que plus le paramètre de maille est important plus le film est proche de la stoechiométrie. Le faisceau englobant les films en défaut de niobium ($\frac{Nb}{N} < 1$) est bien plus fin que celui des films en défaut d'azote ($\frac{Nb}{N} > 1$). Il semble que les lacunes de niobium réduisent le paramètre de maille de manière plus importante que les lacunes d'azote. L'amplitude des faisceaux peut être relative à différents niveaux de contrainte dans les films. Ceci, combiné avec la marge d'erreur de la microsonde de Castaing, fausse le rapport entre la stoechiométrie et le paramètre

de maille.

La figure 4.4 montre la relation entre le paramètre de maille et la T_c de quatorze films. Ils ont été réalisés à des températures s'étalant de 1000°C (bleu) à 1250°C (vert). Treize films ont été élaborés sur saphir (carrés noirs) et un films sur AlN (carré rouge). L'épaisseur des films est variable, elle s'étale de 5 à 100 nm. Sur cet échantillonnage très varié, la dépendance entre la température de transition et le paramètre de maille hors plan est linéaire.

La présence de films fins (5 nm) respectant cette relation linéaire montre qu'à cette épaisseur, les films ne présentent pas d'anomalie de température de transition comme évoqué dans la section (1.1.6) du chapitre 1. Tout porte à croire que la limite des films fins n'est pas une limite physique mais est relative à leurs modes d'élaboration.

Les températures de transitions supraconductrices des films sont dépendantes de leurs paramètres de maille hors plan. Ce dernier dépend de la quantité de lacunes atomiques, mais aussi de l'état de contrainte du film.

4.2.2 Etat de contrainte, anisotropie de la déformation

Au vu de la tendance exposée dans la section (4.2.1), la température de transition supraconductrice peut être extraite du paramètre de maille hors plan de NbN. Comme décrit dans le premier chapitre, selon l'état de contrainte du film, le paramètre de maille de NbN peut être différent dans le plan et hors plan. La quantification de la contrainte d'un film peut être évaluée en fonction du rapport entre le paramètre de maille extrait des contributions hors plan ($\theta/2\theta$) et des contributions dans le plan ($2\theta_\chi$). Ici les contributions (333) permettent d'obtenir les paramètres hors plan et les contributions (220) ou (224) les paramètres dans le plan. Afin de mesurer la déformation de la maille de NbN nous nous focaliserons sur Δd_{hkl} .

$$\Delta d_{hkl} = \frac{d_0 - d_{obs}}{d_0} \quad (4.3)$$

avec d_0 le d_{hkl} théorique de NbN et d_{obs} le d_{hkl} obtenue à partir de l'analyse de DRX du film.

La déformation anisotrope d'un cristal dû à l'état de contrainte n'est pas équivalente pour toute les familles de plans. La déformation d'un espace inter-réticulaire d_{hkl} dépend de la densité et l'orientation des liaisons qu'il contient. Obtenir les coefficients associés à la déformation du réseau de NbN est complexe. Ici nous tenterons d'évaluer la contrainte, faute de pouvoir la quantifier. A partir des Δd_{hkl} observé sur différents échantillons, nous allons extraire une approximation de leurs états de contrainte.

Le coefficient Δd_{hkl} dépend de la déformation chimique et de la contrainte du matériaux. Puisque la déformation chimique est isotrope le Δd_{hkl} dans le plan est déduit du Δd_{hkl} hors plan. En première approximation, Il en résulte l'écart au cube parfait de la maille de nitrure de niobium. Par convention, la déformation est ensuite ramenée à 1, soit le film non contraint. De cette façon les films inférieurs à 1 sont en compression et les film supérieurs à 1 sont en tension comme représenté sur la figure 4.5 (a).

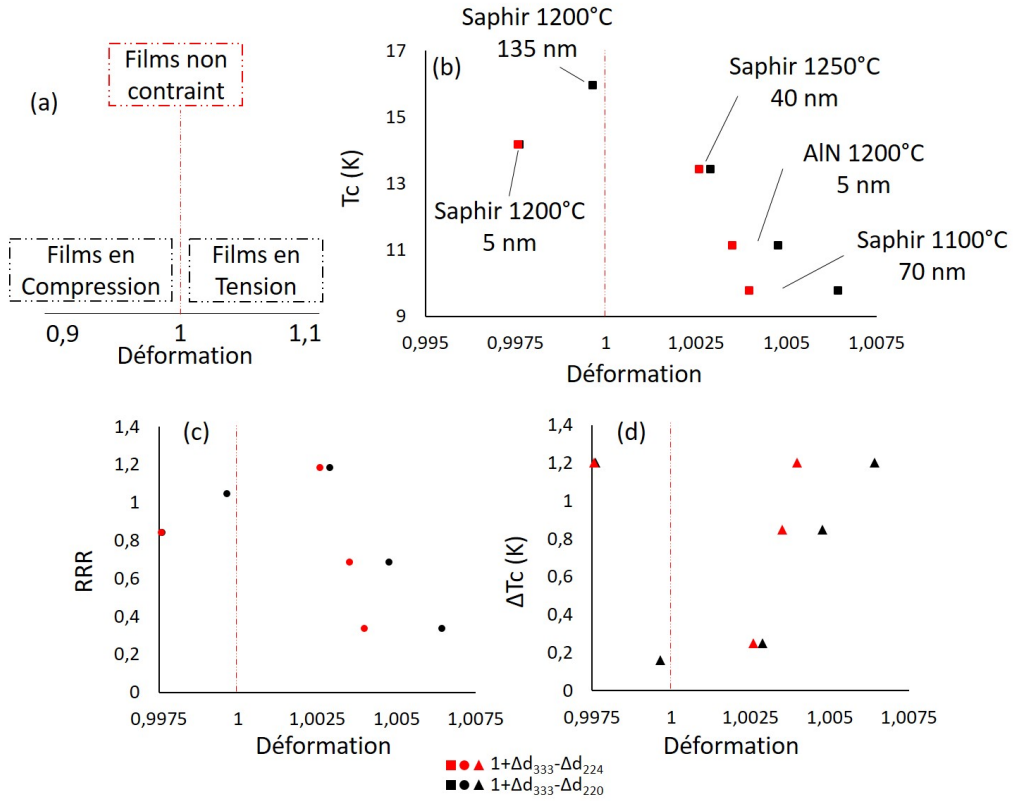


FIGURE 4.5 – Sens de la contrainte en fonction de la déformation (a) ; déformation due à la contrainte en fonction de la T_c (b), du RRR (c), du ΔT_c (d) ; déformation calculée selon $1 + \Delta d_{333} - \Delta d_{220}$ en noir et $1 + \Delta d_{333} - \Delta d_{224}$ en rouge ; substrat, température d'élaboration et épaisseur des films (b).

Les figures 4.5 (b), (c) et (d) montrent que plus la contrainte est forte plus les points issus des plans (220) et (224) sont éloignés. Cette différence provient des coefficients de déformation énoncés plus haut.

La figure 4.5 (b) montre que la température de transition supraconductrice dépend de l'état de contrainte. Plus les films approchent 1, soit une maille parfaitement cubique, plus leur T_c est importante. Il existe malheureu-

sement trop peu de points pour différencier l'influence du type de contrainte. La figure 4.5 (c) montre qu'ici le RRR semble maximal pour un film non contraint voir même légèrement en tension. La figure 4.5 (d) montre que le δT_c approche 0 lorsque le film n'est pas contraint.

Dans la section 4.2.1, il a été montré que la T_c dépend du paramètre de maille hors plan. Ici, la figure 4.5 a montré que lorsque l'état de contrainte est minimal la T_c est maximale. La T_c dépend donc du volume et de la géométrie de la maille avec un maximum pour une maille cubique parfaite et volumineuse.

L'état de contrainte des films a une influence sur leurs propriétés supraconductrices. Les films non contraints présentent les meilleures propriétés, qu'elles soient électriques (RRR) ou supraconductrices (T_c ou δT_c). Ce constat peut provenir de la déformation géométrique de la maille du nitrure de niobium. Les films, puisqu'ils sont epitaxiés selon (111) lorsqu'ils sont contraints, ne sont plus cubiques mais rhomboédriques.

4.2.3 Désordre macroscopique

Dans le premier chapitre, il a été expliqué que le rapport de résistivité résiduelle (RRR) est fonction de la quantité de désordre du matériau. Le paramètre RRR est influencé par le libre parcours moyen des porteurs de charge. Plus le matériau est désordonné, plus son comportement est isolant. Les joints de grains constituent des brisures de la périodicité cristalline. Les lacunes atomiques perturbent elles aussi le passage des électrons et réduisent donc l (équation 1.7).

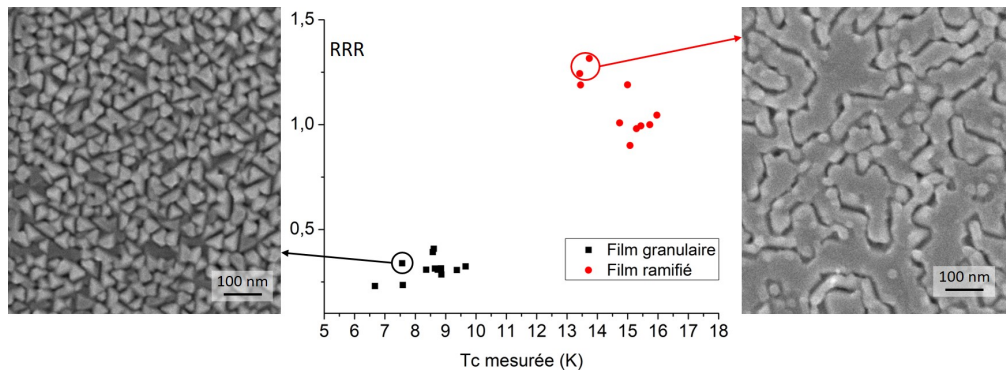


FIGURE 4.6 – Dépendance de la température de transition (T_c) et du rapport de résistivité résiduelle (RRR) pour les films épais (30 à 100 nm), avec en noir les échantillons granulaires et rouge les échantillons ramifiés.

Dans la section (4.2.1), il a été montré que le paramètre de maille hors plan

détermine la température de transition T_c . Le paramètre de maille dépend de l'état de contrainte, mais aussi de la quantité de lacune du matériau. Le paramètre RRR devrait donc être en partie corrélé à la température de transition supraconductrice.

La figure 4.6 montre que les films aux températures de transitions élevées possèdent des RRR importants. Deux types de films sont représentés : les films granulaires en noir qui sont élaborés à basse température (1000°C) et les films ramifiés en rouge élaborés à haute température (1150 à 1250°C). Les films aux températures de transition supraconductrice élevées présentent de plus grands paramètres de maille et donc une quantité de lacunes réduite (figures 3.31 et 4.3). Etant donné la dispersion des points observés pour les deux familles de films, le RRR dépend alors d'autres facteurs que la température de transition supraconductrice T_c . La section 4.2.2 a par exemple montré que RRR dépend de l'état de contrainte des films. Les films ayant les RRR les plus importants ont des valeurs de T_c inférieures à des films ayant des RRR plus faibles.

Il existe théoriquement une relation entre la quantité de joints de grains et le RRR puisque le joint de grains peut être associé à un défaut cristallin. la quantité de joints de grains dans les films ramifiés est inférieure à celle des films granulaires. Les films granulaires sont composés de grains d'une taille moyenne de 30 - 35 nm. La densité de joints de grain associé à ces films est de 30 000 JG.mm⁻¹ (joints de grains par millimètre). Les films ramifiés possèdent une taille de grains minimale de 60 nm, par conséquent 16 000 JG.mm⁻¹. Pour finir, si le film est disposé dans le sens des grains, soit parallèle à la direction des terrasses atomiques du substrat, la taille des grains se situe entre 1 et 3 µm. La densité de joints de grains moyenne est donc de 500 JG.mm⁻¹.

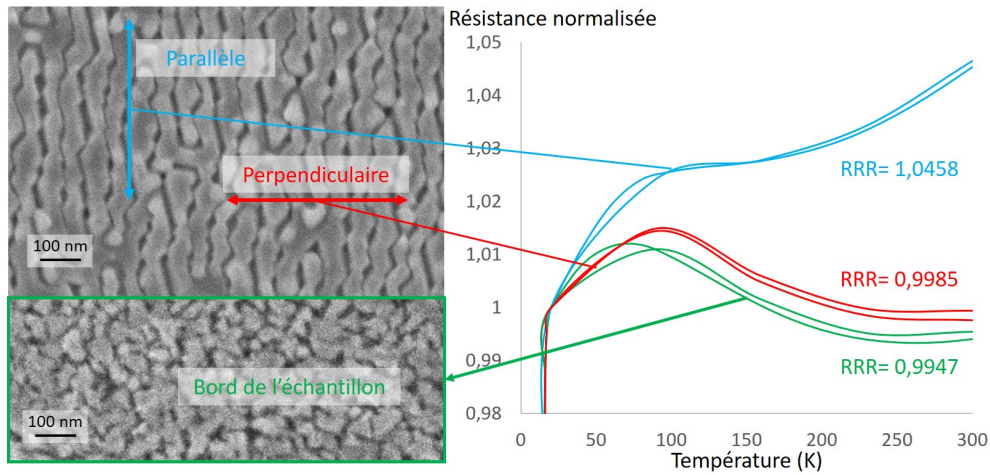


FIGURE 4.7 – Mesure du comportement électrique : parallèlement (bleu), perpendiculairement (rouge) à la longueur des grains et sur le bord de l'échantillon (vert).

La figure 4.7 présente une expérience effectuée sur différentes sections du même échantillon. Cet échantillon est l'échantillon modèle utilisé dans la section (3.1.2) du chapitre 3. Il a été élaboré à 1200°C et possède des grains calqués sur l'architecture de marche et terrasse du substrat. La mesure en température de son comportement électrique a été enregistrée sur différents morceaux de l'échantillon, selon le sens des grains et hors sens de grains. La mesure dans le sens des grains doit théoriquement donner 30 fois moins de joints de grains que la mesure hors sens de grains. Comme défini dans le chapitre 1 section (1.1.6), dans le sens des grains, le comportement est métallique ($RRR > 1$) hors sens de grains, le comportement est isolant ($RRR < 1$). La quantité de joints de grains entre donc dans les facteurs de désordre.

La différence de RRR observée entre le bord de l'échantillon (granulaire) et les mesures effectuées perpendiculairement à la longueur des grains est de 0,35%. La quantité de joints de grains qu'ils contiennent est similaire. Toutefois, le bord de l'échantillon étant de plus mauvaise qualité cristalline, la différence provient probablement d'un désordre atomique plus important.

La figure 4.8 montre la variation de température de transition supraconductrice de l'échantillon décrit dans la figure 4.7. Concernant les transitions observées dans le sens des grains (15,97 K) et hors sens de grains (15,7 K) la différence est de 270 mK. Cette différence est contenue dans la marge d'erreur de la relation linéaire avec le paramètre de maille de la section (4.2.1).

Comme supposé plus haut, le bord de l'échantillon n'est pas homogène.

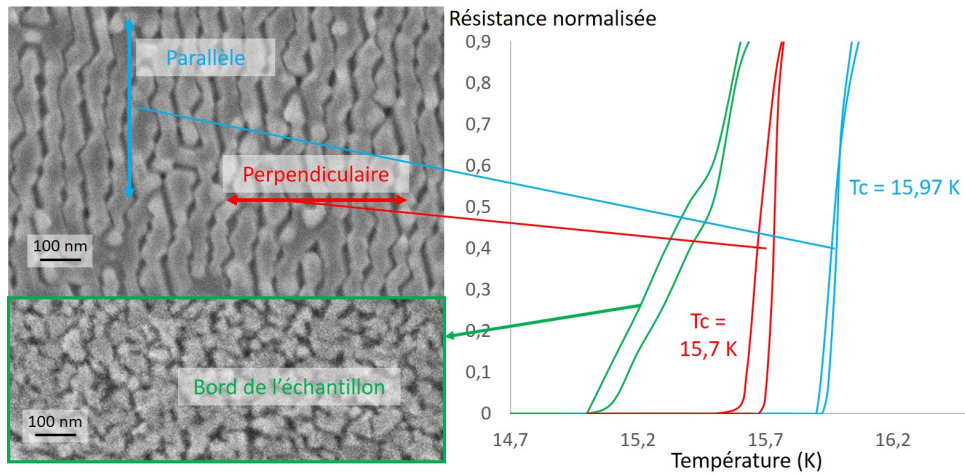


FIGURE 4.8 – Transition supraconductrice : parallèlement (bleu), perpendiculairement (rouge) à la longueur des grains et sur le bord de l'échantillon (vert).

Il présente 2 à 3 transitions supraconductrices imbriquées. Les T_c sont comprises entre 14,95 K et 15,4 K. Ce type de phénomène en bordure d'échantillon est commun à la majorité des dépôts, les bords des substrats ne subissent pas les mêmes conditions réactionnelles que le centre. De plus la proximité directe avec le suscepteur modifie leurs conditions de croissance

Ces résultats sur l'effet des joints de grains doivent être mis en relation avec leurs impacts sur l'état de contrainte du matériaux. Les joints de grains peuvent soit influencer directement le RRR et la température de transition t_c , soit étant donné l'architecture de l'échantillon, il existe une contrainte anisotrope dans les grains. Les grains peuvent être contraints dans leur longueur et relaxés dans leur largeur, la grande quantité de joints de grains aidant à la relaxation de ces contraintes.

La quantité de joints de grains a une influence sur le rapport de résistivité résiduelle et la température de transition supraconductrice. Elle s'ajoute au désordre de la structure. L'impact des joints de grains peut néanmoins être issu d'une anisotropie de l'état de contrainte dans le film étudié

4.3 Cas pratique

La section (4.2.1) de ce chapitre a montré que la température de transition supraconductrice d'un film dépend de son paramètre de maille hors plan. La quantité de désordre influe sur le paramètre de maille de NbN et donc

sur sa température de transition. l'état de contrainte influe lui aussi sur la température de transition, avec un maximum pour les films relaxé. Pour obtenir les plus hautes températures de transition supraconductrice, il est donc nécessaire de maximiser le volume de la maille de NbN.

4.3.1 Température d'élaboration

La composition d'un film dépend de l'atmosphère réactionnelle et de la température d'élaboration. Dans cette étude, le rapport ($\frac{Nb}{N}$) inséré dans le réacteur n'a pas été modifié, il a été fixé à ($\frac{1}{50}$), soit 1 sccm de Cl_2 pour 20 sccm de NH_3 . La composition des films a donc été modifiée par la température d'élaboration.

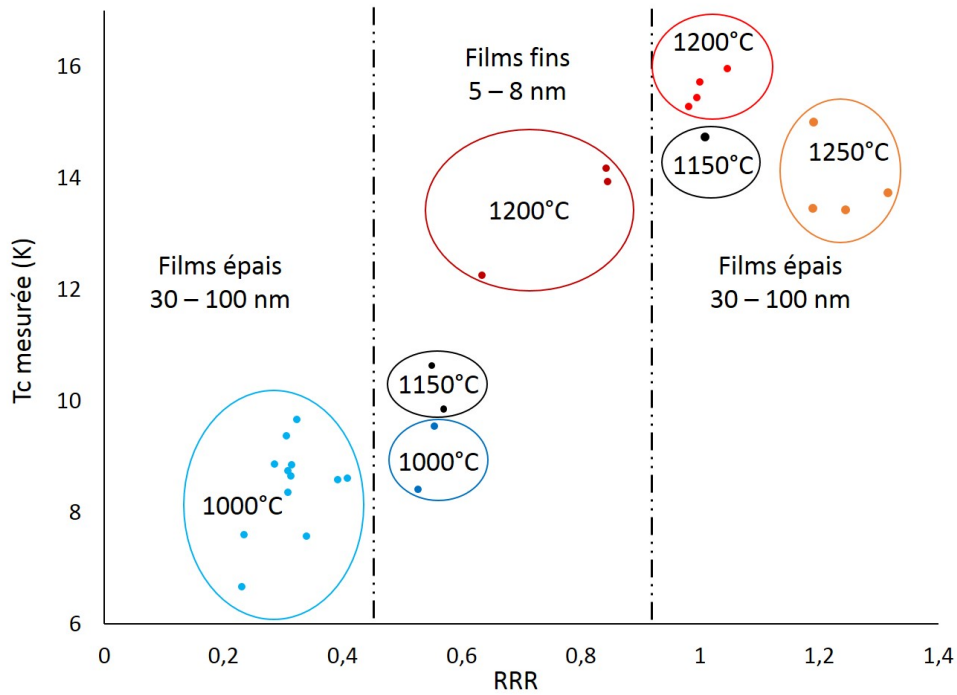


FIGURE 4.9 – Température de transition supraconductrice en fonction de RRR pour les films épais et fins triés par température d'élaboration.

La figure 4.9 montre que plus la température d'élaboration est haute plus le RRR augmente. Cela montre que le désordre total des films diminue avec la température. La température de transition supraconductrice suit une évolution similaire mais atteint un maximum pour les films élaborés à 1200°C. Dans le chapitre 3 section (3.2.1), il a été montré que pour des températures

supérieures à 1200°C, une fraction du matériau est hexagonale. L'amélioration du RRR est peut être relative à la présence de ce matériau.

Les films fins présentent une évolution similaire aux films épais, la température d'élaboration augmente le RRR et la température de transition T_c . Par contre leurs propriétés sont intermédiaires. Les films fins élaborés à 1000°C présentent de meilleurs RRR que les films épais correspondants. Les films fins élaborés à 1200 et 1150°C par contre n'atteignent pas les résultats observés pour leurs homologues épais. De manière générale, les films fins présentent des températures de transition supraconductrice plus faible que leurs homologues épais. Toutefois, l'obtention d'un film fin supraconducteur à 14 K alors que son épaisseur est de 5 nm constitue une première et se doit d'être soulignée (voir la figure 1.23 du chapitre 1).

La température d'élaboration d'un film de NbN constitue le principal paramètre influençant les propriétés supraconductrices. Le RRR des films élaborés à haute température montre qu'ils présentent les plus faibles degrés de désordre. Le paramètre de maille hors plan quand à lui, est maximal pour les films élaborés à 1200°C. Cette température d'élaboration est donc la plus favorable aux hautes valeurs de T_c .

4.3.2 Traitement post dépôt

Dans le chapitre 3 section (3.2.3), il a été montré que les recuits d'un film de nitrure de niobium permettent de faire varier sa stœchiométrie et par conséquent son paramètre de maille. Ces recuits constituent donc un outil pour l'amélioration des propriétés supraconductrices des films de nitrure de niobium.

Les traitements post-dépôt du NbN suivent les relations décrites dans les sections précédentes. Tout d'abord, sur la figure 4.10(a) la relation entre le paramètre de maille hors plan et la température de transition supraconductrice est ici aussi linéaire. La figure 4.10(b) montre que, comme expliqué dans le chapitre 3, le paramètre de maille est fonction de l'écart à la stœchiométrie du NbN. Par conséquent, puisque les recuits à 800°C sous ammoniac ont réduit le paramètre de maille du NbN, les films présentent des températures de transition plus faibles qu'avant recuit. Les recuits sous azote par contre améliorent la température de transition, tout particulièrement le film recuit pendant 30 minutes. Le film est le plus proche de la stœchiométrie et a donc le paramètre de maille le plus élevé.

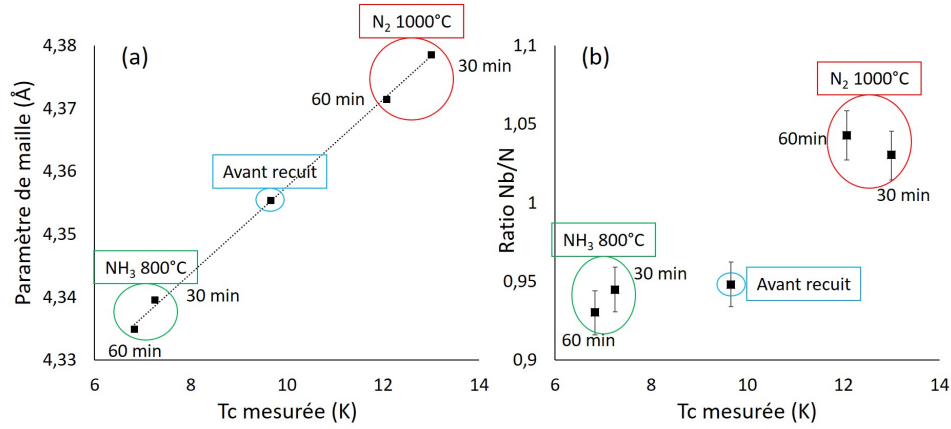


FIGURE 4.10 – Température de supraconductivité mesurée en fonction (a) du paramètre de maille hors plan (222) et (b) du rapport $\langle \frac{Nb}{N} \rangle$.

Les films ayant subi un traitement thermique post-dépôt et les films bruts présentent les mêmes relations entre leurs structures cristallines et les caractéristiques supraconductrices. Les conditions du recuit (temps, température, nature du gaz) doivent donc être optimisées afin de se rapprocher de la stœchiométrie.

4.3.3 Durabilité

L'élaboration de films ultra-minces pour l'élaboration de SNSPDs est rendue possible grâce à la faible vitesse de croissance du procédé. Les détecteurs nécessitent des films d'une épaisseur comprise entre 5 et 8 nm et doivent être stables dans le temps. Les basses températures simplifient l'élaboration des films minces. Ils ont la vitesse de croissance la plus faible (chapitre 3 figure 3.29). Cette section décrit l'évolution des propriétés supraconductrices en fonction du temps pour un échantillon élaboré à 1000°C sur saphir et pour deux échantillons élaborés à 1200°C sur saphir et AlN.

Les échantillons ont été conservés dans des conditions de stockage classiques, une pièce non climatisée. L'hygrométrie de la zone de stockage est faible ($\sim 40\%$) et la température n'est jamais inférieure à 21°C. Les films sont placés dans des boîtes de plastique dans un placard, à l'abri de la lumière. Les mesures des propriétés supraconductrices des échantillons ont été effectuées et répétées sur les mêmes morceaux et les soudures ont été effectuées le plus proche possible des soudures précédentes (environ 0,5 mm).

La figure 4.11 montre l'évolution du comportement électrique en fonction du temps de stockage après dépôt. Le film (a) élaboré à 1000°C a une épais-

seur de 7 nm. Huit jours après son élaboration, il présente une transition supraconductrice ($T_c = 8,4$ K). Par contre, après 34 jours de stockage, le film voit ses propriétés électriques évoluer vers un comportement isolant. Ce comportement a été observé sur cinq films élaborés à cette température avec des épaisseurs comprises entre 5 et 7 nm.

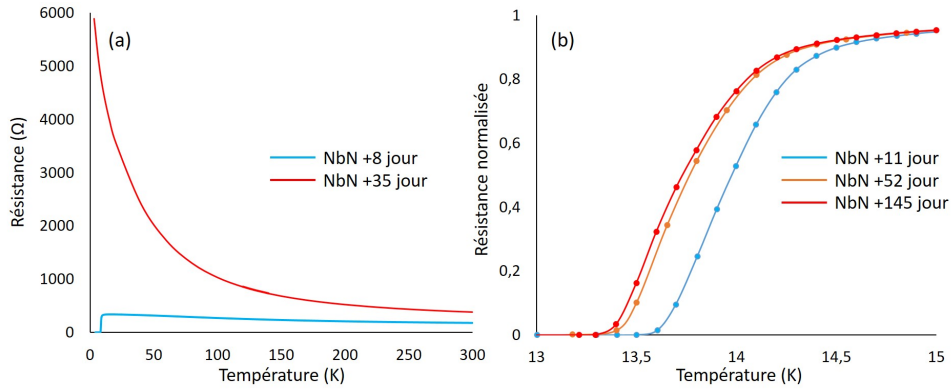


FIGURE 4.11 – Comportement électrique de deux films de NbN déposés sur saphir réalisés à 1000°C (a) et 1200°C (b).

Le film élaboré à 1200°C (b) a une épaisseur de 5,5 nm : après 11 jours de stockage, il présente une transition à 13,94 K ; après 52 jours la transition passe à 13,72 K ; pour finir, après 145 jours de stockage, cette dernière passe alors à 13,69 K, soit une chute de 220 mK en 41 jours, puis une chute de 30 mK les 93 jours suivants. Le film élaboré à 1200°C est donc stable dans le temps. Augmenter la température d'élaboration permet non seulement de stabiliser le film dans le temps mais aussi d'améliorer la température de la transition supraconductrice.

Cette modification radicale du comportement est associée à l'oxydation du film. Pour rappel, l'oxyde stable de NbN est Nb_2O_5 . C'est un semiconducteur dopé par ses lacunes d'oxygène [92]. C'est pourquoi à 300 K, la différence de résistance du film avant et après oxydation est faible. Par contre, à basse température, le dopage de ce dernier est trop faible et la résistance du film augmente très fortement.

La stabilité temporelle des films de NbN a été comparée à celle de films élaborés dans la même expérience sur des couches tampons de nitrure d'aluminium.

La figure 4.12 montre le comportement électrique du film déposé sur AlN à 1200°C dans la même expérience que le film 4.11(b). Dans l'ensemble, le film déposé sur saphir à une température de transition supérieure à celui déposé sur AlN. Après 11 jours, les films sur saphir et AlN présentent res-

pectivement des transitions à 13,94 K et 11,15 K. Après 52 jours, la transition supraconductrice des films atteint 13,72 K et 10,57 K soit une réduction de 220 mK (saphir) et 580 mK (AlN). La chute de la température de transition entre 45 et 145 jours est la même pour les deux échantillons, approximativement 20 mK. La combinaison des informations des figures 4.11 et 4.12, permet de supposer que les propriétés d'un film n'évoluent que dans les 30 à 50 premiers jours de stockage.

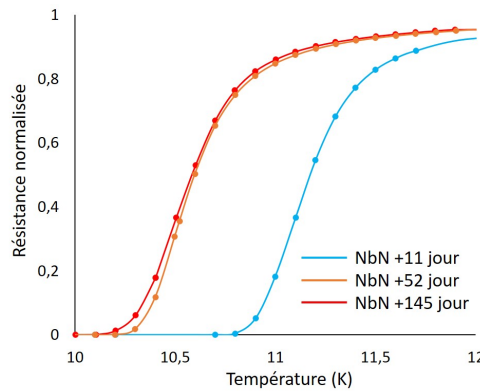


FIGURE 4.12 – Comportement électrique d'un film de NbN déposé à 1200°C sur une couche d'AlN.

Les films ultra-fins de nitrure de niobium déposés à basse température (1000°C) ne sont pas stables dans le temps. Ils s'oxydent en moins d'un mois et deviennent isolants. Les films déposés à 1200°C pour les mêmes épaisseurs, en plus de présenter de hautes températures de transition supraconductrice, résistent à l'oxydation. Il semble qu'ils voient leurs propriétés évoluer durant le premier mois de stockage. Après ce laps de temps, leurs propriétés se stabilisent.

4.3.4 Résistance à l'oxydation

La raison pour laquelle les films élaborés à 1200°C résistent mieux à l'oxydation n'est pas encore claire. L'analyse des films par microscopie électronique et microscopie à force atomique n'ont pas révélé de différences d'architecture notables. L'analyse XRR nous a permis d'obtenir une idée de l'épaisseur limite d'oxynitrure et d'oxyde natif des films.

Le tableau 4.1 présente les épaisseurs de nitrure, d'oxynitrure et d'oxyde de niobium mesurées sur les deux films déposés sur saphir. Dans ces films l'oxynitrure a une épaisseur de 0,9 nm. L'oxyde de niobium a une épaisseur de 1,2 et 1,7 nm pour les films respectivement déposés à 1200°C et 1000°C.

TABLE 4.1 – Epaisseurs de NbN, de NbON et de Nb₂O₅ des différents films calculées par XRR.

Substrat	NbN (nm)	NbON (nm)	Nb ₂ O ₅ (nm)
Saphir 1000°C	7,2	0,9	1,7
Saphir 1200°C	5,6	0,9	1,2

L'analyse de XRR du tableau 4.1 permet d'approximer l'épaisseur limite de la couche d'oxyde natif à 1,5 nm. Dans cette explication nous ne tiendrons pas compte de la présence de l'oxynitride NbON en assumant sa densité proche de NbN. La densité de NbN et Nb₂O₅ est respectivement de 12,8 et 29,15 cm³.Nb⁻¹ [93]. Par conséquent, 1,5 nm de Nb₂O₅ est théoriquement issu de l'oxydation de 0,65 nm de NbN. Lors de l'oxydation de 0,65 nm de NbN, 1,5 nm de Nb₂O₅ apparaissent, donc la surface s'épaissit de 0,85 nm.

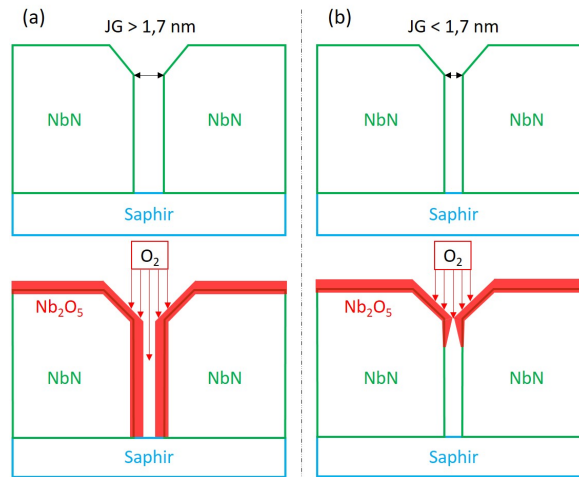


FIGURE 4.13 – Représentation de la diffusion de l'oxygène à travers les joints de grains en fonction de leurs tailles.

La figure 4.13(a) montre que si le joint de grains est plus large que 1,7 nm l'apparition des deux couches d'oxyde ne suffit pas à le combler. L'oxygène peut alors traverser l'épaisseur du film et diffuser jusqu'au substrat. La figure 4.13(b) montre que si le joint de grains est moins large que 1,7 nm, il est assez fin pour que l'oxyde de niobium le comble. L'oxydation est un phénomène de surface, il est donc probable que l'oxydation débute à l'entrée du joint de grains. L'oxyde formé peut donc fermer le joint de grains et empêcher la diffusion de l'oxygène au travers du film. Cette représentation se base sur la formation de 1,5 nm d'Nb₂O₅. Le tableau 4.1 a montré que l'épaisseur limite

de l'oxyde située entre 1,2 et 1,7 nm donc l'épaisseur limite du joint de grains sera de 1,35 à 1,9 nm.

La perte de continuité du matériau supraconducteur du film élaboré à 1000°C serait donc issue de ses joints de grains trop larges. L'élaboration des films minces à 1200°C semble donc diminuer assez la largeur des joints de grains pour permettre leurs cicatrisations lors de l'oxydation. Cette hypothèse peut être reliée à la littérature. Dans le chapitre 1 section (1.4.3) des études [55, 110] ont observé des largeurs de joints de grains de NbN de l'ordre de la dizaine d'angström. Une étude soulève aussi que les joints de grains permettent la diffusion de l'oxygène au travers du film [90].

La perte des propriétés supraconductrices des films a été imputée à la diffusion de l'oxygène dans les joints de grains. La résistance à l'oxydation des films élaborés à 1200°C provient de joints de grains plus étroits qui peuvent être bloqués par l'oxyde formé proche de la surface. L'observation par MET en haute résolution devrait permettre d'observer les joints de grains des films et donc d'évaluer à quelle profondeur l'oxyde traverse le matériau.

4.4 Conclusion

Les propriétés supraconductrices des films de nitrure de niobium ont été déterminées par leurs températures de transition supraconductrice T_c . Dans ce chapitre une relation linéaire est apparue entre le paramètre de maille hors plan du NbN et sa température de transition supraconductrice. Le paramètre de maille dépend de l'état de contrainte du film, de sa contamination par des hétéroatomes et de la quantité de lacunes atomiques qu'il contient. L'étude de films avec différents niveaux d'état de contrainte a montré que les films non contraint présentent les meilleures propriétés électriques et supraconductrices. Les joints de grains, en tant que défauts macroscopiques, ont une influence sur le rapport de résistivité résiduelle et la température de transition supraconductrice des films. Cette influence relève peut-être d'une anisotropie de l'état de contrainte induite par la répartition des joints de grains dans le film considéré.

La température d'élaboration des films constitue le principal paramètre influençant la température de transition supraconductrice. Tous les résultats portent à croire que la température d'élaboration optimale se situe aux alentours de 1200°C. Les recuits post-dépôt des films permettent de modifier la composition de ces derniers et donc d'augmenter leur paramètre de maille. Ces recuits peuvent, par la sélection de l'atmosphère, la durée et la température, permettre de rectifier la composition des films afin de les rapprocher de la stœchiométrie.

Une étude de la durabilité des films minces de nitrure de niobium a montré que les films minces voient leurs propriétés supraconductrices évoluer durant le premier mois de stockage. L'étude a montré aussi que les films élaborés à 1000°C ont des joints de grains assez grands pour permettre la diffusion de l'oxygène à travers le film. Les films élaborés à 1200°C au contraire présentent des joints de grains moins larges puisque l'oxygène ne diffuse pas à travers la totalité du film. Il est possible que l'oxyde de niobium ayant une densité inférieure à celle du NbN empêche la diffusion de l'oxygène en profondeur en formant une barrière à l'entrée des joints de grains.

Conclusions

L'objectif de cette thèse visait à développer une nouvelle voie d'élaboration des films de nitrure de niobium monocristallins par la technique de dépôt chimique en phase vapeur. L'application finale visée est la détection de photons uniques. Dans ce contexte, une attention particulière a été portée sur l'élaboration de films cohérents ultraminces ($< 8\text{nm}$) de nitrure de niobium. Toutefois, la description des limites du procédé et son optimisation a révélé que le procédé recèle un formidable potentiel pour répondre à une grande variété de besoins en films minces épitaxiés et supraconducteurs.

L'étude bibliographique a permis d'exposer la complexité du système Nb-N. Il présente 9 phases polymorphiques toutes issues de structures cubiques ou hexagonales. Elles s'obtiennent par l'introduction de défauts lacunaires ordonnés. Ces phases sont pour la plupart supraconductrices, mais la phase cubique face centrée $Fm-3m$ δ -NbN possède les meilleures caractéristiques supraconductrices du système ($T_c = 17\text{ K}$) et a été la phase d'intérêt de cette étude. Le système Nb-N est non stœchiométrique et plusieurs phases existent sous de grandes plages de composition. Ces phases sont composées de défauts lacunaires statistiques. Le δ -NbN_x en particulier, peut exister avec $0,65 < x < 1,5$. La phase δ -NbN est instable et présente des lacunes simultanées en niobium et en azote pouvant atteindre 3 % pour un composé stœchiométrique.

Le δ -NbN est un matériau dur (25 GPa) et a un comportement électrique presque métallique ($RRR \approx 1$). Sa très faible longueur de cohérence ($\xi \simeq 5\text{ nm}$) permet son utilisation en couche ultra-mince. Le matériau est un supraconducteur de type II avec une longueur de pénétration $\lambda_L \approx 170\text{-}370\text{ nm}$. Le matériau est donc adapté aux applications qui requièrent l'utilisation de champs magnétiques. Le δ -NbN est polyvalent. Il peut former une solution solide de substitution avec différents métaux de transition proche du niobium comme le titane, le zirconium ou le vanadium. Il en est de même pour les autres atomes comme le carbone, l'oxygène ou encore le bore.

Le δ -NbN est un matériau aux propriétés supraconductrices très variables. La température de transition supraconductrice du matériau a été rapportée de 6 à 17 K. Cette disparité des résultats observés dans la littérature a motivé l'étude des relations entre les caractéristiques structurales et les propriétés supraconductrices des films. La possibilité de former des films épitaxiés de très haute qualité cristalline a permis de s'affranchir de plusieurs artefacts provenant de la présence d'autres phases ou de polycristaux.

Dans cette étude, les mécanismes d'épitaxie du NbN ont été observés, discutés et modélisés. Une étude phénoménologique couplant des analyses de structure (DRX, TEM, EBSD) et de surface (MEB, AFM) a été réalisée. Dans cette étude, il a été démontré la possibilité d'épitaxier la phase δ -NbN sur un substrat α -Al₂O₃ orienté selon l'axe c. Les analyses effectuées par MET

n'ont pas révélé la présence d'une couche d'accommodation à l'interface entre le substrat et le film.

Dans le plan du substrat, deux orientations existent. Ces deux orientations (les variants) sont issues d'une rotation dans le plan de 60° . A cause de la présence de ces deux orientations, le raccord théorique entre deux variants est énergétiquement coûteux. Dans cette conformation les deux réseaux ne se recouvrent pas. Ils sont donc susceptibles d'être séparés par des joints de grains larges comme décrit dans l'étude bibliographique. Deux architectures de films ont été observées, des films granulaires avec une taille de grains moyenne de 30 nm et des films ramifiés avec des grains de 60 nm de large et 1 à 3 μm de long. Ces architectures ont pu être associées à la répartition spatiale des variants de $\delta\text{-NbN}$. Les films granulaires ont des variants agencés aléatoirement. Dans les films ramifiés, une alternance des variants a été observée avec une opposition des variants à chaque terrasse consécutive. Les études effectuées par MET ont montré que les films granulaires et les films ramifiés n'ont pas été élaborés dans les mêmes conditions de sursaturation. Les films granulaires ont des plans (100) en surface. Ces derniers ont la plus faible énergie de surface du système Fm-3m ($v_{(100)} < v_{(111)}$). Les films granulaires ont des plans (100) et (111) en surface, ce qui est caractéristique des systèmes en faible sursaturation ($v_{(100)} \geq v_{(111)}$). La croissance des films granulaires est colonnaire. La croissance des films ramifiés a été discutée au regard de la sélection partielle des variants du NbN. Les deux hypothèses sont issues de l'anisotropie de la position des atomes d'aluminium sur les plans consécutifs du saphir et donc l'alternance de ces positions à la surface des terrasses atomiques du substrat.

- Les films ramifiés peuvent être issus d'une croissance par avancée de marche. Ceci correspond aux vitesses de croissance provenant de la présence des plans 111 et 001 en surface avec ($v_{(100)} \geq v_{(111)}$). Dans cette hypothèse la sélection des variants est déterminée par la position des atomes d'aluminium en bord de marche. Ce type de croissance expliquerait la sélection du variant sur une terrasse non sélective, par exemple une surface de saphir terminée par un plan d'oxygène.
- Les films ramifiés peuvent être issus d'une croissance colonnaire avec une sélection des variants en surface de terrasse. Ce cas de figure semble être associé à la formation d'un plan composite NbAl, Nb₂Al ou NbAl₂ à l'interface entre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\delta\text{-NbN}$. L'orientation du plan composite dépend alors de la position originelle des atomes d'aluminium à la surface de la terrasse. Les grains poussent de façon colonnaire, mais comme ils sont issus du même variant, leur raccord nécessite peu d'énergie. Pour

ce type de raccord, les joints de grains ne sont pas observés car les deux réseaux ont des positions atomiques communes.

La préparation de la surface avant l'étape de croissance ne semble pas être le seul paramètre de sélection de la microstructure des films. Toutefois, la préparation par une atmosphère réductrice semble créer des conditions favorables à l'obtention de grains de grandes tailles. C'est la température de dépôt qui permet d'obtenir à 1000°C des films granulaires et à 1200°C des films ramifiés.

Ensuite, les limites relatives à l'élaboration de δ -NbN ont également été explorées. Elles ont permis de dégager les paramètres principaux pour le contrôle de la qualité cristalline, de la microstructure et de la composition des films. La quasi-totalité des expériences ont été effectuées à basse pression (3,2 mbar). A cette pression et dans la gamme de températures utilisées, 1000°C à 1300°C, le régime de dépôt est contrôlé par la cinétique réactionnelle. L'élaboration de films ultraminces de nitrure de niobium continus et monocristallins était l'objectif directeur de cette étude. Des films minces supraconducteurs de nitrure de niobium d'une épaisseur de 5 à 8 nm ont été élaborés. Le contrôle de leurs épaisseurs est rendu possible par la très faible vitesse de croissance enregistrée, de 2 à 6 nm.min⁻¹ pour des températures de croissance de 1000°C à 1300°C. La dimension des films élaborés a permis d'évaluer la taille critique des germes cristallins (9 à 12 nm).

Le contrôle de la qualité cristalline du film dépend de la température de dépôt. Cette étude a montré que l'élaboration de δ -NbN monocristallin est possible entre 1000°C et 1215°C. La phase δ -NbN est la phase stable à basse température. Les dépôts et les recuits effectués à 1250°C ont mis en évidence l'apparition d'une transition de la phase cubique δ -NbN vers la phase hexagonale ε -NbN. Cette transition de phase se produit probablement à la surface des échantillons.

La modification de la composition d'un film donné a également été étudiée. Cette modification est rendue possible par des traitements thermiques post-dépôt. L'étude a montré qu'en fonction de la température (800°C-1000°C) et de la réactivité du gaz utilisé (NH₃-N₂), il est possible de modifier la fraction atomique d'azote du film. Dans une dernière partie de cette étude, l'utilisation de films épitaxiés a permis de proposer, d'une part des corrélations entre la structure et la composition et d'autre part avec les propriétés supraconductrices. Tous les films élaborés dans cette étude étaient supraconducteurs. Pour des températures d'élaboration de 1000°C à 1200°C, la T_c observée était respectivement de 6,5 à 16 K.

Une relation linéaire entre le paramètre de maille hors plan et la température de transition supraconductrice a été observée. Cette relation apparaît

indépendamment de l'épaisseur du film, de 5 à 100 nm. La relation se vérifie aussi pour un film déposé sur une couche tampon de nitrure d'aluminium. Le paramètre de maille des films déposés lors de cette étude dépend essentiellement de deux facteurs. Le premier facteur est, la présence de lacunes atomiques dans la structure du cristal qui provoque une contraction de la maille cristalline. Le type de lacune influe aussi sur le paramètre de maille. Les lacunes dans le sous-réseau de niobium réduisent davantage le paramètre de maille que les lacunes dans le sous-réseau d'azote. Cette différence peut être relative à la différence du rayon atomique des deux types d'atomes. Le deuxième facteur influençant le paramètre de maille d'un film mince est son état de contrainte. L'analyse des propriétés supraconductrices de films en compression et en tension a montré que la température de transition supraconductrice semble maximale pour les films relaxés. Les films fins (épaisseur < 8 nm) présentent eux aussi ces relations, ils ne présentent donc pas d'anomalie de température de transition. Tout porte à croire que la limite des films fins n'est pas une limite physique mais est relative à leurs modes d'élaboration.

Les joints de grains observés dans les films de NbN épitaxié sont d'une seule nature puisqu'ils sont tous issus de la même désorientation de 60° des deux réseaux cristallins. Les joints de grains en question sont non cohérents et influent sur les propriétés électriques du matériau en modifiant son comportement métallique. Cette étude a montré qu'en fonction de la densité de joints de grains, le rapport de résistivité résiduelle évolue entre 1,05 et 0,995. Les joints de grains augmentent donc le comportement isolant du matériau. Les joints de grains ont aussi une influence sur la température de transition supraconductrice qui réduit avec l'augmentation de la densité de joints de grains. Ces observations peuvent par contre être issues d'une anisotropie de l'état de contrainte selon la direction de l'échantillon. Les joints de grains non cohérents sont des zones de relaxation du matériau.

La stabilité des films ultraminces dans le temps dans des conditions de stockage classiques a aussi été étudiée. Les films ont montré une évolution de leurs propriétés durant le premier mois de stockage, elles sont ensuite restées stables les trois mois suivants. Les films déposés à basse température (1000°C) voient leur comportement électrique évoluer, vers celui d'un semi-conducteur dopé (probablement Nb_2O_5). En revanche, les films élaborés à haute température (1200°C) ont une meilleure stabilité. Les films restent supraconducteurs et la valeur de la température de transition diminue assez peu. L'explication la plus plausible de la dégradation des propriétés pourrait être une oxydation des parois des joints de grains. Dans ce cas, la diffusion de l'oxygène est plus lente dans les joints de grains des films élaborés à 1200°C que ceux élaborés à 1000°C . La formation de Nb_2O_5 diminue la surface de

ces court-circuits de diffusion avant que l'oxydation ne traverse l'ensemble du film.

Perspectives

Le contrôle de la température au cours de la croissance reste un sujet à explorer en détail. Les dépôts ont été effectués à puissance fixe. Il a été montré que la température du substrat augmente de 25°C dans les 10 premières minutes du dépôt. Cette augmentation est associée à l'évolution des propriétés optiques du système au cours du dépôt. Le NbN est un matériau opaque avec un coefficient d'émission inférieur à celui du graphite et le saphir est transparent. Par conséquent, durant la croissance du film, la température évolue car le système libère moins d'énergie par rayonnement. Un contrôle automatique de la température associé à une modélisation des transferts thermiques devrait permettre un meilleur contrôle du procédé. Ceci permettrait de stabiliser la température et donc de travailler à plus haute température sans atteindre la transition de phase.

L'étude a montré qu'il est possible de modifier le régime de dépôt à température fixe. Selon la pression de travail et les volumes de gaz injectés, il est possible de modifier la vitesse du gaz. La variation du temps de séjour du réactif permet d'exacerber la condensation de NbCl_x et donc de limiter l'apport de matière. Il serait alors possible de passer d'un régime de croissance cinétique à basse pression (3,2 mbar) à un régime diffusionnel à haute pression (20 mbar). La réalisation de dépôt de nitrure de niobium en régime diffusionnel permettrait un meilleur contrôle de l'épaisseur. La microstructure et la composition des films pourraient être impactées par ce type de dépôt. Enfin, les dépôts effectués en régime de diffusion devraient permettre de sélectionner les conditions de sursaturation. La réalisation d'expériences à basse température en faible sursaturation devrait permettre d'étayer les hypothèses énoncées quant à la sélection partielle des variants. L'apparition de films granulaires à basses températures vérifierait l'hypothèse de la croissance par avancée de marche et donc la sélection des variants par la position des atomes d'aluminium du bord de marche. Les hypothèses de l'épitaxie sélective devront être vérifiées par des calculs *ab initio*.

Les films ramifiés constituent un bon outil pour l'étude des joints de grains du nitrure de niobium. La modification des substrats pour la réalisation de ces films pourrait permettre de sélectionner leurs micro structures. La modification de la taille, direction et répartition de l'angle de coupe permettrait de dicter la forme des grains. Il est possible d'imaginer un substrat présentant localement des marches circulaires concentriques en usinant ce dernier par un dimpler. Il en résulterait des grains circulaires.

Les propriétés supraconductrices des films épitaxiés de nitrure de niobium dépendent de leurs paramètres de maille. Il est possible de maximiser ce paramètre de maille en modifiant la composition du film. Les traitements thermiques post-dépôts ont montré leur efficacité quant à la modification de la composition de films épais (60 nm). Le traitement de films minces nécessi-

tera un ajustement des conditions de traitement. Les traitements doivent être couplés aux analyses de DRX et de microsonde de Castaing afin de déterminer la quantité de lacunes et leur type. Il a aussi été montré que les films relaxés présentent les meilleures propriétés supraconductrices, seulement la température optimale de dépôt est de 1200°C. La modification de l'état de contrainte par la variation des contraintes thermiques n'est donc pas possible. Il est donc nécessaire de modifier le système considéré par l'ajout d'une couche tampon ou de substrats alternatifs. L'ensemble des connaissances acquises au cours de cette étude permettrait d'étendre la synthèse de couches ultraminces de solutions solides de type $\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{N}$, $\text{NbC}_y\text{N}_{1-y}$. Une modélisation de l'état de contrainte en fonction du substrat, de la couche tampon et de la composition devrait permettre d'augmenter la relaxation des contraintes du film de nitrure de niobium et donc sa T_c . L'étude de la répartition des contraintes dans la microstructure des films ramifiés devrait permettre de pouvoir déterminer l'influence des joints de grains sur la température de transition supraconductrice. La DRX permettrait l'observation de la déformation de la maille cristalline dans les deux directions. Une étude de MET en haute résolution devrait aussi permettre d'évaluer l'état de contrainte dans la structure à une échelle locale à proximité de joints de grains non-cohérents ou encore dans la largeur et la longueur des grains.

Les discussions concernant l'oxydation des films ultraminces doivent être confortées par une observation fine (MET en haute résolution) des joints de grains et de la progression de l'oxyde à travers les films. Différentes voies pourront être explorées afin d'assurer la stabilité des films minces élaborés à 1000°C. Les traitements thermiques post-dépôt pourraient probablement densifier les films et ainsi réduire la diffusion de l'oxygène. Afin d'assurer la durabilité de ces films, il est aussi envisageable de les protéger avec une couche mince de nitrure ou d'oxyde d'aluminium. Le film pourrait être déposé *in situ* en utilisant un double chlorureur. Une solution alternative consiste à déposer le film *ex situ* par une méthode PVD ou ALD. La faible température de travail de ces deux techniques permettrait d'éviter la diffusion du film protecteur dans la fine couche de nitrure de niobium.

Résumé

Les études concernent le développement de dispositifs supraconducteurs de détection de photon unique. Le nitrure niobium (NbN) est un matériau adapté à l'élaboration de fils supraconducteurs de la cible du détecteur. Ces travaux ouvrent des perspectives sur l'élaboration de films de nitrure de niobium épitaxié sur saphir par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD). L'élaboration des films minces (5-100 nm) est effectuée à haute température (1000°C à 1300°C) à partir de chlorure de niobium et d'ammoniaque dilués dans l'hydrogène ($\text{H}_2\text{-NH}_3\text{-NbCl}_x$). Les substrats sont du saphir monocristallin (Al_2O_3) orienté (0002), du nitrure d'aluminium (AlN) orienté (0002) et d'oxyde de magnésium (MgO) orienté (100). L'étude des relations d'épitaxie au cours de la croissance du nitrure de niobium sur le substrat de saphir a tout d'abord été effectuée. L'observation des microstructures et des orientations cristallines des différents films élaborés a permis de mettre en évidence les relations existant entre l'état de surface du substrat et le mode de croissance du NbN. Les perspectives d'utilisation de substrats monocristallins de type MgO et AlN sont présentées en conclusion. L'étude du procédé de croissance et les relations existant entre les conditions d'élaboration et la "qualité" des films minces a permis de dégager les fenêtres expérimentales conduisant à une croissance épitaxiale. L'énergie d'activation des réactions de croissance et les conditions de sursaturation propices à la croissance épitaxiale ont été calculées. L'étude des relations entre les propriétés structurales et les caractéristiques supraconductrices des films a permis de relier la température de transition supraconductrice à la densité de défauts atomiques, aux défauts microstructuraux, à l'épaisseur des films élaborés et à leur état de contrainte. Il existe une relation linéaire entre l'espace interréticulaire des plans parallèles au substrat et la température de transition supraconductrice. Enfin, l'étude de la durabilité des films ultraminces (5–8 nm) de nitrure de niobium a été menée. Dans cette étude les propriétés électriques et supraconductrices de films élaborés à 1000°C et 1200°C sur des substrats de saphir et de couches épitaxiales d'AlN ont été analysées sur une durée de six mois. Les propriétés des films évoluent surtout au cours du premier mois. Le dépôt effectué à haute température permet de limiter la dégradation rapide des films et de conserver leurs propriétés supraconductrices.

The studies concern the development of superconducting devices for single photon detection. Niobium nitride (NbN) is a material suitable for the production of superconducting wires for the detector target. This work is opening up perspectives on the development of epitaxial niobium nitride films on sapphire by the chemical vapor deposition (CVD) method. The production of thin films (5-100 nm) is carried out at high temperature (1000°C to 1300°C) from niobium chloride and ammonia diluted in hydrogen ($\text{H}_2\text{-NH}_3\text{-NbCl}_x$). The substrate is oriented single crystalline sapphire (Al_2O_3) (0002), aluminum nitride (AlN) (0002) or magnesium oxide (MgO) (100). The study of epitaxial relationships during the growth of niobium nitride on the sapphire substrate was first performed. Observation of the microstructures and crystalline orientations of the various films processed made it possible to highlight the relationships between the surface state of the substrate and the growth mode of NbN. The potential for using single crystal substrates such as MgO and AlN is discussed in the conclusion. The study of the growth process and the relationships between the working conditions and the "quality" of thin films made it possible to identify the experimental windows leading to epitaxial growth. The activation energy of the growth reactions and the supersaturation conditions favorable to epitaxial growth were calculated. The study of the interactions between the structural properties and superconducting properties of films has allowed the superconducting transition temperature to be linked to the density of atomic defects, microstructural defects, the thickness of the films and their stress state. There is a linear relationship between the interplanar space of planes parallel to the substrate and the superconducting transition temperature. Finally, the durability of ultra-thin films (5 - 8 nm) of niobium nitride was studied. The electrical and superconducting properties of films processed at 1000°C and 1200°C on sapphire substrates and epitaxial layers of AlN were analyzed over a period of six months. The properties of films change most notably during the first month. High temperature deposition limits the rapid degradation of the films and preserves their superconducting properties.

Bibliographie

- [1] D. Gerstenberg and P. M. Hall. Superconducting thin films of niobium, tantalum, tantalum nitride, tantalum carbide, and niobium nitride. *Journal of the Electrochemical Society*, 111(8) :936–942, 1964.
- [2] M. Jogueta, W. Lengauera, M. Bohnb, and J. Bauerc. High-temperature reactive phase formation in the nb-n system. *Journal of Alloys and Compounds*, 269 :233–237, 1998.
- [3] N.N. Iosad, V.V. Roddatis, S.N. Polyakov, A.V. Varlashkin, B.D. Jackson, P.N. Dmitriev, J.R. Gao, and T. M. Klapwijk. Superconducting transition metal nitride films for THz SIS mixers. *IEEE Trans. App. Superconductivity*, 11(1) :3832–3835, 2001.
- [4] L. Yu, R.K. Singh, H. Liu, S.Y. Wu, R. Hu, D. Durand, J. Bulman, J.M. Rowell, and N. Newman. Fabrication of niobium titanium nitride thin films with high superconducting transition temperatures and short penetration lengths. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 15(1) :44–48, 2015.
- [5] M.J. Sowa, Y. Yemane, J. Zhang, J.C. Palmstrom, L. Ju, N.C. Strandwitz, F.B. Prinz, and J. Provine. Plasma-enhanced atomic layer deposition of superconducting niobium nitride. *Journal of Vacuum Science and Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 35(1) :1–9, 2017.
- [6] G. Oya and Y. Onodera. Transition temperatures and crystal structures of singlecrystal and polycrystalline NbN_x films. *Journal of applied physics*, 45(3) :1389–1397, 1974.
- [7] W.J. Skocpol and M. Tinkham. Fluctuations near superconducting phase transitions. *Reports on Progress in physics*, 38 :1049–1097, 1975.
- [8] X. Chen and Z. Jiao. Nonhomogeneous pressure effects on T_c in HgBa₂Ca₂Cu₃O_{8+δ}. *Physica C*, 291 :249–256, 1997.
- [9] J. Bardeen, L.N. Cooper, and J.R. Schrieffer. Theory of superconductivity. *Physical Review*, 108(5) :1176–1204, 1957.

- [10] D. Hazra, N. Tsavdaris, S. Jebari, A. Grimm, F. Blanchet, F. Mercier, E. Blanquet, C. Chapelier, and M. Hofheinz. Superconducting properties of very high quality NbN thin films grown by high temperature chemical vapor deposition. *Superconductor Science and Technology*, 29(105011) :1–5, 2016.
- [11] Y. Guo, Y.F. Zhang, X.Y. Bao, T.Z. Han, Z. Tang, L.X. Zhang, W.G. Zhu, E.G. Wang, Q. Niu, Z.Q. Qiu, J.F. Jia, Z.X. Zhao, and Q.K. Xue. Superconductivity modulated by quantum size effects. *Science*, 306 :1915–1917, 2004.
- [12] E. Maxwell. Isotope effect in the superconductivity of mercury. *American Physical Society*, 78 :477, 1950.
- [13] Luc Favre. *Propriétés structurales et magnétiques d'agrégats mixtes Co_xPt_{1-x} et $CoAg$. Effets de proximité et blocage de Coulomb via un agrégat isolé.* PhD thesis, Université Claude Bernard, Lyon 1, avril 2002.
- [14] W. Meissner and R. Ochsenfeld. Ein neuer effekt bei eintritt der supraleitfähigkeit. *Naturwissenschaften*, 21(44) :787–788, 1933.
- [15] A. Gurevich. Enhancement of rf breakdown field of superconductors by multilayer coating. *Applied Physics Letters*, 88(012511) :1–3, 2006.
- [16] D.E. Oates and A.C. Anderson. Surface-impedance measurements of superconducting NbN films. *Physical Review B*, 43(10) :7655–7663, 1991.
- [17] P. Mangin and R. Kahn. *Supraconductivité*, volume Introduction. EDP Science, 2013.
- [18] Yohann Thimont. *Etude des inhomogeneites affectant les caracteristiques des films $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ et des superreseaux $(YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/LaAlO_3)_n$.* PhD thesis, Université de Caen, août 2006.
- [19] D. Dew-Hughes. Superconducting A-15 compounds : a review. *Cryogenics*, 15(8) :435–454, 1975.
- [20] R.J. Cava. Superconductors beyond 1-2-3. *Scientific American*, 263(2) :42–49, 1990.
- [21] R.J. Cava. Oxide superconductors. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(1) :5–28, 2000.
- [22] S.P. Chockalingam, M. Chand, J. Jesudasan, V. Tripathi, and P. Raychaudhuri. Superconducting properties and hall effect of epitaxial NbN thin films. *Physical Review B*, 77(214503) :1–8, 2008.

- [23] A. Gurevich. Maximum screening fields of superconducting multilayer structures. *American Institute of Physics*, 5(017112) :1–7, 2015.
- [24] B.T. Matthias. Transition temperatures of superconductors. *Physical Review*, 92(4) :874–876, 1953.
- [25] N. Pessall, R.E. Gold, and H.A. Johansen. A study of superconductivity in interstitial compounds. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 29 :19–38, 1968.
- [26] I.R. Gomersall and B.L. Gyorffy. On the connection between high superconducting transition temperature, T_c , and lattice instability in transition metal compounds : NbN. *Journal of Physics F : Metal physics*, 3 :L138–L144, 1973.
- [27] I. Holzman and Y. Ivry. Superconducting nanowires for single-photon detection : progress, challenges, and opportunities. *Advanced Quantum Technologies*, 2(1800058) :1–28, 2019.
- [28] A.T. Fiory and A.F. Hebard. Electron mobility, conductivity, and superconductivity near the metal-insulator transition. *Physical Review Letters*, 52(23) :2057–2060, 1984.
- [29] Y. Noat, V. Cherkez, C. Brun, T. Cren, C. Carbillet, F. Debontridder, K. Ilin, M. Siegel, A. Semenov, H.W. Hübers, and D. Roditchev. Unconventional superconductivity in ultrathin superconducting NbN films studied by scanning tunneling spectroscopy. *Physical Review B*, 88(014503) :1–9, 2013.
- [30] B. Sacépé, C. Chapelier, T.I. Baturina, V.M. Vinokur, M.R. Baklanov, and M. Sanquer. Disorder-induced inhomogeneities of the superconducting state close to the superconductor-insulator transition. *Physical Review Letters*, 101(157006) :1–4, 2008.
- [31] Helena Moreira. *Confinement quantique dans les nanocristaux supraconducteurs et transport électronique dans les réseaux de nanocristaux métalliques*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, Décembre 2009.
- [32] A. Shoji. Fabrication of all-NbN Josephson tunnel junctions using single crystal NbN films for the base electrodes. *IEE Transaction on Magnetism*, 27(2) :3184–3187, 1991.
- [33] W.R. McGrath, J.A. Stern, H.H.S. Javadi, S.R. Cypher, B.D. Hunt, and H.G. LeDuc. Performance of NbN superconductive tunnel junctions as SiS wixer at 205 GHz. *IEEE Transaction on Magnetism*, 27(2) :2650–2653, 1991.

- [34] G. Vernet, J.C. Henaux, and R. Adde. The josephson self-oscillator mixer as a submillimeter and far-infrared detector. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, MTT-25(6) :473–476, 1977.
- [35] J.R. Tucker and M.J. Feldman. Quantum detection at millimeter wavelengths. *Reviews of modern physics*, 57(4) :1055–1113, 1985.
- [36] J.R. Tucker. Predicted conversion gain in superconductor-insulator-superconductor quasiparticle mixers. *Applied Physics Letters*, 36(6) :477–479, 1980.
- [37] A. Grassellino, A. Romanenko, D. Sergatskov, O. Melnychuk, Y. Trenikhina, A. Crawford, A. Rowe, M. Wong, T. Khabiboulline, and F. Barikov. Nitrogen and argon doping of niobium for superconducting radio frequency cavities : a pathway to highly efficient accelerating structures. *Superconductor Science and Technology*, 26(102001) :1–6, 2013.
- [38] F. Weiss, C. Jimenez, S. Pignard, M. Benz, E. Blanquet, R. Boichot, A. Mantoux, F. Mercier, and C.Z. Antoine. Chemical vapor deposition techniques for the multilayer coating of superconducting RF cavities. *Proceedings of SRF2013, Paris, France*, pages 635–637, 2013.
- [39] G.N. Gol’tsman, O. Okunev, G. Chulkova, A. Lipatov, A. Semenov, K. Smirnov, B. Voronov, A. Dzardanov, C. Williams, and R. Sobolewski. Picosecond superconducting single-photon optical detector. *Applied Physics Letters*, 79(6) :705–707, 2001.
- [40] Q. Guo, H. Li, L. You, W. Zhang, L. Zhang, Z. Wang, X. Xie, and M. Qi. Single photon detector with high polarization sensitivity. *Scientific Reports*, 5(9616) :1–5, 2015.
- [41] J.J. Renema, R. Gaudio, Q. Wang, Z. Zhou, A. Gaggero, F. Mattioli, R. Leoni, D. Sahin, M.J.A. de Dood, A. Fiore, and M.P. van Exter. Experimental test of theories of the detection mechanism in a nanowire superconducting single photon detector. *Physical Review Letters*, 112(117604) :1–5, 2014.
- [42] E.F.C. Driessen, F.R. Braakman, E.M. Reiger, S.N. Dorenbos, V. Zwiller, and M.J.A. de Dood. Impedance model for the polarization-dependent optical absorption of superconducting single-photon detectors. *European Physical Journal Applied Physics*, 47(10701) :1–6, 2009.
- [43] A. Engel, J.J. Renema, K. Il’in, and A. Semenov. Detection mechanism of superconducting nanowire single-photon detectors. *Superconductor Science and Technology*, 28(114003) :1–22, 2015.
- [44] Y. Cheng, C. Gu, and X. Hu. Inhomogeneity-induced timing jitter of superconducting nanowire single-photon detectors. *Applied Physics Letters*, 111(062604) :1–5, 2017.

- [45] Q. Zhao, L. Zhang, T. Jia, L. Kang, W. Xu, J. Chen, and P. Wu. Intrinsic timing jitter of superconducting nanowire single-photon detectors. *Applied Physics B*, 104 :673–678, 2011.
- [46] A.J. Annunziata, O. Quaranta, D.F. Santavicca, A. Casaburi, L. Frunzio, M. Ejrnaes, M.J. Rooks, R. Cristiano, S. Pagano, A. Frydman, and D.E. Prober. Reset dynamics and latching in niobium superconducting nanowire single-photon detectors. *Journal of Applied Physics*, 108(084507) :1–7, 2010.
- [47] A.J. Kerman, E.A. Dauler, W.E. Keicher, J.K.W. Yang, K.K. Berggren, G. Gol’tsman, and B. Voronov. Kinetic-inductance-limited reset time of superconducting nanowire photon counters. *Applied Physics Letters*, 88(111116) :1–3, 2006.
- [48] R. Arpaia, M. Ejrnaes, L. Parlato, F. Tafuri, R. Cristiano, D. Golubev, R. Sobolewski, T. Bauch, F. Lombardi, and G.P. Pepe. High-temperature superconducting nanowires for photon detection. *Physica C*, 2014.
- [49] M. Ejrnaes, L. Parlato, R. Arpaia, T. Bauch, F. Lombardi, R. Cristiano, F. Tafuri, and G.P. Pepe. Observation of dark pulses in 10 nm thick YBCO nanostrips presenting hysteretic current voltage characteristics. *Superconductor Science and Technology*, 2017.
- [50] K. Smirnov, A. Divochiy, Y. Vakhtomin, P. Morozov, P. Zolotov, and A. Antipov and V. Seleznev. NbN single-photon detectors with saturated dependence of quantum efficiency. *Superconductor Science and Technology*, 31(035011) :1–8, 2018.
- [51] W.J. Zhang, L.X. You, H. Li, J. Huang, C.L. Lv, L. Zhang, X.Y. Liu, J.J. Wu, Z. Wang, and X.M. Xie. Nbn superconducting nanowire single photon detector with efficiency over 90% at 1550 nm wavelength operational at compact cryocooler temperature. *Science China : Physics, Mechanics, Astronomy*, 60(12) :120314–10, 2017.
- [52] W.J. Zhang, X.Y. Yang, H. Li, L.X. You, C.L. Lv, L. Zhang, C.J. Zhang, X.Y. Liu, Z. Wang, and X.M. Xie. Fiber-coupled superconducting nanowire single-photon detectors integrated with a bandpass filter on the fiber end-face. *Superconductor Science and Technology*, 31(035012) :1–8, 2018.
- [53] B.A. Korzh, Q.Y. Zhao, S. Frasca, J.P. Allmaras, T.M. Autry, E.A. Bersin, M. Colangelo, G.M. Crouch, A.E. Dane, T. Gerrits, F. Marsili, G. Moody, E. Ramirez, J.D. Rezac, M.J. Stevens, E.E. Wollman, D. Zhu, P.D. Hale, K.L. Silverman, R.P. Mirin, S.W. Nam, M.D. Shaw, and K.K. Berggren. Demonstrating sub-3 ps temporal resolution in a

- superconducting nanowire single-photon detector. *arXiv*, pages 1804–06839, 2018.
- [54] J. Huang, W. Zhang, L. You, C. Zhang, C. Lv, Y. Wang, X. Liu, H. Li, and Z. Wang. High speed superconducting nanowire single-photon detector with nine interleaved nanowires. *Superconductor Science and Technology*, 31(074001) :1–7, 2018.
 - [55] L. Del Giudice, S. Adjama, D. La Grange, O. Banakhb, A. Karimi, and R. Sanjinés. NbTiN thin films deposited by hybrid HiPIMS/DC magnetron co-sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 295 :99–106, 2016.
 - [56] M. Benkahoul, E. Martinez, A. Karimi, R. Sanjinés, and F. Lévy. Structural and mechanical properties of sputtered cubic and hexagonal NbN_x thin films. *Surface and Coatings Technology 180 –181 (2004) 178–183*, 180-181 :178–183, 2004.
 - [57] C.S. Sandu, M. Benkahoul, M. Parlinska-Wojtan, R. Sanjinés, and F. Lévy. Morphological, structural and mechanical properties of NbN thin films deposited by reactive magnetron sputtering. *Surface and Coating Technology*, 200 :6544–6548, 2006.
 - [58] L. Hiltunen, M. Leskelä, M. Mäkelä, L. Niinistö, and P. Soininen. Nitride of titanium, niobium, tantalum and molybdenum grown as thin films by the atomic layer epitaxy method. *Thin Solide Films*, 166 :149–154, 1988.
 - [59] Y. Ohashi, T. Motohashi, Y. Masubuchi, and S. Kikkawa. Crystal structure and superconductive characteristics of Nb_{0.89}Al_{0.11} oxynitrides. *Journal of Solid State Chemistry*, 183 :1710–1714, 2010.
 - [60] Y. Ohashi, S. Kikkawa, I. Felner, M.I. Tsindlekht, D. Venkateshwarlu, V. Ganesan, and J.V. Yakhmi. Superconductivity in quaternary niobium oxynitrides containing main group elements (M=Mg, Al, Si). *Journal of Solid State Chemistry*, 188 :66–71, 2012.
 - [61] R.E. Treece, J.S. Horwitz, D.B. Chrisey, E.P. Donovan, and S.B. Qadri. Pulsed laser ablation synthesis of NbN_x (0 < x < 1.3) thin films. *Chemistry of Materials*, 6 :2205–2207, 1994.
 - [62] N. Terao. New phases of niobium nitride. *Journal of the Less-Common Metals*, 23 :I59–I68, 1971.
 - [63] G.I. Oya and Y. Onodera. Preparation of single-crystalline NbN and Nb₄N₅ films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 10 :1485–1486, 1971.
 - [64] V.I. Ivashchenko, P.E.A. Turchi, and E.I. Olifan. Phase stability and mechanical properties of niobium nitrides. *Physical Review B*, 82(054109) :1–9, 2010.

- [65] R. Sanjinés, M. Benkahoul, M. Papagno, and F. Lévy. Electronic structure of Nb₂N and NbN thin films. *Journal of Applied Physics*, 99(044911) :1–5, 2006.
- [66] R.E. Treece, M.S. Osofsky, E.F. Skelton, S.B.Qadri, J.S. Horwitz, and D.B. Chrisey. New phase of superconducting NbN stabilized by heteroepitaxial film growth. *Physical Review B*, 51(14) :9356–9359, 1995.
- [67] S. Ögüt and K.M. Rabe. Polymorphism and metastability in NbN : Structural predictions from first principles. *Physical Review B*, 52(12) :8585–8588, 1995.
- [68] N. Terao. Structure des nitrures de niobium. *Japanese Journal of Applied Physics*, 4(5) :353–367, 1965.
- [69] R.E. Treece, J.S. Horwitz, S.B.Qadri, E.F. Skelton, E.P. Donovan, and D.B. Chrisey. Metastable nitride synthesis by pulsed laser deposition : a new phase in the NbN_x system. *Journal of Solid State Chemistry*, 117 :294–299, 1995.
- [70] A.I. Gusev, A.A. Rempel, and A.J. Magerl. *Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds*, volume 47 of *Materials Science*. Springer, 2001.
- [71] A.I. Gusev and A.A. Rempel. Phase diagrams of metal-carbon and metal-nitrogen systems and ordering in strongly nonstoichiometric carbides and nitrides. *Pysica Status Solidi*, 163 :273–304, 1997.
- [72] W. Huang. Thermodynamic assessment of the Nb-N system. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 27 :3591–3600, 1996.
- [73] W. Lengauer, M. Bohn, B. Wollein, and K. Lisak. Phase reactions in the Nb-N system below 1400°C. *Acta Materialia*, 48 :2633–2638, 2000.
- [74] G. Brauer. Nitride, carbonitrides and oxynitrides of niobium. *Journal of the Less-Common Metals*, 2 :131–137, 1960.
- [75] Von G. Brauer and W. Kern. Zersetzungsdrucke und phasengrenzen von niobnitriden. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 507 :127–141, 1983.
- [76] Von G. Brauer and W. Kern. Gezielte präparation von niobnitridphasen. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 512 :7–12, 1984.
- [77] T.H. Geballe, B.T. Matthias, J.P. Remeika, A.M. Clogston, V.B. Compton, J.P. Maita, and H.J. Williams. High temperature SP-Band superconductors. *Physics*, 2(6) :293–310, 1966.
- [78] Von G. Brauer and d H. Kirner. Drucksynthese von niobnitriden und konstitution von s-nbn. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.*, 328 :34–43, 1964.

- [79] A.V. Linde, R.M. Marin-Ayral, D. Granier, F. Bosc-Rouessac, and V.V. Grachev. Synthesis of cubic niobium nitride by reactive diffusion under nitrogen pressure. *Materials Research Bulletin*, 44 :1025–1030, 2009.
- [80] G. Horn and E. Saur. Präparation und supraleitungseigenschaften von niobnitrid sowie niobnitrid mit titan-, zirkon- und tantalzusatz. *Zeitschrift für Physik*, 210 :70–79, 1968.
- [81] J. Spitz, J. Chevallier, and A. Aubert. Propriétés et structure des couches minces de nitrure de niobium élaborées par pulvérisation cathodique réactive. *Journal of the Less-Common Metals*, 35 :181–192, 1974.
- [82] W. Lengauer and P. Ettmayer. Preparation and properties of compact cubic δ -NbN_{1-x}. *Monatshefte für Chemie*, 117 :275–286, 1986.
- [83] A. Nigro, G. Nobile, V. Palmieri, G. Rubino, and R. Vaglio. Superconducting and normal state properties of niobium-nitride thin films. *Physica Scripta*, 38 :483–485, 1988.
- [84] E.K. Storms, A.L. Giorgi, and E.G. Szklary. Atom vacancies and their effects on the properties of NbN containing carbon, oxygen or boron-II. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 36 :689–694, 1974.
- [85] S.P. Chockalingam, M. Chand, A. Kamlapure, J. Jesudasan, A. Mishra, V. Tripathi, and P. Raychaudhuri. Tunneling studies in a homogeneously disordered s-wave superconductor : NbN. *Physical Review B*, 79(094509) :1–5, 2009.
- [86] T. Shiino, S. Shiba, N. Sakai, T. Yamakura, L. Jiang, Y. Uzawa, H. Maezawa, and S. Yamamoto. Improvement of the critical temperature of superconducting NbTiN and NbN thin films using the AlN buffer layer. *Superconductor Sci. Tech.*, 23(045004) :1–5, 2010.
- [87] H.W. Chang, C.L. Wang, Y.R. Huang, T.J. Chen, and M.J. Wang. Growth and characterization of few unit-cell NbN superconducting films on 3C-SiC/Si substrate. *Superconductor Sci. Tech.*, 30(115010) :1–7, 2017.
- [88] S. Miki, M. Takeda, M. Fujiwara¹, M. Sasaki¹, A. Otomo, and Z. Wang. Superconducting NbTiN nanowire single photon detectors with low kinetic inductance. *Applied Physics Express* 2 (2009) 075002, 2(075002) :1–3, 2009.
- [89] G. Jouve, C. Séverac, and S. Cantacuzène. XPS study of NbN and (NbTi)N superconducting coatings. *Thin Solid Films*, 287 :146–153, 1996.

- [90] R.P. Frankenthal, D.J. Siconolfi, W.R. Sinclair, and D.D. Bacon. Thermal oxidation of niobium nitride films at temperatures from 20°-400°C. *Journal of Electrochemical Society*, 130(10) :2056–2060, 1983.
- [91] V.G. Brauer and R. Esselborn. Oxonitride des niobs. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie.*, 308 :52–61, 1961.
- [92] B.A. Gurovich, K.E. Prihod'ko, M.A. Tarkhov, E.A. Kuleshova, D.A. Komarov, V.L. Stolyarov, E.D. Ol'shanskii, B.V. Goncharov, D.A. Goncharova, L.V. Kutuzov, A.G. Domantovskii, Z.V. Lavruchkina, and M.M. Dement'eva. The use of ion irradiation for converting superconducting thin-film NbN into niobium oxide Nb₂O₅. *Nanotechnologies in Russia*, 10(7-8) :530–536, 2015.
- [93] P.K. Gallagher, W.R. Sinclair, D.D. Bacon, and G W. Kammlott. Oxidation of sputtered niobium nitride films. *Journal of the Electrochemical Society*, 130(10) :2054–2056, 1983.
- [94] S. Krause, V. Afanas'ev, V. Desmaris, D. Meledin, A. Pavolotsky, V. Belitsky, A. Lubenschenko, A. Batrakov, M. Rudzinski, and E. Pip-pel. Ambient temperature growth of mono- and polycrystalline NbN nanofilms and their surface and composition analysis. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 26(3), 2016.
- [95] P. Duwez and F. Odell. Phase relationships in the binary systems of nitrides and carbides of zirconium, columbium, titanium, and vanadium. *Journal of the Electrochemical Society*, 97(10) :299–304, 1950.
- [96] Y. Ohashi, T. Motohashi, Y. Masubuchi, T. Moriga, K. Murai, and S. Kikkawa. Preparation, crystal structure , and superconductive characteristics of new oxynitrides (Nb_{1-x}M_x)(N_{1-y}O_y) where M=Mg, Si, and $x \approx y$. *Journal of Solid State Chemistry*, 184 :2061–2065, 2011.
- [97] R. Di Leo, A. Nigro, G. Nobile, and R. Vaglio. Niobium-titanium nitride thin films for superconducting RF accelerator cavities. *Journal of Low Temperature Physics*, 78 :41–50, 1990.
- [98] N. Tsavdaris, D. Harza, S. Coindeau, G. Renou, F. Robaut, E. Sari-giannidou, M. Jacquemin, R. Reboud, M. Hofheinz, E. Blanquet, and F. Mercier. A chemical vapor deposition route to epitaxial superconducting NbTiN thin films. *Chemistry of Materials*, 29 :5824–5830, 2017.
- [99] L. Zhang, W. Peng, L.X. You, and Z. Wang. Superconducting properties and chemical composition of NbTiN thin films with different thickness. *Applied Physics Letters*, 107(122603) :1–4, 2015.
- [100] K. Makise, H. Terai, M. Takeda, Y. Uzawaa, and Z. Wang. Characterization of NbTiN thin films deposited on various substrates. *IEEE Transaction on Applied Superconductivity*, 21(3) :139–142, 2011.

- [101] T.L. Francavilla, S.A. Wolf, and E.F. Skelton. Superconducting properties of reactively sputtered NbCN thin films. *IEEE Transaction on Magnetism*, 17(1) :569–572, 1981.
- [102] E.J. Cukauskas. The effects of methane in the deposition of superconducting niobium nitride thin films at ambient substrate temperature. *Journal of Applied Physics*, 54(2) :1013–1017, 1998.
- [103] D.D. Bacon, A.T. English, S. Nakahara, F.G. Peters, H. Schreiber, W.R. Sinclair, and R.B. van Dover. Properties of NbN thin films deposited on ambient temperature substrates. *Journal of Applied Physics*, 54(11) :6509–6516, 1983.
- [104] R.E. de Lamaestre, Ph. Odier, and J.C. Villégier. Microstructure of NbN epitaxial ultrathin films grown on A-, M-, and R-plane sapphire. *Applied Physics Letters*, 91(232501) :1–3, 2007.
- [105] A. Shoji, S. Kiryu, and S. Kohjiro. Epitaxial growth of NbN and NbC_xN_{1-x} films on 3C-SiC film-covered Si wafers. *IEEE Trans. App. Superconductivity*, 5(2) :2396–2399, 1995.
- [106] S. Bedorf, P. Munoz, T. Tils, C.E. Honingh, and K. Jacobs. Development of phonon-cooled NbTiN heterodyne mixers for GREAT. In *16th International Symposium on Space Terahertz Technology*, volume 16, mai 2005.
- [107] B.V. L’vov. Kinetics and mechanism of thermal decomposition of GaN. *Thermochimica Acta*, 360 :85–91, 2000.
- [108] L.B. Freund and S. Suresh. *Thin Film Materials : Stress, Defect Formation and Surface Evolution*. Cambridge University Press, 2004.
- [109] C.H. Hsueh. Thermal stresses in elastic multilayer systems. *Thin Solid Films*, 418 :182 – 188, 2002.
- [110] H.L. Ho, R.T. Kampwirth, K.E. Gray and D.W. Capone, and L.S. Chumbley. Electron microscopy study of sputtered NbN films. *Ultramicroscopy*, 22 :297–304, 1987.
- [111] A. Nigro, G. Nobile, M.G. Rubino, and R. Vaglio. Electrical resistivity of polycrystalline niobium nitride films. *Phys. Review B*, 37(8) :3970–3972, 1988.
- [112] S. Anderbouhr. Depot chimique en phase vapeur de couches minces de (Ti,Al)N à composition variable. *Institut National Polytechnique Grenoble*, 1999.
- [113] E. Blanquet and F. Schuster. Traitement de surface en phase vapeur - chap. 4 depot chimique en phase vapeur. *Hermes Science Publications*, 2002.

- [114] J. Desmaison, C. Tixier, and P. Tristant. Traitement de surface en phase vapeur - chap. 5 depot chimique en phase vapeur assiste par plasma ou laser. *Hermes Science Publications*, 2002.
- [115] Arnaud Claudel. *Elaboration et caracterisation de couches de nitrure d'aluminium AlN par CVD haute temperature en chimie chlorée*. PhD thesis, Institut Polytechnique de Grenoble, décembre 2009.
- [116] K.J. Sladek. The role of homogeneous reactions in chemical vapor deposition. *Journal of the Electrochemical Society*, 118(4) :654–657, 1971.
- [117] J. Su, R. Boichot, E. Blanquet, F. Mercier, and M. Pons. Chemical vapor deposition of titanium nitride thin films : kinetics and experiments. *CrystEngComm*, pages 1–8, 2019. Accepted, Online.
- [118] W.A. Bryant. The fundamentals of chemical vapour deposition. *Journal of Materials Science*, 12(7) :1285 – 1306, 1977.
- [119] A.V. Kostanovskii, M.G. Zeodinov, and M.E. Kostanovskaya. The determination of thermal conductivity and emissivity of graphite at high temperatures. *High Temperature*, 43(5) :793 – 795, 2005.
- [120] Raimond Castaing. *Application des sondes électroniques à une méthode d'analyse ponctuelle chimique et cristallographique*. PhD thesis, Université de Paris, 1952.
- [121] E.F. Rauch and L. Dupuy. Rapid spot diffraction patterns identification through template matching. *Archive of Metallurgy and Materials*, 50(1) :88 – 99, 2005.
- [122] J. Ayache, L. Beaunier, J. Boumendil, G.Ehret, and D. Laub. *Guide de préparation des échantillons pour la microscopie électronique en transmission*, volume Tome II techniques. Publication de l'Université de Saint Étienne, 2007.
- [123] O. Kurnosikov, L. Pham Van, and J. Cousty. About anisotropy of atomic-scale height step on (0001) sapphire surface. *Surface Science*, 459 :256–264, 2000.
- [124] R. Cavallotti, J. Goniakowski, R. Lazzari, J. Jupille, A. Koltsov, and D. Loison. Role of surface hydroxyl groups on zinc adsorption characteristics on α - Al_2O_3 (0001) surfaces : First-principles study. *Physical Chemistry C*, 118 :13578–13589, 2014.
- [125] Y. Shiratsuchi, M. Yamamoto, and Y. Kamada. Surface structure of self-organized sapphire (0001) substrates with various inclined angles. *The Japan Society of Applied Physics*, 41(9) :5719–5725, 2002.

- [126] E.A. Soares, M.A. Van Hove, C.F. Walters, and K.F. McCarty. Structure of the α - Al_2O_3 (0001) surface from low-energy electron diffraction : Al termination and evidence for anomalously large thermal vibrations. *Physical Review B*, 65(195405) :1–13, 2002.
- [127] O. Braaten, A. Kjekshus, and H. Kvande. The possible reduction of alumina to aluminum using hydrogen. *The Journal of The Minerals, Metals and Materials Society*, pages 47–48, February 2000.
- [128] S. Curiotto and D. Chatain. Surface morphology and composition of c-, a- and m-sapphire surfaces in O_2 and H_2 environments. *Surface Science*, 603 :2688–2697, 2009.
- [129] F. Mercier, S. Coindeau, S. Lay, A. Crisci, M. Benz, T. Encinas, R. Boichot, A. Mantoux, C. Jimenez, F. Weiss, and E. Blanquet. Niobium nitride thin films deposited by high temperature chemical vapor deposition. *Surface and Coatings Technology*, 260 :126–132, 2014.
- [130] J.A. Klug, N.G. Becker, N.R. Groll, C. Cao, M.S. Weimer, M.J. Pellin, J.F. Zasadzinski, and T. Proslier. Heteroepitaxy of group IV-VI nitrides by atomic layer deposition. *Applied Physics Letters*, 103(211602) :1–4, 2013.
- [131] S.J. Lloyd, D.M. Tricker, Z.H. Barber, and M.G. Blamire. Growth of niobium nitride/aluminium nitride trilayers and multilayers. *Philosophical Magazine A*, 81(10) :2317–2335, 2001.
- [132] L. Priester. Approche géométrique des joints de grains. intérêt et limite. *Revue de Physique Appliquée*, 15 :789–830, 1980.
- [133] N.A. Pangarov. On the crystal orientation of electrodeposited metals. *Electrochimica Acta*, 9 :721 – 726, 1964.
- [134] Juan Manuel Cabrera-anaya. *Growth of zinc whiskers*. PhD thesis, Université de Grenoble, août 2006.
- [135] Kitti Ratter. *Epitaxial Rhenium, a clean limit superconductor for superconducting Qbits*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes, octobre 2017.
- [136] A. Claudel, V. Fellmann, I. Gélarda, N. Coudurier, D. Sauvage, M. Balaji, E. Blanquet, R. Boichot, G. Beutier, S. Coindeau, A. Pierret, B. Attal-Trétout, S. Luca, A. Crisci, K. Baskar, and M. Pons. Influence of the V/III ratio in the gas phase on thin epitaxial AlN layers grown on (0001) sapphire by high temperature hydride vapor phase epitaxy. *Thin Solid Films*, 573 :140 – 147, 2014.
- [137] R. Boichot, A. Claudel, N. Baccar, A. Milet, E. Blanquet, and M. Pons. Epitaxial and polycrystalline growth of aln by high temperature cvd :

- Experimental results and simulation. *Surface and Coatings Technology*, 205 :1294–1301, 2010.
- [138] C. Wang, M. Wen, Y.D. Su, L. Xu, C.Q. Qu, Y.J. Zhang, L. Qiao, S.S. Yu, W.T. Zheng, and Q. Jiang. First-principles calculations on the mechanical properties of niobium nitrides. *Solid State Communications*, 149 :725–728, 2009.
 - [139] R. Boichot, N. Coudurier, F. Mercier, S. Lay, A. Crisci, S. Coindeau, A. Claudel, E. Blanquet, and M. Pons. Epitaxial growth of AlN on c-plane sapphire by high temperature hydride vapor phase epitaxy : Influence of the gas phase N/Al ratio and low temperature protective layer. *Surface and Coatings Technology*, 237 :118–125, 2013.
 - [140] C. Engström, J. Birch, L. Hultman, C. Lavoie, C. Cabral, J.L. Jordan-Sweet, and J.R.A. Carlsson. Interdiffusion studies of single crystal tin/nbn superlattice thin films. *Journal of Vacuum Science and Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 17(5) :2920–2927, 1999.