

THESE
présentée par

Régis CABANEL

Ingénieur I.E.G.

pour obtenir le titre de

DOCTEUR
de
**L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE GRENOBLE**

(arrêté ministériel du 5 juillet 1984)

(Spécialité : Energétique Physique)

**ELABORATION , CARACTERISATION ET PROPRIETES
ELECTRONIQUES DE COUCHES MINCES
DE NITRURE DE NIOBIUM ET D'OXYDE DE NIOBIUM .**

Date de soutenance : 10 juin 1986

<u>Composition du jury</u>	<u>Président</u>	:	D. BLOCH
	<u>Examineurs</u>	:	J. CHAUSSY
			A. GILABERT
			J.C. JOUBERT
			J. MAZUER
			J.C. VILLEGIER

Thèse préparée au sein des Laboratoires de Matériaux et Génie
Physique de l'ENSIEG (UA 1109 du CNRS) et du Centre de
Recherche sur les Très Basses Températures (LP 5001 du CNRS)

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

Président : Daniel BLOCH

Année universitaire 1985-1986

Vice-Présidents: B. BAUDELET
R. CARRE
H. CHERADAME
J.M. PIERRARD

Professeurs des Universités

BARIBAUD	Michel	ENSERG	JOUBERT	Jean-Claude	ENSIEG
BARRAUD	Alain	ENSIEG	JOURDAIN	Geneviève	ENSIEG
BAUDELET	Bernard	ENSIEG	LACOME	Jean-Louis	ENSIEG
BEAUFILS	Jean-Claude	ENSEEG	LESIEUR	Marcel	ENSHG
BESSON	Jean	ENSEEG	LESPINARD	Georges	ENSHG
BLIMAN	Samuel	ENSERG	LONGUEUE	Jean-Pierre	ENSIEG
BLOCH	Daniel	ENSIEG	LOUCHET	François	ENSEEG
BOIS	Philippe	ENSHG	MASSELOT	Christian	ENSIEG
BONNETAIN	Lucien	ENSEEG	MAZARE	Guy	ENSIMAG
BONNIER	Étienne	ENSEEG	MOREAU	René	ENSHG
BOUVARD	Maurice	ENSHG	MORET	Roger	ENSIEG
BRISSONNEAU	Pierre	ENSIEG	MOSSIERE	Jacques	ENSIMAG
BRUNET	Yves	ENSIEG	OBLÉD	Charles	ENSHG
BUYLE-BODIN	Maurice	ENSERG	PARIAUD	Jean-Charles	ENSEEG
CAILLERIE	Denis	ENSHG	PAUTHENET	René	ENSIEG
CAVAIGNAC	Jean-François	ENSIEG	PERRET	René	ENSIEG
CHARTIER	Germain	ENSIEG	PERRET	Robert	ENSIEG
CHENEVIER	Pierre	ENSERG	PIAU	Jean-Michel	ENSHG
CHERADAME	Hervé	UERMCP	POLOUJADOFF	Michel	ENSIEG
CHERUY	Arlette	ENSIEG	POUPOT	Christian	ENSERG
CHIAVERINA	Jean	UERMCP	RAMEAU	Jean-Jacques	ENSEEG
COHEN	Joseph	ENSERG	RENAUD	Maurice	UERMCP
COUMES	André	ENSERG	ROBERT	André	UERMCP
DURAND	Francis	ENSEEG	ROBERT	François	ENSIMAG
DURAND	Jean-Louis	ENSIEG	SABONNADIÈRE	Jean-Claude	ENSIEG
FONLUPT	Jean	ENSIMAG	SAUCIER	Gabrielle	ENSIMAG
FOULARD	Claude	ENSIEG	SCHLENKER	Claire	ENSIEG
GANDINI	Alessandro	UERMCP	SCHLENKER	Michel	ENSIEG
GAUBERT	Claude	ENSIEG	SERMET	Pierre	ENSERG
GENTIL	Pierre	ENSERG	SILVY	Jacques	UERMCP
GUERIN	Bernard	ENSERG	SOHM	Jean-Claude	ENSEEG
GUYOT	Pierre	ENSEEG	SOUQUET	Jean-Louis	ENSEEG
IVANES	Marcel	ENSIEG	TROMPETTE	Philippe	ENSHG
JAUSSAUD	Pierre	ENSIEG	VEILLON	Gérard	ENSIMAG
			ZADWORNY	François	E.N.S.E.R.G.

Professeurs Université des Sciences Sociales (Grenoble II)

BOLLIET	Louis	CHATELIN	Françoise
---------	-------	----------	-----------

Chercheurs du C.N.R.S.

CARRE	René	Directeur de recherche	DAVID	René	Maître de recherche
CAILLET	Marcel	"	DEPORTES	Jacques	"
FRUCHART	Robert	"	DRIOLE	Jean	"
JORRAND	Philippe	"	EUSTATHOPOULOS	Nicolas	"
LANDAU	Ioan	"	GIVORD	Dominique	"
ALLIBERT	Colette	Maître de recherche	JOUD	Jean-Charles	"
ALLIBERT	Michel	"	KAMARINOS	Georges	"
ANSARA	Ibrahim	"	KLEITZ	Michel	"
ARMAND	Michel	"	LEJEUNE	Gérard	"
BINDER	Gilbert	"	MERMET	Jean	"
BONNET	Roland	"	MUNIER	Jacques	"
BORNARD	Guy	"	SENATEUR	Jean-Pierre	"
CALMET	Jacques	"	SUERY	Michel	"
			WACK	Bernard	"

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

Directeur : Monsieur M. MERMET
Directeur des Etudes et de la formation : Monsieur J. LEVASSEUR
Directeur des recherches : Monsieur J. LEVY
Secrétaire Général : Mademoiselle M. CLERGUE

Professeurs de 1ère Catégorie

COINDE	Alexandre	Gestion
GOUX	Claude	Métallurgie
LEVY	Jacques	Métallurgie
LOWYS	Jean-Pierre	Physique
MATHON	Albert	Gestion
RIEU	Jean	Mécanique - Résistance des matériaux
SOUSTELLE	Michel	Chimie
FORMERY	Philippe	Mathématiques Appliquées

Professeurs de 2ème catégorie

HABIB	Michel	Informatique
PERRIN	Michel	Géologie
VERCHERY	Georges	Matériaux
TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle

Directeur de recherche

LESBATS	Pierre	Métallurgie
---------	--------	-------------

Maîtres de recherche

BISCONDI	Michel	Métallurgie
DAVOINE	Philippe	Géologie
FOURDEUX	Angeline	Métallurgie
KOBYLANSKI	André	Métallurgie
LALAUZE	René	Chimie
LANCELOT	Francis	Chimie
LE COZE	Jean	Métallurgie
THEVENOT	François	Chimie
TRAN MINH	Canh	Chimie

Personnalités habilitées à diriger des travaux de recherche

DRIVER	Julian	Métallurgie
GUILHOT	Bernard	Chimie
THOMAS	Gérard	Chimie

Professeur à l'UER de Sciences de Saint-Etienne

VERGNAUD	Jean-Maurice	Chimie des Matériaux & chimie industrielle
----------	--------------	--

A Claire et Guillaume ...

-- REMERCIEMENTS --

Je tiens à remercier vivement

Monsieur D. BLOCH, Président de l'Institut National Polytechnique de Grenoble pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury d'examen,

Messieurs A. GILABERT, Professeur à l'Université de Nice et J.C. VILLEGIER, Ingénieur CEA au Laboratoire d'Electronique et de Technique Informatique d'avoir accepté de juger ce travail,

Messieurs J. CHAUSSY, Directeur de Recherches au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures (CNRS) et J.C. JOUBERT, Professeur au Laboratoire de Matériaux et Génie Physique de l'ENSIEG pour m'avoir accueilli dans leurs équipes de recherche et pour l'intérêt constant qu'ils ont porté à cette étude et les conseils fructueux qu'ils ont toujours su me donner,

Monsieur J. MAZUER qui, en dirigeant cette thèse, m'a permis d'explorer diverses parties de la physique des couches minces. Je lui suis très reconnaissant pour la confiance, l'amitié et l'aide qu'il m'a constamment prodiguées tout au long de ce travail,

Messieurs R. RAMMAL et M. RENARD pour m'avoir guidé dans les diverses théories de conduction des systèmes granulaires désordonnés,

Monsieur G. BARRAL pour sa contribution à l'étude des propriétés électrochimichromes,

.../...

SOMMAIRE

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE I - ELABORATION DE COUCHES MINCES</u>	3
I - Méthodes de dépôts de couches minces	5
I.1 - Procédés chimiques	5
I.2 - Procédés physiques	6
I.3 - Procédés activés par décharge	7
II - Décharge luminescente et pulvérisation cathodique	9
II.1 - Principe et considérations générales	9
II.2 - Les électrons et la décharge	12
II.3 - Electrode isolante	14
III - La pulvérisation cathodique magnétron	17
III.1 - Champ magnétique et champ électrique	17
III.2 - Notre magnétron	18
III.3 - Trajectoire des électrons	19
IV - Le cas de nos couches NbN _x	21
IV.1 - Introduction	21
IV.2 - Montage expérimental	23
IV.3 - Etude des conditions de pulvérisation	24
IV.4 - Caractérisation préliminaire des couches et cor- rélation avec les conditions de pulvérisation ...	35
V - Conclusion	45
<u>CHAPITRE II - STRUCTURE ET COMPOSITION</u>	53
I - Introduction	55
II - Structure de nos couches	57
II.1 - Diffraction de rayons X	57
II.2 - Diffraction électronique en transmission	58
II.3 - Discussion des résultats	60
III - Composition de nos couches	63
III.1 - Concentration d'oxygène - Concentration d'azote	65
III.2 - Densité	65
III.3 - Cas de l'échantillon D	67
IV - Conclusion	69
<u>CHAPITRE III - PROPRIETES ELECTRONIQUES</u>	71
I - Montage expérimental	73
I.1 - Caractéristiques	73
I.2 - Canne de mesure - Thermométrie	73
I.3 - Prise de données	79
II - Propriétés électroniques de NbN _x	81
II.1 - Le NbN supraconducteur	81
II.2 - Systèmes granulaires	82
II.3 - Mécanismes de conduction dans les systèmes désordonnés	84
II.4 - Systèmes granulaires supraconducteurs	91
II.5 - Résultats expérimentaux	93

INTRODUCTION

Les nitrures de niobium sont connus depuis longtemps comme supraconducteurs à hautes propriétés critiques ($B_c > 10$ T, $T_c \approx 15$ K). Préparés d'abord sous forme frittée, ils sont plutôt étudiés maintenant en couches minces. A l'intérêt que l'amélioration des performances des films continue de susciter (1) s'est ajouté celui de l'utilisation possible de films de NbN dans des circuits intégrés à jonctions Josephson (2).

Les propriétés supraconductrices sont en fait très liées à la structure et aux conditions d'élaboration des films. Par exemple, les meilleures températures critiques sont obtenues sur des films de la phase δ NbN cubique faces centrées. Cette température critique est très sensible à la concentration atomique en azote et la supraconductivité disparaît quand celle-ci dépasse 60 %.

On observe alors simultanément un accroissement très rapide de la résistivité à l'état normal (3). Les études effectuées sur des films à forte concentration en azote sont peu nombreuses et c'est dans cette direction que nous avons orienté la nôtre. Plus précisément, nous avons cherché à suivre l'évolution des propriétés électroniques de films de NbN en fonction des conditions d'élaboration. Dans ce but, nous avons mis au point une installation de pulvérisation cathodique réactive du type magnétron dont les performances sont décrites dans le premier chapitre de ce mémoire. Les méthodes de caractérisation de nos couches font l'objet du chapitre suivant. Dans le chapitre III, nous avons résumé l'étude des propriétés électroniques. Celles-ci concernent essentiellement la variation entre 1,5 et 300 K de la résistivité des différents types de couche ; quelques résultats de réflectivité optique sont également indiqués.

Les chapitres IV et V sont consacrés à l'étude de l'oxydation et des propriétés électrochimichromes que nous avons pu mettre en évidence sur certains films transparents de Nb_2O_5 obtenus à partir du NbN.

C H A P I T R E I

ELABORATION DE COUCHES MINCES

I - METHODES DE DEPÔT DE COUCHES MINCES

Les méthodes d'élaboration et d'étude de couches minces, qui couvrent plusieurs domaines de la physique et de la chimie, ont été récemment étudiées en détail (4-7). Dans ce qui suit, nous nous bornerons à présenter rapidement les différences essentielles entre certaines méthodes courantes ainsi que l'ouverture respective de leur champ d'application. Il est traditionnel de les scinder en deux groupes majeurs : les techniques chimiques et les techniques physiques. Nous verrons ensuite l'influence d'une décharge sur ces procédés. Nous traiterons à part la Pulvérisation Cathodique qui est la méthode que nous avons utilisée pour préparer les couches de NbN_x .

I.1 - Procédés chimiques

I.1.a) En phase liquide

. Dépôt par réaction électrochimique : Le substrat sert d'électrode à une cellule électrolytique, les réactions d'oxydo-réduction conduisent au dépôt d'une couche mince sur l'électrode. Par exemple, l'anodisation conduit à la formation d'une couche d'oxyde à partir d'un électrolyte aqueux. Cette méthode est très utilisée pour faire croître des films isolants et s'adapte à toutes les formes de substrat.

I.1.b) En phase vapeur

. Dépôt chimique en phase vapeur (8) : CVD (Chemical vapor deposition)

Les constituants du film à réaliser sont présents dans une phase vapeur et réagissent au niveau du substrat pour former une couche mince. Il s'agit de transporter des gaz dans de bonnes proportions et

Cette méthode peut être utilisée avec des vapeurs réactives ; elle permet alors la formation de composés.

L'énergie moyenne des particules évaporées est $3/2 kT$, soit .125 eV à 1000 K.

I.2.b) Epitaxie par jet moléculaire (Molecular Beam Epitaxy : MBE) (8-10)

Il s'agit d'une évaporation sous ultra vide ($P < 10^{-8}$ Pa) qui a rendu possible l'obtention de multicouches dont les épaisseurs sont proches des distances interatomiques. On peut fabriquer ainsi des super-réseaux de semiconducteurs tels que les systèmes GaAs, $Al_xGa_{1-x}As$ et InAs, GaSb.

Cette méthode, relativement récente, est liée aux performances des groupes de pompage. La qualité des dépôts obtenus en fait une méthode adaptée à la fabrication de composants. Les dopages, par différents composés sont bien maîtrisés, mais c'est une méthode sophistiquée et les vitesses de dépôt sont faibles.

I.3 - Procédés activés par une décharge

Ces procédés nécessitent une enceinte où règne une pression inférieure à 10 Pa.

I.3.a) Activation de la réactivité

La décharge crée des espèces métastables dans le gaz réactif et active ainsi les réactions chimiques. Ce principe est mis en oeuvre dans le procédé PECVD (Plasma Enhanced CVD) ou CVD Plasma (14,15). On crée une décharge dans le milieu gazeux telle que les chocs électroni-

II - DECHARGE LUMINESCENTE ET PULVERISATION CATHODIQUE

II.1 - Principe et considérations générales

Nous parlerons tout d'abord de décharge luminescente à courant continu pour laquelle le matériau à déposer doit être conducteur et sert de cathode. Il subit le bombardement d'ions positifs issus de la décharge avec une énergie E_i directement fonction de la tension continue appliquée. Le phénomène de pulvérisation est lié à l'énergie de liaison de surface des atomes de la cible. Elle est généralement assimilée à la chaleur de sublimation H du matériau. Pour $E_i \gtrsim H$, les atomes commencent à se déplacer à la surface de la cible. Ce n'est que pour $E_i \gtrsim 4 H$, soit 20 à 40 eV suivant les matériaux (17), que les atomes sont éjectés loin de la cible avec une distribution d'énergie centrée sur leur énergie de liaison (5 à 10 eV) (Fig. 1). Une fois éjectés, ils doivent traverser la décharge avant d'aller se condenser sur le substrat et les parois. Lors de ce trajet, ils subissent des chocs avec d'autres ions ou atomes et se thermalisent plus ou moins, suivant la pression (Fig. 2) et la distance qui sépare la cible du substrat.

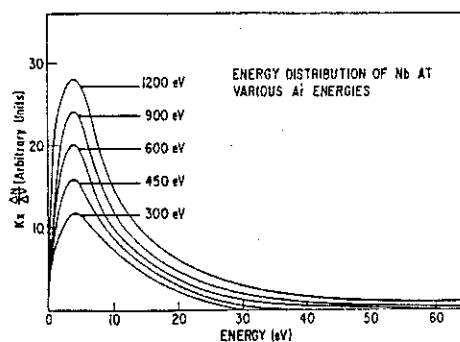


Fig. I.1 : Distribution de l'énergie des atomes de Nb pulvérisés par de l'argon à différentes énergies (d'après (18)).

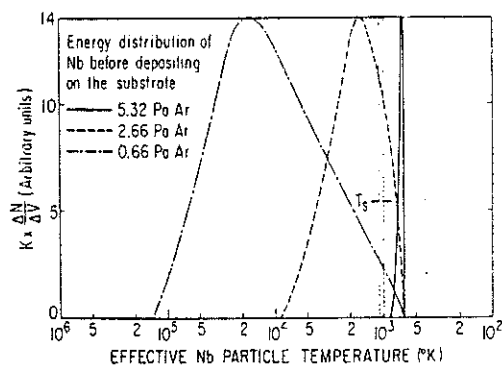


Fig. I.2 : Distribution de l'énergie des atomes de Nb juste avant dépôt sur le substrat, à différentes pressions ($1 \text{ eV} \sim 11605 \text{ K}$) (d'après (18)).

En dehors des atomes neutres qui représentent 95 % des particules éjectées, la cible émet des électrons, des photons et des ions ainsi que des RX si les énergies incidentes sont importantes (> 8 keV (17,19)). Passons en revue ces différentes particules qui sont rassemblées figure 5.

. Ions secondaires : Ils représentent environ 1 % du nombre total des neutres (5). Ils sont négatifs et sont repoussés de la cible par le champ électrique. Ils peuvent se neutraliser en traversant la décharge et sont une source de bombardement du substrat.

. Photons : Ils sont issus de la transition électronique des atomes de la cible activés à la suite de collisions. Ces photons sont caractéristiques du matériau-cible et peuvent servir au contrôle des process (16).

. Désorption de gaz : Les gaz présents à la surface ou à l'intérieur de la cible sont désorbés, soit par suite d'un échauffement, soit par pulvérisation. Ils interviennent dans la pollution de l'atmosphère de la décharge et des couches obtenues.

. Electrons : Ils jouent dans le processus de décharge un rôle majeur que nous allons décrire plus en détail.

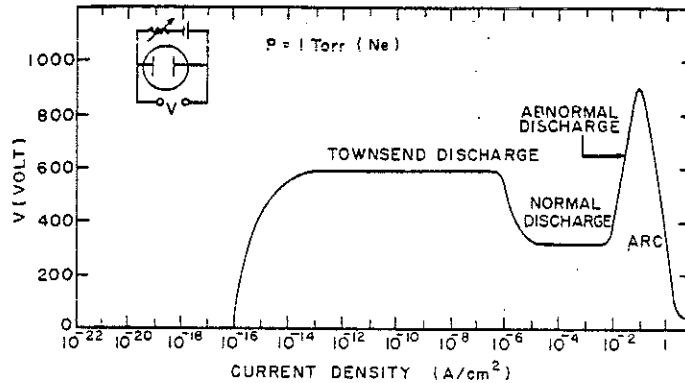


Fig. I.6 : Les différentes zones de la caractéristique (V,I) d'une décharge continue (d'après (16)).

Space). Au-delà de cette zone, ils peuvent à leur tour induire, par chocs, l'ionisation du gaz avec un taux $\epsilon_e \frac{eV}{E_0}$ (où V = tension appliquée E_0 = énergie d'ionisation du gaz et ϵ_e = rendement énergétique d'ionisation) et il y a émission de lumière. Les électrons ainsi créés sont appelés électrons primaires et leur énergie est de l'ordre de 5 à 10 eV. Dans cette zone lumineuse, qui correspond au plasma proprement dit, les concentrations des électrons et des ions sont identiques et le potentiel est constant. Les ions ne s'y déplacent donc que par diffusion et ne sont soumis à l'accélération cathodique qu'à la limite de la CDS. Du côté de l'anode, la zone lumineuse s'étend tant que l'énergie des électrons est suffisante pour ioniser le gaz ; ensuite, si la distance cible-anode est importante, il peut se développer une zone sombre, dite de Faraday, suivie d'une "colonne positive" lumineuse causée par la diminution de l'effet d'écrantage que les ions ont sur les électrons vis à vis de l'anode. En général, ces deux dernières zones ne se développent pas, l'anode étant placée dans la première zone lumineuse pour des questions d'homogénéité et de vitesse de dépôt.

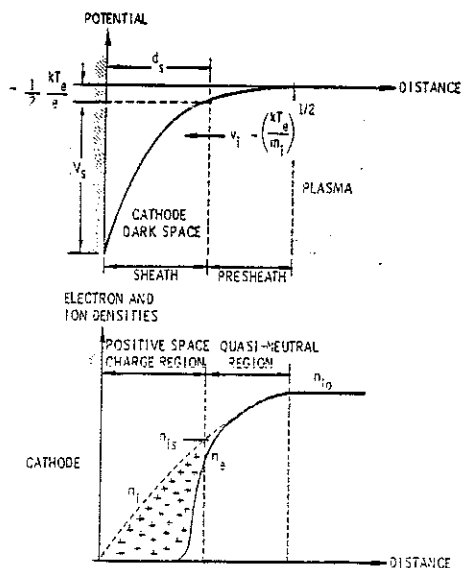


Fig. I.7 : Potentiel et densité de charges au voisinage de la cible (d'après (22)).

vante, lorsque la fréquence est supérieure à 10 kHz, les ions n'ont plus le temps de venir compenser les charges négatives accumulées sur la cathode ($\frac{\mu_e}{\mu_i} > 10^3$). La condition d'avoir un courant nul assure une tension d'autopolarisation V_{polar} négative (Fig. 8). La pulvérisation est alors provoquée par le choc des ions sur la cible pendant une demi période.

Notons que la décharge est maintenue par les ionisations que les électrons primaires provoquent au coeur du plasma : ceux-ci acquièrent suffisamment de vitesse pendant une demi alternance. Cela minimise donc le rôle des électrons secondaires dans le processus de décharge, réduit la tension minimum et permet également de travailler à des pressions plus faibles.

III - LA PULVERISATION CATHODIQUE MAGNETRON

III.1 - Champ magnétique et champ électrique

L'application d'un champ magnétique au voisinage de la cible confine le plasma et augmente ainsi la densité électronique dans une région limitée. Comme nous le verrons, la combinaison du champ magnétique et du champ électrique oblige les électrons à suivre des trajectoires cycloïdales dans la zone où les lignes de champ forment un tunnel (Fig. 9).

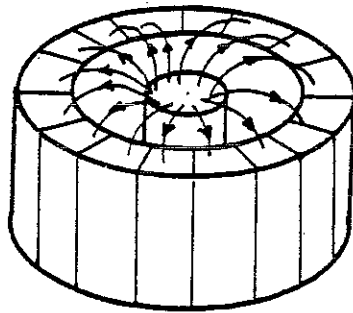


Fig. I.9 : Magnétron : les lignes de champ forment un tunnel.

L'une des conséquences premières de ceci est l'augmentation des coefficients ϵ_e et ϵ_i de la formule | I.1 | et donc la diminution de la tension $V_{\min}$. Ainsi, alors que les tensions d'utilisation de la pulvérisation cathodique continue sont de l'ordre de 1 à 5 kV, elles sont ramenées à des valeurs de 200 à 600 V avec un magnétron. De plus, les courants sont eux augmentés de 50-500 mA à 1-10 A améliorant notablement les vitesses de dépôt.⁽²³⁾ C'est d'ailleurs là l'un des grands avanta-

III.3 - Trajectoire des électrons (21,24,25)

En l'absence d'autres interactions, un électron isolé émis de la cible va avoir tendance à suivre la trajectoire de la figure 11 décrite en annexe A. La vitesse v de l'électron est :

$$v = \frac{m}{2eB} (v_{\perp}^2 + 2v_{\parallel}^2) (\vec{n}_A \vec{v} \vec{B}) \quad |I.2|$$

où m est la masse de l'électron, e la charge de l'électron, $v_{\perp}$ et $v_{\parallel}$ les composantes $\perp$ et $\parallel$ au champ magnétique $\vec{B}$, $\vec{n}_A$ un vecteur unitaire parallèle à $\vec{B}$.

Mais il faut tenir compte des autres particules présentes dans le plasma au voisinage de la cible. Le rayon a de la trajectoire cycloïdale est largement supérieur à la largeur de la CDS. L'électron arrive donc dans la zone de la décharge lumineuse où il perd son énergie par chocs ionisants ou pas et le rayon a diminue. Au bout de 10^{-4} s (26), il est thermalisé et va vers l'anode tout comme les électrons primaires issus des chocs ionisants.

S'il a une action sur les électrons, le champ magnétique n'a bien sûr aucune influence sur le bombardement du substrat par des neutres qui contribue à l'échauffement du film en croissance.

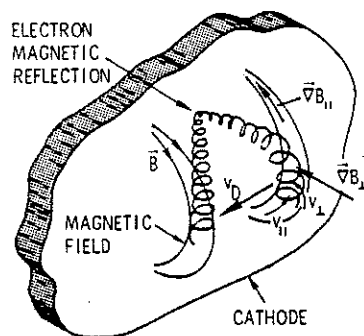


Fig. I.11 : Trajectoire des électrons dans des champs $\vec{E}$ et $\vec{B}$ (d'après (21)).

IV - LE CAS DE NOS COUCHES NbN_x

IV.1 - Introduction

Rappelons que notre but est de fabriquer des couches minces de nitrure de niobium NbN_x avec $x > 1$.

Au CRTBT, il existait déjà un bâti servant à fabriquer des couches minces de NbN_x pouvant être utilisées, selon leurs propriétés, soit comme éléments sensibles d'un hacheur supraconducteur, soit comme thermomètres. La méthode employée était la pulvérisation, dans une atmosphère d'azote, d'une cible de Nb par un faisceau d'atomes d'argon issus d'un canon à ions et neutralisés par une grille. Cette méthode est bien adaptée à l'obtention de couches très minces ($< 1000 \text{ \AA}$) car les vitesses de dépôt sont faibles.

Etant donné le type de produit que nous recherchions, il nous fallait disposer d'un milieu très réactionnel et de vitesses de dépôt suffisantes pour obtenir des couches de l'ordre du micron. Nous avons donc modifié le montage de manière à réaliser des dépôts par pulvérisation cathodique réactive magnétron.

Les conditions essentielles d'élaboration de nos films de NbN_x ont été présentées au 5ème Colloque International sur les Plasmas et la Pulvérisation Cathodique CIP 85 - Antibes 10-14 Juin 1985 (27). Comme cette publication contient nos premiers résultats sur les propriétés électroniques des couches, nous l'avons insérée dans le chapitre correspondant (Chap. III, page 110).

Nous reprenons ci-dessous, en la développant, la partie de cet article concernant l'élaboration de nos couches.

IV.2 - Montage expérimental

Sur la figure 12, nous avons représenté le montage expérimental. Par simple rotation du porte-substrats devant un diaphragme, on peut fabriquer en série jusqu'à 8 échantillons de $7 \times 7 \text{ mm}^2$ sans avoir à ouvrir l'enceinte et sous des conditions de dépôt éventuellement différentes.

Les paramètres essentiels de la décharge sont :

- I : Le courant fixé par un générateur de courant.
- T_s : La température du porte-substrat. Elle est de l'ordre de 16°C qui est la température de l'eau de refroidissement.
- D : Distance cible-substrat. Elle est ajustable par un système de cales.
- P : Pression dans l'enceinte.
- U : Tension entre la cible et la masse.

Afin d'obtenir des valeurs de x aussi grandes que possible, nous avons utilisé l'azote ($N 48$) comme gaz unique intervenant dans la décharge. Ceci présente également l'avantage de ne pas polluer les couches en Ar.

Pour que la pression dans la pompe à diffusion reste dans les limites de fonctionnement, nous avons dû réduire la surface d'échange avec l'enceinte. Ceci s'effectue par un laminage au niveau du baffle que nous avons fixé à 3 mm pour un diamètre de 250 mm afin de pouvoir atteindre des pressions de travail de l'ordre de 10 Pa. La surface d'échange avec l'enceinte étant fixée, la pression dans l'enceinte n'est plus fonction que de l'ouverture de la vanne asservie d'admission du gaz.

Les différents comportements observés montrent que l'asservissement à U constante pour $I = 500$ mA s'avère impossible au point de tangente verticale. Cette courbe a été obtenue en relevant la tension pour différentes valeurs de la pression. Dans les autres cas, la régulation à U constante s'est avérée réalisable et les courbes ont été obtenues en relevant la valeur de P correspondant à la valeur de U fixée.

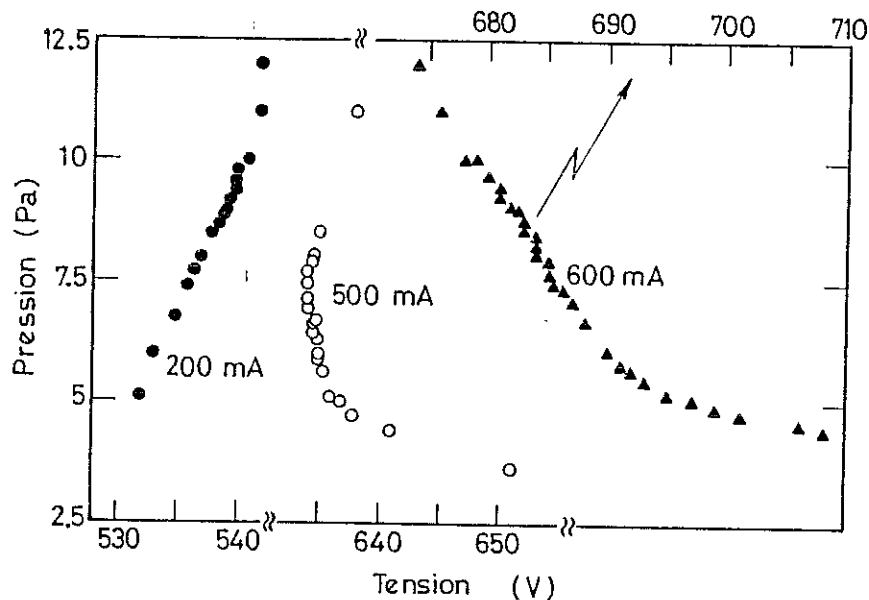


Fig. I.13 : Caractéristique Pression-Tension en fonction de différents courants. La distance cible-substrat est $D = 8$ cm.

Notons qu'il existe un paramètre dont on n'a pas encore parlé et qui s'est avéré important dans l'utilisation de ces régulations : C'est la pression d'azote en amont de la vanne asservie. Etant donné que nous agissons sur l'ouverture de vanne, dans les deux types de régulation, si cette pression est trop forte, une correction d'ouverture de la vanne se traduira par un envoi massif de gaz ; le temps nécessaire à la modification des conditions de pulvérisation étant assez long (plusieurs

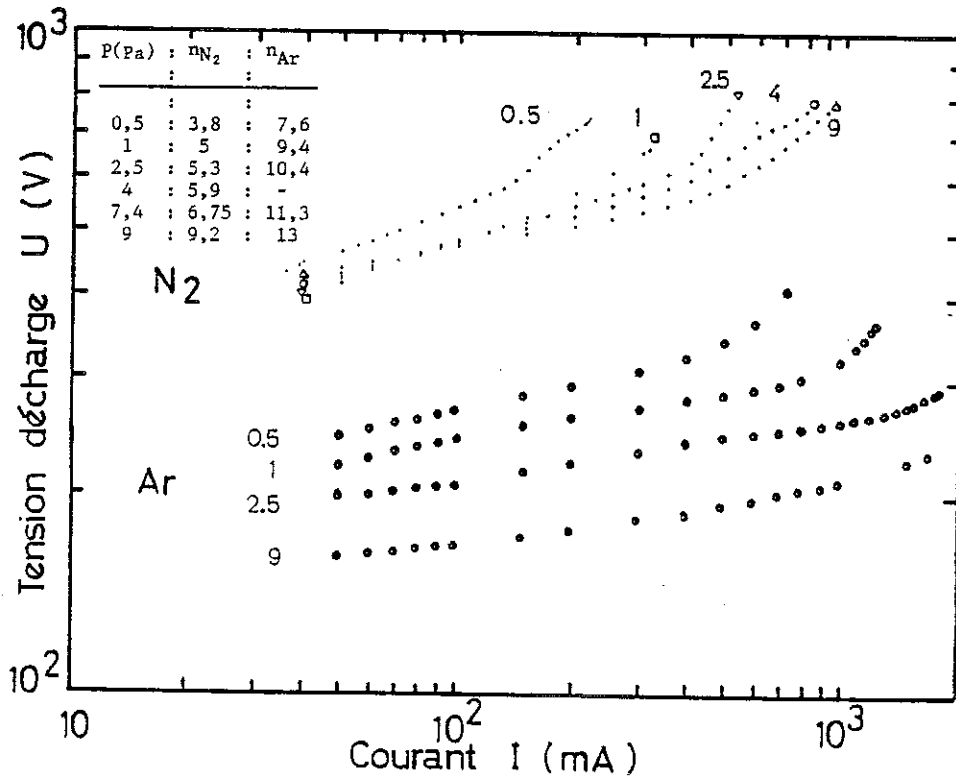


Fig. I.14 : Caractéristiques tension-courant pour des décharges dans 100 % N₂ et 100 % Ar. La distance cible-substrat est 6 cm. Les courbes sont indexées par la pression indiquée en Pa.

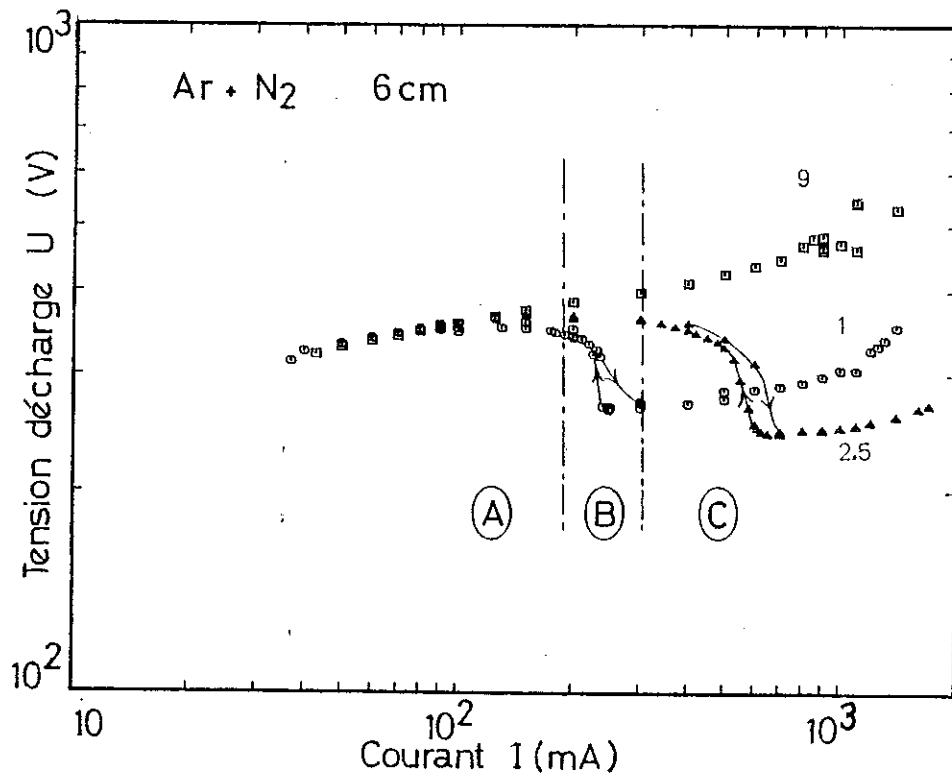


Fig. I.15 : Caractéristique tension-courant pour des décharges dans un mélange Ar+N₂ à différentes pressions indiquées en Pa.

Enfin, deux courbes tracées au début et à la fin de l'ensemble de cette expérience pour une même pression de 9 Pa ne correspondent pas exactement, ce qui nous indique l'importance de l'histoire de la cible dans ces caractéristiques.

2) Pulvérisation en atmosphère d'argon :

Lorsqu'on remplace l'azote par l'argon, après avoir refait un vide de 4.10^{-5} Pa, l'équilibre du plasma est long à s'établir. Ceci est dû à une modification de la nature de la surface de la cible. Le potentiel d'équilibre, à courant identique, est notablement plus faible que dans le cas de l'azote, ce qui est en accord avec la différence du taux de pulvérisation entre ces deux gaz observée par Aubert sur du cuivre (29) et donc du taux d'émission d'électrons secondaires Γ_i de la formule [I.1].

3) Pulvérisation dans un mélange argon-azote :

En instaurant dans l'enceinte des pressions partielles d'azote et d'argon identiques avant la décharge et en réglant ensuite la pression sur le circuit d'argon, nous avons obtenu les caractéristiques $U(I)$ de la figure 15.

Pour une pression totale élevée (9 Pa), le comportement est à peu près analogue à celui de la figure 14. Aux forts courants, on a pu noter des instabilités, sans atteindre l'extinction du plasma. La valeur de n pour cette courbe est de 9,61.

Suivons l'évolution de la courbe à 1 Pa que nous avons séparée en trois zones A, B, C.

IV.3.c) Tension V_{ps} du porte-substrat

Le porte-substrat est isolé de la masse par un passage tournant et translatif monté sur joint téflon. Mais le circuit d'eau de refroidissement réduit l'impédance de $R_{ps} > 20 \text{ M}\Omega$ à $R_{ps} \sim 700 \text{ k}\Omega$, ce qui reste suffisant, l'impédance équivalente de la décharge étant de l'ordre du $\text{k}\Omega$. Or, tout corps plongé dans un plasma est soumis au bombardement de la part des ions et des électrons à la suite des mouvements aléatoires de ceux-ci. L'équilibre des courants électronique et ionique ainsi que la forte prédominance de la mobilité des électrons imposent au corps isolé de se porter à un potentiel négatif par rapport au plasma (Fig. 16). La valeur de ce potentiel est un des facteurs qui conditionnent la repulvérisation du substrat par les ions du plasma.

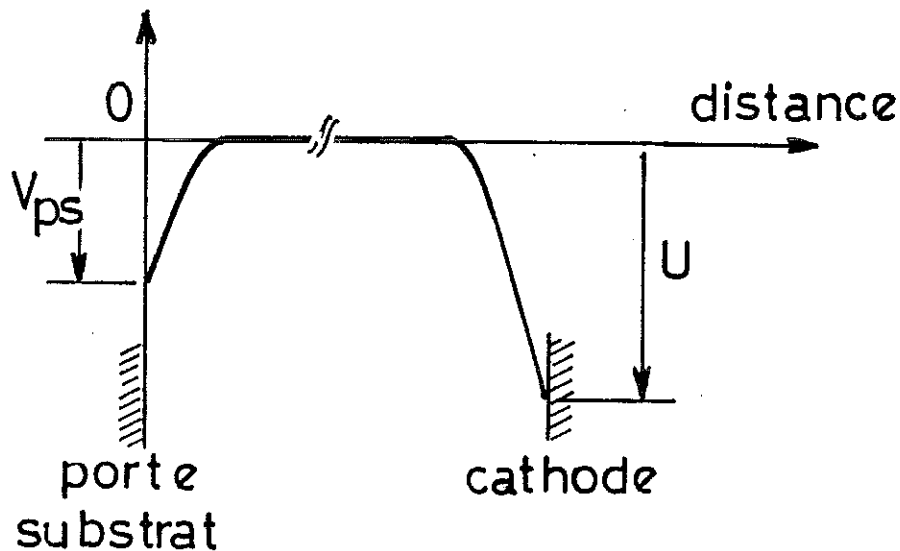


Fig. I.16 : Evolution du potentiel entre la cible et le porte-substrat.

Nous avons tracé (Fig. 17) les caractéristiques $V_{ps}(I)$ relevées en même temps que les caractéristiques $U(I)$ précédemment décrites. Un certain nombre de remarques découlent de leur observation.

1) Décharge dans l'argon (Fig. 17) :

La valeur absolue de la tension du porte-substrat $|V_{ps}|$ diminue quand le courant et la tension augmentent à pression fixe et quand la pression augmente à courant fixe ; la variation est plus rapide aux faibles courants (< 200 mA). Une étude de la tension de porte-substrat menée par L. Holland et G. Samuel (32) avec un magnétron de même taille que celui qu'on a utilisé et un porte-substrat en cuivre de 125 mm^2 de surface dans de l'argon et de l'air, conduit à des résultats comparables aux nôtres, quoique l'influence de la pression ne soit pas systématique dans leur cas. D'autre part, dans la zone de courant 5 mA - 50 mA que notre alimentation ne nous a pas permis de couvrir, ils ont observé une remontée de $|V_{ps}|$ depuis 5 à 50 mA pour toutes les pressions étudiées.

2) Décharge dans l'azote :

L'allure générale de V_{ps} est identique au cas de l'argon mais la plage de variation de V_{ps} avec la pression est plus grande que dans le cas précédent. De plus, on observe une remontée de $|V_{ps}|$ pour des pressions supérieures à 2,5 Pa pour des courants proches de l'extinction du plasma (voir encart). Ce comportement a été observé par Vossen et Cuomo (16) dans une pulvérisation continue sous magnétron. L. Holland et G. Samuel (32) expliquent la remontée de $|V_{ps}|$ de (16) par une présence d'ions oxygène libérés depuis la cathode. Etant donné que nous n'avons pas observé de remontée de $|V_{ps}|$ dans des décharges d'argon, tout comme nous n'y avons pas observé d'extinction plasma à $P > 1$ Pa, nous pensons que les instabilités et oscillations du plasma qui peuvent intervenir avant son extinction sont également responsables de la remontée de $|V_{ps}|$.

A tous ces facteurs, il faut également ajouter la distance D de la cible au porte-substrat qui détermine les échanges avec les particules présentes dans le plasma. Nous avons vérifié que, dans tous les cas étudiés ci-dessus, éloigner la cible conduit à une diminution de $|V_{ps}|$, ce qui correspond bien à une diminution de l'angle solide que forme le porte-substrat vu de la cible, mais également à une thermalisation plus importante quand D augmente.

Nous remarquons que les valeurs de $|V_{ps}|$ restent relativement faibles dans tous les cas étudiés. Ceci implique que les particules ionisées ne peuvent pas acquérir des énergies très importantes et par voie de conséquence, la repulvérisation du substrat par des ions positifs est négligeable au cours du dépôt, surtout dans les conditions de travail qu'on a généralement retenues (autour de 600 mA et à $P > 2,5$ Pa).

IV.4 - Caractérisation préliminaire des couches et corrélation avec les conditions de pulvérisation

Une partie de ce travail de caractérisation a fait l'objet d'une communication au Congrès VIII Int. Conf. of Solid Compounds of Transition-Elements, Vienne 1985 (33). Nous avons reproduit notre publication à la fin du présent chapitre (p. 47). Dans la suite de ce paragraphe, nous donnons quelques résultats complémentaires et nous précisons dans quelle mesure nous pouvons plus ou moins maîtriser le type de couche que l'on souhaite élaborer.

IV.4.1 - Utilisation du rapport de résistivité

Compte tenu de l'évolution antérieurement observée de la résistivité en fonction de la concentration en N_2 (3), nous avons pensé qu'un des moyens les plus simples à mettre en oeuvre pour faire

2) Pulvérisation à $U = \text{constante}$:

Au cours du dépôt, la pression évolue, toujours vers des valeurs plus faibles. Ce comportement est en accord avec le précédent, à savoir : U ayant tendance à diminuer, il faut réduire P pour garder U constante. Ceci n'est vrai que dans le domaine où $(\Delta U / \Delta P) < 0$ (voir les courbes de la figure 13). Cette évolution est régulière tout au long du processus et la pression peut atteindre la moitié de sa valeur initiale pour un dépôt qui dure 50 minutes et une tension de consigne de -700 V (Fig. 1 p. 50).

3) Reproductibilité du RR :

Nous avons regardé deux types de reproductibilité (Fig. 19), tout d'abord l'évolution du RR de couches déposées l'une à la suite de l'autre et ensuite la différence de RR entre deux expériences distinctes ayant des conditions initiales identiques.

Avec une pression maintenue constante et les conditions décrites dans le § IV.4.2.1 ci-dessus, nous avons la courbe 1 . Avec une tension maintenue constante (courbe 2 on constate une évolution de la pression (courbe 2') et en refaisant la même expérience après 24h de pompage à 4.10^{-5} Pa (courbe 3 et 3') à partir des mêmes conditions électriques fixes, on ne retrouve pas la même pression initiale et l'évolution du RR est plus rapide au début.

lisation de la pression. En maintenant P constante, nous n'avons pas trouvé de point de fonctionnement conduisant à RR inférieur à 2,8. Ainsi, pour des conditions de départ équivalentes, maintenir P constante conduit à des RR plus forts. Ceci doit être associé à la diminution de la pression pendant la pulvérisation à U constante. La figure 19 montre qu'une telle évolution entraîne toujours une diminution du RR.

IV.4.3 - Vitesse de croissance

La vitesse de croissance est une caractéristique importante d'un dépôt car elle est la résultante de plusieurs paramètres d'élaboration. Pour la calculer, nous avons divisé l'épaisseur des couches obtenues par la durée de la pulvérisation.

1) Mesure d'épaisseur :

Nous avons utilisé un profilomètre (Talysurf) dont le principe consiste à mesurer la hauteur d'une marche à l'aide d'un stylet.

Pour faire cette marche, qui doit être la plus nette possible, nous avons procédé comme suit. Une fois le dépôt réalisé, on dépose une couche d'une résine sur une partie de la couche. On trempe ensuite l'échantillon dans une solution d' $\text{HF} + \text{HNO}_3$ (10 %) qui dissout une couche de NbN d'une épaisseur de 5000 Å en environ une dizaine de secondes. La résine est ensuite retirée dans du trichloréthylène.

Cette méthode est beaucoup plus satisfaisante que celle qui consiste à positionner un cache sur une partie de l'échantillon avant le dépôt. En effet, des effets de bord résultant d'un mauvais appui ne donnent pas de marches nettes.

En fait, des expériences complémentaires ont montré qu'il n'en était rien puisqu'on a observé des RR élevés à des vitesses élevées (Fig. 21). La mesure de la vitesse n'est donc pas un paramètre suffisant pour piloter le RR ; la façon dont on la fait varier en jouant sur les différentes caractéristiques (D, I, P ou V) de la pulvérisation joue un rôle majeur. Ainsi, les échantillons dont le RR est relativement élevé malgré une vitesse de dépôt élevée ($> 830 \text{ \AA/mn}$) ont été déposés à des courants entre 690 et 900 mA et à des pressions juste nécessaires pour permettre la stabilisation du plasma, au courant désiré et en utilisant une régulation à pression constante. Le point de fonctionnement du dépôt se situe donc à proximité de la courbe de la figure 22 qui représente la relation (pression, courant limite) relevée à partir des caractéristiques (U,I) de la figure 14 pour l'azote. On remarque qu'effectivement, aux forts courants, la pression nécessaire pour stabiliser la décharge est importante. On suppose que la cible est alors très nitrurée et qu'on est conduit à des RR relativement plus élevés que pour certains échantillons obtenus à des vitesses plus faibles. On ne peut pas écarter non plus l'influence de l'oxygène en temps qu'impureté : nous avons effectivement remarqué, lors de l'étude de la tension porte-substrat V_{ps} , que certains auteurs attribuaient la remontée de V_{ps} aux forts courants, au bombardement de la cible par des ions oxygène.

On peut rappeler ici le résultat obtenu sur les échantillons fabriqués dans un mélange Ar+N₂ pour différents courants, dans les zones A et C de la figure 18.

Dans A : RR = 11,7 à 2,5 Pa, $v=49 \text{ \AA/mn}$, RR = 2,12 à 1 Pa, $v=30 \text{ \AA/mn}$

Dans C : RR = 1,41 à 2,5 Pa, $v=580 \text{ \AA/mn}$, RR = .77 à 1 Pa, $v=520 \text{ \AA/mn}$

Il est clair que l'état de nitruration de la cible joue un rôle important dans le RR des couches obtenues.

de poussières sur l'échantillon, le bâti n'étant pas dans une pièce dépoussiérée. Des études parallèles sur l'adhérence du Pt sur saphir nous ont montré qu'un décapage ionique du substrat avant dépôt l'améliore considérablement. Par contre, on observe toujours des pinholes malgré ce traitement.

V - CONCLUSION

Après une analyse systématique du comportement de notre dispositif expérimental, nous avons montré qu'il était possible de modifier fortement les propriétés des couches en agissant essentiellement sur leur vitesse de dépôt. Cependant, elle ne peut être prise comme seul critère de commande du RR que pour des valeurs de courant de magnétron inférieures à une certaine limite. Cette dernière, qui dans notre cas, pour une distance cible-substrat de 6 cm, se situe autour de 700 mA, est liée aux conditions de stabilité de plasma. Au-delà de cette limite, d'autres phénomènes, oscillations du plasma, pollution en oxygène, nitruration de la cible, peuvent intervenir et inversent le sens de variation de RR en fonction de la vitesse.

Nous avons pu élaborer des échantillons dont les rapports de résistivité RR s'étendent sur plusieurs ordres de grandeurs. Nous avons travaillé le plus souvent avec un courant de 600 mA. Ce courant a été choisi parce qu'il permet de stabiliser le plasma dans une gamme importante de pression et conduit à des vitesses de dépôt raisonnables. Quelques expériences de part et d'autre de 600 mA montrent qu'il n'est pas très facile d'étendre les observations effectuées. On note également l'importance du type de régulation. Pour des RR élevés, il est préférable de faire une pulvérisation à pression constante mais c'est en maintenant U constante que l'on a atteint les RR les plus faibles et de façon reproductible.

Il est également apparu que l'histoire de la cible présente un rôle important lié à son degré de nitruration. Ceci a d'ailleurs été noté à plusieurs reprises lors d'études concernant du NbN supraconducteur en couches minces (34).



VIII. International Conference of

**Solid Compounds of
Transition Elements**

EXTENDED ABSTRACTS

April 9-13 1985

Vienna / Austria

NEW SPUTTERED Nb-N_x FILMS WITH HIGH NITROGEN CONCENTRATIONS : ELABORATION AND PROPERTIES

R. CABANEL, J.C. JOUBERT

Laboratoire de Génie Physique, ENSIEG (ERA 836 CNRS), BP 46, 38402 SAINT MARTIN d'HERES, FRANCE

J. CHAUSSY, J. MAZUER*

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, CNRS, BP 166X, 38042 GRENOBLE Cédex, FRANCE (laboratoire associé à l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble).

INTRODUCTION

Niobium nitrides films have been widely studied in the past. Much attention has been paid to the super-conducting properties of the δ -Nb-N phase. Interest on this phase is not vanishing at present as emphasized by recent investigations on the upper critical field (1) and the use of Nb-N films for Josephson integrated circuits (2). Early work on the influence of nitrogen concentration (3) show that when the ratio $x = N/Nb$ increases up to 1.5, superconductivity disappears and the resistivity at ambient temperature drastically increases. Films with an amorphous structure were prepared elsewhere (4) and they were shown to be of interest to secondary thermometers between liquid helium temperature and ambient temperature. The sensitivity was demonstrated to be good over this total temperature range, but the resistances of such sensors was very high.

It seemed to us that it might be of interest to establish quantitative relation between the electronic properties of the films and the nitrogen concentrations obtained under different growth conditions. Our preliminary results are reported in the following.

SAMPLE PREPARATION

Our films are prepared by D.C. magnetron reactive sputtering of a pure Nb target. The sputtering apparatus was specially designed in order to ensure a close control of the sputtering parameters. Such a control proved to be necessary to prepare films which characteristics were as reproducible as possible. As our aim was to increase the nitrogen concentration, we used a pure nitrogen atmosphere instead of a mixture of nitrogen and argon, as it is commonly used to obtain the face-centered cubic δ -Nb-N phase. The magnetron is supplied by a controlled D.C. current source which gives a steady adjustable current.

Five parameters are of interest : the temperature T_s of the substrate holder, the nitrogen pressure p , the distance D between the target and the substrate, the voltage U and current I applied to the magnetron. Obviously all these parameters are not independent. When the values T_s , d and I are fixed, the sputtering process can then be driven in two ways by controlling either the voltage or the pressure. In either case, we act on the aperture of an electric regulating valve (type RME 010 from BALZERS) to maintain either p or $U = \text{constant}$. During all our experiments, the substrate holder is cooled at $T_s \sim 290$ K by a water flow. The substrates made of sapphire are pressed on to this support to ensure a good

* J. MAZUER is also with the laboratoire d'Electrotechnique, ENSIEG (LA 255-CNRS).

nitrogen concentration in NbN_x films is confirmed by measurement of back-scattering of α -particles at 2 Mev. A value of $x = 2.7$ corresponding to 73 % nitrogen at. and 27 % niobium at. is observed for a film with a R.R. $\sim 10^4$ and a resistivity at 300 K of 3.5 $\Omega\cdot\text{cm}$.

To get information on the composition and structure of our films, we studied the density and X-rays diffraction. The densities were obtained from the differences between the weights of the substrates before and after sputtering. As previously shown (3), the density of sputtered NbN_x decreases from 8.5 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ at $x = 0$ to ~ 6 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ at $x = 1.5$. We measured densities as low as ~ 3.4 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Such a low value can only be explained by a very high nitrogen concentration as it has been previously demonstrated by α -particles back-scattering ($x = 2.7$). We also performed X-rays diffractograms which all exhibit the same features as those we show on figure 3.

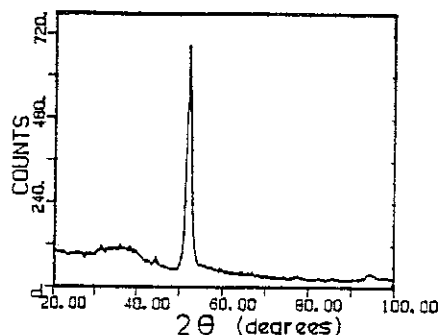


Fig. 3 : X-Ray diffractogram ($\text{FeK}\alpha$) of a NbN_x sample having RR $\sim 10^4$ and a resistivity ~ 6.4 $\Omega\cdot\text{cm}$.

One recognizes a large peak of diffusion (from 20 to 45°) characteristic of an amorphous structure and a narrow peak at 52.5° corresponding to the 200 reflection of the f.c.c. δ NbN. The presence of this only one observed reflection is typical of a marked orientation effect of the growth process.

Preliminary measurements of the optical reflectivity of some samples did not reveal any reflectance edge between 0.3 and 2.7 μm , by opposition of what has been observed on TiN_x , HfN_x and ZrN_x (5,6). As expected we noted that the reflectivity is decreasing with the electrical conductivity. Further experiments are in progress to determine the variations with temperature of the conductivity and Hall coefficient between 1 K and 300 K.

REFERENCES

- (1) M. ASHKIN, J.R. GAVALER, J. GREGGI, M. DECROUX, J. Appl. Phys. **55**, 1044 (1984).
- (2) J.C. VILLEGIER, J.C. VELER, IEEE Trans. Mag. **MAG-19**, 946 (1983).
- (3) A. AUBERT, J. SPITZ, Le vide, **175**, 1 (1975).
- (4) J. CHEVALIER, J. BAIXERAS, P. ANDRO, Revue de Physique Appliquée, **14**, 563 (1979).
- (5) B. KARLSSON, R.P. SHIMSHOCK, B.O. SERAPHIN, J.C. HAYGARTH, Solar Energy Mater., **7**, 401 (1983).
- (6) P. GRAVIER, G. CHASSAING, A. AUBERT, Proc. VIIe Conference on solid compounds of transition elements, Grenoble (1982).

C H A P I T R E I I

STRUCTURE ET COMPOSITION

STRUCTURE ET COMPOSITION

I - INTRODUCTION

Le nitrure de niobium NbN_x se présente sous forme de diverses phases suivant la valeur de x . Les caractéristiques et les zones de stabilité concernant le matériau massif et pur sont rassemblées sur le tableau II.1. Suivant le taux d'impuretés piégées dans le matériau, ces phases peuvent être stabilisées à des températures inférieures à celles présentées ici.

Phase	Composition, range (x)	Structure	Lattice parameters
α	0-40 (NbN_x)	Solid solution; b.c.c. Nb with interstitial N	$a = 3.301-3.303 \text{ \AA}^*$
β	0.39-0.45 (Nb_2N)	Hexagonal; W_2C type	$a = 3.058 \text{ \AA}$ $c = 4.961 \pm 0.001 \text{ \AA}$ $x = 0.50$
γ	0.75-0.80 (Nb_4N_3)	Tetragonal; distorted NaCl type	$a = 4.380 \text{ \AA}$ $c = 4.332 \pm 0.001 \text{ \AA}$ $x = 0.78$
δ	0.88-0.91 (NbN)	Cubic; NaCl type	$a = 4.3885 \pm 0.0007 \text{ \AA}$ $x = 0.884$
ϵ	0.92-1.00 (NbN)	Hexagonal; TiP type	$a = 2.958 \text{ \AA}$ $c = 11.273 \pm 0.0015 \text{ \AA}$ $x = 0.933$
δ'	0.96 (NbN)	Hexagonal; anti NaAs type	$a = 2.94 \text{ \AA}$ $c = 5.46 \text{ \AA}$

Tableau II.1 : Différentes phases de NbN_x ($0 \leq x \leq 1$)
(d'après [35]).

Ainsi, la phase cubique faces centrées (cfc) de type NaCl, δNbN qui cristallise normalement au-dessus de $1350^\circ C$ et qui présente des propriétés supraconductrices intéressantes est depuis longtemps élaborée par pulvérisation cathodique réactive à des températures de l'ordre de $600^\circ C$ (36-38).

II - STRUCTURE DE NOS COUCHES

Nous avons étudié la structure de nos couches en diffraction de rayons X (Siemens anticathode Fe) et en diffraction électronique avec un microscope électronique en transmission (MET).

II.1 - Diffraction de rayons X

Sur le diagramme de diffraction X de la Fig. II2 on observe essentiellement un pic de diffraction, indexé suivant la raie 002 de la phase δ , ainsi qu'un large pic de diffusion caractéristique d'une phase amorphe sur laquelle on reviendra. Sur un diagramme de diffraction de NbN massif, l'intensité du pic 111 est supérieure à celle du pic 002. Le déséquilibre qu'on remarque ici est lié à une forte orientation des cristallites de telle façon que les plans (002) sont orientés parallèlement à la surface de la couche.

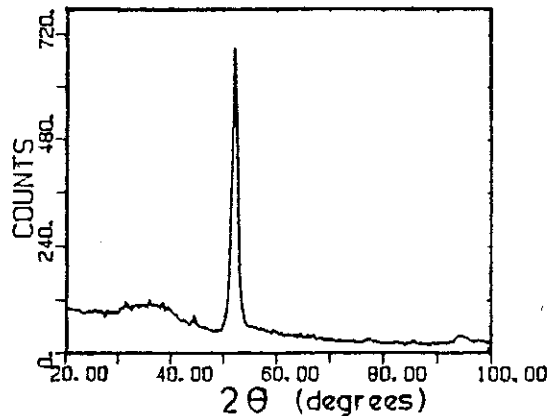


Figure II.2 : Diffractogramme de Rayons X (λ_{Fe}) d'une couche NbN_x orientée suivant (002).

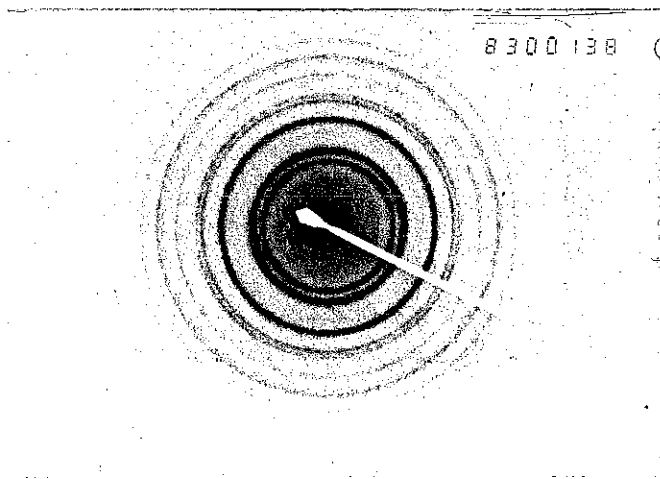


Fig. 11.3 : Cliché de diffraction électronique caractéristique de la phase δ NbN.

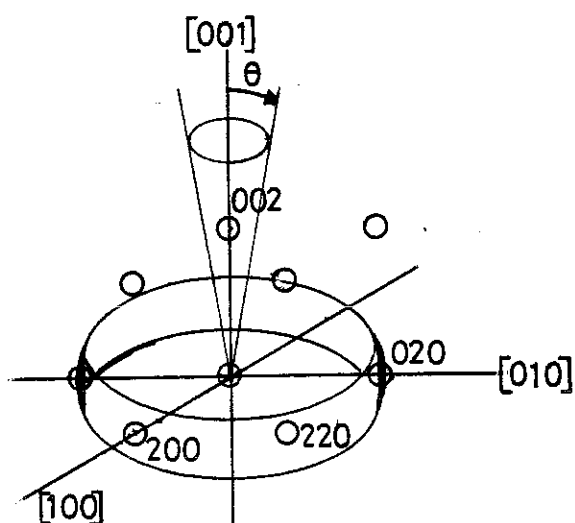


Fig. 11.4 : Réseau réciproque de la phase cfc δ NbN. Une distribution de cristallites orientées suivant (002) avec un angle de précession θ conduit à des couronnes telles que celle représentée pour (200).

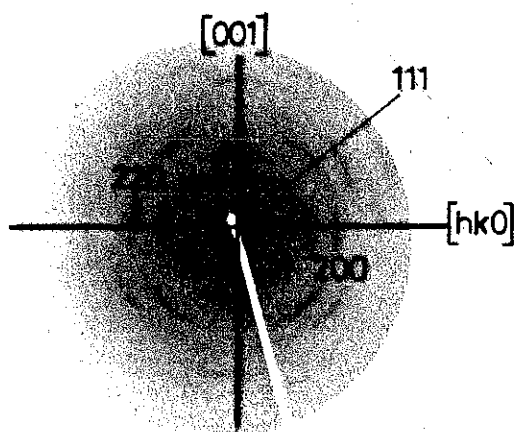


Fig. 11.5 : Cliché de diffraction électronique caractéristique de petites cristallites orientées suivant (002).

[002] perpendiculaires au substrat. Cette dernière orientation est stabilisée par la présence de carbone dans le film (2,42).

Donc, a priori, les films qui présentent une orientation suivant (002) contiennent du carbone, lequel peut provenir des parois ou de la décomposition de l'huile de la pompe à diffusion dans le bâti d'élaboration. Pourtant, nous avons élaboré des films à pression relativement faible (~ 3 Pa) et avons constaté une orientation suivant (200) bien que le taux de carbone mesuré par SEMS soit de l'ordre de $4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ alors que des couches, de même épaisseur, possédant des taux de carbone de $3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ne présentent pas d'orientation préférentielle. Nous reviendrons plus en détail sur ces caractéristiques de concentrations mais d'ores et déjà on peut voir que l'orientation préférentielle n'est pas liée directement au taux de carbone dans nos couches. En fait, nous ne sommes pas arrivés à déterminer ce qui imposait cette orientation bien qu'il semble qu'il s'agisse d'une influence à la fois de la vitesse de dépôt, du temps de dépôt et de la pression.

Nous avons observé la structure de ces colonnes au microscope électronique à transmission. Ces expériences ont été faites au LETI du CENG et ont porté sur une couche de NbN déposée sur Si afin de pouvoir amincir correctement une tranche de la couche. La photo présentée sur la Fig. II6 fait apparaître des colonnes d'environ $1000 \text{ \AA}$ de diamètre, constituées de grains d'environ $50 \text{ \AA}$. L'empilement de ces grains se fait en arborescence et les colonnes sont séparées par des joints et des failles qui apparaissent en blanc. Ceci est tout à fait en accord avec ce qu'on observe au microscope électronique à balayage sur la tranche d'une couche déposée sur saphir (Fig. II7). On y voit en effet des colonnes dont la taille est homogène sur toute l'épaisseur et de diamètre d'environ 1500 à $2000 \text{ \AA}$.

III - COMPOSITION DE NOS COUCHES

Les couches élaborées par pulvérisation cathodique ont des degrés de pureté fonction à la fois du vide résiduel, de la pureté de la cible, de celle des gaz, de la proximité des parois de l'enceinte et du système de pompage. Compte tenu des valeurs indiquées au chapitre I p. 22 sur la pureté, il est probable que ces termes n'interviennent que très faiblement sur la pollution. Au cours du dépôt, des impuretés peuvent être apportées par l'huile de la pompe à diffusion et par la désorption des gaz depuis les parois de l'enceinte. On a vu qu'elles permettent de stabiliser la phase δ à des températures faibles.

Etant données la forte variation des propriétés électriques observées au niveau du RR entre les différents échantillons, l'influence de l'oxygène sur les propriétés électriques de TiN (31), et celle du carbone sur l'orientation des cristallites (41,42), nous avons recherché la concentration de niobium, d'azote, d'oxygène et de carbone dans nos couches. Pour cela, nous avons sélectionné quatre échantillons (A, B, C, D) dont le RR s'échelonne de 1.65 à 10^4 et avons étudié les différentes concentrations en rétrodiffusion de particules α (Rutherford Back Scattering : RBS), par réaction nucléaire (RN) et par SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy). Ces méthodes sont décrites en annexe B.

Le tableau II8 récapitule les différentes mesures effectuées et les résultats qui en découlent. Les premiers résultats sur x obtenus à partir des mesures en RBS ne correspondent pas à ceux déduits des autres analyses. Ceci s'explique par le fait qu'on n'a pas tenu compte de l'oxygène dans les calculs sur les spectres. Or les mesures en SIMS montrent bien qu'il n'est pas négligeable pour A, B et C. Par contre, pour D qui ne contient pas beaucoup d'oxygène, les résultats concordent.

III.1 - Concentration d'oxygène - Concentration d'azote

La première constatation que l'on peut faire est la suivante : ce n'est pas le rapport $x = N/Nb$ qui détermine le rapport $RR \left(\frac{R_{77\text{ K}}}{R_{300\text{ K}}} \right)$ mais c'est le taux d'oxygène $y = O/Nb$ dans la couche. Ceci est contraire à ce qu'on pensait au départ en extrapolant les résultats de Aubert et Spitz (3). L'observation du RR en fonction du rapport $z = [O]/[N]$ déduit des mesures en SIMS met en valeur cette prédominance (Fig. II9).

Cette forte concentration en O qu'on observe dans le volume des échantillons A, B, C et en surface de D peut expliquer le large pic de diffusion que l'on a observé aux RX pour des angles compris entre 30° et 45° (Fig. II2) ainsi que l'anneau diffus observé sur les clichés de diffraction électronique (Fig. II3). On verra plus tard qu'elle explique le fait que les propriétés électriques soient fortement liées aux phénomènes intervenant aux joints de grains que nous supposons être essentiellement du Nb_2O_5 pour A, B, C. Il apparaît finalement que, pour ces composés, la formule NbN_x devrait être remplacée par NbN_xO_y .

III.2 - Densité

Afin de comprendre d'où peut venir cet oxygène, nous avons calculé la densité des couches B et D d'après les concentrations du tableau II.8 ; on obtient :

$$d_B = 5,8 \text{ gcm}^{-3} \quad \text{et} \quad d_D = 7,5 \text{ gcm}^{-3}$$

La Fig. II10 tirée des travaux d'Aubert (29) montre le lien entre la densité et la concentration x d'azote pour des couches obtenues par pulvérisation cathodique réactive de type triode. Les deux points ci-dessus se situent dans la zone où la variation de la densité est la

III.3 - Cas de l'échantillon D

L'échantillon D présente des caractéristiques tout à fait comparables à celles de couches NbN élaborées dans d'autres laboratoires (43). En effet, les taux d'oxygène et de carbone dans la couche sont respectivement $[O]/[N] = 2 \%$ et $[C]/[N] \sim 1 \%$. Sur le profil de concentration de la Fig. II11, on remarque que les taux d'O et de C sont élevés à la surface de l'échantillon et décroissent très rapidement. Par contre, pour les autres échantillons, cette décroissance est beaucoup moins marquée, les taux d'impuretés en surface étant identiques pour l'oxygène ; le taux de carbone en surface est inférieur pour l'échantillon D. Or la différence essentielle entre les conditions d'élaboration réside dans la valeur de la pression qui est deux fois plus faible pour D que pour les autres échantillons. Ainsi, le taux de carbone est plus faible pour cet échantillon, les autres pouvant être pollués par l'huile rétrodiffusée depuis la pompe.

Pour ce qui est de l'oxygène, il est clair qu'il se forme une couche d'oxyde passivante pour l'échantillon D alors que, pour les autres échantillons, on n'observe pas de passivation en surface, l'oxygène allant jusqu'à l'interface avec le substrat. Ceci renforce à notre avis l'hypothèse selon laquelle l'oxydation se fait en sortie de bâti, les taux en surface étant identiques pour tous les échantillons. Nous verrons dans l'étude de l'oxydation que des mesures Auger confirment ce résultat.

IV - CONCLUSION

D'après ce qui précède, nous pouvons dire que les couches qu'on a élaborées sont constituées de cristallites de la phase δNbN , qui peuvent être orientées suivant (200) parallèles au substrat, entourées d'une phase amorphe essentiellement constituée d'un oxyde de niobium. Cet oxyde n'est présent qu'en surface pour les échantillons élaborés à faible pression (2 à 3 Pa) et il diffuse jusqu'à l'interface couche-substrat pour les autres.

Nous avons donc des échantillons relativement purs dans le premier cas (même pureté qu'avec des appareils industriels). Leurs propriétés électroniques sont proches de celles du matériau stoechiométrique ($RR \sim 1$ à 2). Par contre, lorsqu'on cherche à faire varier ces propriétés électriques en augmentant la pression d'azote, on peut constater que c'est en fait l'oxygène qui intervient de façon prépondérante.

CHAPITRE III

PROPRIETES ELECTRONIQUES

I - MONTAGE EXPERIMENTAL

Afin de caractériser les propriétés de transport des couches obtenues sur saphir, nous avons étudié l'évolution de leur résistivité en fonction de la température entre 1 K et 300 K. Dans ce but, nous avons mis au point un dispositif expérimental.

I.1 - Caractéristiques

Grâce à un système d'acquisition automatique de données, ce montage (Fig. III.1) permet la mesure de 7 résistances différentes au cours d'un seul cycle de température entre 1 K et 300 K. Les valeurs extrêmes accessibles à la mesure sont comprises entre $0,5 \Omega$ et $5 M\Omega$. La prise de température se fait par la mesure d'une résistance de NbN, étalonnée sur toute la gamme de température. Une expérience complète comprenant :

- le montage des échantillons,
- la descente en température,
- la montée en température avec acquisition de données,

peut être effectuée dans la journée. Les étapes les plus contraignantes sont essentiellement le montage des échantillons et la montée en température (suivant la précision que l'on veut sur la température).

I.2 - La canne de mesure - Thermométrie

Cette canne (Fig. III.2), conçue avant le début de cette thèse, a été entièrement réalisée au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures. Elle est prévue pour être trempée directement dans un bain d'hélium liquide. Dans ce qui suit, nous décrivons les différents élé-

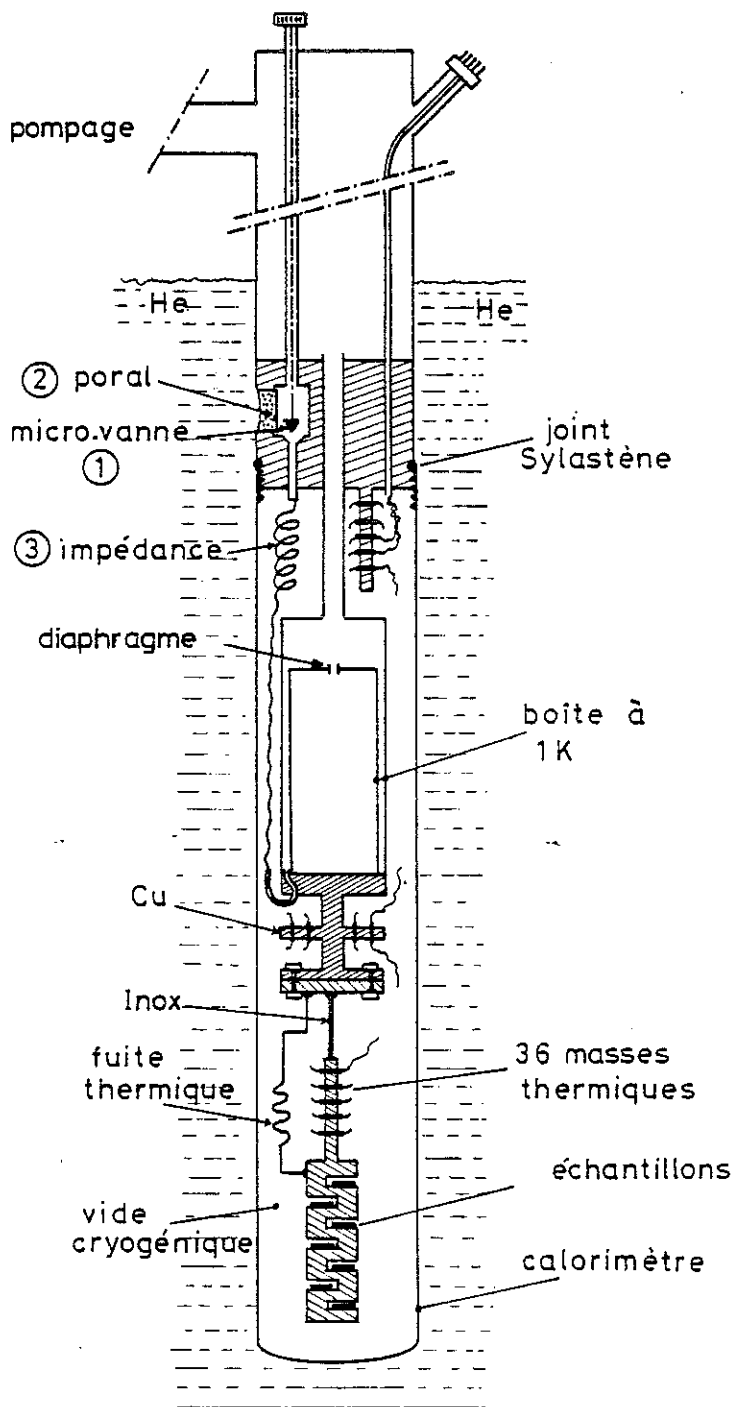


Figure III.2 : Schéma de la canne de mesure dans son cryostat.

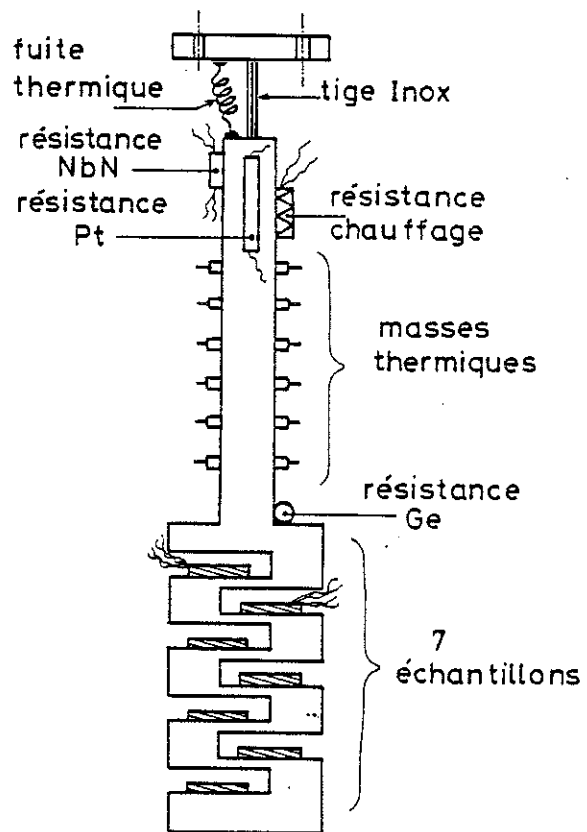


Figure III.3 : Détail du porte-échantillon - Echelle 1.4.

I.2.4 - Masses thermiques

Ce sont des cylindres de cuivre emprisonnant un fil de cuivre émaillé (la liaison est assurée par magnétoformage) et soudés en différents endroits de la "canne". Ils permettent de thermaliser tous les fils à la température locale, à savoir : 4 K au premier étage, à la température de la boîte au 2ème étage et enfin sur le porte-échantillon afin de limiter le transfert d'énergie entre la boîte et les échantillons.

La capacité parasite induite avec la masse est d'environ 20 pF par masse thermique.

I.2.5 - La fuite thermique

C'est elle qui assure, en majeure partie, le contact thermique entre la boîte et le porte-échantillon. En effet, nous avons montré en annexe que l'énergie transportée par la tige d'inox est négligeable. Elle est ajustée de façon à optimiser le temps de refroidissement et la puissance à fournir au porte-échantillon pour aller jusqu'à 300 K.

I.2.6 - Le porte-échantillon

Il est représenté indépendamment sur la figure III.3. Il permet de disposer 7 échantillons dans 7 plans tous perpendiculaires à l'axe de la canne, ainsi que le montage d'une résistance de Pt et d'une résistance de Ge. La résistance thermomètre NbN y est soudée à l'indium. Deux résistances de chauffage sont collées et montées en parallèle ; leur résistance équivalente est 175 Ω .

emmagasinée dans la boîte qui est d'environ 20 J (Annexe C). Quand l'énergie fournie au porte-échantillon dépasse cette valeur, la boîte est vide et sa température est liée à celle du bain par l'intermédiaire de la résistance thermique du tube de CuNi qui le relie au bloc de cuivre englobant le poral.

En cours de mesure, ceci se traduit par une variation brutale de la température de l'échantillon. Les mesures que nous présenterons par la suite sont obtenues en appliquant à l'échantillon une rampe de température, sans palier. Afin de ne pas subir de variation brutale de température et compte tenu du temps que prennent les mesures, nous avons scindé en trois parties nos prises de données suivant la température de l'échantillon.

De 1 K à 5 K, la température de la boîte est maintenue à 1 K.

De 5 K à 100 K, nous ouvrons la microvanne.

Au-dessus de 100 K, on ferme la microvanne, la boîte se vide alors en quelques secondes et sa température n'est plus fixée comme on vient de le voir.

I.3 - Prise de données

I.3.1 - Siemensmètre

La mesure est assurée par un "Siemensmètre" qui a été conçu par le service d'Electronique du CRTBT. Il permet la mesure de conductances à 0,02 % allant de 25 à 2.10^{-7} S (0,5 Ω à 5 M Ω). Il fonctionne en courant alternatif et peut être relié à un microprocesseur par un

II - PROPRIETES ELECTRONIQUES DE NbN_x

II.1 - Le NbN supraconducteur

Des couches minces de NbN sont largement étudiées depuis que Gerstenberg et Hall (36) ont mis en évidence leurs propriétés supraconductrices à haute température critique T_c . Des valeurs de 14 à 17 K et des courants critiques J_c de 10^6 A/cm² sont couramment obtenus par différentes équipes(2, 34, 44-46). L'application essentielle de ces couches réside dans leur intégration dans des dispositifs de jonctions Josephson.

La résistivité ρ films obtenus est, dans le meilleur des cas de l'ordre de 100 $\mu\Omega$ cm mais, suivant les conditions d'élaboration et en particulier de la pression d'azote, elle varie de 100 à 1000 $\mu\Omega$ cm. Cette augmentation de résistivité est généralement attribuée à l'augmentation du désordre dans l'organisation des grains de la couche. Rappelons que c'est vers la zone de haute résistivité que nous avons orienté notre étude. C'est ainsi que tous nos films présentent un coefficient de température TCR ($= \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}$) négatif. Nous verrons qu'ils se situent du côté isolant pour les critères de transition métal-isolant à 0 K mais que certains se rapprochent de cette frontière. Nous parlerons donc rapidement des phénomènes de percolation ; nous insisterons davantage sur les problèmes de localisation dans les systèmes désordonnés et granulaires et de conduction activée thermiquement.

Nous verrons aussi l'influence de la localisation sur les propriétés supraconductrices.

. $t/\xi_p > 1$, le système est à 3D.

. $t/\xi_p < 1$, le système est à 2D.

Ceci n'est valable que pour des valeurs x telles que $x > p_c$, c'est-à-dire pour des systèmes conducteurs à 0 K.

La notion de transition métal-isolant dans un critère de percolation revient donc à savoir s'il existe ou non un chemin conducteur continu de grains en contact à l'échelle considérée et à 0 K.

II.2.2 - Théorie d'Abeles

B. Abeles et al (48,49) ont étudié la conduction dans ces systèmes granulaires qu'on appelle cermet (ceramic metal). Ils ont classé ces matériaux en trois zones fonction de leur résistivité à la température ambiante ρ_{300} .

- région métallique pour $\rho_{300} < 10^{-3}-10^{-2} \Omega\text{cm}$
- région de transition
- région diélectrique pour $\rho_{300} > 10^3-10^4 \Omega\text{cm}$.

La région métallique est constituée de portions isolantes noyées dans le métal, la région diélectrique est constituée de grains métalliques noyés dans une matrice isolante. Dans la première zone, le coefficient de température ($\text{TCR} = \frac{-1}{\sigma} \frac{d\sigma}{dT}$) est positif alors que dans le régime diélectrique il est négatif et la conductivité est proportionnelle à $\exp(-\frac{C}{kT})^{1/2}$. Dans ce calcul, il est supposé que s/d (où s = distance entre grains et d = taille des grains) n'est fonction que de x . Le calcul fait également intervenir l'énergie de charge E_c^0 des grains. C'est l'énergie qu'il faut fournir au système pour créer une paire de grains voisins de charge opposées : $E_c^0 = \frac{2e^2}{\epsilon d} (\frac{s}{d/2} + s)$.

II.3.2 - Conductivité métallique minimale

A la suite des travaux d'Anderson, Mott a présenté le concept de conductivité métallique minimale. Elle détermine une frontière entre métal et isolant. En partant de la conductivité électrique d'un système faiblement désordonné $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*}$ où n = densité électronique, τ = temps de libre parcours moyen entre deux collisions élastiques, m^* = masse effective de l'électron, e sa charge, on est conduit à définir, d'après le critère de Ioffe-Regel pour lequel le libre parcours moyen ℓ doit être supérieur à $1/k$ (où k est le nombre d'onde), la conductivité $\sigma_{\min} = \frac{k_F e^2}{3\pi^2 \ell} \sim 650 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ($\rho_{\max} \sim 1.5 \text{ m}\Omega\text{cm}$) à 3 dimensions (3D). k_F , le nombre d'onde niveau de Fermi, est pris égal à π/a où a est la distance interatomique ($= 4 \text{ \AA}$). De même, $\sigma_{\min} = \frac{e^2}{2\pi \ell} \sim 3,9 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}$ à 2D ($R_{\max} = 25 \text{ k}\Omega$).

En tenant compte de la théorie d'Anderson, Mott (51) a donné finalement une expression de la forme :

$$\sigma_{\min} = 0.025 \frac{e^2}{\pi a},$$

soit, pour $a = 4 \text{ \AA}$: $\sigma_{\min} = 150 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ($\rho_{\max} \sim 6 \text{ m}\Omega\text{cm}$).

D'autres auteurs ont défini une conductivité métallique minimale et en particulier Abrahams et al (52) qui ont développé une théorie d'échelle et définissent ainsi $\sigma_{\min}$ pour une échelle de l'ordre de la distance interatomique.

II.3.3 - Théorie d'Abrahams-Anderson-Licciardello-Ramakrishnan (AALR)

Abrahams et al (52) définissent une longueur de corrélation de localisation ξ_L et la taille L du système détermine le comportement de la conduction à 0 K : $L > \xi_L$ le comportement est ohmique (la résis-

$$\sigma = B g_c e^{2/W\ell_{in}} \quad [II.1]$$

avec $B = c^{te}$ de l'ordre de l'unité. Il s'agit alors de localisation faible.

ℓ_{in} est relié à τ_{in} , le temps entre deux collisions inélastiques par la formule $\ell_{in} = (D\tau_{in})^{1/2}$ (où D est le coefficient de diffusion) donc $\sigma \propto \tau_{in}^{-1/2}$. Or, τ_{in}^{-1} varie en T^p , p variant de 1/2 à 4 (54) suivant l'état propre ou sale du matériau et sa dimensionalité. Le matériau est propre quand $\tau_{el} > W/kT$ et la dimensionalité est fonction des dimensions de l'échantillon vis à vis de $(\frac{DW}{kT})^{1/2}$.

Dans ces conditions $\sigma \propto T^{+p/2}$ pour $L_o < \ell_{in} < \xi_L$ mais $\ell_{in} \propto T^{-p/2}$ donc, quand T continue à augmenter, on arrive à la situation suivante :

. $\ell_{in} < L_o$, pour laquelle ℓ_{in} n'est plus la bonne échelle.

Le traitement d'Abrahams et al est également valable pour des systèmes à 2D et à 1D et les expressions de σ sont alors respectivement de la forme $\sigma \propto \ln L$ et $\sigma \propto L$ avec $L = \xi_L$ ou ℓ_{in} suivant la position des échelles. A 2D, la localisation faible se traduit donc par $\sigma \propto \frac{p}{2} \ln T$ et à 1D $\sigma \propto T^{-p/2}$.

Dans le cas où le système est isolant à 0 K ($g < g_c$), la conduction est assurée par sauts activés thermiquement de sites en sites. Il s'agit alors des théories de sauts qui ont été traitées par Mott (51) et reprises par Ambegaokar et al (55).

adapté énergétiquement que ses premiers voisins. C'est le saut à distance variable (variable range hopping). L'écart moyen d'énergie entre deux sites est $W = \frac{3}{4\pi R^3 N(E_F)}$ au voisinage du niveau de Fermi. En minimisant l'exposant de la formule [II.2] sur R on montre que :

$$\sigma = e^2 R^2 N(E_F) v_{ph} \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{1/4} \quad [\text{II.3}]$$

$$T_0 \approx 7,7 \alpha^3 / kN(E_F) \quad [\text{II.4}]$$

$$\text{et } R = \left(\frac{9}{8\pi\alpha N(E_F)kT}\right)^{1/4}. \quad [\text{II.5}]$$

On montre qu'à 2D et à 1D l'expression de W s'écrit en $1/R^2$ et en $1/R$ respectivement et le même traitement conduit à une loi de conduction de la forme :

$$\exp\left(-\frac{T_0'}{T}\right)^{1/3} \text{ à 2D et } \exp\left(-\frac{T_0''}{T}\right)^{1/2} \text{ à 1D.}$$

- Théorie d'Ambegaokar-Halperin-Langer (55)

Comme dans le cas de Mott, elle traite du "hopping" dans un système désordonné où on suppose la densité d'états au niveau de Fermi constante. Ceci revient à négliger les interactions électrons-électrons (mais il est tenu compte du fait qu'il ne peut y avoir qu'un électron par site). La conductance entre deux sites i et j distants de R_{ij} et d'énergies E_i et E_j prises par rapport à E_F est de la forme

$$G_{ij} = \frac{e^2}{kT} \Gamma_{ij}^0(R_{ij}, E_i, E_j)$$

où Γ_{ij}^0 = taux de transition entre i et j moyenné sur le temps. Le système est donc assimilé à un réseau de conductances G_{ij} , dont la valeur critique de percolation est G_c . Ce réseau se compose en fait de trois parties : un groupe de régions à forte conductance, isolées les unes des autres ; une région où $G_{ij} \sim G_c$ qui s'étend sur tout le système ;

On retrouve bien les expressions de Mott et d'Efros et Shklovskii pour des valeurs de $p = 0$ et $p = 2$ respectivement. On voit ainsi apparaître que des lois de puissance avec divers exposants peuvent être interprétées par la variation de la densité d'états au niveau de Fermi, celle-ci pouvant être reliée en particulier à des interactions électron-électron.

II.4 - Systèmes granulaires supraconducteurs

NbN étant un supraconducteur, il faut s'attendre à ce que les propriétés à basses températures ($T \lesssim T_c$) soient modifiées par rapport à des composés qui ne présentent pas de transition supraconductrice. Dans ces matériaux interviennent à la fois les phénomènes de percolation, de localisation et de supraconductivité aux températures suffisamment faibles.

G. Deutscher et al (59) ont abordé le problème avec une théorie d'échelle et définissent x_c comme étant la concentration critique liée à la longueur de corrélation de localisation ξ_L .

Pour $\xi_p \gg \xi_L$, la localisation n'a pas d'influence sur les propriétés de transport et la supraconductivité n'est pas affectée : la température critique T_c est celle du matériau massif ; par contre, sa mise en évidence par des mesures résistives dépend de la percolation.

Pour $\xi_p \sim \xi_L$, la T_c décroît par un effet important de la localisation.

Dans les structures à gros grains ($d =$ quelques $100 \text{ \AA}$), ξ_p n'est de l'ordre de ξ_L qu'au voisinage immédiat de x_c qui, dans ce cas est de l'ordre de p_c . Ainsi, dans ces matériaux, les propriétés supraconductrices ne sont affectées qu'au voisinage de la transition métal-isolant.

Dans le cas de petits grains ($\delta > \Delta$), la supraconductivité ne peut se développer que pour des valeurs de R_L inférieures à quelques $\frac{h}{e^2}$ ($\sim 10 \text{ k}\Omega$). Dans ce cas, la transition s'effectue en une seule étape mais à une température critique inférieure à T_c° . On peut définir une autre frontière séparant les échantillons supraconducteurs des autres en considérant la résistivité du matériau. La résistivité critique apparaît ici liée à la taille du grain et s'exprime donc sous la forme $\rho_c = \frac{h}{e^2} d$. Pour $p > p_c$, il n'y a pas de transition supraconductrice.

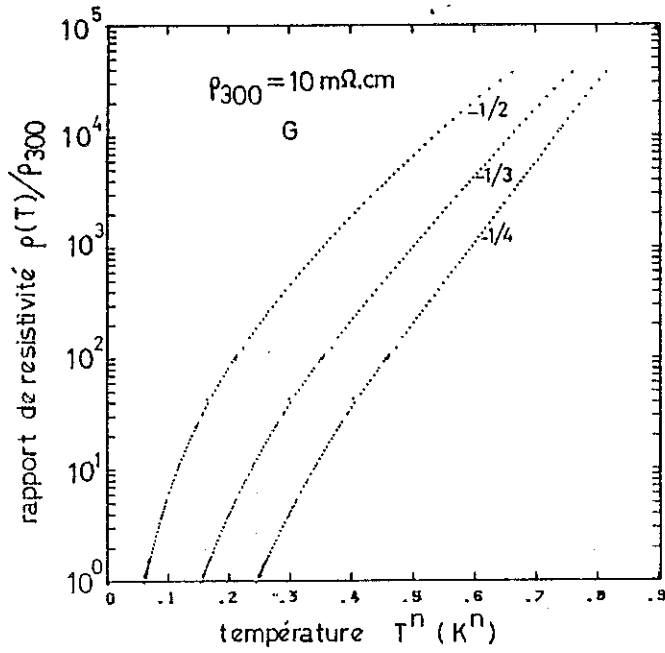
II.5 - Résultats expérimentaux

II.5.1 - Caractéristiques générales

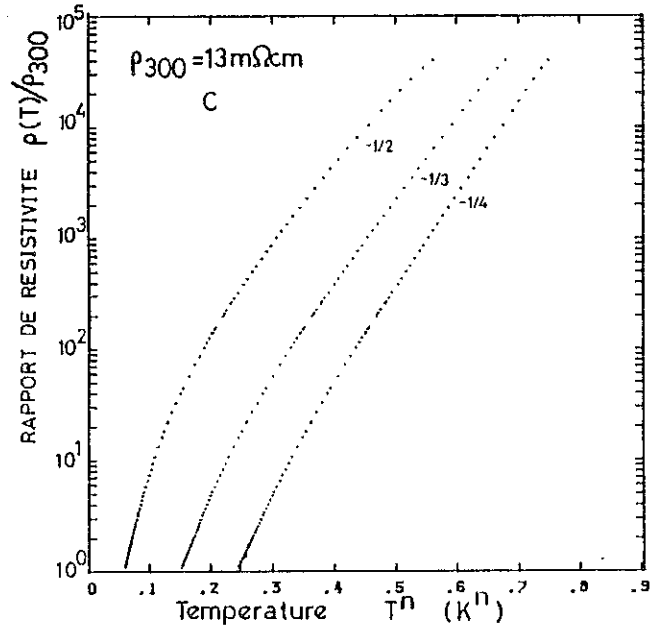
Nous avons étudié la résistivité de certains échantillons entre la température ambiante et 1 K. Pour les couches présentant une forte résistivité ($> 70 \text{ m}\Omega\text{cm}$ à l'ambiante), nous n'avons pas pu explorer toute la gamme de températures étant données les résistances élevées mises en jeu.

Nous pouvons classer nos échantillons en plusieurs catégories suivant la valeur de ρ_{300} , leur résistivité à la température ambiante.

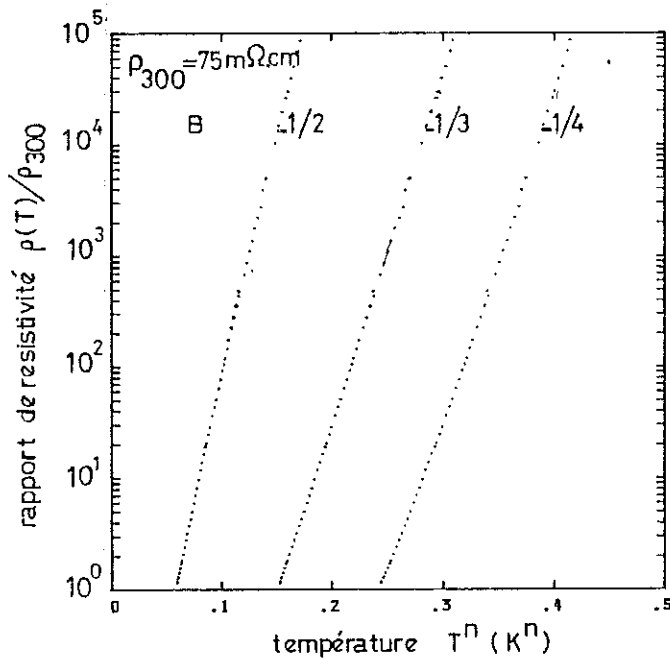
- Ceux à résistivité élevée, $\rho_{300} > 10 \text{ m}\Omega\text{cm}$, pour lesquels on a pu mettre en évidence des mécanismes de conduction par hopping.
- Ceux à résistivité moyenne, $\rho_{300} \sim 3 \text{ m}\Omega\text{cm}$, pour lesquels une loi de conduction de la forme $\sigma \propto T$ est vérifiée sur un intervalle important de température.



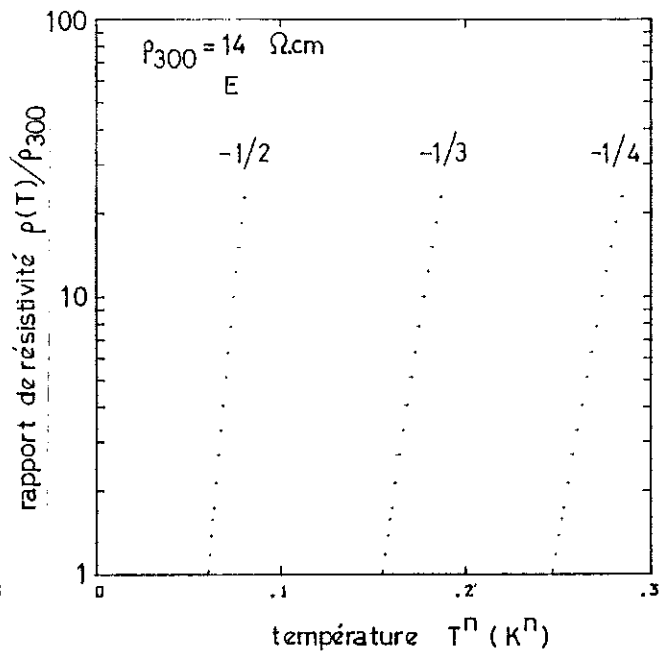
a)



b)



c)



d)

Figure III.5 : Evolution de la résistivité normalisée à la température ambiante en fonction de T^n où n prend les valeurs $-1/4$, $-1/3$, $-1/2$. Les valeurs de la résistivité à la température ambiante sont indiquées sur les figures

$\sim 10^{28} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ et des valeurs de α supérieures à 10^{10} cm^{-1} et signalent des valeurs observées dans d'autres laboratoires $\gtrsim 10^{39} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ et 10^{13} cm^{-1} respectivement.

Pour certains échantillons (ex : B Fig. C), nous trouvons que la meilleure puissance est $-1/3$. Ceci indiquerait donc un changement de dimensionalité dans les phénomènes de conduction. La distance de saut serait supérieure à l'épaisseur de la couche. Pourtant, l'ordre de grandeur du saut pour $N(E_F) = 10^{19} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ et $\alpha = 10^7 \text{ cm}^{-1}$ est de $300 \text{ \AA}$ à 3 K , ce qui est bien inférieur à l'épaisseur des couches concernées (de l'ordre de $5\,000 \text{ \AA}$). Ainsi, nous ne pouvons pas attribuer ce comportement à un changement de dimensionalité. Nous pensons qu'il s'agit en fait d'une allure liée à la variation de la densité d'états au niveau de Fermi et que la puissance p qui intervient au § II.3.5 est de l'ordre de $0,5$ (formule II.7).

L'exposant de la variation de $N(E_F)$ évoluerait donc de $p = 0$ pour les résistivités $\rho_{300} \sim 10 \text{ m}\Omega\text{cm}$ à $p = 2$ pour les plus fortes résistivités comme celles atteintes par Chevalier et al (62). L'attribution de l'exposant $1/4$ pour l'échantillon E est assez délicate étant donnée la faible étendue de température sur laquelle on a pu étudier sa résistivité.

II.5.3 - Conductivité linéaire en T

Sur les figures III.6 on a porté la conductivité en fonction de la température, les deux grandeurs étant dans des échelles linéaires.

Les courbes peuvent être représentées par une formule de la forme :

$$\sigma = \sigma_1 + bT$$

où σ_1 apparaît tantôt positif, tantôt négatif et b est de l'ordre de 1 à 4 $(\Omega\text{cm})^{-1}\text{K}^{-1}$. La zone de validité de cette expression varie de 10 à 300 K et de 80 à 300 K suivant les échantillons. Cette évolution a été observé par B.W. Dodson et al (64) sur des films de $\text{Ge}_{1-x}\text{Au}_x$ de 2 000 Å d'épaisseur pour des températures supérieures à 30 K.

L'observation de phénomènes inélastiques dans les systèmes granulaires s'étend en général sur une faible gamme de températures. Comme nous l'avons dit au § II.3.3, ces phénomènes ne sont plus prépondérants au-dessus d'une certaine température, ainsi des lois de la forme $\sigma = \sigma_0(1+A\sqrt{T})$ liées à une variation de ℓ_{in} de la forme $\ell_{in} \propto T^{-1/2}$ ont été observées jusque vers 5 K par différents auteurs (65,66) sur des films d'AlGe et de Sn respectivement.

Or, le comportement linéaire que nous observons n'est valable qu'à partir d'une température T^* allant de 10 à 80 K ; ainsi, la variation observée ne semble pas pouvoir être rattachée à cette interprétation.

Ambegaokar et al ont montré (55) que, si dans un réseau de résistances les zones à forte conductivité sont prépondérantes, on peut retrouver une loi de la forme $\sigma = \text{cte } e^{2N(E_F^2)/5kT}$. Ceci suppose donc que les régions à forte conductivité ne sont plus isolées les unes des autres mais qu'il existe des ponts à forte conductivité qui les relient et permettent une percolation sur l'ensemble de la couche. Le transport est alors assuré par un nombre restreint de conductances. Nous avons observé ce comportement sur plusieurs échantillons dont la résistivité à la température ambiante est de l'ordre de 3 m Ωcm . Ils apparaissent comme une transition entre des comportements à variation exponentielle et des allures plus fluctuantes du côté des faibles conductivités (Fig. 2 Ref. 27 p. 174). Ceci montre l'influence de la

Les valeurs de σ_0^{-1} associées à ces variations sont respectivement pour les échantillons H et I de 380 m Ω cm et 175 m Ω cm, ce qui est supérieur aux valeurs indiquées pour la résistivité maximale des transitions métal-isolant. Nous avons en effet calculé au § II.3.3, à l'aide du modèle AALR, une valeur maximale de 40 m Ω cm pour une échelle $L \sim 50 \text{ \AA}$ correspondant à la taille moyenne des grains. Ainsi, vis à vis de ces critères nos échantillons seraient isolants à 0 K, ce qui est incompatible avec l'analyse faite sur les phénomènes inélastiques. En fait, les conductivités indiquées sont calculées en considérant une section de conduction homogène ; or, nos couches sont désordonnées et la conductivité peut être plus élevée sur des chemins préférentiels et correspondre alors à un caractère métallique. Ainsi, si la section réelle est $\sim 10 \%$ de la section totale, on retrouve des valeurs cohérentes.

II.5.5 - Echantillons supraconducteurs

Dans nos couches NbN_x, nous avons observé des transitions pour des échantillons dont $\rho_{300} \sim 1 \text{ m}\Omega\text{cm}$ pour des films dont la taille de grains est de 80 $\text{\AA}$ (échantillon D), 70 $\text{\AA}$ (échantillon H). Nous n'observons qu'une transition à une température critique bien inférieure à celle du NbN classique (courbes III.8) et qui correspond donc à une température où le couplage Josephson permet la percolation à travers toute la couche. Cette température est de 1,5 K (échantillon D) et 2 K (échantillon H), la largeur de la transition est de $\sim 0,3 \text{ K}$.

Sur l'échantillon D, on a $\rho(2 \text{ K})/\rho_{300} \sim 2,3$, soit $\rho_{(2\text{K})} = 2,3 \text{ m}\Omega\text{cm}$.

Sur l'échantillon H, qui a subi un traitement thermique à 350°C pendant 12 heures sous vide secondaire, nous avons une transi-

Nous serions donc dans le cas de gros grains dans lesquels se développe la supraconductivité à T_c^0 . Nous n'observons pourtant qu'une seule transition à $T_c \ll T_c^0$. La résistance des grains serait donc négligeable, même à l'état normal, devant celle des joints de grains. Afin de s'assurer que les grains transitent effectivement avant le T_c observé, il serait souhaitable de pouvoir déterminer la transition indépendamment de l'arrangement des grains et de l'existence d'un chemin percolant.

II.5.6 - Conclusion

L'étude expérimentale de la conductivité de nos échantillons en fonction de la température nous a permis de mettre en évidence différents mécanismes de conduction suivant leur morphologie et ρ_{300} . Pour les plus résistifs, le transport électronique est assuré par sauts entre états localisés sans que le modèle de Mott soit vérifié au niveau des valeurs de $N(E_F)$ et α déduites des courbes. Ceci est sans doute lié au caractère hétérogène de nos couches comme le confirme le comportement de la conduction pour des résistivités intermédiaires où σ est proportionnelle à T pour $T > T^*$, ce qui correspondrait à des chemins préférentiels à forte conductivité. Pour ces mêmes échantillons, on a montré l'existence, aux basses températures, d'interactions inélastiques d'électron-électron. Par ailleurs, certaines couches présentent une transition supraconductrice qui intervient par couplage Josephson entre grains.

Cette étude de la résistivité n'est pas suffisante pour définir en détail tous les types de conduction. L'observation de la conduction sous champ magnétique devrait confirmer le type d'interaction mis en jeu aux basses températures et permettrait de caractériser les échantillons supraconducteurs. Des mesures complémentaires sont aussi à envisager pour déterminer la température de transition des grains. Etant donné le peu de matière disponible ($\sim 0,1$ mg), des mesures de capacité calorifique sont à écarter ; par contre, des mesures précises de susceptibilité magnétique pourraient nous conduire à cette information.

III - ETUDE DE LA REFLECTIVITE OPTIQUE

Nous n'avons pas fait une étude complète des propriétés optiques de nos échantillons mais effectué des mesures de la réflectivité de quelques couches ayant une résistivité entre $1 \text{ m}\Omega\text{cm}$ et $10^4 \text{ m}\Omega\text{cm}$. Nos résultats sont présentés sur la figure 3 de la ref. 27 p.116 de ce mémoire. Dans la gamme de fréquences utilisée, visible et proche UV, nous ne notons aucune variation particulière. Nous nous bornerons donc à donner une explication qualitative de la différence de réflectivité entre les couches étudiées après avoir fait un point sur le comportement d'autres nitrures de métaux de transition.

III.1 - Les propriétés optiques des nitrures des métaux de transition

La nitruration des métaux de transition conduit à la réduction du nombre effectif N des électrons de conduction (72). Ceci se traduit par le déplacement vers les basses fréquences de la fréquence de plasma $\omega_p = \left| \frac{Ne^2}{\epsilon_m} \right|^{1/2}$ par rapport à la valeur du métal pur. Cette propriété est particulièrement intéressante pour la réalisation de couches minces optiquement sélectives utilisables dans la conversion photothermique de l'énergie solaire ; les couches doivent être réfléchissantes dans l'infrarouge et absorber l'ultraviolet. Pour des applications à un dispositif fonctionnant autour de la température ambiante, la longueur d'onde de coupure doit se situer vers $2 \mu\text{m}$. Cette sélectivité résulte de deux contributions additives ; d'une part celle des électrons de conduction qui assurent la réflectivité dans l'infrarouge et la transparence pour $\omega > \omega_p$ et d'autre part celle des électrons des autres couches qui, par l'absorption de photons, peuvent transiter entre bandes. Ces deux types de contributions permettent d'expliquer la réflectivité optique de TiN , qui est le plus étudié des nitrures des métaux de transitions (31,73-76), mais également de ZrN et HfN (77-78) qui présentent des pro-

40 à 100 Å et permettent d'appliquer ces théories pour $\lambda > 0.1 \mu\text{m}$, soit $\hbar\omega \lesssim 12 \text{ eV}$.

Les modèles MG et EMA consistent à représenter le milieu granulaire par un milieu homogène équivalent auquel on attribue une constante diélectrique ϵ_{eff} fonction des constantes diélectriques ϵ_A et ϵ_B des deux constituants et de leur volume relatif. Ils s'apparentent tous deux à une théorie de champ moyen dans laquelle les effets sur un grain de tous les autres grains sont représentés par un champ uniforme. Ils divergent fondamentalement dans la façon de traiter les deux constituants.

a) Modèle MG

Le modèle MG (84) considère que les particules de l'un des constituants sont noyées dans la matrice de l'autre. Le champ moyen est supposé être le champ local de Lorentz

En prenant le cas de sphères de A noyées dans la matrice B on a :

$$\frac{\epsilon_{\text{eff}} - \epsilon_B}{\epsilon_{\text{eff}} + 2\epsilon_B} = x \frac{\epsilon_A - \epsilon_B}{\epsilon_A + 2\epsilon_B}$$

où x est la fraction volumique de A.

Ainsi, il n'est pas équivalent, à x donné, d'avoir A ou B comme matrice. Le modèle MG permet en général d'expliquer les comportements des films dont les concentrations en A et B sont très différentes mais il n'est pas adapté au cas de la zone intermédiaire (49) qui concerne précisément nos échantillons.

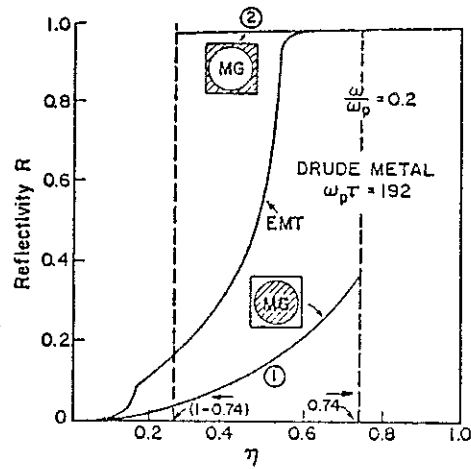


Fig. III.9 : Variation de la réflectivité en fonction de la concentration métallique (notée η) pour un film granulaire hypothétique dont les caractéristiques sont indiquées (1) modèle MG avec matrice diélectrique, (2) modèle MG avec matrice métallique (86).

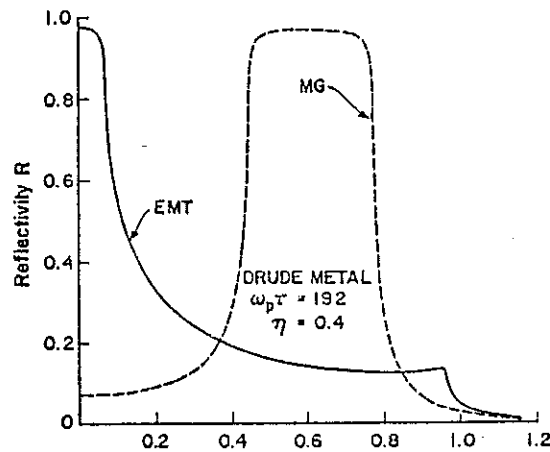


Fig. III.10 : Variation de la réflectivité en fonction de la fréquence normalisée par rapport à la fréquence de plasma pour les modèles EMA et MG avec matrice diélectrique, pour le même film hypothétique que dans la représentation de la figure 1 (86).

5ème COLLOQUE INTERNATIONAL SUR
LES PLASMAS
ET LA PULVERISATION CATHODIQUE

CIP 85

5th INTERNATIONAL COLLOQUIUM
ON PLASMAS
AND SPUTTERING

organisé par la
SOCIÉTÉ FRANÇAISE DU VIDE
19, rue du Renard
75004 PARIS, France

avec le concours de la
Direction des Industries Électroniques et de l'Informatique
du Ministère du Redéploiement Industriel et du Commerce Extérieur

Palais des Congrès d'Antibes

10 au 14 Juin 1985

INFLUENCE OF THE MAGNETRON SPUTTERING PARAMETERS ON THE PROPERTIES OF NbN_x FILMS WITH $1 < x < 3$.

R. Cabanel^{*}, J. Chaussy^{**}, J.C. Joubert^{*}, J. Mazuer^{**a)}

^{*} Laboratoire de Matériaux et de Génie Physique (UA1109 CNRS) ENSIEG, BP 46, 38402 St-Martin-d'Hères, France

^{**} Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, CNRS, BP 166 X, 38042 Grenoble-Cédex, France

Abstract

We report our results about the analysis of the influence of the d.c. magnetron sputtering parameters on the structural properties and composition of NbN_x films with x up to 2.7. Depending on the synthesis conditions, the properties of the films can vary from superconducting metals to semiconductor-like materials, as shown by electrical resistivity variations with temperature. The major parameter influencing the composition of the films was found to be the deposition rate. In several samples X-rays diagrams revealed i) a strong orientation effect parallel to (002) plane of a δ -NbN phase ii) a large diffusion peak due to an amorphous second phase. No reflection edge could be evidenced from normal reflectivity measurements.

1. Introduction

Much attention has been paid in the past few years to films deposition of transition metals nitrides and carbides by means of various reactive sputtering techniques. Among the metals of the fourth column used as target, Ti recently focused an increasing interest [1-4] due to its remarkable optical properties with the emergence of spectral selectivity in TiN_x when $x = \text{N/Ti} \approx 1$. A similar behaviour was observed on ZrN [5-7] and HfN [6]. Works on sputtered niobium nitrides films are also very numerous after the early results of Gavaler and co-workers [8]. They are mostly directed to the superconducting properties of the δ -NbN phase. Interest on this phase is not vanishing at present as emphasized by recent investigations on the upper critical field [9] and the use of NbN films for Josephson integrated circuits [10]. Early work on the influence of nitrogen concentration [11] showed that when the ratio $x = \text{N/Nb}$ increases up to 1.5, superconductivity disappears and the resistivity at ambient temperature drastically increases. Films with an amorphous structure were prepared using a diode r.f. sputtering technique and were shown to exhibit very high resistances [12]. It seemed to us that it might be of interest to establish quantitative relation between the electronic properties of NbN_x films and the nitrogen concentrations obtained under different growth conditions. We describe below the sputtering apparatus that we have specially designed in order to ensure a close control of the sputtering parameters. Our first results on the variations with temperature of the resistivity and on the reflectivity spectra are then given.

2. Sputtering apparatus and sputtering parameters

Our films are prepared by d.c. magnetron reactive sputtering of a pure Nb disc 60 mm in diameter. Before sputtering, base pressure is reduced down to less than 3×10^{-7} Torr. A close control of the sputtering parameters proved

a) J. Mazuer is also with the Laboratoire d'Electrotechnique ENSIEG (UA355 CNRS).

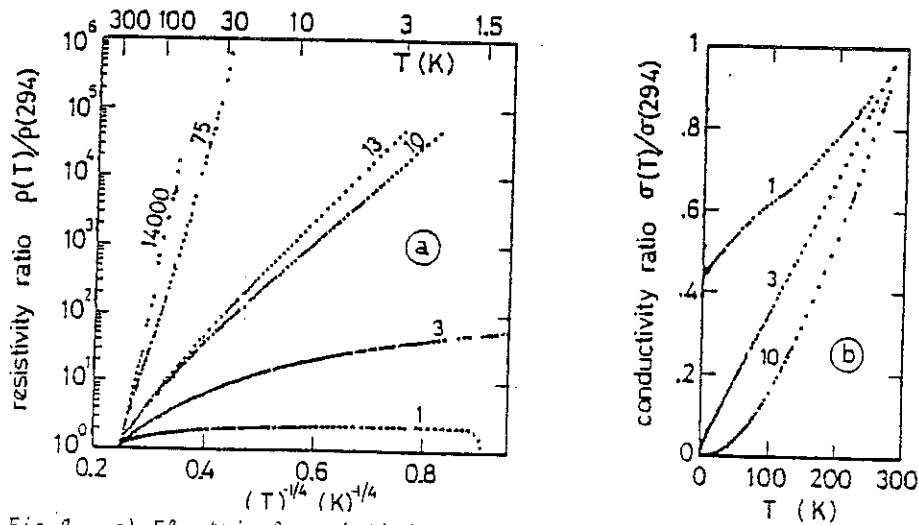


Fig. 2 : a) Electrical resistivity normalized with respect to its value at room temperature versus $T^{-1/4}$. Curves are labelled with the ambient resistivity in $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$. b) Normalized conductivity of the most conducting samples from fig. 2a versus T .

[13] the ambient resistivity of the films, which is related to their nitrogen concentration, is mainly governed by the deposition rate : high resistivity samples are obtained with high p and D values and low I ; low resistivity samples need low p and D values and high I . In the low resistivity range, the limit is given by the breaking of the plasma stability.

3. Samples properties

Preliminary analysis

We have prepared a variety of NbN_x films which thicknesses vary between .45 and 2.6 μm . When the deposition rate decreases from 500 $\text{\AA}\cdot\text{mn}^{-1}$ to 150 $\text{\AA}\cdot\text{mn}^{-1}$, the ambient resistivity ρ increases from $10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$ up to $10 \Omega\cdot\text{cm}$. We verified [13] that this corresponds with an increase of the nitrogen concentration. For instance, the density of a film with $\rho = 3.5 \Omega\cdot\text{cm}$ was as low as $3.4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, to be compared with $8.2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ for stoichiometric NbN [11]. Such a low value can only be explained by a very high nitrogen concentration. A value of $x = \text{N}/\text{Nb} \approx 2.7$ was deduced from measurements of back-scattering of α -particles at 2 MeV. We also performed X-rays diffractograms which revealed i) the existence on all samples of a rather well cristallized δ - NbN phase showing some degree of orientation parallel to (002) plane, ii) a large diffusion peak typical of an amorphous second phase. These results suggest that the average composition of the films may be due to the coexistence of small crystallites of the δ - NbN phase surrounded by an amorphous phase, with high nitrogen concentration and high resistivity.

Resistivity measurements

For several samples we could study the variation of the resistance as a function of temperature between 1.5 K and 300 K. Our results are given on fig. 2a where we plotted the resistivity normalized with respect to its room temperature value versus $T^{-1/4}$. An activation law of hopping type $\rho = \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/4}$ is observed in the low temperature region as soon as the ambient resistivity reaches $\sim 10 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$. It progressively extends and covers the whole temperature range for films with ambient resistivity of order $50 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$. Such an evolution was previously reported [12] but not systematically studied on such a wide range of composition. On the low resistivity side, the behaviour is completely different (fig. 2b) and the relative conductivity $\sigma(T)/\sigma(294)$ appears in some cases to be a linear fonction of T . Some samples undergo a

References

- 1 L. Roux, J. Hanus, J.C. François, M. Sigrist, Solar Energy Mater. 7 (1982) 299.
- 2 S. Schiller, G. Beister, W. Sieber, Thin Solid Films III (1984) 259.
- 3 G. Lemperière, J.M. Poitevin, Thin Solid Films III (1984) 339.
- 4 T. Karlsson, B. Karlson, C.G. Ribbing, Proc. of the Int. Conf. on Window Coating for Energy Saving, Bruxelles (1984).
- 5 P. Gravier, G. Chassaing, A. Aubert, Proc. VIIth Conf. on Solid Compounds of Transition Elements, Grenoble (1982).
- 6 B. Karlsson, R.P. Shimshock, B.O. Seraphin, J.C. Haygarth, Solar Energy Mater. 7 (1983) 401.
- 7 A. Schlegel, P. Wachter, J.J. Nickl, H. Lingg, J. Phys. C 10 (1977) 4889.
- 8 J.R. Gavalier, J.K. Hulm, M.A. Janocko, C.K. Jones, J. Vac. Sci. Technol. 6 (1969) 177.
- 9 M. Ashkin, J.R. Gavalier, J. Gregg, M. Decroux, J. Appl. Phys. 55 (1984) 1044.
- 10 J.C. Villegier, J.C. Veler, IEEE Trans. Mag. MAG-19 (1983) 946.
- 11 A. Aubert, J. Spitz, Le Vide 175 (1975) 1.
- 12 J. Chevalier, J. Baixeras, P. Andro, J. Physique 42 (1981) 405.
- 13 R. Cabanel, J.C. Joubert, J. Chaussy, J. Mazuer, Proc. VIII Int. Conf. on Solid Compounds of Transition Elements, Vienna (1985).
- 14 N.D. Kuz'michev, G.P. Motulevich, Sov. Phys. JETP 57 (1983) 1351.

C H A P I T R E I V

OXYDATION DE NbN_x

OXYDATION DE NbN_x

I - INTRODUCTION

L'oxydation du nitrure de niobium est une des phases de la technologie des jonctions Josephson (89,90). A ce titre, la maîtrise de l'épaisseur du film obtenu et de sa qualité sont des étapes importantes de la réalisation des dispositifs.

L'oxyde de niobium a aussi de multiples applications en temps que diélectrique et guide d'onde (90). Il intervient comme isolant dans plusieurs dispositifs autre que les jonctions Josephson, en particulier dans les cellules d'affichage (92) car c'est un matériau transparent.

L'étude de l'oxydation de NbN supraconducteur par différents auteurs (44,93) montre qu'elle conduit à des couches d'oxyde dont l'épaisseur, fonction des conditions de température et de pression, est en général de quelques dizaines d'Angströms.

L'oxydation complète de NbN massif et en poudre a été étudiée par P. Lefort et al (94) et P.K. Gallagher et W.R. Sinclair (95). Ces auteurs ont trouvé que la phase δ NbN s'oxyde en Nb₂O₅ pseudo-hexagonal (fiche ASTM 28-317 ou 7-61) sans passer par une phase intermédiaire caractéristique d'un oxynitrure. Au contraire, Frankenthal et al (96) ont noté une phase oxynitrure lors de l'oxydation de couches minces de δ NbN par une étude d'analyse Auger.

Ces phases dites "basse température" sont obtenues pour des températures de l'ordre de 500°C à 600°C (94,95). Nous avons oxydé des

II - L'OXYDATION DE NOS COUCHES

II.1 - Oxydation facile

Tout d'abord, pour bien noter que le NbN s'oxyde facilement, nous avons représenté sur la Fig. IV.1 la variation de la pression partielle d'oxygène dans un four sous balayage d'azote pendant la montée en température. Il est clair qu'un recuit non oxydant doit être réalisé dans des conditions de pureté en oxygène très strictes, la pression partielle devant être inférieure à 10^{-12} atm.

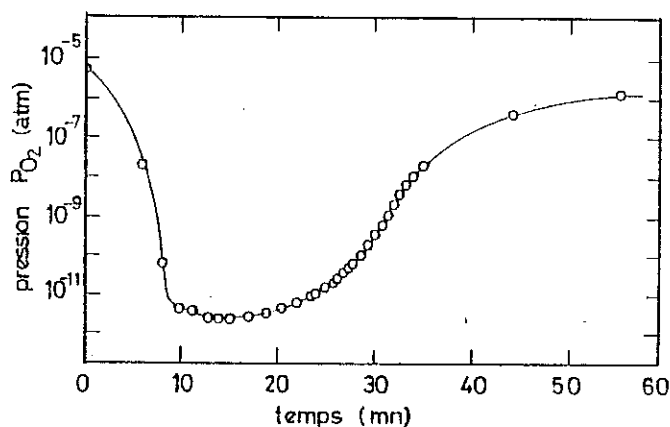


Figure IV.1 : Evolution de la pression partielle d'oxygène dans un four sous balayage d'azote. A $t = 0$, la consigne est mise à 600°C . Cette température est atteinte en dix minutes environ.

La saturation de la courbe correspond en fait à un ralentissement de la réaction d'oxydation. On a pu constater, en effet que l'évolution de la transmission optique (qui mesure en quelque sorte le rapport de l'oxyde par rapport à la phase NbN) est rapide au début puis plus lente. Ceci est tout à fait en accord avec le changement de volume de la maille. Toutefois, contrairement aux études faites sur du NbN supraconducteur (pour jonctions Josephson), l'oxydation peut se pour-

suivre jusqu'à l'interface avec le substrat même lorsqu'elle n'est réalisée qu'à $\sim 250^\circ\text{C}$. Nous avons constaté en effet que, suivant la résistivité du NbN_x de départ, l'oxydation est plus ou moins complète : les échantillons à forte résistivité et par là à faible densité voir chap. II) s'oxydent complètement alors que les échantillons à faible résistivité ne s'oxydent qu'en surface. Nous voyons donc que les conditions d'élaboration du NbN_x sont importantes pour la qualité finale des couches d'oxyde.

E. Blanc et al(97) ont comparé l'évolution lors d'une oxydation des spectres Auger d'un échantillon élaboré sur Si dans des conditions conduisant à un fort RR et celle d'autres échantillons supraconducteurs. Il ressort de cette étude que le taux d'oxygène augmente plus rapidement que pour les échantillons supraconducteurs ; alors que les concentrations initiales en azote, carbone et oxygène sont pratiquement identiques. Ceci explique également ce taux d'oxygène important relevé au chap. II sur des échantillons à RR élevé et qui avaient été chauffés pour souder les fils de mesure.

II.2 - Obtention de couches transparentes

La phase obtenue après oxydation à 500°C pendant 1 heure est la même phase que celle précédemment décrite ; son diffractogramme est représenté figure IV.2. Nous notons que la raie (001) est plus intense que (100), ce qui est contraire aux données sur poudre et indique donc une légère orientation des cristallites suivant (001) comme le sont celles du NbN_x de départ. Les petits pics parasites non indexés sont dus à la diffraction du substrat de saphir. Les couches réalisées dans ces conditions présentent un aspect laiteux, défavorable pour une application dans des dispositifs d'affichage. Nous avons donc cherché un compromis pour obtenir des couches transparentes et homogènes : nous avons remarqué que la meilleure transmission ($\sim 83\%$) est obtenue

III - CONCLUSION

Nos couches minces de NbN_x s'oxydent d'autant plus facilement que leur résistivité initiale est grande. La qualité des couches obtenues dépend donc des caractéristiques initiales mais également des conditions d'oxydation : elle doit être réalisée à faible température $\sim 300^\circ\text{C}$ pour que la transmission optique soit bonne, le composé étant alors amorphe aux rayons X. La cristallisation suivant la phase $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ n'est visible aux RX qu'à partir d'environ 450°C quand l'oxydation est faite à l'air.

C H A P I T R E V

ELECTROCHIMICHROMISME DE Nb_2O_5

ELECTROCHROMISME

I - LES PHENOMENES D'ELECTROCHROMISME

I.1 - Présentation

Le terme électrochromisme (EC) englobe dans le langage actuel d'une part des phénomènes de coloration proprement électroniques :

- création de centres de couleur : injection d'un électron ou d'un trou dans un défaut du matériau. Ceci peut être induit par un éclairage ; il s'agit alors de photochromisme,

d'autre part des phénomènes faisant intervenir des processus électrochimiques. Le terme approprié est alors électrochimichromisme (ECC). C'est à ce phénomène que nous nous sommes intéressés.

L'ECC concerne plusieurs sortes de dispositifs suivant le type de réaction qui induit la coloration.

- Réaction d'oxydoréduction en solution

Les espèces A, en solution, se transforment en espèces B colorées à la suite d'une oxydoréduction. Ex : Viologène.

- Electroplating

Le changement de couleur est dû au dépôt d'un composé coloré

taux liquides pour battre la seconde ; c'est l'affichage sur grande surface qui est visé. Il est envisagé également d'utiliser ces matériaux comme fenêtres d'immeubles afin de contrôler le flux d'énergie solaire et d'économiser ainsi l'énergie (102-104). Leur fonctionnement est décrit sur la Fig. V1.

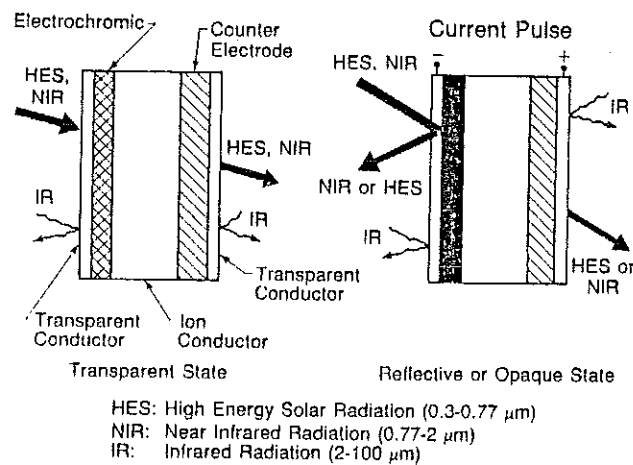


Figure V.1 : Schéma de fonctionnement d'une fenêtre pour la régulation du flux lumineux.

A gauche : à l'état transparent, l'énergie solaire est transmise à l'intérieur. La température s'élève par effet de serre.

A droite : à l'état coloré, le flux d'énergie transmise est réduit. La température n'est plus fonction de l'ensoleillement (d'après (102)).

I.3 - Les dispositifs ECC

Tous ces dispositifs sont constitués d'au moins quatre composants :

- Une électrode transparente : en général il s'agit d'une couche mince déposée sur du verre. Les principales électrodes utilisées sont en ITO (pour Indium Tin Oxide) ou en SnO_2 dopé.

I.4 - Mécanismes de coloration dans les dispositifs ECC

L'étude des mécanismes de coloration a été faite essentiellement sur des couches de WO_3 , mais les autres oxydes des métaux de transition se colorent suivant des processus similaires.

Deux types de cations sont particulièrement étudiés : H^+ et Li^+ . D'après (107) les temps de coloration et de décoloration sont plus courts avec H^+ . Dans ce cas, le proton diffuse dans la couche et se fixe quand il rencontre un électron venant de l'électrode polarisée. Il se forme alors un composé de formule H_xWO_3 (104,108) de couleur bleue. C'est l'existence de deux nombres d'oxydation (ou deux états de valence W^{6+} et W^{5+}) qui est à l'origine de la coloration.

En effet, le proton ayant un caractère ionique marqué se lie à un oxygène voisin, assurant ainsi la localisation d'un électron (par interaction faible) sur un site devenu W^{5+} . Cet électron, par l'intermédiaire d'énergie photonique peut sauter sur un site voisin initialement W^{6+} (Fig. V.3). L'absorption dans le spectre apparaît sous forme d'un pic large, centré sur 1,38 eV (900 nm)(109) pour WO_3 .

Gerard et Deneuille (110) ont montré par ailleurs que des couches minces de WO_3 amorphe pouvaient se colorer par recuit sous vide, donc sans apport de protons supplémentaires. Ils ne remettent pas en cause la raison physique de la coloration, à savoir le saut d'un électron d'un site W^{5+} à un site W^{6+} . Mais ils interprètent leurs résultats en disant qu'on peut disposer d'une couche transparente ayant pour formule H_xWO_3 : l'absence de coloration est alors due à l'appariement de deux sites W^{5+} . La coloration nécessite donc la création de sites W^{5+} isolés.

inférieurs à 1 s dans H_2SO_4 1 M. D'autre part, l'oxyde obtenu présente un aspect blanc. Les mêmes auteurs attribuent la coloration à la formation du composé $\text{H}_x\text{Nb}_2\text{O}_5$ alors que Dyer et Leach proposent la réaction $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Nb}_2\text{O}_3(\text{OH})_3 \equiv 2\text{NbO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

II - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Afin d'étudier les propriétés électrochimichromes des couches de Nb_2O_5 , nous avons adapté un montage existant pour l'étude de la photo-électrochimie. Il est représenté sur la figure V.5.

II.1 - La cellule

Elle se compose de trois électrodes :

- l'électrode de référence saturée en calomel SCE,
- la contre-électrode en platine CE,
- l'électrode de travail . C'est l'échantillon étudié.

Elle est remplie d'un électrolyte et possède deux fenêtres de quartz permettant l'étude de la transmission optique de la couche. Nous avons choisi d'étudier la coloration induite par les protons H^+ car, comme nous l'avons vu, ils diffusent mieux que Li^+ et d'autre part une solution acide est plus pratique à mettre en oeuvre que le perchlorate de lithium LiClO_4 anhydre. Nous avons utilisé du H_2SO_4 1 N.

II.2 - L'appareillage

C'est un appareillage classique pour l'étude de réactions électrochimiques. Il est organisé autour d'un potentiostat qui impose un potentiel $-V$ à l'électrode de référence par rapport à l'électrode de travail maintenue à la masse. Ceci revient bien sûr à dire que le potentiel de l'échantillon est V par rapport à SCE. Sur la figure V.6 on a positionné l'échelle de potentiel utilisée en physique en regard de celle de l'électrochimie. On a également indiqué la position de SCE et des potentiels d'oxydoréduction de l'eau à $\text{pH} = 0$. Le potentiel V

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

III.1 - But des expériences

Notre but, lors de cette étude, était de caractériser un dispositif élémentaire afin de déterminer les performances qui font la valeur d'un matériau électrochromique. Nous nous sommes donc intéressés à la mesure du temps de réponse à la coloration et à la décoloration et à la valeur de la densité optique que l'on pouvait atteindre. Nous verrons que cette caractéristique donne une mesure de l'opacité de la couche. Nous avons étudié ces propriétés avec deux types d'électrodes transparentes : ITO et SnO_2^* et nous avons optimisé la façon d'obtenir l'oxyde de niobium. En effet, nous devons utiliser des couches présentant une bonne transmission à l'état transparent. Pour cela, nous avons vu qu'il ne faut pas pousser trop loin la cristallisation ; nous avons donc étudié des couches mal cristallisées ; amorphes aux RX.

III.2 - Caractéristiques voltampérométriques

Sur la figure V.7 est représentée une caractéristique courant tension typique pour une couche mince de Nb_2O_5 sur SnO_2 dans $\text{H}_2\text{SO}_4^1\text{N}$.

La tension V de l'électrode par rapport à l'électrode saturée en calomel suit une rampe à la vitesse de 100 mV/s. Lorsque V évolue depuis la région anodique où la couche est transparente, vers la région cathodique, la couche se colore. Quand on inverse le sens de variation de V à - 0,7 Volts, la couche continue à se colorer tant que le courant est négatif et conduit donc à une réduction. Le signe du courant s'inverse et il y a alors une oxydation qui correspond à la décoloration.

* Nous remercions O. Maris, du Laboratoire de Recherche de Rhône-Poulenc, pour la fourniture de ces électrodes.

III.3 - Caractéristiques $I(t)$

Afin d'étudier les processus de coloration et de décoloration nous avons enregistré les caractéristiques $I(t)$ obtenues par application d'un signal $V(t)$ rectangulaire (Fig. V.8). Les extrêmes de potentiels sont $-0,8$ V à la coloration et $+0,2$ V à la décoloration.

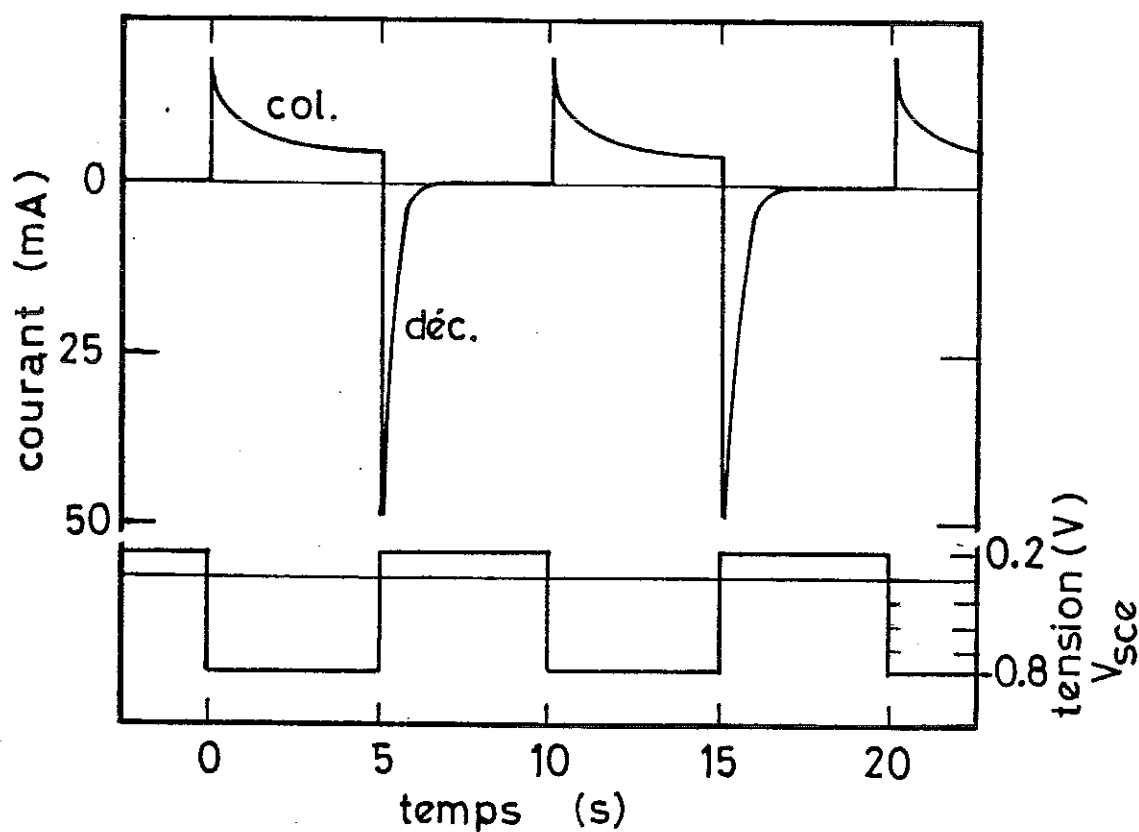


Fig. V.8 : Evolution du courant en fonction du temps quand le potentiel suit un signal carré.

III.3.2 - Décoloration

La même étude faite sur le courant de décoloration ne donne pas de loi en $t^{-1/2}$. Une loi en $t^{-3/4}$ proposée dans (108) pour la décoloration de H_xWO_3 n'est pas vérifiée non plus. En fait, l'interprétation théorique de la décoloration est moins simple que dans le cas précédent car on ne dispose pas d'un réservoir infini d'espèces dans la couche.

Sur l'ensemble des échantillons étudiés, la décoloration est apparue plus rapide que la coloration. Ceci est visible sur la Fig. V.10 où on a porté la transmittance du système en fonction du temps au cours de cyclages coloration-décoloration.

Lorsqu'on passe en circuit ouvert, la couche se décolore en quelques minutes. Ce phénomène n'est semble-t-il pas observé avec WO_3 et présente un inconvénient pour les dispositifs d'affichage. Toutefois, les travaux de Dyer et Leach (98) sur des films anodiques de Nb_2O_5 de quelques centaines d'Angströms ont montré qu'il y avait bien une décroissance du coefficient d'absorption quand l'électrode est en circuit ouvert mais les temps de relaxation sont nettement plus longs puisqu'ils atteignent quelques 10 heures . Ainsi, la nature de la couche et en particulier sa porosité ont une influence certaine sur ce paramètre.

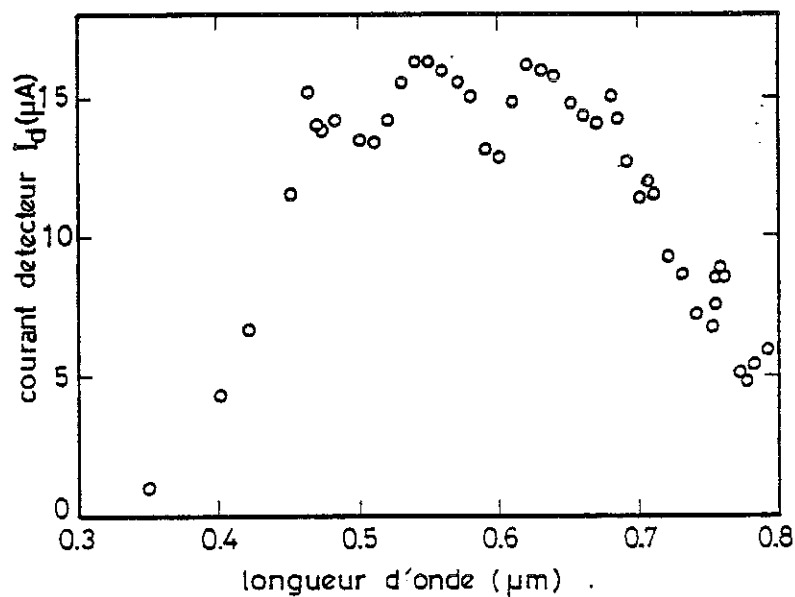


Fig. V.11 : Signal du photodétecteur en fonction de la longueur d'onde.

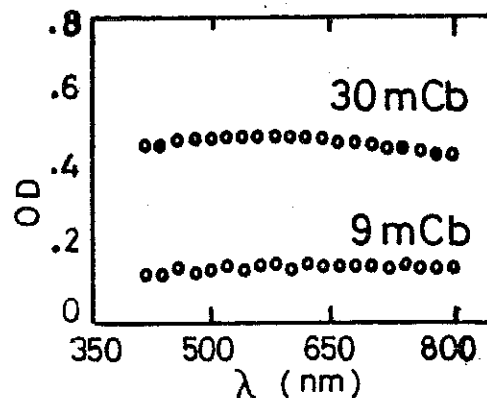


Fig. V.12 : Densité optique en fonction de la longueur d'onde pour deux charges stockées.

Ceci n'est pas a priori une condition suffisante pour bien rendre compte du degré de coloration de la couche. En effet, il faut également connaître la densité optique en fonction de la longueur d'onde. Comme on l'a dit, pour WO_3 , le spectre d'absorption se présente sous forme d'un large pic centré dans le proche infrarouge. Nous avons vérifié que, pour Nb_2O_5 , nous n'avons pas de pic pointu dans le spectre du visible. Pour ceci, nous avons tracé (figure V.12) la densité optique en fonction de λ pour deux valeurs de Q , la charge échangée pendant la décoloration et qui correspond au nombre d'atomes H dans la couche.

Ainsi, OD ne varie pratiquement pas dans le visible et ceci permet de choisir la longueur d'onde la mieux adaptée à la mesure, à savoir ici 620 nm.

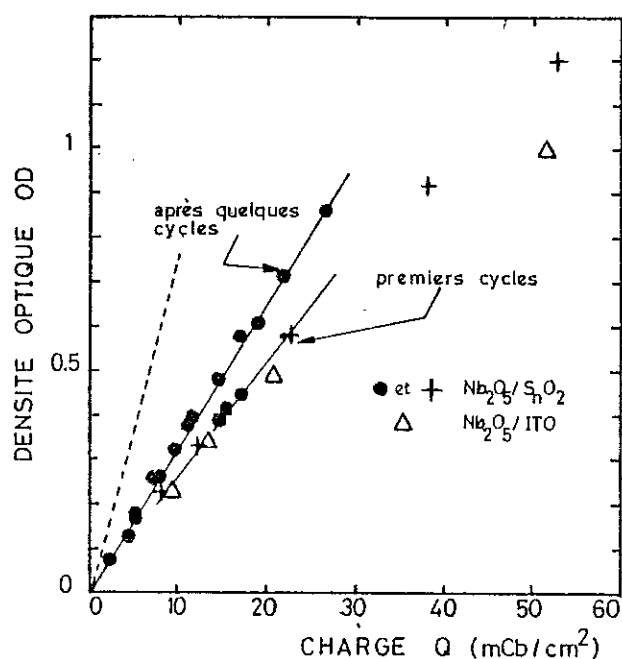


Fig. V.13 : Densité optique en fonction de la charge Q stockée dans l'électrode. La courbe en -- est tirée de la référence (103) et concerne une couche de H_xWO_3 .

Sur la Fig. V.13 on a également indiqué dans quelles conditions les courbes avaient été relevées. On peut remarquer une évolution de ces caractéristiques au cours du temps : en particulier, les premiers cycles de coloration-décoloration donnent de moins bonnes densités optiques que celles obtenues après quelques minutes de cyclage.

La différence de rendement entre les échantillons présentés et, pour un même échantillon, entre le début du cyclage et après quelques minutes, montre bien que les qualités des couches obtenues ne sont pas identiques et que les méthodes d'élaboration et les substrats utilisés ont de l'importance.

Pour expliquer le changement de comportement au bout de quelques cyclages, il faut remarquer que l'injection de protons dans la couche induit un changement du volume de celle-ci et ceci au niveau

Au cours des premiers cycles, nous avons donc une série de phénomènes importants qui se produisent et qui tendent à améliorer les caractéristiques ECC :

- dilatation de la couche
- infiltration d'électrolyte et peut-être d'H₂
- injection plus en profondeur des protons
- efficacité plus grande à deux points de vue :
 - 1°) $\frac{\Delta OD}{Q}$ plus fort
 - 2°) ΔQ plus faible

Mais ceci présente des contreparties non négligeables sur la durée de vie du dispositif. En effet, les dilatations peuvent entraîner des failles et l'électrolyte peut alors être en contact directement avec l'électrode transparente. Or, si cette électrode n'est pas stable, au potentiel concerné, elle peut se consommer et donner lieu à un décollement de la couche électrochrome, au bout d'un temps plus ou moins long. A ce propos, les substrats de SnO₂ nous ont donné plus de satisfaction que ceux de ITO qui se dégradaient plus rapidement.

III.4.4 - Caractéristiques OD(V)

La durée de vie est également fonction de la densité optique que l'on atteint à chaque coloration, ainsi que du potentiel auquel on porte l'électrode pour chaque coloration. Nous avons remarqué en effet que, si on portait le potentiel V au-delà de -1 volt, une dégradation importante et rapide se manifestait. Ceci correspond au passage d'un courant très intense comme le montre la pente de la caractéristique I(V) de la Fig. V.7 dans cette zone de potentiel. On observe de plus un dégagement important d'hydrogène. Par contre, dans ces cas, des densités optiques importantes sont atteintes en un temps plus court. Nous avons représenté Fig. V.15 la densité optique atteinte au bout d'un temps t.

La courbe obtenue à -0.8 V semble donc définir une frontière.

C'est en fait ce potentiel qui nous paraît présenter le meilleur compromis temps de réponse-densité optique-durée de vie du dispositif.

III.5 - Temps de décoloration en fonction de la charge injectée

On a vu que la coloration est fonction de la quantité d'électricité injectée dans la couche et que, pour un temps de coloration fixé, elle est fonction du potentiel auquel on porte la cellule. Nous avons étudié de la même façon le temps de décoloration $t_{dec.}$ en fonction de la densité optique initiale (Fig. V.17). $t_{dec.}$ est défini comme étant le temps nécessaire pour atteindre 95 % de la valeur de la transmission de la couche transparente.

Nous avons mesuré $t_{dec.}$ avec des conditions de densité optique initiales obtenues :

- soit en faisant varier le temps de coloration pour $V = -0,8$ V,
- soit en faisant varier V pour un temps de coloration $t_c = 5$ s.

Dans ces expériences, le potentiel anodique a été maintenu constant et fixé à $+0.2$ V. Les points obtenus par ces méthodes se placent sur la même courbe (Fig. V.17), ce qui nous permet de dire que le temps de décoloration, pour un potentiel anodique fixé, n'est fonction que de la densité optique initiale, donc de la charge Q injectée, et pas du potentiel cathodique initial. La variation de $t_{dec.}$ est en $\exp(OD)$ à partir d'une densité optique faible (~ 0.05) : $t_{dec.} \sim .16 \exp 4OD$.

IV - CONCLUSION

Nos couches minces de Nb_2O_5 déposées sur électrode transparente possèdent des propriétés électrochromiques. Nous avons vu au long de ce chapitre que les couches avaient des propriétés assez distinctes suivant le type d'électrode et qu'elles évoluaient au cours du temps.

Nous avons rassemblé sur le tableau suivant un certain nombre de caractéristiques correspondant à une OD = 0.5.

Electrode	OD	$Q \frac{\text{mCb}}{\text{cm}^2}$	t_{dec} (s)	t_{col} (s)
Nb_2O_5	0.5	50	1	4.4
WO_3	0.5	7(4) 20(7) 10(1)		10(7) .75(9)

Ces caractéristiques ne sont pas au niveau de celles obtenues régulièrement avec WO_3 mais semblent toutefois dignes d'intérêt étant donné l'état des recherches sur ce matériau, et les variations que l'on constate sur les propriétés de WO_3 .

Nous avons étudié la variation de la densité optique qui est le critère essentiel de ce type de cellule, en fonction du potentiel, du temps et de la charge Q. Ceci nous a permis de déterminer un potentiel optimal pour l'électrolyte choisie. Nous n'avons pas étudié en

CONCLUSION

Après avoir mis au point un dispositif de dépôt par pulvérisation cathodique réactive magnétron, nous avons élaboré sous différentes conditions des couches minces de nitrure de niobium NbN_x dans une atmosphère d'azote seul. Une première classification de nos échantillons a été réalisée par la mesure, simple à mettre en oeuvre, du rapport de résistivité $RR = R(77 \text{ K})/R(300 \text{ K})$.

Des analyses de structure, aux rayons X et en diffraction électronique ont montré que nos échantillons sont composés de grains cristallisés de δNbN entourés d'une phase amorphe. Une étude de la composition par différentes méthodes (RBS, RN, SIMS et Spectroscopie Auger) a permis de mettre en évidence la présence d'oxygène dans les films et d'associer RR au taux de concentration $[O]/[N]$.

Une étude plus approfondie de la résistivité en fonction de la température entre 1 et 300 K a montré l'importance du caractère désordonné vis à vis de la conduction. Nous avons proposé une interprétation de l'évolution des propriétés de transport en fonction de l'arrangement des grains dans la couche et de l'importance relative de la phase isolante et amorphe. Elle permet d'associer ρ_{300} , la résistivité à la température ambiante aux différents comportements observés :

- Conduction par sauts à distance variable pour $\rho_{300} \gtrsim 10 \text{ m}\Omega\text{cm}$
- Conductivité proportionnelle à la température pour des résistivités plus faibles et mise en évidence de phénomènes inélastiques
- Apparition de transitions supraconductrices pour des couches dont le coefficient de température est négatif et pour lesquelles $\rho_{300} \sim 1 \text{ m}\Omega\text{cm}$.

Pour compléter ce travail sur les propriétés de transport, il serait intéressant d'effectuer des mesures sous champ magnétique afin de déterminer l'importance de l'effet Hall et de la magnétorésistance. Cette étude de la magnétorésistance est particulièrement nécessaire pour expliquer l'évolution de la conductivité aux basses températures des échantillons dont la résistivité $\rho_{300} \lesssim 3 \text{ m}\Omega\text{cm}$. Elle contribuerait à déterminer l'influence de la supraconductivité des grains et la nature des interactions mises en jeu.

A N N E X E A

TRAJECTOIRE DES ELECTRONS DANS UN CHAMP ELECTRIQUE ET UN CHAMP MAGNETIQUE

Bien que les phénomènes qui interviennent dans les plasmas soient essentiellement collectifs, l'étude de la trajectoire d'une particule isolée permet de comprendre leur comportement macroscopique. Ce qui suit est décrit plus en détail dans les références 21, 24 et 25.

Nous appellerons respectivement $X_{//}$ et $X_{\perp}$ les composantes parallèles et perpendiculaires au champ magnétique B de la grandeur X .

Sous l'influence d'un champ magnétique seul, un électron ayant une composante de vitesse $v_{\perp} \neq 0$ suit une trajectoire hélicoïdale de rayon r_L et d'axe parallèle à B (Fig. A1).

$$r_L = \frac{v_{\perp}}{\omega} = \sqrt{\frac{2m}{e^2}} \frac{W_{\perp}^{1/2}}{B}$$

où $W_{\perp}$ = énergie cinétique de la particule dans la direction $\perp$ à $\vec{B}$

$$\text{et } \omega = \frac{eB}{m} \quad r_L = \text{rayon de Larmor}$$

Le champ électrique ajoute à cet effet une vitesse v_d parallèle à $\vec{E} \wedge \vec{B}$

$$v_d = \frac{EAB}{B^2} \text{ (Fig. A2)}$$

Un électron partant sans vitesse initiale d'une cible soumise à $\vec{E}$ et $\vec{B}$ uniformes suit une cycloïde générée par un disque de rayon $r_L = \frac{v_d}{\omega}$ (Fig. A3).

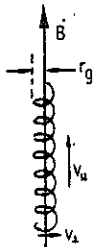


Figure A.1 : Trajectoire d'un électron ayant une composante $v_{\perp}$ dans un champ magnétique $\vec{B}$.

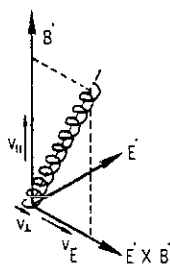


Figure A.2 : Trajectoire d'un électron dans des champs $\vec{E}$ et $\vec{B}$ perpendiculaires.

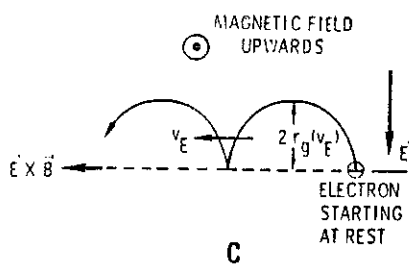


Figure A.3 : Trajectoire d'un électron partant d'une cible sans vitesse initiale dans des champs $\vec{E}$ et $\vec{B}$ perpendiculaires.

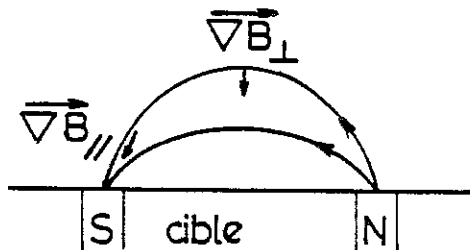


Figure A.4 : Courbure des lignes de champ magnétique : existence de $\nabla B_{\perp}$ et $\nabla B_{||}$

ANNEXE B

- METHODES D'ANALYSES -

I - RETRODIFFUSION DE PARTICULES α - RBS (Rutherford Back Scattering) (116)

Cette méthode consiste à accélérer des ions $^4\text{He}^+$ (~ 2 MeV) sur le matériau à analyser et de mesurer l'énergie de ces mêmes ions une fois rétrodiffusés après une pénétration plus ou moins profonde dans la cible. La perte d'énergie est alors fonction de la profondeur de pénétration et de la masse des différents atomes présents dans le matériau. On peut en déduire la nature des éléments et la densité ou l'épaisseur de la couche : on atteint en effet e_A le nombre d'atomes A par unité de surface $e = n_A \times t$ où n_A est la densité d'atomes par unité de volume et t l'épaisseur de la couche. Ceci n'est possible que lorsque la couche est suffisamment fine pour que les ions puissent rétrodiffuser depuis l'interface avec le substrat. Pour le NbN cette limite se situe à $\sim 0.8 \mu$. La RBS n'est pas adaptée pour détecter des éléments présents sous forme de traces mais seulement ceux qui interviennent dans la composition chimique de l'alliage.

Pour nos échantillons, en ne tenant compte que de la présence d'azote et de niobium, les analyses ont conduit à la détermination de $x_{\text{RBS}} = \text{N/Nb}$. Cette valeur a été calculée en comparant les spectres au niobium pur pris comme référence. La valeur de e_{NbN} correspond au nombre de formules NbN dans la couche. Pour les échantillons suffisamment minces (B et D) la valeur de e_{Nb} a également pu être calculée indépendamment de la présence d'autres éléments dans le film (voir tableau II.8, chap. II). La valeur x_{RBS} ainsi déterminée s'avère correcte, en comparaison des autres analyses dans le cas où l'oxygène apparaît sous forme de traces (D). Par contre, pour les autres échantillons, il faut tenir compte de cet élément.

III - SPECTROMETRIE DE MASSE D'IONS SECONDAIRES (SIMS Secondary Ion Mass Spectrometry) (117)

Au contraire des deux analyses précédentes, celle-ci est destructive. En effet, elle consiste à bombarder l'échantillon par des ions lourds (en général Ar^+ de quelques keV). Les ions éjectés de la cible sont alors analysés par une méthode de spectroscopie de masse. On obtient ainsi, pour chaque élément éjecté, une multitude de pics dont l'intensité est fonction à la fois de la concentration de l'élément dans la couche et du taux d'émission ionique secondaire. Ce dernier peut fluctuer au fur et à mesure que l'érosion de l'échantillon avance et que la nature ou l'orientation des cristallites évolue. Afin d'effectuer une analyse quantitative, il est donc nécessaire, soit de connaître à tout moment ce taux d'émission, soit de le maintenir constant et de calibrer l'intensité des pics par rapport à une référence connue. C'est la deuxième solution qui est réalisée en injectant dans l'enceinte un gaz capable de maintenir une structure cristalline constante en surface. Le gaz choisi ne doit pas correspondre à un des éléments à analyser ; on utilise, soit l'oxygène, soit le chlore. C'est ce dernier qui a été retenu pour l'analyse de nos couches.

En appliquant cette méthode et en suivant l'intensité d'un pic caractéristique (le plus sensible) de chaque élément présent dans l'échantillon, on réalise un profil de concentration sur l'épaisseur de la couche et ceci pour tous éléments autres que He et Ne. La sensibilité de détection dépend du pic choisi et de la pollution de l'échantillon ; elle se situe en général de 10^{14} à 10^{18} atomes. cm^{-3} , avec une précision de ~ 10 %.

A N N E X E C

- CRYOGENIE -

CARACTERISTIQUES DE LA BOITE A 1 K

1) Puissance maximale admissible à 1,8 K

C'est la puissance au-dessus de laquelle tout l'He apporté depuis le bain est vaporisé, ceci en fonctionnement microvanne ouverte et avec pompage sur la boîte. Quand la puissance fournie à la boîte dépasse cette valeur, sa température ne peut plus rester à 1,8 K.

Pour ceci, nous savons que le débit d'hélium en sortie de pompe est de 200 l/h à 300 K.

Le volume spécifique de l'hélium 4 à 300 K est 6153,7 cm³/g.

Le débit massique est donc de $\frac{200}{6,1537} = \underline{\underline{32,5 \text{ g/h}}}$

L'hélium vient du bain à la pression atmosphérique à 4,2 K, passe par l'impédance où il se détend. On suppose cette impédance totalement isolée. Dans l'état final, l'hélium est à 1,8 K et en partie vaporisé afin d'évacuer l'énergie nécessaire au refroidissement.

On peut décrire ce processus par un refroidissement de 4,2 K à 1,8 K à enthalpie constante H_0 . L'énergie stockée correspond alors à la différence entre l'enthalpie H_V et H_0 (Fig. C1). Soit : (23,18-9,05) × 32 = 452,16 J pour 32 g, ce qui correspond à une puissance de 126 mW.

3) Calcul de la fuite thermique

Elle permet de créer un gradient de température entre le porte-échantillon et la boîte sans avoir à fournir trop d'énergie au porte-échantillon. Mais, il faut trouver un compromis vis à vis du temps de refroidissement de ce dernier qui doit rester dans des limites raisonnables.

Ce temps dépend de la masse m du porte-substrat, de sa capacité calorifique C et de la conductance K de la fuite. Au laboratoire, il existe des abaques donnant le temps de refroidissement de 1 kg de Cu pour une fuite de longueur ℓ et de surface s de divers matériaux entre 300 et 4 K. On a alors : $t_{\text{visé}} = t_{\text{abaque}} \times m \times \ell/s$.

Pour le laiton et un temps de refroidissement visé de 30 mn, ceci conduit dans notre cas à $\ell/s = 60 \text{ cm}^{-1}$. Pour tenir en partie compte des pertes par rayonnement on choisit :

$$\ell/s = 100 \text{ cm}^{-1}$$

Sachant que la tige en acier inoxydable qui permet le maintien mécanique du porte-échantillon a un diamètre de 1 mm et une longueur de 7,5 mm ou un $s/\ell|_{\text{inox}} = 1,05 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \approx s/\ell|_{\text{laiton}}$. Or, les conductances thermiques du laiton et de l'acier inoxydable sont dans un rapport $\frac{K_{\text{laiton}}}{K_{\text{inox}}} \sim 6$. L'échange thermique se fait donc en majorité par la fuite en laiton.

4) Effet d'un espaceur nylon

Afin de prévenir un contact entre le calorimètre et le porte-échantillon, nous avons installé au bout de ce dernier un espaceur en nylon, de forme triangulaire. Nous avons alors noté une puissance para-

On a donc renoncé à utiliser un espaceur, ce qui ne présente pas d'inconvénient tant qu'on prend soin de bien recentrer la tige de CuNi avant de monter le calorimètre.

ANNEXE D

DETERMINATION DE PARAMETRES OPTIQUES A PARTIR D'UN SPECTRE DE TRANSMISSION (99)

Pour une couche transparente d'épaisseur t d'indice $n = n - ik$ déposée sur un substrat d'indice n_1 et dans un milieu d'indice n_0 , le coefficient de transmission optique T passe par des minima $T_{\min}$ et des maxima $T_{\max}$ en fonction de la longueur d'onde. On peut alors définir des lois $T_{\min}(\lambda)$ et $T_{\max}(\lambda)$ enveloppant ce spectre. Ainsi, J.C. Manifacier et al (99) ont calculé que :

- si $\alpha = \exp(-4\pi k t / \lambda) = \exp(-Kt)$ où K = coefficient d'absorption du film,

- si $C_1 = (n+n_0)(n_1+n)$ et $C_2 = (n-n_0)(n_1-n)$,

alors
$$\alpha = \left(\frac{C_1}{C_2} \right) \frac{[1 + (T_{\max}/T_{\min})^{1/2}]}{[1 + (T_{\max}/T_{\min})^{1/2}]}$$

n étant donné par l'expression :

$$n = \left[N + (N^2 - n_0^2 n_1^2)^{1/2} \right]^{1/2}$$

où
$$N = \frac{n_0^2 + n_1^2}{2} + 2n_0 n_1 \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max} T_{\min}}$$

Quant à l'épaisseur, elle est déterminée entre deux maxima ou deux minima par l'expression :

$$t = \frac{M \lambda_1 \lambda_2}{2(n(\lambda_1) \lambda_2 - n(\lambda_2) \lambda_1)}$$

où M est le nombre d'oscillations entre λ_1 et λ_2 .

A N N E X E

ELECTROCHIMICHROMISME

COURANT DE COLORATION LIMITE PAR LA DIFFUSION (ref.118)

Soit $C_o(x,t)$ la concentration de l'espèce O dans l'électrolyte à l'instant t et à l'abscisse x par rapport à la surface de l'électrode. A $t = 0$, on applique un échelon de potentiel tel que la réaction $O + ne \rightarrow R$ puisse avoir lieu.

Les conditions aux limites de ce système sont les suivantes :

- (1) $C_o(x,0) = C_o^*$ condition d'homogénéité
- (2) $\lim_{x \rightarrow \infty} C_o(x,t) = C_o^*$ pas de perturbation à grande distance
- (3) $\lim_{x \rightarrow 0} C_o(0,t) = 0$ pour $t > 0$: réaction $O + ne \rightarrow R$ totale sur l'électrode.

Le courant $i(t)$ qui passe dans l'électrode et le flux des espèces $J_o(0,t)$ à travers la surface de l'électrode sont reliés par la relation :

$$J_o(0,t) = - \frac{i(t)}{nFA} \quad \text{où } f = 1 \text{ faraday} = 96500 \text{ Cb, } A = \text{surface de l'électrode.}$$

$$\text{Or } J_o(0,t) = -D_o \left. \frac{\partial C_o(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (\text{loi de Fick}).$$

On a donc :

$$\boxed{i(t) = n f A D_o \left. \frac{\partial C_o(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0}} \quad (4)$$

REFERENCES

1. M. Askin, J.R. Gavalier, J. Gregg, M. Decroux, J. Appl. Phys. 55 (1984) 1044.
2. E.J. Cukauskas, W.L. Carter, Proc. ICMC, Cambridge (U.S.A.), Août 1985, Advances in Cryogenics Engineering, 32 (à paraître en 1986). Plenum Press, New York.
3. A. Aubert, J. Spitz, Le Vide, 175 (1975) 1.
4. G. Gautherin, Le Vide, Les Couches Minces CIP 79, p. 463.
5. D.S. Campbell, *Physics of Non Metallic Thin Films*, Plenum Press, Ed. C.H.S. Dupuy, A. Cachard, N.Y. (1974) 9.
6. J.L. Vossen, W. Kern, *Thin Film Processes*, Ac. Press, N.Y. 1978.
7. R. Motta, Thèse 3ème Cycle, I.N.P.G. Grenoble, 1983.
8. W. Kern, V.S. Ban, Ref. 6 p. 258.
9. J.P. Duchemin, J. Vac. Sci. Technol. 18 (1981) 753.
10. M.J. Cooke, Vacuum 35 (1985) 67-73.
11. A.C. Grossard, *Treatise on Materials Science and Technology*, 24, Ed. K.N. Tu et R. Rosenberg, Academic Press N.Y. (1982).
12. C.E.C. Wood, *Physics of Thin Films*, Ed. C. Haff, M. Framcombe, Academic Press N.Y. (1980).
13. C.E.C. Wood, J. Vac. Sci. Techn. 18 (1981) 772.
14. B. Grolleau, Le Vide, Les Couches Minces CIP 85, Supplément n° 226 (1985) 1.
15. L. Meningeaux, P. Sansonetti, réf. 14 p. 163
16. J.L. Vossen, J.J. Cuomo, Réf. 3, p. 58.
17. G.K. Wehner, G.S. Anderson, dans *Handbook of Thin Film Technology*, Ed. L.I. Maissel et R. Glang, Mc Grow Hill Book Company 1970, p. 3.2.
18. C.T. Wu, R.T. Kampwirth, J.W. Harstrom, J. Vac. Sci. Techn. 14 (1977) 134.
19. R. Behrish, Topics in Applied Physics, 47, Springer Verlag-Berlin (1981) 1.
20. J.J. Bessot, Surface n° 125 (1979) 9.

- 79 - N.D. Kuz'michev, G.P. Motulevich, Sov. Phys. JETP 57 (1983) 1351.
- 80 - R.W. Cohen, G.D. Cody, M.D. Coutts, B. Abeles, Phys. Rev. B 8 (1973) 3689.
- 81 - D. Stroud, Phys. Rev. B 12 (1975) 3368.
- 82 - P.M. Hui, D. Stroud, Phys. Rev. B 33 (1986) 2163.
- 83 - R. Landauer, Electrical Transport and Optical Properties of Inhomogeneous Media, AIP Conf. Proceedings 40 (1978) p. 2, Ed. J.C. Garland et D.B. Tanner.
- 84 - A. Abeles, J.J. Gittleman, Applied Optics 15 (1976) 2328.
- 85 - D.M. Wood, N.W. Ashcroft, Phil. Mag. 35 (1977) 269.
- 86 - W. Lamb, D.M. Wood, N.W. Ashcroft, ref. 84 p. 240.
- 87 - N.E. Russell, E.M. Yam, D.B. Tanner, ref. 84 p. 258.
- 88 - D.R. Karecki, G.L. Carr, S. Perkowitz, D.U. Gubser, S.A. Wolf, Phys. Rev. B 27 (1983) 5460.
- 89 - P.K. Gallagher, W.R. Sinclair, D.D. Bacon, G.W. Kammlott, J. Electrochem. Soc. 130 (1983) 2054.
- 90 - T. Iwata, K. Takei, M. Igaroshi, Jap. Appl. Phys. 23 (1984) L327.
- 91 - S. Dutta, H.E. Jackson, J.T. Boyd, Optical Engineering 22 (1983) 117.
- 92 - Y. Sato, R. Fujiwara, I. Shimizu, E. Inoue, Jap. Journ. Appl. Phys. 21 (1982) 1642.
- 93 - Tsunekazu Iwata, Koji Takei, Masaru Igaroshi, Jap. Journ. of Appl. Physics 23 (1984) 327.
- 94 - P. Lefort, J. Demaison, M. Billy, Mat. Res. Bull. 14 (1979) 479.
- 95 - P.K. Gallagher, W.R. Sinclair, Isr. J. Chem. 22 (1982) 222.
- 96 - R.P. Frankenthal, D.J. Siconolfi, W.R. Sinclair, D.D. Bacon, J. Electrochem. Soc. 2056 (1983).
- 97 - E. Blanc, C. Lauroz, J.P. Segaud, Contrat GR-705.089/CENG et à paraître.
- 98 - C.K. Dyer, J.S.L. Leach, J. Electrochem. Soc. 125 (1978) 23.
- 99 - J.C. Manifacier, J. Gasiot, J.P. Fillard, J. Phys. E 9 (1976) 1002.
- 100 - O. Bohnke, C. Bohnke, B. Carquille, Le Vide, Les Couches Minces 214 (1982) 403.

A U T O R I S A T I O N de S O U T E N A N C E

VU les dispositions de l'article 15 titre III de l'arrêté du 5 juillet 1984 relatif aux études doctorales

VU les rapports de présentation de Messieurs

- . A. GILABERT, Professeur
- . J.C VILLEGIER, Docteur-Ingénieur

Monsieur Régis CABANEL

est autorisé à présenter une thèse en soutenance en vue de l'obtention du diplôme de
DOCTEUR de L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE, spécialité
"Energétique Physique".

Fait à Grenoble, le 20 mai 1986

D. BLOCH
Président
de l'Institut National Polytechnique
de Grenoble

P.O. le Vice-Président,



RESUME

Après avoir élaboré et caractérisé des films granulaires de nitrure de niobium, nous avons étudié la variation de leur résistivité entre 1 et 300 K. En fonction de leur composition, la résistivité des films évolue régulièrement depuis un comportement semi-métallique jusqu'à un type de conduction par sauts activés à distance variable. La supraconductivité subsiste dans certains films dont le coefficient de température est négatif, la résistivité variant de près de 2 ordres de grandeur entre sa valeur à la température ambiante et celle avant transition. Des mesures de réflectivité optique effectuées à l'ambiante dans le visible montrent que cette propriété est bien corrélée à la résistivité, en accord avec un modèle de milieu effectif. L'étude de l'oxydation de certains de nos échantillons nous a permis d'obtenir des couches minces d'oxyde de niobium transparentes dont nous avons analysé les propriétés électrochimichromes.

Mots-clefs : nitrure de niobium, oxyde de niobium, pulvérisation cathodique, magnétron, films granulaires, résistivité, basses températures, supraconductivité, localisation, "hopping", réflectivité, électrochimichromisme.