



HAL
open science

Contribution à l'élaboration de capteurs sans-fil, opérant à très haute température (500-1000°), à base de dispositifs à ondes élastiques de surface : choix des matériaux constitutifs

Thierry Aubert

► To cite this version:

Thierry Aubert. Contribution à l'élaboration de capteurs sans-fil, opérant à très haute température (500-1000°), à base de dispositifs à ondes élastiques de surface : choix des matériaux constitutifs. Autre [cond-mat.other]. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2010. Français. NNT : 2010NAN10114 . tel-01746357

HAL Id: tel-01746357

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01746357>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy I

Spécialité : Plasmas, Optique, Opto-électronique et Micro-nanosystèmes

par

Thierry AUBERT

Agrégé de Physique

Contribution à l'élaboration de capteurs sans-fil, opérant à très haute température (500-1000°C), à base de dispositifs à ondes élastiques de surface : choix des matériaux constitutifs.

soutenue publiquement le 4 novembre 2010 devant la commission d'examen

Président :

M. P. Tristant, Professeur, Université de Limoges, Limoges

Rapporteurs :

M. S. Ballandras, Directeur de Recherches CNRS, FEMTO-ST, Besançon

M. S. Zhgoon, Professeur, Power Engineering Institute, Moscou

Examineurs :

M. O. Elmazria, Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy

M. D. Rebière, Professeur, Université de Bordeaux 1, Bordeaux

M. B. Assouar, Chargé de Recherches CNRS, Institut Jean Lamour, Nancy

à la mémoire de mon grand-père, Hubert Pierre

à mes enfants, Louison, Camille et Lucille

à mon épouse, Isabelle

à ma grand-mère, Elise

à mon frère Anthony et mes parents, Michèle et Germain

Remerciements

Sans l'association des compétences de nombreuses personnes, ce travail n'aurait jamais pu arriver à son terme. Je tiens donc à exprimer ma profonde gratitude envers toutes ces personnes, et plus particulièrement :

- Messieurs Jean-Georges Mussot, Dominique Mulot, Jean-François Pautex et Jean-Luc Briançon des ateliers mécaniques et électroniques de l'IJL, pour leur aide technique.
- Mademoiselle Ouarda Legrani, Messieurs Zoumnone Bournebe et Ahmad Hamdan, mes stagiaires, pour leur précieuse implication et la qualité de leurs travaux.
- tous les membres de l'équipe 105 de l'IJL, pour leur aide quotidienne et leurs conseils : Messieurs Brice Vincent, Didier Rouxel, Denis Beyssen, Gérard Prieur, Eloi Blampain, Hamid M'Jahed. J'aimerais remercier plus spécialement Monsieur Frédéric Sarry pour les quelques semaines difficiles que nous avons passées sur les routines du Professeur Hashimoto.
- Monsieur Pascal Nicolay, mon prédécesseur, pour m'avoir incité à faire ce choix, et m'avoir éclairé le chemin durant mes premiers mois de thèse.
- Monsieur Mourad Oudich, mon collègue de bureau, mais aussi mon voisin de chambrée à San Diego, pour tous les bons moments passés ensemble, et bien sûr pour son aide indéfectible lors de la réalisation des images MEB.
- Monsieur Laurent Bouvot, ingénieur salle blanche de l'IJL, pour la réalisation de l'ensemble des dispositifs SAW testés, mais également pour tous ses conseils, notamment lors de la mise au point du banc de mesure SAW "haute température".
- Monsieur Michel Hehn pour les dépôts de tantale et de platine.

- Monsieur Coriolan Tiusan pour les mesures AFM.
- Monsieur Sylvain Weber pour les analyses SNMS et SIMS, mais également pour toutes ses explications et sa gentillesse.
- Monsieur Damien Genève pour les analyses Auger et l'ellipsométrie. Merci Damien !
- Monsieur Alexandre Bouché pour les recuits sous vide.
- Monsieur Stéphane Suire pour les dépôts d'iridium.
- Madame Sylvie Robert pour l'ensemble des analyses XRD effectuées sur mes échantillons, pour la formation qu'elle m'a prodiguée et pour les bons moments passés ensemble.
- Monsieur Jaffar Ghanbaja pour les analyses TEM et ses "bons mots".
- Madame Brigitte Vigolo et Monsieur Alexandre Desforges pour les recuits sous vide également.
- Madame Gwladys Lengaigne pour m'avoir formé à la gravure IBE, et pour la réalisation de certaines de ces gravures, notamment après ma thèse !
- Monsieur Philippe Pigeat pour sa bonne humeur, ses conseils et ses compétences.
- Madame Ausrine Bartasyte pour tous ses conseils précieux.
- Monsieur Jean-Yves Rauch, de l'institut FEMTO-ST de Besançon, pour les dépôts d'iridium.
- Messieurs Sylvain Ballandras et Serge Zhgoon, les rapporteurs de ma thèse, pour le temps qu'ils m'ont accordé et leurs précieux conseils.
- Messieurs Pascal Tristant et Dominique Rebière, pour m'avoir fait l'honneur de faire partie du jury ayant examiné mes travaux.

Enfin, je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mes deux "superviseurs", Messieurs Omar Elmazria et Badreddine Assouar pour ces 3 années qui se sont déroulées dans une excellente ambiance, particulièrement propice à un travail efficace. Merci également pour tous les bons moments passé ensemble, notamment à Rome et à San Diego (même si on n'a pas gagné le "Best Student Paper"). J'espère de tout cœur pouvoir un jour travailler de nouveaux à vos côtés.

Table des matières

INTRODUCTION	1
---------------------------	----------

CHAPITRE 1. GENERALITES SUR LES DISPOSITIFS SAW. PROBLEMATIQUE DE L'UTILISATION EN CAPTEUR POUR LA MESURE DES HAUTES TEMPERATURES.	5
--	----------

1. Les dispositifs à ondes élastiques de surface	6
1.1 Quelques repères historiques	6
1.2 Réponse fréquentielle d'un IDT uniforme. Approche simplifiée par le modèle des "fonctions-delta"	8
1.3 Réponse fréquentielle et impulsionnelle d'une ligne à retard à IDTs uniformes	11
1.4 Limitations du modèle des "fonctions-delta"	14
1.5 Matériaux composant les dispositifs SAW conventionnels	17
1.5.1 Le substrat	17
1.5.1.1 Définition de la coupe utilisée	17
1.5.1.2 Propriétés caractérisant les substrats	19
1.5.2 Les IDTs	21
1.6 Sensibilité des dispositifs SAW aux modifications de température	23
1.7 Utilisation des films minces piézoélectriques	25
2. Utilisation des dispositifs SAW pour la mesure des très hautes températures	28
2.1 Intérêt de la technologie SAW	28
2.2 Substrats piézoélectriques utilisables à très haute température	31
2.2.1 Les substrats usuels	33
2.2.2 Les nouveaux matériaux	33
2.2.3 "L'outsider"	37
2.2.4 Conclusion	39

CHAPITRE 2. QUELS MATERIAUX CHOISIR POUR LA REALISATION D'IDTS DESTINES A OPERER A HAUTE TEMPERATURE (500-1000°C) ?	41
--	-----------

1. Introduction : état de l'art/objectifs du chapitre	42
2. Etude de différentes couches d'adhésion	48
2.1 Procédure expérimentale	48
2.2 Résultats obtenus avec l'iridium	49
2.2.1 Qualité de l'adhésion	49
2.2.2 Caractérisation électrique RF	50
2.2.3 Microscopie optique	51
2.2.4 Images MEB	52
2.3 Résultats obtenus avec le cobalt	53
2.3.1 Qualité de l'adhésion	53
2.3.2 Caractérisation électrique RF	53
2.3.3 Microscopie optique	54
2.3.4 Images MEB	55
2.3.5 Profils de diffusion obtenus par SNMS	55
2.4 Résultats obtenus avec le tantale	57
2.4.1 Qualité de l'adhésion	57
2.4.2 Caractérisation électrique RF	57
2.4.3 Microscopie optique	58

2.4.4	Images MEB	59
2.4.5	Profils de diffusion obtenus par SNMS	60
2.5	Conclusions	61
3.	Fiabilité des IDTs en Pt/Ta	61
3.1	Effet d'un recuit de 2h à 900°C	61
3.1.1	Caractérisation électrique	61
3.1.2	Images MEB	62
3.2	Origine de la dégradation des IDTs	65
3.2.1	Spectroscopie Auger	65
3.2.2	Diffraction des rayons X	66
3.3	Discussion	70
3.4	Mécanisme de l'agglomération	72
3.5	Expériences réalisées sous vide	74
3.5.1	Motivations	74
3.5.2	Résultats	76
3.5.3	Discussion/Conclusions	78
3.6	Conclusion/Perspectives	79
3.6.1	Augmentation de l'épaisseur du film de platine	79
3.6.2	Utilisation d'une couche supérieure protective	80
3.6.3	Utilisation d'un métal autre que le platine	81
3.6.4	Utilisation d'un alliage ou de matériaux composites	82

CHAPITRE 3. CARACTERISATIONS DE DISPOSITIFS SAW A HAUTE TEMPERATURE, REALISEES IN SITU. COMPARAISON SIMULATION/EXPERIENCE..... 85

Préambule86

1. Réalisation d'un banc de mesures SAW "haute température"87

1.1	Etat de l'art	87
1.2	Présentation des différents bancs de mesure testés	93
1.2.1	Première solution envisagée : utilisation d'un four tubulaire comme moyen de chauffage ...	94
1.2.2	Solution alternative : utilisation d'un chauffage local	96
1.2.2.1	Principe	96
1.2.2.2	Estimation de la température de l'échantillon	99
1.2.2.3	Résultats	104
1.2.3	Banc de mesure "optimisé"	107
1.2.3.1	Description	107
1.2.3.2	Résultats	111

2. Comparaison simulation/expérience 114

2.1	Etat de l'art	114
2.2	Quel jeu de constantes pour la langasite à haute température ?	117
2.3	Quel est l'effet des hautes températures sur le "mass loading" ?	119

3. Conclusion/Perspectives 121

CHAPITRE 4. ETUDE DU DEPOT PAR PULVERISATION REACTIVE MAGNETRON RF DE FILMS D'ALN (002) HAUTEMENT TEXTURES SUR SUBSTRAT DE SAPHIR (0001). 125

1. Introduction 126

1.1	Notions de base sur la pulvérisation cathodique	127
1.1.1	Principe de la pulvérisation	127
1.1.2	Distribution du potentiel électrique dans le plasma	129
1.1.3	Décharge magnétron	131

1.1.4	Pulvérisation en mode RF	133
1.1.5	Pulvérisation réactive	134
1.2	Influence des paramètres du dépôt sur la microstructure des films pulvérisés.....	135
2.	Nécessité de l'utilisation de wafers 3 pouces.....	141
2.1	Dépôts préliminaires.....	142
2.2	Problèmes de reproductibilité.....	145
2.3	Cartographie du dépôt sur wafer 3 pouces	145
3.	Optimisation du dépôt d'AlN.....	148
3.1	Influence de la température du substrat.....	148
3.2	Influence de la composition du gaz injecté dans le plasma.....	150
3.3	Interprétation des résultats obtenus	151
3.4	Conclusion	159
4.	Caractérisations complémentaires des films d'AlN "optimisés"	161
4.1	Diffraction des rayons X en mode φ -scan	161
4.2	Microscopie électronique en transmission (TEM).....	162
4.3	Microscopie à force atomique (AFM).....	164
4.4	Caractérisation SAW	164
Conclusion	166	
CHAPITRE 5. ALN/SAPHIR : UNE STRUCTURE POTENTIELLE POUR LES APPLICATIONS SAW A TRES HAUTE TEMPERATURE ?.....		167
1.	Introduction	168
2.	Etat de l'art.....	171
2.1	Oxydation de l'AlN dans l'air	171
2.2	Utilisation de l'AlN dans des dispositifs RF fonctionnant à haute température	177
3.	Stabilité à court terme de la structure SAW IDT(Pt/Ta)/AlN/saphir, à haute température .	178
3.1	Contexte.....	178
3.2	Procédure expérimentale.....	180
3.3	Résultats	181
4.	Stabilité à long terme de la structure AlN/saphir, à haute température	184
4.1	Procédure expérimentale.....	184
4.2	Résultats	185
4.2.1	Etude par diffraction des rayons X.....	185
4.2.2	Etude par ellipsométrie.....	189
4.2.3	Etude par spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS)	192
4.2.4	Mesures SAW	197
5.	Conclusions/Perspectives	198
CONCLUSION.....		203
GLOSSAIRE		207
ANNEXES.....		209

Introduction

Depuis une trentaine d'années, les dispositifs à ondes élastiques de surface, plus souvent appelés dispositifs SAW (pour *Surface Acoustic Waves*) sont abondamment employés dans l'industrie des télécommunications, pour la réalisation de filtres et de résonateurs fonctionnant à des fréquences allant de quelques dizaines de Mégahertz à quelques Gigahertz. Ils sont notamment, à l'heure actuelle, indispensables à l'élaboration des téléphones mobiles, et sont fabriqués à plusieurs milliards d'unités par an.

Du fait de leur grande sensibilité aux conditions environnementales, ils ont également fait l'objet, ces vingt dernières années, de nombreuses études portant sur leur utilisation comme capteurs, pour la mesure des températures, des pressions, des déformations, des concentrations d'espèces chimiques ou biologiques ... Cette sensibilité n'est cependant pas leur seul atout dans ce domaine. Ils offrent en effet l'avantage unique d'être passifs et interrogeables à distance, ce qui signifie qu'ils peuvent être utilisés à des fins de télémessure, via une antenne associée, sans électronique ni source d'énergie embarquées. Cette qualité prend tout son relief dans le cas d'une utilisation en milieu hostile, comme les très hautes températures, quand on sait que l'électronique actuelle ne peut supporter des températures supérieures à 200°C, ce qui prohibe la réalisation de capteurs sans-fil conventionnels, utilisables dans ces conditions. La mise au point de capteurs SAW *Wireless* permettrait ainsi l'accomplissement de mesures dans des environnements jusqu'alors inaccessibles pour les capteurs filaires conventionnels. Citons à titre d'exemple, dans le domaine de la métallurgie, le suivi de la déformation et de la température en un point donné d'une bande d'acier se déplaçant sur plusieurs dizaines de mètres, au cours d'un processus de recuit. Le secteur métallurgique n'est pas le seul concerné, les industries automobiles, verrières, nucléaires, pétrochimiques (liste non exhaustive) pourraient être particulièrement intéressées par cette technologie.

La mise au point de tels capteurs nécessite cependant de relever de nombreux défis, dans la réalisation du dispositif SAW constituant le capteur, de l'antenne qui lui est associée, de la connexion entre ces 2 éléments, ou encore de l'électronique et de l'algorithmique permettant son interrogation à distance. Les travaux décrits dans ce manuscrit se sont focalisés sur un de ces challenges, à savoir le choix et la caractérisation des matériaux constitutifs d'un capteur SAW destiné à fonctionner à des températures comprises entre 500 et 1000°C. Ce choix est en fait double puisqu'il concerne les 2 parties distinctes composant un dispositif SAW : un substrat piézoélectrique d'une part et des électrodes en forme de peignes inter-digités, appelées IDT (pour *Interdigital Transducer*), d'autre part.

A l'heure actuelle, les résultats les plus probants ont été obtenus par l'utilisation d'un substrat de langasite ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$), et d'électrodes à base de platine. Ces dernières constituent en général le point

faible des dispositifs placés à très haute température, leur durée de vie étant relativement limitée. Un des objectifs de cette thèse sera donc de comprendre l'origine de leur dégradation, afin de pouvoir proposer des solutions alternatives.

La langasite montre quant à elle une grande stabilité à haute température. Malheureusement, ce matériau est peu adapté à une utilisation en mode sans-fil, notamment dans les bandes ISM (bandes de fréquences autorisées pour les applications industrielles, scientifiques et médicales) de plus hautes fréquences, qui sont les plus intéressantes. La seule alternative raisonnable pourrait alors se situer dans le nitrure d'aluminium (AlN). Cette possibilité, bien qu'envisagée depuis une dizaine d'années, n'a pas encore été vérifiée expérimentalement, les groupes travaillant sur la thématique "Capteur SAW pour les hautes températures" n'étant pas spécialistes des films minces piézoélectriques. L'équipe *micro et nanosystèmes* de l'Institut Jean Lamour, dans laquelle a été réalisée cette thèse, possède, quant à elle, une expertise reconnue dans le dépôt de couches minces d'AlN et son utilisation dans des dispositifs SAW. **La détermination expérimentale du potentiel de l'AlN, pour les applications SAW à haute température, constitue donc naturellement l'objectif majeur de cette thèse.**

Le travail effectué afin d'atteindre ces objectifs est résumé dans ce manuscrit, composé de cinq chapitres.

Le premier d'entre eux est scindé en deux parties. Quelques notions de base sur les dispositifs SAW, utiles à la compréhension des travaux décrits par la suite, sont tout d'abord introduites. La fin du chapitre traite de la spécificité de leur utilisation à des températures très élevées. En particulier, une revue des matériaux piézoélectriques disponibles est effectuée, dans le but de déterminer ceux qui sont les plus aptes à être utilisés dans ces conditions.

Le second chapitre est dédié au choix des matériaux constituant les IDTs pour les applications à haute température. Il débute par la description de l'état de l'art de cette thématique. S'ensuit une étude expérimentale d'électrodes à base de platine, au cours de laquelle on cherchera, notamment, à déterminer l'origine de leur dégradation à haute température. Fort des résultats obtenus par l'utilisation de diverses techniques d'analyse et d'imagerie (SNMS, Auger, XRD, MEB), nous proposerons finalement plusieurs solutions permettant d'augmenter sensiblement la durée de vie de ces électrodes en conditions hostiles.

Le troisième chapitre est axé sur la caractérisation *in situ* de dispositifs SAW, par voie filaire. On décrira tout d'abord les différents bancs de mesures élaborés et testés à cette fin. Puis on exposera les résultats obtenus à l'aide de la solution retenue, permettant de mener la caractérisation jusqu'à 600°C. Dans la seconde partie du chapitre, ces résultats expérimentaux seront comparés à ceux obtenus par simulation dans le but, notamment, d'évaluer l'évolution du phénomène de *mass loading* avec la température.

Le quatrième chapitre traite du dépôt, par pulvérisation cathodique magnétron RF, de films minces d'AlN hautement orientés suivant le plan (002), sur des substrats de saphir (0001). On présentera notamment la cartographie du dépôt sur wafer de 3 pouces, réalisée par XRD, en termes de texture et de stress, pour différents paramètres expérimentaux. Les films présentant le meilleur compromis entre ces deux caractéristiques antinomiques (haute texture et faible stress) seront soumis à des analyses complémentaires afin de déterminer plus précisément leur microstructure (XRD en ϕ -scan, TEM), leur morphologie (AFM), ainsi que leurs propriétés électroacoustiques (caractérisation SAW).

Le cinquième chapitre est essentiellement consacré à l'étude du comportement à haute température des films d'AlN obtenus précédemment. On cherchera notamment à déterminer, à l'aide des résultats obtenus par diverses méthodes d'analyse (XRD, ellipsométrie, SIMS), la température maximale de stabilité de ce matériau dans l'air. A l'issue de cette étape, des mesures SAW seront réalisées sur des échantillons ayant été exposés pendant plusieurs heures à de hautes températures, afin de valider leur utilisation pour la réalisation de capteurs SAW destinés à fonctionner dans ces conditions. On présentera enfin une configuration particulièrement prometteuse de la structure bicouche AlN/saphir pour ce type d'applications.

Chapitre 1.

Généralités sur les dispositifs SAW. Problématique de l'utilisation en capteur pour la mesure des hautes températures.

Un des principaux objectifs de ce premier chapitre est la présentation d'un certain nombre de concepts basiques portant sur les dispositifs à ondes élastiques de surface (*Surface Acoustic Waves* ou SAW dans la littérature scientifique). Insistons d'emblée sur son caractère non-exhaustif et pragmatique. En effet, il s'agit uniquement ici d'introduire les éléments théoriques qui nous ont semblé indispensables à la compréhension des travaux réalisés dans le cadre de cette thèse. Ceux-ci ne constituent qu'une parcelle de l'édifice scientifique constitué par les SAW. Le lecteur confirmé dans ce domaine ne s'étonnera donc pas de l'absence ou du traitement limité de certaines notions lui semblant pourtant, dans l'absolu, importantes.

Ce tour d'horizon théorique constitue la première partie de ce chapitre. Il sera suivi par un paragraphe plus spécifique portant sur l'utilisation des dispositifs SAW pour les applications de mesure des très hautes températures (au-delà de 500°C). Nous y discuterons notamment l'intérêt de cette technologie par rapport à celles qui sont déjà en place, mais également les difficultés qu'elle présente. Enfin, nous nous pencherons sur l'état de l'art concernant les substrats piézoélectriques (composant essentiel des dispositifs SAW) potentiellement utilisables dans de telles conditions.

1. Les dispositifs à ondes élastiques de surface

1.1 Quelques repères historiques

Comme tous les objets technologiques, les dispositifs SAW ne sont pas le fruit d'une découverte en particulier, mais plutôt une résultante (parmi tant d'autres) de l'ensemble des connaissances scientifiques et techniques accumulées par l'être humain. Il n'est donc pas vraiment possible de situer le début de leur "histoire". Ceci dit, il nous semble que cette dernière s'est nettement accélérée à la fin du 19^{ème} siècle, à l'occasion de deux découvertes scientifiques majeures qui se sont succédés à cinq ans d'intervalle.

En 1880, tout d'abord, les frères Curie remarquent la propriété qu'ont certains cristaux de se polariser électriquement lorsqu'ils sont soumis à une pression mécanique, autrement dit la piézoélectricité¹. Ils ne tarderont pas à mettre en évidence le phénomène inverse². Puis, en 1885, Lord Rayleigh montre que les tremblements de terre ne se propagent pas uniquement en volume, sous forme d'ondes longitudinales et transversales, mais également via des ondes localisées en surface (leur profondeur de pénétration étant de l'ordre d'une longueur d'onde), se déplaçant parallèlement à celle-ci, avec une vitesse inférieure à celle des ondes de volume transversales (et donc à fortiori des ondes longitudinales)³. Les particules déplacées par ces ondes décrivent un mouvement elliptique résultant

¹ P. et J. Curie, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **91**, 294 (1880)

² P. et J. Curie, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **93**, 1137 (1881)

³ Lord Rayleigh, *Proc. London Math. Soc.*, **17**, 4 (1885)

de la superposition d'un mode longitudinal et d'un mode transversal, déphasés d'un quart de longueur d'onde. Le concept d'ondes élastiques de surface était né.

Ce n'est que 80 ans plus tard, en 1965, que White et Voltmer démontrent expérimentalement la possibilité de générer ce type d'ondes, baptisées ondes de Rayleigh, en appliquant un signal électrique alternatif à des électrodes en forme de peignes interdigités, réalisées à partir d'un film mince métallique déposé sur un substrat piézoélectrique⁴ (Fig. 1.1). Ces électrodes seront appelées "transducteurs inter-digités" (*abrég. IDT pour Interdigital Transducer*), et permettent également la transformation inverse, c'est à dire la conversion des ondes élastiques de surface en signal électrique. Le premier dispositif à ondes élastiques de surface venait de voir le jour.

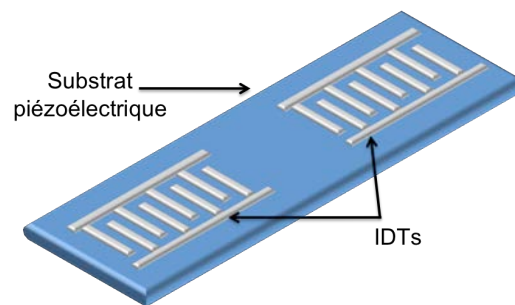


Fig. 1.1 Représentation schématique d'un dispositif SAW de type ligne à retard

La communauté électronique comprend alors très vite l'intérêt de tels composants qui pourraient facilement permettre la réalisation de filtres pouvant fonctionner à des fréquences allant de quelques dizaines de Mégahertz à 1 GHz au moins, les matériaux et les techniques de fabrication nécessaires étant déjà, en partie, disponibles⁵. Leur taille réduite, avec une surface de l'ordre de la dizaine de mm² au plus, est également un atout considérable (Fig. 1.2).

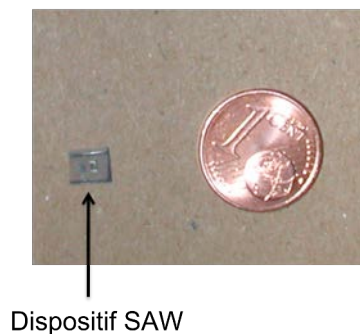


Fig. 1.2 Illustration des dimensions limitées des dispositifs SAW (dispositif réalisé à base de langasite, fonctionnant à une fréquence de 167 MHz)

La technologie SAW prend alors rapidement son envol. Les premières applications, dans les années 70, sont essentiellement militaires, et concernent les systèmes de communication et les radars. Très vite, une première utilisation commerciale s'impose avec le remplacement des filtres LC dans les téléviseurs par des filtres SAW. En 1985, soit seulement 20 années après l'invention des IDTs par

⁴ R.M. White, F.W. Voltmer, *Appl. Phys. Lett.*, 7, 314 (1965)

⁵ C. K. Campbell, *Surface acoustic wave devices for mobile and Wireless communications*, Academic Press (1998)

White et Voltmer, Hartmann dénombre plus de 30 applications majeures de la technologie SAW, aussi bien dans le domaine civil que militaire⁶.

A partir des années 90, l'explosion des systèmes de communication personnels, et en particulier celui des téléphones portables, qui nécessitent une électronique légère, peu encombrante et résistante, entraîne celle du marché des dispositifs SAW, si bien qu'à l'aube du 21^{ème} siècle, la production mondiale annuelle était de l'ordre d'un milliard d'unités, et s'établirait à l'heure actuelle autour des 3 milliards^{5,7}.

Dans le même temps, mais à une toute autre échelle, un nouveau domaine de recherche sur les dispositifs SAW a émergé. En effet, leur sensibilité à certaines perturbations (modification de température, déformation, dépôt liquide ou gazeux) offre des perspectives très intéressantes quant à leur utilisation dans le domaine de la mesure. Il est ainsi possible de réaliser des capteurs de température, de contraintes, de pression ou encore des capteurs chimiques ou biologiques⁷.

Mais cette sensibilité n'est pas le seul argument des capteurs SAW. Couplés à une antenne, ils peuvent être interrogés à distance, et ce, sans aucune électronique embarquée, ni source d'énergie, du fait de leur caractère passif. Ils offrent alors la possibilité de réaliser des mesures sans fil dans des environnements extrêmement hostiles, comme les très hautes températures, là où l'électronique actuelle, nécessaire aux capteurs sans fil conventionnels, ne peut survivre⁸.

Le travail présenté dans ce manuscrit s'inscrit pleinement dans cette thématique actuellement en pleine effervescence⁹.

1.2 Réponse fréquentielle d'un IDT uniforme. Approche simplifiée par le modèle des "fonctions-delta"¹⁰.

Depuis la naissance des dispositifs SAW, de nombreuses formes, plus ou moins complexes, ont été données aux IDTs. On peut en effet montrer que ces derniers réalisent une fonction de filtrage qui dépend justement de leur géométrie¹⁰.

Dans le cadre de cette thèse, nous ne nous intéresserons qu'à la géométrie la plus simple existant pour les IDTs. Celle-ci se caractérise par le fait que les doigts des peignes constituant l'IDT ont tous la même longueur l , et que leur espacement est constant. Nous noterons p la période spatiale des deux peignes constituant cet IDT uniforme (Fig. 1.3).

Lorsqu'on applique une tension électrique entre les deux peignes, une différence de potentiel apparaît entre deux doigts successifs. Celle-ci induit un stress mécanique à la surface du substrat piézoélectrique, qui va se propager du fait de l'élasticité de ce dernier, une fois la contrainte relâchée : l'onde élastique de surface est "en marche".

⁶ D. P. Morgan, *Proc. IEEE Int. Freq. Contr. Symp.*, 439 (1998)

⁷ P. Nicolay, Thèse de doctorat, Université de Nancy, Nancy, France (2007)

⁸ L. M. Reindl, I. M. Shrena, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **51**, 1457 (2004)

⁹ T. Aubert, O. Elmazria, B. Assouar, *Proc. Int. Conf. Electron. Meas. Instr.*, 2890 (2009)

¹⁰ D. P. Morgan, *Surface-wave devices for signal processing*, Elsevier (1991)

Nous allons maintenant nous intéresser à la réponse de l'IDT lorsque la tension appliquée est sinusoïdale (réponse harmonique). A cette fin, nous allons utiliser le modèle des "fonctions-delta" qui consiste à faire une approximation supposant que les sources d'ondes élastiques de surface sont extrêmement localisées, à mi-chemin entre 2 doigts successifs. Elles sont représentées sur la figure 1.3 par des traits pointillés de couleur. Nous supposons également que ces sources génèrent des ondes planes vers la droite de cette figure. Quelques-uns des plans d'onde générés par la source "rouge" y sont représentés.

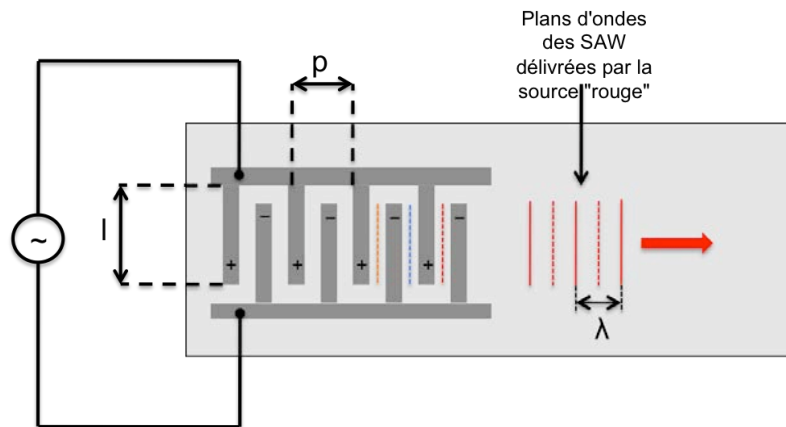


Fig. 1.3 Représentation schématique d'un IDT émetteur, et de quelques sources localisées intervenant dans le modèle des "fonctions-delta"

Cette approximation étant posée, la situation se réduit alors à un problème très classique en physique, à savoir la superposition d'ondes de même fréquence, issues de plusieurs sources, autrement dit à un problème d'interférence. Notons cependant qu'ici, 2 sources successives sont en opposition de phase, du fait de l'alternance de la polarité des doigts, ce qui aura des conséquences importantes par la suite.

Nous allons donc maintenant chercher pour quelle fréquence deux sources équivalentes de la figure 1.3 (par exemple les sources "orange" et "rouge") interfèrent constructivement. La réponse est également très classique : il y a interférence constructive si la différence de marche entre les deux sources est égale à un nombre entier de longueurs d'onde, autrement dit, si on a :

$$p = k \cdot \lambda \quad (k \text{ entier non nul})$$

Cependant, l'opposition de phase systématique entre 2 sources successives (par exemple la source "rouge" et la source "bleue"), qui sont distantes de $p/2$, induit une contrainte forte supplémentaire ; 2 sources successives sont forcément distantes d'un nombre impair de demi-longueurs d'ondes :

$$\frac{p}{2} = (2n + 1) \frac{\lambda}{2} \quad (n \text{ entier})$$

Dans le cas d'interférences constructives, la période spatiale p d'un peigne est donc forcément égale à un multiple impair de la longueur d'onde λ .

La longueur d'onde λ est également reliée, de manière classique, à la fréquence d'excitation électrique f et à la vitesse des ondes de surface v_{SAW} par la formule $\lambda = \frac{v_{SAW}}{f}$.

Il y a donc interférence constructive entre les différentes sources si :

$$f_n = (2n + 1) \frac{v_{SAW}}{p} \quad (n \text{ entier})$$

La fréquence du mode fondamental est $f_0 = \frac{v_{SAW}}{p}$

Cette fréquence f_0 est parfois appelée fréquence centrale, ou fréquence de fonctionnement ou encore fréquence de synchronisme de l'IDT.

Du fait de l'alternance de la polarité des doigts de l'IDT, seules les harmoniques impaires sont physiquement possibles. Les autres fréquences donnant un signal non-nul sont donc :

$$f_1 = 3.f_0 ; f_2 = 5.f_0 ; f_3 = 7.f_0 \dots$$

Une analyse plus complète nécessiterait de prendre en compte le nombre fini de doigts constituant les peignes de l'IDT, noté N . Il est bien évident que plus ce nombre est élevé, plus le phénomène d'interférence est sévère, et plus la bande passante du filtre passe-bande constitué par l'IDT est fine. On montre aisément que la réponse fréquentielle de l'IDT est en réalité un sinus cardinal ayant une amplitude proportionnelle à N (ce qui est logique : on augmente le nombre de "sources"), centré sur la fréquence fondamentale (ou les fréquences des harmoniques impaires). La largeur de la bande passante de ce filtre est, quant à elle, comme prévu, inversement proportionnelle à N^{11} (Fig. 1.4).

Si l'IDT est maintenant utilisé en récepteur, les différentes sources localisées deviennent alors des récepteurs localisés. Les ondes SAW qu'ils reçoivent vont alors provoquer, par effet piézoélectrique, l'apparition d'une différence de potentiel entre les 2 doigts encadrant ces récepteurs. Pour rappel, ces doigts appartiennent chacun à un peigne différent.

Si la fréquence des SAW arrivant sur cet IDT est égale à sa fréquence de synchronisme, alors leur longueur d'onde λ est égale à la période spatiale p des peignes : les ondes reçues par deux récepteurs successifs sont en opposition de phase (Fig. 1.5), tous les doigts d'un même peigne sont "confrontés" à la même situation, la tension entre les 2 peignes est alors maximale.

¹¹ R. Feynman, R. Leighton, M. Sands, *Le cours de physique de Feynman, mécanique 2*, Dunod, Paris (1998)

De manière plus générale, on montre que la réponse fréquentielle d'un IDT est la même, qu'il soit utilisé en émission ou en réception.

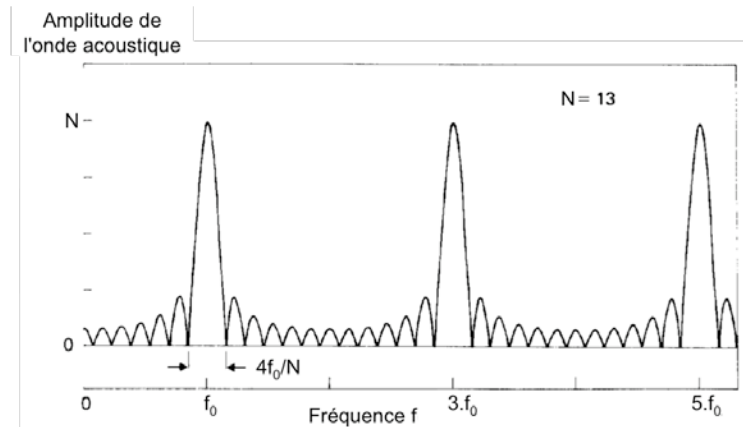


Fig. 1.4 Fonction de transfert (en amplitude) d'un IDT uniforme constitué de 13 doigts, obtenue par l'intermédiaire du modèle des "fonctions-delta"¹⁰

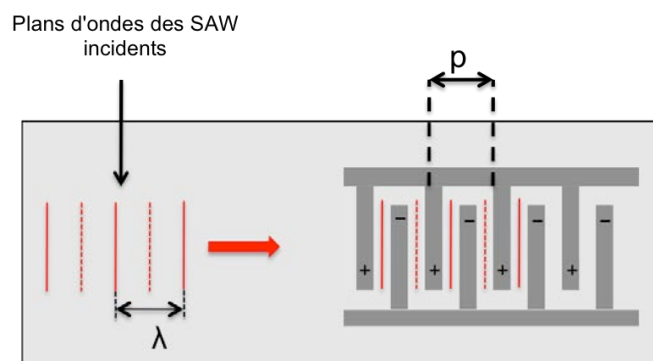


Fig. 1.5 Représentation schématique d'un IDT récepteur

1.3 Réponse fréquentielle et impulsionnelle d'une ligne à retard à IDTs uniformes

Nous allons maintenant nous intéresser au dispositif SAW complet le plus simple qui soit, en l'occurrence une ligne à retard constituée de 2 IDTs uniformes (Fig. 1.6). Ce type de dispositif est ainsi nommé car le signal injecté au niveau de l'IDT émetteur $V_e(t)$, met un certain temps pour arriver à l'IDT récepteur où il est transformé en un signal électrique de sortie $V_s(t)$. Ce délai est bien évidemment lié au temps de propagation nécessaire aux SAW pour aller d'un IDT à l'autre.

Tous les dispositifs SAW utilisés dans le cadre de cette thèse appartiennent à cette catégorie.

¹⁰ D. P. Morgan, *Surface-wave devices for signal processing*, Elsevier (1991)

En plus de cette fonction temporelle, une ligne à retard constitue également un filtre. Nous allons maintenant chercher à déterminer la fonction de transfert $H(\omega)$ d'un tel dispositif. Nous adopterons à cette fin les notations suivantes (Fig. 1.6) :

- $V_e(\omega)$ désigne une tension électrique harmonique, de fréquence ω , injectée au niveau de l'IDT émetteur.
- $\psi_{SAW}(\omega)$ correspond à l'amplitude des ondes élastiques de surface, de fréquence ω , induites par ce signal d'entrée $V_e(\omega)$.
- $V_s(\omega)$ désigne la tension électrique générée au niveau de l'IDT récepteur lors de la réception des SAW d'amplitude $\psi_{SAW}(\omega)$.

La fonction de transfert $H(\omega)$ du dispositif SAW est définie comme le rapport entre le signal de sortie et le signal d'entrée. Autrement dit, on a :

$$V_s(\omega) = H(\omega).V_e(\omega) \quad (1)$$

- Enfin, on note $h(\omega)$ la fonction de transfert d'un IDT.

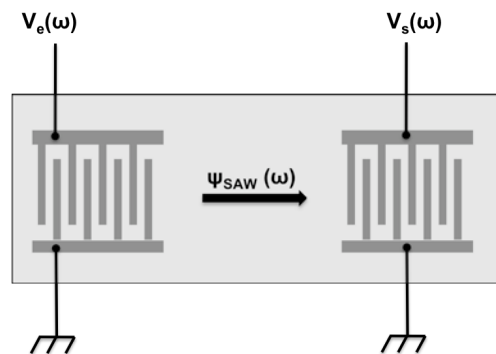


Fig. 1.6 Représentation schématique d'une ligne à retard à IDTs uniformes. ψ_{SAW} représente l'amplitude de l'onde élastique de surface

L'amplitude des SAW est bien sûr proportionnelle à la tension d'entrée, et dépend également de la fonction de transfert de l'IDT émetteur :

$$\psi_{SAW}(\omega) = h(\omega).V_e(\omega) \quad (2)$$

De la même manière, la tension électrique de sortie est proportionnelle à l'amplitude des SAW, tout en dépendant également de la fonction de transfert de l'IDT récepteur :

$$V_s(\omega) = h(\omega).\psi_{SAW}(\omega) \quad (3)$$

En combinant les relations (2) et (3), on obtient finalement :

$$V_s(\omega) = h^2(\omega).V_e(\omega)$$

La comparaison avec la relation (1) amène :

$$H(\omega) = h^2(\omega)$$

La fonction de transfert d'une ligne à retard est donc tout simplement égale au produit des fonctions de transfert de chaque IDT. Dans le cas d'IDTs identiques et uniformes, la ligne à retard a donc un comportement de filtre passe-bande avec une réponse en "sinus cardinal au carré".

Remarque : en pratique, nous avons réalisé la caractérisation fréquentielle de nos dispositifs SAW à l'aide d'un analyseur de réseaux, permettant d'obtenir l'amplitude du paramètre S_{21} de nos lignes à retard. Cette grandeur indique, lorsqu'elle est exprimée en décibels, le rapport de la puissance électrique transmise par le dispositif à une charge de sortie de 50Ω , sur la puissance reçue par le dispositif de la part d'un générateur ayant une impédance de 50Ω .


Dans le cadre du modèle simple des "fonctions-delta", la notion d'impédance des IDTs n'a aucun sens. L'amplitude du paramètre S_{21} (en dB) est donc tout simplement égale à celle de la fonction de transfert $H(\omega)$, également exprimée en dB.

Au passage, précisons que l'amplitude du paramètre S_{21} (en dB), à la fréquence de synchronisme de la ligne à retard, est souvent désignée par l'expression "pertes d'insertion".

La réponse impulsionnelle du dispositif SAW s'obtient en calculant la transformée de Fourier de cette réponse fréquentielle en "sinc²".

La théorie du traitement du signal montre que la transformée de Fourier d'un produit est égale au produit de convolution des transformées de Fourier de chaque composante du produit. On a donc :

$$TF(\text{sinc}^2) = TF(\text{sinc}) * TF(\text{sinc})$$

De plus la transformée de Fourier d'un sinus cardinal est une fonction "porte" : 

On a donc : $TF(\text{sinc}^2) = \text{porte} * \text{porte} = \text{triangle}$ 

La réponse impulsionnelle d'une ligne à retard à IDT uniforme est donc égale au produit de convolution de deux fonctions "porte", autrement dit à la fonction "triangle".

Ce résultat se comprend aisément. La production à l'instant $t = 0$ d'une impulsion par l'IDT émetteur peut être modélisée comme la génération au niveau de chaque source localisée d'un train d'ondes SAW.

Lorsque "l'avant" du train d'ondes atteint les premiers "récepteurs" du 2^{ème} IDT, un signal électrique apparaît aux bornes de ce dernier (Fig. 1.7 (a)).

Au fur et à mesure de l'avancée du train d'ondes, de plus en plus de "récepteurs" sont concernés, et l'intensité du signal de sortie augmente (Fig. 1.7 (b)).

A un moment donné, le train d'ondes "couvre" l'ensemble des "récepteurs" : le signal électrique de sortie est maximal (Fig. 1.7 (c)).

Celui-ci va alors ensuite décroître progressivement, le train d'ondes quittant peu à peu l'IDT récepteur (Fig. 1.7 (d)).

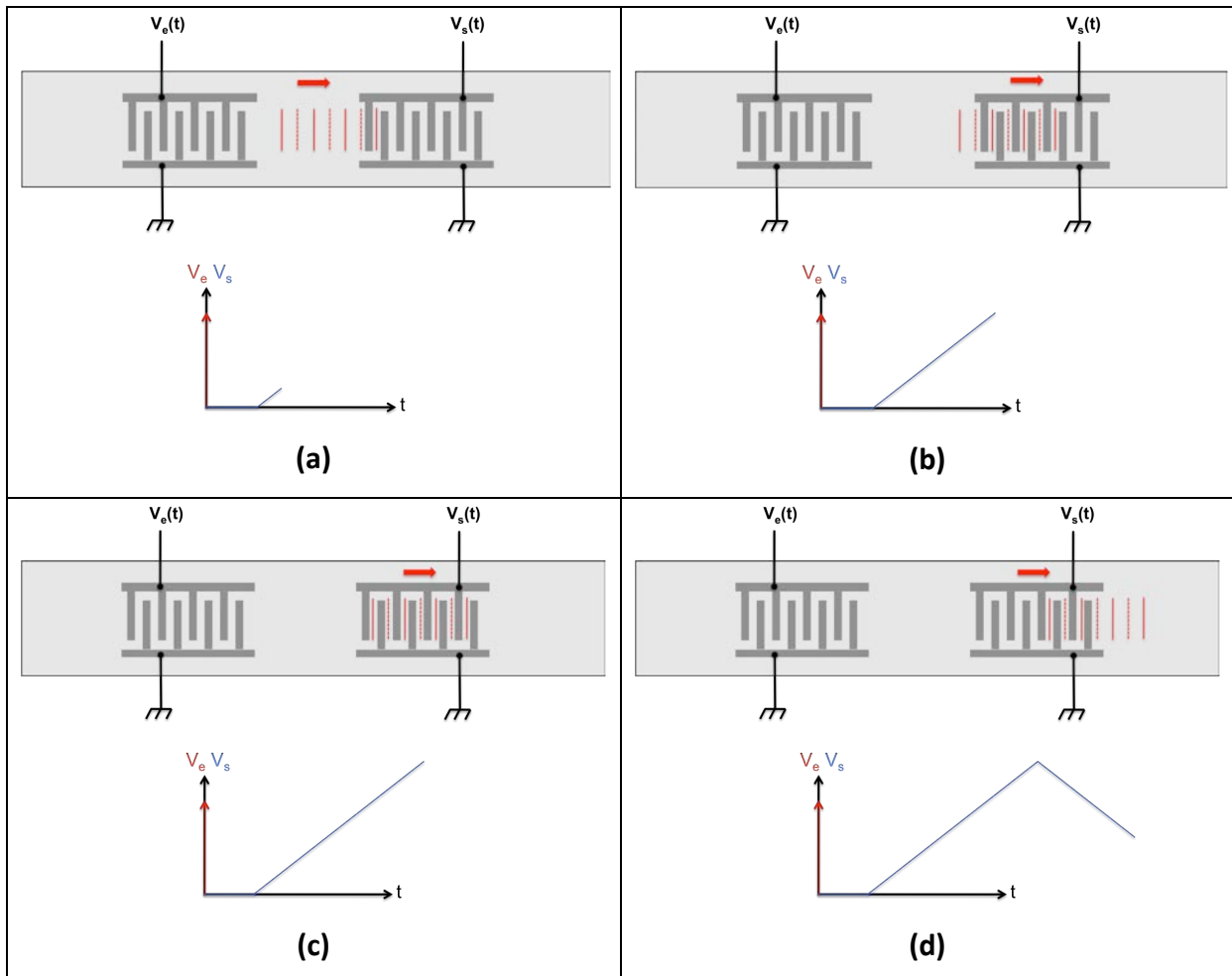


Fig. 1.7 Explication schématique de la réponse impulsionnelle en forme de triangle des lignes à retard à IDTs uniformes

1.4 Limitations du modèle des "fonctions-delta"

Comme nous venons de le voir, le modèle des "fonctions-delta" permet d'obtenir rapidement la fonction de transfert d'un IDT ou d'une ligne à retard, ayant un comportement idéal. Cette simplicité ne permet pas de prendre en compte quelques effets parasites importants qui éloignent assez nettement la réponse réelle du dispositif de son équivalent théorique.

Certains d'entre-eux apparaissent clairement sur la réponse impulsionnelle expérimentale d'une ligne à retard "uniforme" (Fig. 1.8). A titre indicatif, le substrat utilisé ici est de la langasite ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$), coupe Y-X.

Le principal signal observé sur cette figure a effectivement une forme triangulaire, dont le maximum est situé 500 ns environ après l'impulsion générée par l'IDT émetteur. Sachant que les centres des 2 IDT constituant le dispositif étudié sont espacés de 1200 μm , la vitesse SAW est environ égale à 2400 m/s, ce qui correspond bien aux prévisions théoriques pour le substrat utilisé¹².

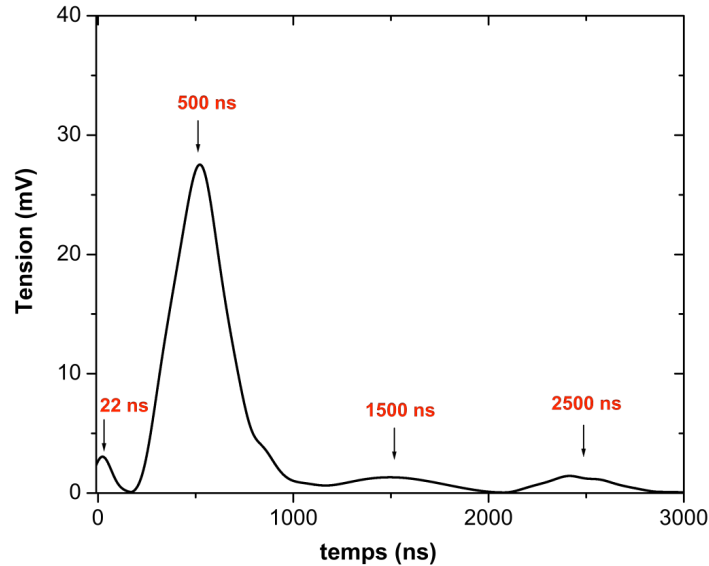


Fig. 1.8 Réponse impulsionnelle expérimentale d'une ligne à retard fabriquée sur un substrat de langasite de coupe Y-X

On observe cependant sur cette figure d'autres signaux, certes plus faibles, mais nettement visibles. Le premier d'entre eux est situé à 22 ns, ce qui est un temps très court devant le temps de propagation de l'onde élastique. Ce signal est appelé dans la littérature "Electromagnetic feedthrough". Il est transmis par voie hertzienne de l'IDT émetteur à l'IDT récepteur, qui jouent alors le rôle d'antennes. Le signal se propage donc à la vitesse de la lumière. Les 22 ns mesurés correspondraient alors à une distance d'environ 6 m, ce qui est nettement supérieur à l'espace entre les 2 IDTs du dispositif. Il faut cependant tenir compte du fait que la durée mesurée inclut le temps de propagation du signal dans les câbles coaxiaux qui relient l'analyseur de réseaux au dispositif SAW. Sachant que l'indice optique de ces câbles est de l'ordre de 1,5, on aboutit à une distance de 4m, tout à fait vraisemblable.

Le second signal parasite a la forme d'un triangle très aplati, avec un maximum situé à 1500 ns environ, soit trois fois la durée correspondant au maximum du signal SAW principal. Il correspond à un effet bien connu appelé "Triple transit echo". Celui-ci correspond à la réflexion d'une partie de l'onde SAW sur l'IDT récepteur, puis à nouveau sur l'IDT émetteur, avant retour à l'IDT récepteur. Cet aller-retour supplémentaire explique le temps de parcours 3 fois plus long par rapport au signal principal.

¹² X. Ji, T. Han, W. Shi, G. W. Zhang, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **52**, 2075 (2005)

Des allers-retours supplémentaires sont tout à fait possibles, comme l'illustre le dernier signal visible sur la figure 1.8, qui a lui aussi la forme d'un triangle très aplati, avec un maximum situé à 2500 ns environ. Ce signal est bien évidemment lié à un double aller-retour entre les 2 IDTs, ce qui explique le temps de parcours 5 fois plus long par rapport au signal principal.

Ces deux phénomènes parasitent considérablement la réponse fréquentielle des lignes à retard, mais ils peuvent être facilement éliminés par l'application d'un filtre temporel de type "porte" permettant de conserver uniquement le signal principal (Fig. 1.9).

Toutes les réponses fréquentielles de dispositifs SAW présentées dans la suite de ce manuscrit ont été filtrées de cette manière.

Par ailleurs, le modèle des "fonctions-delta" simplifie à l'extrême les phénomènes physiques liés aux IDTs, les réduisant à un ensemble de sources ou de récepteurs localisés. Ainsi, par exemple, nous n'avons pas tenu compte de la largeur des doigts composant ces derniers, alors que ce paramètre détermine le "timbre" du dispositif SAW, autrement dit l'intensité de chaque harmonique dans sa fonction de transfert.

D'autre part, l'impédance acoustique du substrat étant en général différente de celle du métal composant les électrodes, il y a réflexion d'une partie de l'onde élastique sur chacun des doigts des IDTs. Ces réflexions multiples peuvent également fortement perturber le signal du dispositif SAW. De plus, au cours de sa transmission à travers ces doigts, l'onde élastique est en général légèrement ralentie, ce qui se traduit *in fine* par un décalage de la fréquence de synchronisme du dispositif SAW. Nous reviendrons plus longuement dans le paragraphe suivant sur ce phénomène dit de "mass loading", car celui-ci est particulièrement important lorsque les IDTs sont en platine, ce qui est le cas de la majorité des dispositifs SAW étudiés dans le cadre de cette thèse.

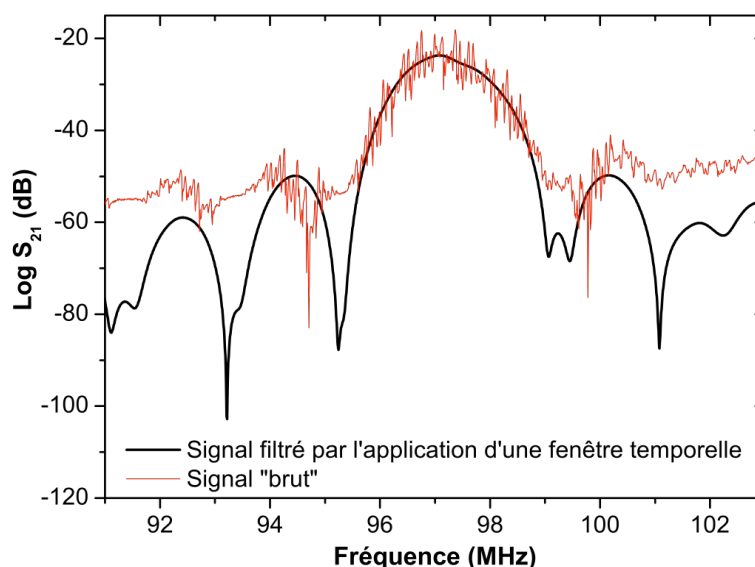


Fig. 1.9 Réponses fréquentielles d'une ligne à retard, obtenues avant et après "filtrage temporel". La fréquence de synchronisme f_0 est située à 97 MHz environ.

1.5 Matériaux composant les dispositifs SAW conventionnels

1.5.1 Le substrat

En général, le substrat d'un dispositif SAW est issu d'un wafer, lui-même obtenu après découpe d'un cristal piézoélectrique massif (Fig. 1.10). La propriété de piézoélectricité, nécessitant l'absence de centre de symétrie dans un cristal, implique forcément l'anisotropie de ce dernier¹³. Ceci signifie que les propriétés élastiques (entre autres) d'un substrat vont dépendre non seulement du plan de coupe du wafer utilisé, mais également de la direction de propagation des ondes sur ce wafer.



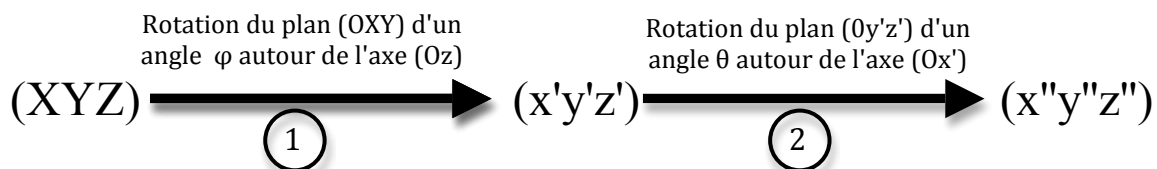
Fig. 1.10 Cristal massif (à gauche) et wafers (à droite) de langasite (<http://www.newpiezo.com>)

1.5.1.1 Définition de la coupe utilisée

La direction de propagation des SAW par rapport aux axes cristallographiques du substrat est en général repérée par 3 angles appelés angles d'Euler (φ ; θ ; ψ).

- Les 2 premiers servent à définir l'orientation de la surface du substrat par rapport aux axes cristallographiques, de la manière suivante :

On part du repère (XYZ) défini par les axes cristallographiques du matériau constituant le substrat. L'idée est de faire subir 2 rotations à ce repère pour obtenir le nouveau repère ($x''y''z''$), de telle sorte que le plan ($Ox''y''$) corresponde à la surface du substrat. La "manipulation" est la suivante (Fig. 1.11) :



¹³ D. Royer, E. Dieulesaint, *Ondes élastiques dans les solides, Tome 1*, Masson, Paris (1996)

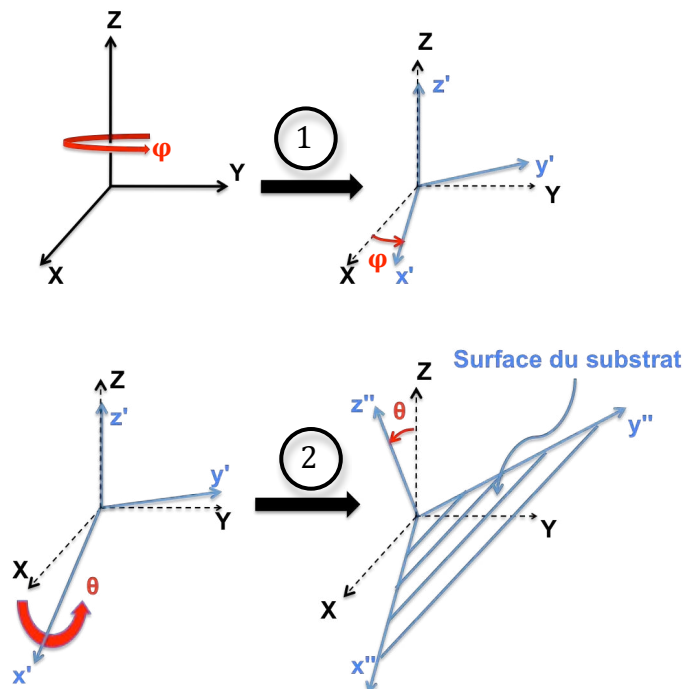


Fig. 1.11 Utilisation des angles d'Euler pour définir l'orientation de la surface du substrat

Remarque : On n'utilise en général pas les angles d'Euler pour les plans perpendiculaires aux axes cristallographiques. Ceux-ci portent simplement le nom de l'axe cristallographique auquel ils sont perpendiculaires. Par exemple, le plan Y est en fait le plan (OXZ) qui est perpendiculaire à l'axe Y (Fig. 1.12).

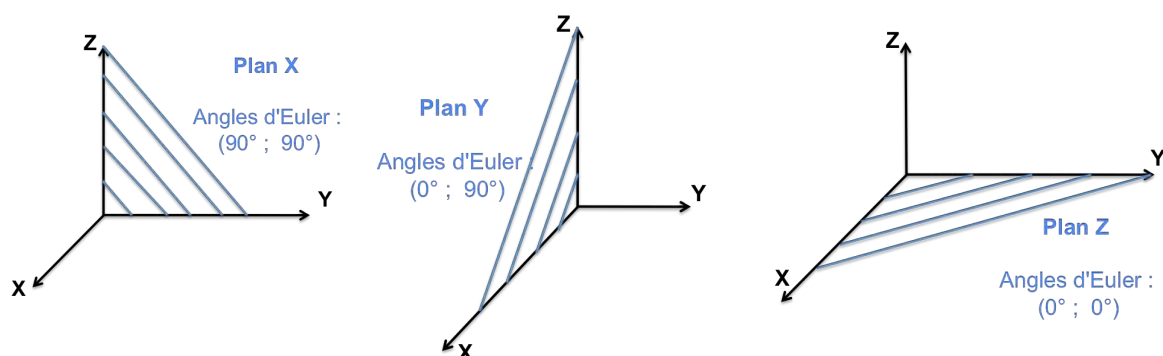


Fig. 1.12 Quelques plans cristallins particuliers

- Le dernier angle d'Euler (ψ) correspond à la rotation du plan ($Ox''y''$) sur lui-même, c'est à dire autour de l'axe (Oz''), de telle sorte que l'axe (Ox'') corresponde à la direction de propagation des SAW dans le plan du substrat ($Ox''y''$). Cependant, si cette direction correspond à un axe cristallographique, on pourra à nouveau éventuellement se passer des angles d'Euler.

Ainsi, nous avons réalisé de nombreux travaux avec la coupe dite "Y-X" de la langasite. Ceci signifie que le plan du substrat est perpendiculaire à l'axe cristallographique Y (Fig. 1.12), et que dans ce plan, les SAW se propagent suivant l'axe cristallographique X (Fig. 1.13).

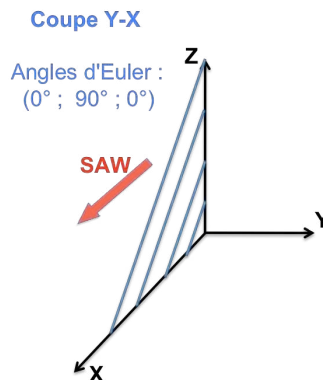


Fig. 1.13 Définition de la coupe Y-X par rapport aux axes cristallographiques du substrat

1.5.1.2 Propriétés caractérisant les substrats

Les substrats monocristallins utilisés dans l'industrie des SAW sont relativement peu nombreux. Le quartz (SiO_2), le niobate de lithium (LiNbO_3) et le tantalate de lithium (LiTaO_3) se taillent la part du lion, pour des raisons sur lesquelles nous allons revenir. L'oxyde de bismuth et germanium ($\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$), l'arséniure de gallium (GaAs) sont également employés, mais beaucoup plus marginalement⁵.

Tous ces substrats, ou plus exactement les différentes coupes de ces substrats, sont caractérisés par trois propriétés essentielles :

- la vitesse des ondes élastiques de surface v_{SAW} . Ce paramètre est bien sûr primordial puisqu'il intervient dans la fréquence de fonctionnement du dispositif SAW à travers la formule $f_0 = \frac{v_{\text{SAW}}}{p}$ (avec p période spatiale de l'IDT).

- le coefficient de couplage électromécanique K^2 , qui définit l'efficacité du substrat à réaliser la transduction. Plus précisément, il indique la fraction d'énergie électrique récupérée après une double transduction "signal électrique \rightarrow ondes élastiques de surface \rightarrow signal électrique". Cette fraction étant relativement faible, elle est en général exprimée en pourcentage. Le coefficient K^2 est principalement lié aux propriétés piézoélectriques du substrat, mais également à ses propriétés élastiques et diélectriques⁵.

- le coefficient "fréquence-température" (TCF : *Temperature Coefficient of Frequency*). Celui-ci indique l'importance de la dérive fréquentielle, lié à une modification de température, d'un dispositif SAW fabriqué à partir du substrat considéré. Dans le cas d'une utilisation du dispositif SAW en

⁵ C. K. Campbell, *Surface acoustic wave devices for mobile and Wireless communications*, Academic Press (1998)

capteur de température, on a tout intérêt, *a priori*, à choisir un substrat et une coupe ayant un TCF aussi élevé que possible, afin d'augmenter la sensibilité du capteur. Par contre, pour tout autre type d'utilisation, on choisit en général un substrat ayant un TCF aussi faible que possible. Pour les applications à température ambiante nécessitant une stabilité thermique, un substrat possible est le quartz ST-X (0° ; $132,75^\circ$; 0°) qui est caractérisé par un TCF nul à 25°C .

Le tableau 1.1 donne les valeurs de ces 3 grandeurs caractéristiques pour quelques coupes du quartz et du niobate de lithium LiNbO_3 , ainsi que pour la coupe Y-X de la langasite, que nous avons beaucoup utilisée.

Matériau	Coupe	Angles d'Euler	v_{SAW} (m/s)	K^2 (%)	TCF (ppm/ $^\circ\text{C}$)
Quartz	ST-X	(0° ; $132,75^\circ$; 0°)	3158	0,11	0
Quartz	Y-X	(0° ; 90° ; 0°)	3159	0,18	24
LiNbO_3	Y-Z	(0° ; 90° ; 90°)	3488	4,5	-94
LiNbO_3	Y+ 128° -X	(0° ; 218° ; 0°)	3992	5,3	-75
LiTaO_3	Y-Z	(0° ; 90° ; 90°)	3230	0,72	-35
Langasite	Y-X	($0^\circ, 90^\circ, 0^\circ$)	2340	0,4	40

Tab. 1.1 Propriétés de quelques substrats courants^{5,10,12}

Ce tableau 1.1 donne quelques indications intéressantes. On remarquera tout d'abord que le caractère anisotrope des substrats piézoélectriques, dont nous avons parlé plus haut, ressort clairement. Par ailleurs, on voit que d'un substrat à l'autre, la vitesse des ondes élastiques de surface, de type Rayleigh, va de 2000 à 4000 m/s. Sachant que les techniques de photolithographie UV permettent d'obtenir au mieux une période spatiale p des IDTs de l'ordre de 600 nm, cela signifie que les fréquences les plus élevées (pour le mode fondamental) que l'on puisse atteindre avec ces substrats monocristallins sont de l'ordre de 5-6 GHz. Précisons tout de même qu'il est possible de dépasser cette limite, soit par l'utilisation de coupes alternatives permettant la génération d'autres types d'onde de surface, plus rapides que les ondes de Rayleigh, ou encore par l'utilisation de films minces piézoélectriques, combinés avec des substrats non-piézoélectrique à grande vitesse élastique, technique qui fera l'objet d'un prochain paragraphe.

Ce tableau montre également qu'il existe de grandes différences entre le quartz et le niobate de lithium. Ce dernier se caractérise par un coefficient de couplage électromécanique de l'ordre de 5%, ce qui est particulièrement élevé. De ce fait, ce substrat est tout indiqué pour la fabrication de filtres "large bande". En effet, ce K^2 élevé permet de réduire le nombre de doigts constituant l'IDT tout en

⁵ C. K. Campbell, *Surface acoustic wave devices for mobile and Wireless communications*, Academic Press (1998)

¹⁰ D. P. Morgan, *Surface-wave devices for signal processing*, Elsevier (1991)

¹² X. Ji, T. Han, W. Shi, G. W. Zhang, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **52**, 2075 (2005)

gardant un signal suffisamment intense¹⁴. A l'opposé, le quartz présente un coefficient de couplage plutôt faible, de l'ordre de 0,1%, ce qui le destine à la fabrication de filtres "à bande étroite". De plus, l'existence d'une coupe thermiquement stable, dénommée ST-X, permet l'élaboration d'oscillateurs, ce qui n'est pas le cas du niobate de lithium, particulièrement sensible à la température. Au final, il apparaît donc que le quartz et le niobate de lithium sont 2 matériaux très complémentaires pour l'industrie des SAW. Précisons que cette dernière utilise aussi beaucoup le tantalate de lithium, qui réalise un compromis entre le quartz et le niobate de lithium, en présentant un TCF relativement modéré, en même temps qu'un K^2 assez élevé.

Enfin, la langasite ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$), est un matériau qui fait l'objet d'une grande attention depuis une quinzaine d'années. Il est tout d'abord reconnu comme le meilleur candidat, à l'heure actuelle, pour les applications électroacoustiques à haute température. Nous y reviendrons dans un paragraphe spécifique. L'industrie s'y intéresse également comme une solution alternative au quartz pour les applications à température ambiante. En effet, certaines coupes de ce matériau sont thermiquement stables comme la coupe ST-X du quartz (ce qui n'est pas le cas de la coupe Y-X que nous avons utilisé). Par ailleurs, le K^2 de la langasite est 2 à 4 fois plus important (selon les coupes) que celui du quartz, ce qui entraîne des réponses SAW plus puissantes. Enfin, la vitesse des SAW sur ce matériau (de l'ordre de 2500 m/s) est significativement inférieure à celle du quartz (de l'ordre de 3000 m/s). Cette propriété pourrait permettre de réduire la taille de dispositifs de fréquence f fixée, ce qui est toujours intéressant dans un souci de miniaturisation¹⁵.

1.5.2 Les IDTs

Les IDTs des dispositifs SAW sont réalisés à partir d'un film mince métallique, dont l'épaisseur est comprise entre quelques dizaines et quelques centaines de nanomètres. En effet, une épaisseur trop faible entraînerait une augmentation néfaste de la résistance électrique de ces électrodes¹⁶. A l'opposé, un film trop épais, donc lourd, conduit à un amortissement important des ondes élastiques de surface⁵. La détermination de l'épaisseur optimale de ces IDTs dans le cadre d'une application donnée demande de prendre en compte toutes les caractéristiques de cette dernière (fréquence, mode, TCF, etc).

En pratique, le métal le plus couramment utilisé est l'aluminium. Celui-ci, tout en étant un bon conducteur électrique, est bien meilleur marché que les autres métaux comme le cuivre, l'argent, l'or ou le platine. De plus, il est également bien moins dense (Tab. 1.2), ce qui permet de limiter les problèmes d'amortissement des SAW dont nous avons parlé ci-dessus. Mais, les avantages de l'aluminium ne s'arrêtent pas là, comme nous allons le voir.

¹⁴ D. S. Ballantine, R. M. White, S. J. Martin, A. J. Ricco, E. T. Zellers, G.C. Frye, H. Wohltjen, *Acoustic wave sensors*, Academic Press (1997)

¹⁵ M. Peirera da Cunha, S. de Azevedo Fagundes, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **56**, 1583 (1999)

¹⁶ J. Temmyo, S. Yoshikawa, *IEEE Trans. Sonics Ultrason.*, **SU-27**, 219 (1980)

Tout d'abord, son impédance acoustique est très proche de celle des substrats les plus courants (Tab.1.2), ce qui permet de minimiser les phénomènes de réflexions des ondes élastiques sur les doigts des IDTs, à l'origine de déformations significatives de la réponse fréquentielle des filtres SAW^{5,10}.

Pour rappel, l'impédance acoustique Z d'un milieu est définie comme le produit de sa densité ρ par la vitesse des ondes élastiques v dans ce milieu¹³ : $Z = \rho \cdot v$

	Quartz (coupe AT)	Aluminium	Cuivre	Or	Platine
v_T (m/s)	3300 ¹⁴	3200	2900	1500	1900
ρ ¹³ (10 ³ kg/m ³)	2,65	2,7	8,9	19,3	21,4
Z (10 ⁷ kg/m ² /s)	0,9	0,9	2,6	2,9	3,9

Tab. 1.2 Estimation de l'impédance acoustique du quartz et de quelques métaux à partir de la formule $Z = \rho v$. La vitesse acoustique v utilisée est celle du mode transverse, estimée pour les métaux

à partir de la formule⁷ $v = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}}$. Les valeurs de la constante élastique c_{44} proviennent de¹³ et¹⁷

Par ailleurs, lorsqu'elle est transmise à travers chaque doigt des IDTs, l'onde élastique de surface subit un certain ralentissement, lié à la différence de vitesse dans les milieux {substrat} et {substrat + métal}^{5,10}. Ce phénomène, connu sous le nom de "mass loading", induit *in fine* une diminution de la fréquence de fonctionnement du dispositif SAW. Il est beaucoup plus marqué avec les métaux denses comme l'or ou le platine, pour lesquels la différence de vitesse élastique avec le substrat est importante, qu'avec l'aluminium (Tab. 1.2).

Malgré toutes ces qualités, nous n'avons pu employer l'aluminium pour réaliser les IDTs de nos dispositifs SAW, destinés à être étudiés à de très hautes températures. En effet, la température de fusion de l'aluminium est relativement basse (660°C), et il pose des problèmes d'électromigration dès 300°C¹⁸. Nous reviendrons longuement sur le choix des matériaux constituant les IDTs pour les applications "haute température" au cours du chapitre 2 de ce manuscrit, qui est entièrement dédié à ce thème.

⁵ C. K. Campbell, *Surface acoustic wave devices for mobile and Wireless communications*, Academic Press (1998)

¹⁰ D. P. Morgan, *Surface-wave devices for signal processing*, Elsevier (1991)

¹³ D. Royer, E. Dieulesaint, *Ondes élastiques dans les solides, Tome 1*, Masson, Paris (1996)

¹⁴ D. S. Ballantine, R. M. White, S. J. Martin, A. J. Ricco, E. T. Zellers, G.C. Frye, H. Wohltjen, *Acoustic wave sensors*, Academic Press (1997)

⁷ P. Nicolay, Thèse de doctorat, Université de Nancy, Nancy, France (2007)

¹⁷ M. Delannoy-Coutris, G. Perrin, *J. Phys. Paris*, **44**, 1287 (1983)

¹⁸ M. Pekarčíková, M. Hofmann, S. Menzel, H. Schmidt, T. Gemming, K. Wetzig, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **52**, 911 (2005)

1.6 Sensibilité des dispositifs SAW aux modifications de température

Considérons à présent un dispositif SAW, tel qu'une ligne à retard à IDTs uniformes, dont nous avons décrit le fonctionnement précédemment, placé dans un milieu à une température T . Nous savons que la fréquence de synchronisme f_0 de ce dispositif est donnée par la formule :

$$f_0 = \frac{v_{SAW}}{p} \quad (1)$$

Les 2 paramètres fixant f_0 , à savoir la vitesse des ondes de surface v_{SAW} et la période spatiale p des IDTs, dépendent de la température, la première via les constantes élastiques et la densité du substrat, et la seconde à cause des phénomènes de dilatation. En conséquence, une modification de la température T entraîne en général un décalage de la fréquence de fonctionnement du dispositif SAW (Fig. 1.14).

Ce phénomène est extrêmement important dans le cadre de cette thèse car il permet d'envisager l'utilisation des dispositifs SAW comme capteur de température. Une telle utilisation nécessite d'obtenir la courbe d'étalonnage du dispositif SAW, autrement dit la courbe donnant sa fréquence de synchronisme en fonction de la température (Fig. 1.15 (a)).

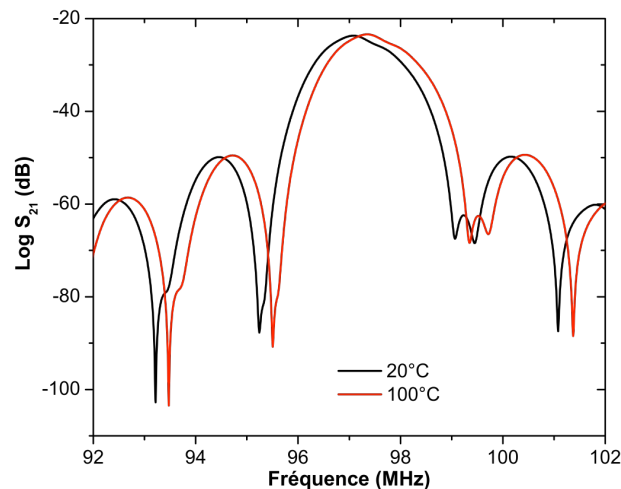


Fig. 1.14 Comparaison des réponses fréquentielles d'une ligne à retard, obtenues à 20 et 100°C. Le décalage fréquentiel est nettement visible.

Mathématiquement, une variation de température dT entraîne une variation de fréquence de synchronisme df , selon la relation découlant de l'équation (1) ci-dessus :

$$\frac{1}{f} \frac{df}{dT} = \frac{1}{v} \frac{dv}{dT} - \frac{1}{p} \frac{dp}{dT}$$

Le terme de gauche qui définit la sensibilité relative du substrat à la température s'appelle le TCF (*Temperature Coefficient of Frequency*). Le premier terme du membre de droite, appelé TCV (*Temperature Coefficient of Velocity*), définit quant à lui la sensibilité relative à la température de la

vitesse des SAW. Enfin, le deuxième terme du membre de droite représente tout simplement le coefficient de dilatation thermique du substrat α le long de la direction de propagation des SAW (ne pas oublier que les substrats sont anisotropes !). La relation précédente peut donc s'écrire :

$$\boxed{\text{TCF} = \text{TCV} - \alpha}$$

Cette relation appelle 2 remarques importantes :

- les 2 grandeurs TCV et α étant indépendantes de la fréquence, le TCF l'est aussi. La sensibilité fréquentielle relative d'un dispositif SAW à la température est donc intrinsèque au substrat.
- le TCF, autrement dit la sensibilité du dispositif SAW à la température, dépend lui-même de la température (Fig. 1.16 (b)). Ainsi un dispositif stable en température à 25°C peut très bien être utilisé comme capteur de température à 600°C par exemple.

Les capteurs que nous avons étudiés, basés sur la coupe Y-X de la langasite, sont stables en température à environ 300°C (Fig. 1.15). Par contre, à 25°C, ils sont relativement sensibles à la température avec un TCF positif d'environ 40 ppm/°C. A titre indicatif, à température ambiante, certains substrats présentent des TCF allant jusqu'à 100 ppm/°C environ (Tab. 1.1).

Calculons maintenant la sensibilité d'un capteur de température SAW. Pour cela, considérons un dispositif ayant un TCF de 40 ppm/°C, et une fréquence de fonctionnement de 250 MHz. Sa sensibilité est donc de 10 kHz/°C ($40 \cdot 10^{-6} \times 250 \cdot 10^6$), soit 0,1 mK/Hz. Soulignons au passage qu'un moyen très simple d'améliorer la sensibilité d'un capteur SAW est d'augmenter sa fréquence de fonctionnement : si dans l'exemple précédent, cette fréquence est portée à 2,5 GHz, la sensibilité passe alors à une valeur confortable de 100 kHz/°C.

La résolution obtenue dépend de la chaîne de mesures placée autour du capteur, et de sa capacité à discriminer 2 fréquences proches. Une technique courante permettant de réaliser des capteurs SAW de température consiste à réaliser un oscillateur. La fréquence de l'oscillateur est alors mesurée à l'aide d'un fréquencemètre. Dans ce cas, des résolutions de l'ordre de 0,1 à 0,01 mK furent obtenues^{19,20} pour des temps d'acquisition de la fréquence d'oscillations allant de 1 à 10 secondes !

¹⁹ T. M. Reeder, D. E. Cullen, *Proc. IEEE*, **64**, 754 (1976)

²⁰ D. Hauden, S. Rousseau, G. Jaillet, R. Coquerel, *Proc. IEEE Int. Freq. Contr. Symp.*, 284 (1982)

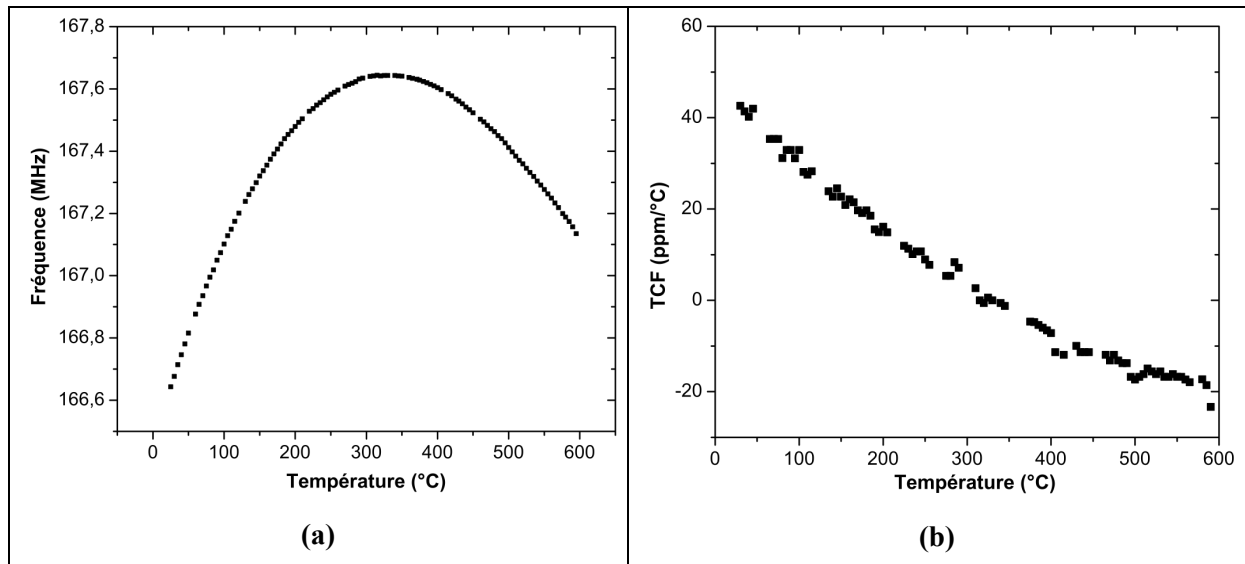


Fig. 1.15 Courbe d'étalonnage d'un capteur de température SAW (a), et évolution correspondante du TCF en fonction de la température (b). Le substrat utilisé est de la langasite (coupe Y-X) et le dispositif a été caractérisé jusqu'à 600°C. Le banc de mesure permettant de réaliser cet étalonnage est décrit dans le chapitre 3 de ce manuscrit.

Cependant, comme nous l'avons déjà évoqué, pour les applications à très hautes températures, la technologie SAW est particulièrement pertinente en mode sans-fil. Il n'est pas possible de réaliser un oscillateur dans ces conditions. Des solutions alternatives permettent alors d'obtenir des résolutions de l'ordre de $0,1^{\circ}\text{C}$ ^{8,21,22}.

1.7 Utilisation des films minces piézoélectriques

Jusqu'à présent, les substrats piézoélectriques que nous avons considérés étaient monocristallins. Bien que permettant de nombreuses applications, leur choix est relativement limité. Par exemple, seul le quartz (et maintenant la langasite) offre une stabilité thermique satisfaisante. De plus, les vitesses SAW (pour des ondes de Rayleigh) sont limitées à des valeurs maximales de 4000 m/s (niobate de lithium), ce qui conduit à des fréquences de fonctionnement allant jusqu'à 2,5 à 3 GHz en allant aux limites des possibilités de la photolithographie UV.

Afin d'améliorer cette situation, de nombreuses études ont été menées sur le dépôt de films minces de matériaux piézoélectriques sur des substrats eux-mêmes piézoélectriques ou non (le film mince permettant dans ce cas la transduction). On parle alors de structure bicouche. Cette technologie ouvre des perspectives totalement nouvelles avec par exemple la possibilité d'utiliser des substrats très rigides, donc présentant des vitesses SAW très élevées, comme le saphir ($v_{\text{SAW}} \approx 6000$ m/s) ou le

⁸ L. M. Reindl, I. M. Shrena, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **51**, 1457 (2004)

²¹ R. Fachberger, G. Bruckner, R. Hauser, L. Reindl, *Proc. IEEE Int. Freq. Contr. Symp.*, 358 (2006)

²² M. Hamsch, R. Hoffmann, W. Buff, M. Binhack, S. Klett, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **51**, 1449 (2004)

diamant ($v_{SAW} \approx 11000$ m/s), et ainsi d'atteindre des fréquences de plusieurs gigahertz avec des longueurs d'onde de quelques microns, "faciles" à obtenir en photolithographie UV⁷.

Les deux matériaux essentiellement déposés en films minces sont l'oxyde de zinc (ZnO) et le nitrure d'aluminium (AlN). Alors qu'on ne parvient pas à l'heure actuelle à fabriquer des cristaux massifs d'AlN ou de ZnO, il est relativement aisé d'en obtenir des films minces polycristallins, ayant de bonnes propriétés piézoélectriques. La seule difficulté réside dans le fait que ces films doivent être hautement texturés. Plus concrètement, on cherche en général à orienter l'ensemble des grains constituant le film de telle sorte que leur axe cristallographique \bar{c} soit perpendiculaire à la surface du substrat : les plans cristallins (001) étant alors parallèles à la surface du substrat, on parle d'AlN (001) ou de ZnO (001). Précisons qu'à l'échelle industrielle, la réalisation de ces films minces, nécessitant des matières premières bon marché (zinc/oxygène ou aluminium/azote), est peu coûteuse, notamment si le dépôt est réalisé par pulvérisation cathodique. Si l'on choisit de plus un substrat également peu onéreux, on peut alors réaliser des dispositifs extrêmement compétitifs économiquement. C'est une des raisons pour lesquelles, à l'aube des années 80, des filtres SAW fabriqués sur la structure bicouche ZnO/verre ont remplacé certains filtres LC dans les téléviseurs²³.

Comme dans le cas du quartz et du niobate de lithium, le ZnO et l'AlN sont 2 matériaux très complémentaires car ils ont des propriétés très différentes (Tab. 1.3). Ainsi, l'AlN présente la vitesse SAW la plus élevée parmi tous les matériaux piézoélectriques, proche de 5600 m/s. Au contraire, le ZnO présente une vitesse très limitée, puisqu'inférieure à celle du quartz. La "hiérarchie" s'inverse en ce qui concerne le coefficient de couplage électromécanique. Celui du ZnO est assez élevé, 5 à 10 fois supérieur à celui du quartz (en fonction de la coupe de ce dernier), alors que celui de l'AlN ne l'est que 1,5 à 3 fois, ce qui l'amène à un niveau légèrement inférieur à celui de la langasite. Enfin, ces 2 matériaux présentent des TCF de signe opposé, mais de valeur absolue assez proche.

	v_{SAW} (m/s)	K^2 (%)	TCF (ppm/°C)
ZnO (001)	2700 ²⁴	1,0 ²³	-40 ⁷
AlN (001)	5600 ²⁵	0,3 ²⁵	25 ²⁶

Tab. 1.3 Propriétés du ZnO et de l'AlN

Les propriétés d'une structure bicouche dépendent de l'épaisseur h du film mince piézoélectrique. Plus précisément, une onde de Rayleigh se propageant sur une profondeur d'environ

⁷ P. Nicolay, Thèse de doctorat, Université de Nancy, Nancy, France (2007)

²³ H. Ieki, M. Kadota, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 281 (1999)

²⁴ M. B. Assouar, Thèse de doctorat, Université de Nancy, Nancy, France (2001)

⁷ P. Nicolay, Thèse de doctorat, Université de Nancy, Nancy, France (2007)

²⁵ C. Caliendo, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 033505 (2008)

²⁶ C. Caliendo, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 4851 (2003)

une longueur d'onde λ , c'est le facteur $\frac{h}{\lambda}$ (parfois exprimé sous la forme $kh = 2\pi \frac{h}{\lambda}$) qui détermine le comportement de la structure :

- si l'épaisseur du film est très faible devant λ , alors l'onde se propage essentiellement dans le substrat. Les propriétés de la structure bicouche (v_{SAW} , K^2 , TCF) tendent alors vers celles du substrat. En particulier, si celui-ci n'est pas piézoélectrique, le K^2 tend alors vers 0, il devient impossible de générer des ondes de surface.

- au contraire, si h est supérieur à λ , l'onde se propage uniquement dans le film piézoélectrique. La structure bicouche a donc les mêmes propriétés que le matériau constituant ce film.

- entre ces deux extrêmes, le comportement de la structure est en général intermédiaire entre celui du substrat et celui du film mince. C'est ici qu'apparaît un des intérêts majeurs des structures bicouches. En effet, en associant un substrat et un film mince ayant des TCF opposés, il devient possible, pour une certaine valeur du rapport $\frac{h}{\lambda}$, d'obtenir un TCF nul pour l'ensemble de la structure, ce qui est, comme nous l'avons déjà évoqué, particulièrement intéressant pour les applications de télécommunications et de mesures (hors capteur de température bien évidemment). On parle alors de "structure thermiquement compensée".

Un exemple particulièrement intéressant de ce type de réalisation consiste dans la structure AlN/saphir. Ces deux matériaux présentent en effet des vitesses SAW très proches et particulièrement élevées, à savoir 5600 m/s environ pour l'AlN (001) et entre 5550 et 5700 m/s suivant la direction de propagation des ondes dans le plan (0001) du saphir²⁵. De telles valeurs garantissent pour la structure bicouche une vitesse SAW autour de 5600 m/s, soit quasiment 2 fois plus que celle du quartz ST-X, permettant de réaliser des dispositifs SAW fonctionnant à haute fréquence. De plus, le saphir (0001) a un TCF très négatif, de l'ordre de $-75 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ⁷, alors que celui de l'AlN est positif, proche de $25 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ (Tab. 1.3). Dès lors, Tsubuchi *et al.* ont obtenu une structure AlN/saphir compensée à température ambiante pour un kh de l'ordre de 4,8 (c'est à dire un $\frac{h}{\lambda}$ environ égal à 0,8)²⁷. Caliendo a

également observé la compensation, mais plutôt pour un $\frac{h}{\lambda}$ proche de 1²⁶.

Quoiqu'il en soit, il ressort que cette structure bicouche constitue une alternative à la coupe ST-X du quartz pour les applications haute fréquence.

Dans le même ordre d'idée, il est possible d'exploiter les propriétés du ZnO, à savoir TCF négatif et coefficient de couplage électromécanique relativement élevé, en l'associant à un substrat présentant un TCF positif, pour réaliser une structure thermiquement compensée ayant un K^2

⁷ P. Nicolay, Thèse de doctorat, Université de Nancy, Nancy, France (2007)

²⁷ K. Tsubouchi, N. Mikoshiba, *IEEE Trans. Sonics Ultrason.*, **SU-32**, 634 (1985)

²⁶ C. Caliendo, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 4851 (2003)

important. Ainsi, en déposant un film de ZnO sur un substrat de quartz Y-X, Talbi *et al.* ont obtenu la compensation pour un kh de 2,6 (soit un $\frac{h}{\lambda}$ de 0,4). Le K^2 est alors de 1% et la vitesse SAW d'environ 2700 m/s²⁸. Comme la structure AlN/Saphir dans le cas des applications "haute fréquence", la combinaison ZnO/Quartz Y-X est une alternative très intéressante à la coupe ST-X du quartz, pour les applications nécessitant une très bonne stabilité thermique et un coefficient K^2 élevé. Le tableau 1.4 résume les propriétés de ces 2 structures.

	kh	K^2 (%)	v_{SAW} (m/s)
AlN/Saphir (0001)	≈ 5	$\approx 0,25$	≈ 5600
ZnO/Quartz Y-X	$\approx 2,6$	≈ 1	≈ 2700

Tab. 1.4 Deux exemples de structures bicouche thermiquement compensées, aux propriétés très différentes

Précisons enfin que la compensation thermique peut également être atteinte en déposant un film non-piézoélectrique sur un substrat piézoélectrique. Ainsi, les coupes couramment utilisées du niobate de lithium présente un TCF fortement négatif (Tab. 1.1). En déposant une couche de silice (SiO_2) sur un dispositif SAW fabriqué à partir d'un substrat de $LiNbO_3$, il est possible d'amener le TCF de la structure à une valeur nulle²⁹.

2. Utilisation des dispositifs SAW pour la mesure des très hautes températures

2.1 Intérêt de la technologie SAW

A l'heure actuelle, il existe 3 types de dispositif utilisés pour mesurer les hautes et très hautes températures. Passons rapidement en revue leur principe, leurs points forts, mais aussi leurs faiblesses.

- **les thermocouples**³⁰. Ils utilisent l'effet Seebeck, c'est à dire l'apparition d'une force électromotrice dans une boucle réalisée à l'aide de 2 fils métalliques (ou en alliage métallique) de nature différente, lorsque les 2 jonctions sont placées à des températures distinctes. La valeur de cette force électromotrice dépend directement de la différence de température entre les 2 jonctions. Les thermocouples présentent de nombreux avantages :

- les modèles standard, comme les thermocouples de type K, sont bon marché. Ces derniers sont constitués d'un fil en chromel (alliage nickel-chrome) et d'un autre en alumel (alliage nickel-aluminium), et peuvent être utilisés jusqu'à 1300°C environ.

²⁸ A. Talbi, F. Sarry, M. El Hakiki, L. Le Brizoual, O. Elmazria, P. Nicolay, P. Alnot, *Sens. Actuat. A*, **128**, 78 (2006)

²⁹ M. Tomar, V. Gupta, K. Sreenivas, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 265 (2001)

³⁰ <http://en.wikipedia.org/wiki/resistance-thermometer>

- certains types de thermocouples permettent des mesures jusqu'à des températures aussi élevées que 2300°C (type C : alliage tungstène-rhénium (5%)/alliage tungstène-rhénium (26%)). Précisons cependant que ces modèles sont, pour leur part, très cher et relativement fragiles.

- ils ont un temps de réponse très court, de quelques fractions de seconde.

Cependant les thermocouples ont aussi quelques défauts :

- ils sont relativement peu précis. Ainsi, si une application requiert une précision inférieure au degré Celsius, le thermocouple est peu indiqué.

- ils souffrent de dérives en température assez rapides (parfois après quelques heures de fonctionnement).

• **les thermomètres à résistance variable**³⁰ (ou RTD pour *Resistance Temperature Detectors*). Ils sont basés sur l'augmentation de la résistivité des métaux avec la température. Le modèle le plus connu est nommé Pt100, dont l'élément sensible est un fil de platine ayant une résistance de 100 Ω à 0°C, et 138,5 Ω à 100°C. La mesure de la résistance de ce fil permet ainsi de remonter à la température du milieu dans lequel il se trouve. Les RTD sont en général plus chers que les thermocouples. De plus, leur temps de réponse est un peu plus important (de l'ordre de la seconde) et ils ne peuvent pas être utilisés au-delà de 700°C. Par contre, ils présentent l'avantage d'être beaucoup plus précis (jusqu'à 0,01°C) et très stables dans le temps.

• **les pyromètres**. Contrairement aux thermocouples et aux RTD, ce sont des thermomètres sans contact. Ils déterminent la température d'un corps en fonction de l'intensité lumineuse rayonnée par ce dernier. Leur principal inconvénient, est qu'il nécessite la connaissance de l'émissivité ϵ du corps dont on veut mesurer la température, ce qui est délicat car celle-ci dépend en général elle-même de la température.

En choisissant de manière judicieuse les matériaux constitutifs (substrat piézoélectrique et IDT), il est possible de réaliser un dispositif SAW fonctionnant à très haute température, jusqu'à 1000°C environ³¹. Nous avons également vu, au cours du paragraphe 1.6 qu'il est possible de réaliser des capteurs SAW, en mode filaire, ayant une excellente résolution, de l'ordre de 0,1 mK pour un temps de réponse d'environ une seconde. Cette technologie pourrait donc éventuellement être une alternative aux thermocouples pour les applications (rares) requérant une très grande précision.

Les capteurs SAW sont également très intéressants dans une autre configuration. En effet, une des qualités remarquables des dispositifs SAW est qu'ils sont passifs : ils ne font que transformer le signal électrique qu'ils reçoivent. Rappelons au passage que cette transformation dépend de la température du milieu dans lequel ils se trouvent : c'est ce qui permet leur utilisation en capteurs de

³¹ M. Pereira da Cunha, T. Moonlight, R. J. Lad, G. Bernhardt, D. J. Frankel, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 2107 (2007)

température. Ils ont donc l'avantage majeur de pouvoir être interrogés à distance sans source d'énergie électrique, ni circuit électronique embarqués (l'électronique actuelle ne pouvant supporter des températures supérieures à 200°C), ce qui n'est pas le cas des thermocouples ni des RTD. Ce mode d'utilisation nécessite simplement de relier une antenne à un unique IDT, suivant 2 configurations possibles.

La première est appelée **ligne à retard réflexive**. Son principe est le suivant (Fig. 1.16) : le système d'interrogation situé à distance du capteur envoie une impulsion hertzienne. Celle-ci est transformée, via l'antenne, en une onde acoustique de surface. Sur le trajet de cette dernière sont disposés des réflecteurs qui vont partiellement renvoyer l'onde vers l'IDT, puis vers le système d'analyse par le biais de l'antenne. C'est l'écart temporel entre ces différents échos qui permet d'accéder aux caractéristiques de l'environnement dans lequel est plongé le capteur.

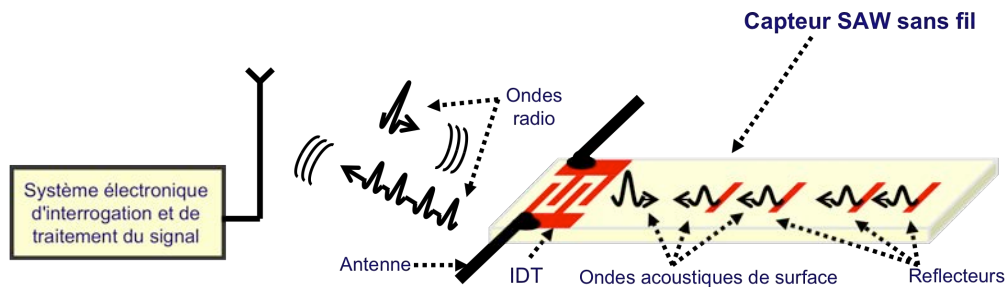


Fig. 1.16 Principe d'un capteur SAW sans-fil de type ligne à retard réflexive⁸

La configuration alternative consiste dans l'utilisation d'un **résonateur** SAW³² (Fig. 1.17). Le système d'interrogation délivre un train d'onde hertzien à une fréquence la plus proche possible de la fréquence de résonance du dispositif SAW. Lorsque le train d'onde est coupé, le résonateur va alors se décharger, et libérer l'énergie emmagasinée sous la forme d'un autre train d'onde hertzien, dont la fréquence est égale à sa fréquence propre. C'est la mesure de cette fréquence propre qui permet d'accéder aux informations concernant le milieu environnant.

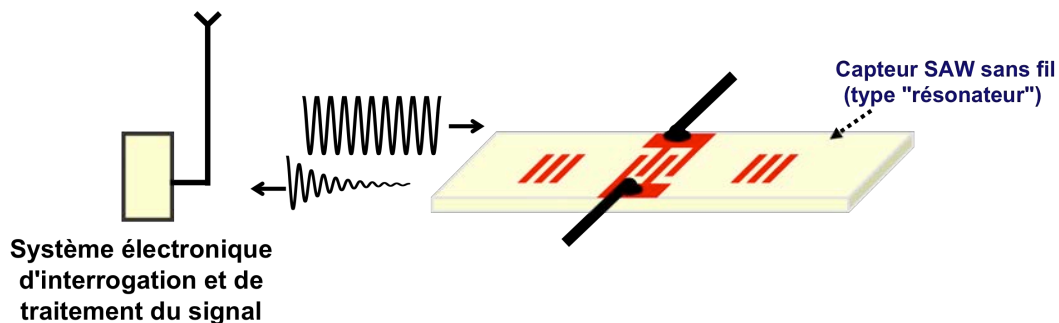


Fig. 1.17 Principe d'un capteur SAW sans-fil de type résonateur

⁸ L. M. Reindl, I. M. Shrena, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **51**, 1457 (2004)

³² J.-M Friedt, C. Droit, G. Martin, S. Ballandras, *Rev. Sci. Instr.*, **81**, 014701 (2010)

La mesure des très hautes températures à l'aide d'un capteur SAW est particulièrement intéressante dans toutes les situations où les fils électriques sont à prohiber ou sont pour le moins encombrants, et où les pyromètres ne peuvent être déployés. A titre d'exemple, citons la mesure de température sur des pièces en mouvement (bande d'acier au cours d'une opération de laminage) ou dans des enceintes devant rester fermées (par exemple à l'intérieur de la chambre de combustion d'un moteur). De nombreux corps industriels sont intéressés par cette technologie, non seulement pour la mesure de température, mais également pour celle d'autres grandeurs (déformations, contraintes, ...) : l'industrie métallurgique, celle du verre, les industries automobile, aéronautique, pétrolière et nucléaire³³ ... A l'heure actuelle, la solution la plus avancée dans ce domaine des capteurs SAW *wireless* permet de réaliser des mesures jusqu'à 400°C²¹, ce qui reste encore assez éloigné des besoins industriels.

Atteindre des températures supérieures, voire bien supérieures semble envisageable, mais nécessite de relever de nombreux challenges. Citons de manière non-exhaustive :

- sélectionner les matériaux constitutifs du dispositif SAW.
- optimiser le design de ce dispositif SAW.
- sélectionner les matériaux constitutifs de l'antenne.
- optimiser le design de l'antenne.
- optimiser la liaison entre cette antenne et le dispositif SAW.
- développer des algorithmes permettant de traiter le signal reçu et d'en extraire l'information utile (la température) avec la meilleure précision possible.

Le travail effectué au cours de cette thèse s'est focalisé sur le premier de ces "défis". L'objectif visé était la sélection, éventuellement la confection, et la caractérisation des matériaux susceptibles de constituer le capteur SAW, pour des applications à des températures comprises entre 500 et 1000°C, pendant une durée aussi longue que possible.

Le prochain paragraphe constitue le point de départ de cette démarche, avec la réalisation d'un état de l'art portant sur les substrats piézoélectriques pouvant être utilisés dans de telles conditions.

2.2 Substrats piézoélectriques utilisables à très haute température

La première qualité demandée à un substrat pour une utilisation haute température est bien sûr de présenter une excellente résistance à ces conditions, incluant la conservation de ses propriétés

³³ J. A. Thiele, M. Peirera da Cunha, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **52**, 545 (2005)

²¹ R. Fachberger, G. Bruckner, R. Hauser, L. Reindl, *Proc. IEEE Int. Freq. Contr. Symp.*, 358 (2006)

piézoélectriques. Ce n'est cependant pas la seule, notamment pour une utilisation sans-fil. Un autre point très important à prendre en considération dans ce cas est l'aspect énergétique.

En effet, les pertes enregistrées entre le signal émis par l'unité d'interrogation et de traitement du signal (Fig. 1.17), et celui finalement reçu par ce même système de la part du capteur, risquent d'être très importantes, c'est à dire supérieures à la centaine de dB dans le meilleur des cas³⁴. Il faut donc essayer de minimiser ces pertes à tous les niveaux (gain et directivité des antennes, adaptation d'impédance entre antenne et IDT, choix des matériaux, ...), afin d'amener le rapport signal sur bruit à un niveau acceptable.

De ce point de vue, deux points sont à surveiller lors du choix du substrat. Tout d'abord, il serait évidemment bienvenu que celui-ci ait un coefficient de couplage électromécanique aussi élevé que possible. Mais les pertes intrinsèques au substrat sont également liées à un phénomène autre que la transduction. Il s'agit de l'amortissement, suivant une loi exponentielle, des ondes élastiques de surface au cours de leur propagation. Ce phénomène est quantifié par une grandeur, qui s'exprime en décibel par unité de distance (parcourue) ou de temps, dénommée pertes en propagation α . Celles-ci augmentent avec la fréquence selon une loi du type¹⁰ :

$$\alpha = a.f + b.f^2$$

où a et b sont deux constantes positives intrinsèques au matériau.

Ces pertes sont liées à la génération d'ondes de volume dans le gaz en contact avec le substrat (terme linéaire en f) et à la viscosité intrinsèque du matériau (terme quadratique en f). On trouvera dans le tableau 1.5 la valeur de ces pertes pour quelques matériaux rencontrés dans le cadre de cette thèse.

Substrat	α (dB/cm) à 1 GHz
LiNbO ₃ Y-Z	3,1
Quartz ST-X	10
Langasite (0°, 138.5°, 26.6°)	15
GaPO ₄ (90°, 5°, 0°)	25
AlN/saphir	1,3

Tab. 1.5 Pertes en propagation de quelques substrats^{10,35,36}

Passons maintenant en revue les substrats potentiellement utilisables à très haute température.

³⁴ W. Buff, F. Plath, O. Schmeckebier, M. Rusko, T. Vandahl, H. Luck, F. Möller, D. C. Malocha, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 585 (1994)

¹⁰ D. P. Morgan, *Surface-wave devices for signal processing*, Elsevier (1991)

³⁵ R. Fachberger, G. Bruckner, G. Knoll, R. Hauser, L. Reindl, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **51**,1427 (2004)

³⁶ K. Uehara, C. M. Yang, T. Shibata, S. K. Kim, S. Kameda, H. Nakase, K. Tsubouchi, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 203 (2004)

2.2.1 Les substrats usuels

Il est désormais avéré que les substrats traditionnellement utilisés dans l'industrie des SAW, pour les applications de télécommunication, ne peuvent être employés à très haute température. En particulier, le **quartz**, matériau emblématique des applications électroacoustiques, subit une transition de phase (réversible) à 573°C, à l'issue de laquelle il perd une grande partie de ses propriétés piézoélectriques. De plus, Hornsteiner *et al.* ont observé une diminution drastique de l'intensité du signal provenant de dispositifs SAW à base de quartz, à partir de 500°C³⁷. Ils attribuent ce phénomène à l'augmentation du désordre cristallin à l'approche de la transition de phase. Les 2 autres substrats "vedettes" de l'industrie SAW, le **niobate et le tantalate de lithium**, subissent quant à eux une décomposition chimique qui commence à environ 300°C. Hauser *et al.* ont montré que la cinétique de ce phénomène suit une loi d'Arrhénius. Ainsi la durée de vie de dispositifs SAW basés sur le LiNbO₃ est d'environ 10 jours à 400°C, mais seulement 1 jour à 425°C et 2h à 450°C³⁸. Au-delà de cette température, ils ont constaté une détérioration importante et rapide des IDTs, qu'ils attribuent à la pyroélectricité du niobate de lithium, celle-ci entraînant la formation d'étincelles destructrices entre les doigts des IDT.

Il apparaît donc qu'il semble possible d'utiliser le niobate de lithium (ou le tantalate de lithium) jusqu'à 400°C et le quartz jusqu'à 500°C environ. Par contre, pour toutes les applications ayant lieu à des températures supérieures à 500°C, il est nécessaire de se tourner vers des substrats plus "exotiques", encore peu ou pas exploités dans l'industrie SAW conventionnelle, car "découverts" relativement récemment. Notons cependant que la forme stœchiométrique du niobate de lithium semble particulièrement résistante aux phénomènes mentionnés ci-dessus³⁹, et devrait, de fait, être étudié de manière intensive dans le futur pour les applications SAW ayant lieu à haute température.

2.2.2 Les nouveaux matériaux

Les deux matériaux qui ont été le plus investigués pour des applications électroacoustiques à très haute température, et surtout, qui ont donné les résultats les plus prometteurs sont la **langasite** (La₃Ga₅SiO₁₄) et l' **(ortho)phosphate de gallium** (GaPO₄). Signalons également l'existence de 2 autres matériaux piézoélectriques, très proches cousins de la langasite, présentant des qualités physiques équivalentes. Il s'agit de la **langanite** (La₃Ga_{5,5}Nb_{0,5}O₁₄) et de la **langatate** (La₃Ga_{5,5}Ta_{0,5}O₁₄). Si le premier n'a pas encore fait l'objet de publications importantes, le second intéresse de plus en plus la "communauté SAW/BAW"^{40,41}.

³⁷ J. Hornsteiner, E. Born, G. Fischerauer, E. Riha, *Proc. IEEE Int. Freq. Contr. Symp.*, 615 (1998)

³⁸ R. Hauser, L. Reindl, J. Biniash, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 192 (2003)

³⁹ C. H. Swanson, M. Schulz, H. Fritze, J. Shi, K. D. Becker, P. Fielitz, G. Borchardt, *Diff. Fund.*, **12**, 48 (2010)

⁴⁰ P. M. Davulis, M. Pereira da Cunha, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **57**, 59 (2010)

⁴¹ R. Bourquin, B. Dulmet, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **56**, 2079 (2009)

Le **phosphate de gallium** est un matériau dont l'histoire remonte à une quinzaine d'années⁴². Sa structure cristalline est similaire à celle du quartz. Il subit donc le même type de transition de phase que ce dernier, mais à une température bien plus élevée, de l'ordre de 930°C⁴³, tout en présentant un coefficient de couplage électromécanique 2 à 3 fois plus grand (de l'ordre de 0,3%³⁵). On peut donc anticiper une température maximale d'utilisation proche de 850°C en supposant que le comportement de ce matériau à l'approche de sa transition de phase soit le même que celui du quartz. Toutefois, à notre connaissance, aucun dispositif électroacoustique à base de GaPO₄ n'a été investigué jusqu'à des températures aussi élevées. Buff *et al.* ont mené des expériences sur des résonateurs SAW jusqu'à 700°C⁴⁴, alors que d'autres études utilisant des dispositifs SAW, mais aussi des résonateurs à onde de volume, ont atteint les 600°C^{45,46,47}.

Malgré toutes ses qualités, qui ont suscité un engouement certain à ses débuts (enfin un matériau piézoélectrique qui était capable de supporter des températures supérieures à 500°C, voire beaucoup plus !), le phosphate de gallium est tombé en désuétude ces dernières années au cours desquelles très peu de publications lui ont été consacrées dans le domaine des dispositifs SAW "haute température". Cet état de fait est principalement lié à l'absence de substrats de GaPO₄ de bonne qualité sur le marché³⁴, l'offre disponible présentant des pertes en propagation à température ambiante rédhibitoire (Tab. 1.5). Par ailleurs, il a également beaucoup souffert des excellents résultats obtenus par un autre matériau très prometteur : la langasite.

La **langasite** (parfois noté sous la forme abrégée LGS) est un matériau synthétique mis au point par des scientifiques soviétiques au début des années 80⁴⁸. Comme le phosphate de gallium, il a la même structure cristalline que le quartz, mais contrairement à ce dernier, il ne subit pas de transformation de phase sous sa température de fusion située à 1470°C⁴⁹. Comme nous l'avons déjà évoqué, il pourrait constituer une alternative très intéressante au quartz pour les applications SAW à température ambiante. En effet, plusieurs coupes thermiquement stables ont été identifiées, cependant que le coefficient de couplage électromécanique de ce matériau est 3 à 4 fois plus grand que celui du quartz, avec des valeurs allant jusqu'à 0,5% (donc assez supérieures à celles du GaPO₄). De plus, sa vitesse SAW relativement réduite par rapport à celle du quartz (Tab. 1.1) permettrait de réaliser, à

⁴² P. W. Krempf, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 949 (1994)

⁴³ P. W. Krempf, G. Schleinzner, W. Wallnöfer, *Sens. Actuat. A*, **61**, 361 (1997)

³⁵ R. Fachberger, G. Bruckner, G. Knoll, R. Hauser, L. Reindl, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **51**, 1427 (2004)

⁴⁴ W. Buff, M. Binhack, S. Klett, M. Hamsch, R. Hoffmann, F. Krispel, W. Wallnöfer, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 187 (2003)

⁴⁵ M. N. Hamidon, V. Skarda, N. M. White, F. Krispel, P. Krempf, M. Binhack, W. Buff, *Sens. Actuat. A*, **123-124**, 403 (2005)

⁴⁶ M. N. Hamidon, V. Skarda, N. M. White, F. Krispel, P. Krempf, M. Binhack, W. Buff, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **53**, 2465 (2006)

⁴⁷ P. W. Krempf, C. Reiter, W. Wallnöfer, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 949 (2002)

⁴⁸ A. A. Kaminskii, B. V. Mill, G. G. Khodzhabayyan, A. F. Konstantinova, A. I. Okorochkov, I. M. Silvestrova, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **80**, 387 (1983)

⁴⁹ J. Hornsteiner, E. Born, E. Riha, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **163**, R3 (1997)

fréquence fixée, des dispositifs plus petits⁵⁰. Précisons également que les constantes élastiques, piézoélectriques et diélectriques de la langasite, ainsi que leurs coefficients de variation en température sont connus jusqu'au 2^{ème} ordre^{51,52}. Enfin, des wafers allant jusqu'à 4" de diamètre sont commercialement disponibles.

La langasite a fait l'objet, ces dix dernières années, d'un très grand nombre de publications portant sur les applications SAW à très haute température. Celles-ci ont permis de mettre en avant son potentiel exceptionnel dans ce domaine, comme l'illustre les quelques résultats spectaculaires ci-dessous :

- aucune publication (à une exception près très récente⁵³) n'a mis en évidence une quelconque détérioration d'un substrat de langasite après exposition à des températures élevées.

- un signal SAW a été mesuré jusqu'à 1085°C sur un dispositif à base de langasite. Les auteurs ont souligné que cette limite n'était pas liée à la LGS, mais plutôt au packaging utilisé³⁷.

- des dispositifs SAW basés sur la langasite ont été continuellement testés pendant 5 mois et demi à 800°C, montrant une stabilité permettant d'envisager des applications⁵⁴.

- les substrats de LGS ont également subi avec succès des tests de chocs thermiques jusqu'à 700°C⁵³. A notre connaissance, aucune investigation n'a été menée à des températures supérieures.

Malgré tout, la langasite souffre aussi de faiblesses. Ainsi, la plupart des études qui lui ont été consacrées ont été réalisées dans l'air ou le diazote. Son comportement à haute température dans d'autres atmosphères, courantes dans l'industrie (H_2 , NH_x , H_2S , ...), est pour l'instant mal connu.

Mais la limitation la plus importante de la langasite consiste probablement dans l'augmentation drastique avec la fréquence et la température de ses pertes en propagation. Fachberger *et al.* ont montré que cette augmentation s'établit à environ une décade entre la température ambiante et 350°C seulement. A cette température, ces pertes atteignent environ 15 dB/mm à 1 GHz, soit 15 fois plus que le quartz ST-X à température ambiante⁵⁵ (Tab. 1.5). Les auteurs de cette étude estiment donc que cette fréquence de 1 GHz constitue une limite absolue pour des capteurs SAW basés sur la langasite, devant fonctionner à haute température. Les données concernant ces pertes ne sont pas disponibles pour les températures supérieures à 350°C, mais si elles venaient à augmenter à nouveau d'une décade entre 350 et 700°C, elles atteindraient alors la valeur de 150 dB/mm à 1 GHz et 700°C ! Il paraît donc très probable que pour de telles températures, la fréquence maximale envisageable soit en fait nettement

⁵⁰ J. Thiele, M.P. da Cunha, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 1750 (2003)

⁵¹ A. Bungo, C. Jian, K. Yamaguchi, Y. Sawada, R. Kimura, S. Uda, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 231 (1999)

⁵² D. C. Malocha, M. Pereira da Cunha, E. Adler, R. C. Smythe, S. Frederick, M. Chou, R. Helmbold, Y. S. Zhou, *Proc. IEEE/ELA Int. Freq. Contr. Symp. Exhibition*, 200 (2000)

⁵³ J. Bardong, G. Bruckner, M. Kraft, R. Fachberger, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 1680 (2009)

³⁷ J. Hornsteiner, E. Born, G. Fischerauer, E. Riha, *Proc. IEEE Int. Freq. Contr. Symp.*, 615 (1998)

⁵⁴ M. Pereira da Cunha, R. J. Lad, T. Moonlight, G. Bernhardt, D.J. Frankel, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 205 (2008)

⁵⁵ R. Fachberger, G. Bruckner, R. Hauser, C. Ruppel, J. Biniash, L. Reindl, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 1223 (2004)

inférieure à 1 GHz. Le tableau 1.6, qui indique les températures maximales (à notre connaissance) effectivement atteintes pour différentes fréquences de fonctionnement, semble valider cette hypothèse. Précisons qu'au cours de toutes ces expériences, les dispositifs SAW étaient interrogés en mode filaire. Dans le cas d'une utilisation sans fil, les pertes liées à l'onde hertzienne s'ajoutant à celle due au capteur SAW, toutes les températures du tableau seraient revues à la baisse.

Fréquence de fonctionnement du dispositif SAW	Température maximale atteinte
100 MHz	1085°C ³⁷
167 MHz	850°C ⁵⁴
434 MHz	750°C ⁵⁶
1 GHz	500°C ⁵⁵

Tab. 1.6 Température maximales atteintes par des dispositifs SAW (en mode filaire) utilisant la langasite comme substrat, pour différentes fréquences de fonctionnement

Cette limitation en fréquence est extrêmement problématique dans le cadre de la réalisation de capteurs SAW sans-fil. En effet, ces capteurs ne peuvent fonctionner que dans des bandes de fréquence autorisées pour les applications industrielles, scientifiques et médicales, appelées bandes ISM. Celles-ci sont situées, pour les fréquences accessibles par les dispositifs SAW, à 434 MHz, 869 MHz et 2,45 GHz (Tab. 1.7).

Fréquence centrale	433,92 MHz	869 MHz	2,45 GHz
Bande passante autorisée	± 0,87 MHz	± 1 MHz	± 50 MHz

Tab. 1.7 Caractéristiques des bandes ISM adaptées aux dispositifs SAW

Il ressort du tableau 1.6 que la bande ISM à 2,45 GHz est totalement inutilisable pour les applications SAW haute température (500-1000°C) utilisant la langasite comme substrat. La fréquence de 869 MHz pourrait peut-être convenir jusqu'à 600°C environ en mode filaire, mais sûrement pas en utilisation sans-fil. La bande ISM de plus basse fréquence, à 434 MHz, est donc celle qui paraît la plus adaptée à la langasite, même s'il est peu probable, toujours d'après les données du tableau 1.6, que le capteur puisse fonctionner au-delà de 800°C (ce qui constituerait déjà une performance remarquable).

Cette contrainte à utiliser la fréquence de 434 MHz pose de nombreux problèmes :

³⁷ J. Hornsteiner, E. Born, G. Fischerauer, E. Riha, *Proc. IEEE Int. Freq. Contr. Symp.*, 615 (1998)

⁵⁴ M. Pereira da Cunha, R. J. Lad, T. Moonlight, G. Bernhardt, D.J. Frankel, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 205 (2008)

⁵⁶ M. Honal, R. Fachberger, T. Holzheu, E. Riha, E. Born, P. Pongratz, A. Bausewein, *Proc. IEEE/EIA Int. Freq. Contr. Symp. Exhibition*, 113 (2000)

⁵⁵ R. Fachberger, G. Bruckner, R. Hauser, C. Ruppel, J. Biniash, L. Reindl, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 1223 (2004)

- elle limite la sensibilité du capteur SAW, qui dépend directement de la fréquence de fonctionnement. Le décalage fréquentiel induit par une modification de température donnée, toutes choses étant égales par ailleurs, est presque 6 fois plus important pour un dispositif fonctionnant à 2,45 GHz plutôt qu'à 434 MHz.

- elle ne permet pas de réaliser des mesures sur une plage de température très importante. En effet, la bande passante autorisée limite les excursions, autour de la fréquence centrale de la bande, à 0,87 MHz, ce qui représente 0,2% de cette fréquence centrale, ou encore 2000 ppm (Tab. 1.7). Pour un dispositif ayant un TCF de 40 ppm/°C, cela représente une variation de température de seulement 50°C !! De ce point de vue, seule la bande ISM à 2,45 GHz permet des mesures sur une plage de plusieurs centaines de degrés, avec une bande passante autorisée de ± 50 MHz, ce qui représente 2% de la fréquence centrale, c'est à dire une valeur 10 fois plus importante que pour la bande à 434 MHz.

- enfin, elle limite fortement la réduction des dimensions de l'antenne associée au capteur. A la fréquence de 434 MHz, une antenne quart d'onde mesure en effet 17 cm, dimensions difficilement compatibles avec un capteur SAW ayant une surface de l'ordre de 10 mm².

Finalement, malgré toutes ses qualités, il semble bien qu'il soit indispensable de trouver une alternative à la langasite, celle-ci ne pouvant convenir pour l'ensemble des applications SAW à haute température, en mode sans-fil.

2.2.3 "L'outsider"

Comme nous l'avons vu, aucun substrat monocristallin ne convient mieux aux applications SAW "haute température" que la langasite. A l'heure actuelle, la seule alternative crédible à ce dernier ne peut donc se trouver que du côté des films minces piézoélectriques, et en particulier de l'AIN.

Jusqu'alors, aucune étude n'a vraiment porté sur l'utilisation de ce matériau dans des dispositifs SAW fonctionnant à haute température, l'étude la plus avancée s'arrêtant à 350°C⁵⁷ (cette situation vient en fait d'évoluer très récemment avec la publication en 2010 de deux études portant sur ce thème^{58,59}). Pourtant, l'AIN a été identifié voilà une douzaine d'années comme un candidat très sérieux pour ce type d'applications, au même titre que le phosphate de gallium GaPO₄ et la langasite^{37,60}. Il faut dire qu'il dispose de sérieux arguments.

⁵⁷ R. Cuervo, J. Pedrós, A. Navarro, A. F. Braña, J. L. Pau, E. Munõz, F. Calle, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, **19**, 189 (2008)

⁵⁸ T.-T. Yen, C.-M. Lin, X. Zhao, V. V. Felmetger, D. G. Senesky, M. A. Hopcroft, A. P. Pisano, *Proc. IEEE Int. Conf. MEMS*, 731 (2010)

⁵⁹ T. Aubert, O. Elmazria, B. Assouar, L. Bouvot, M. Oudich, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 203503 (2010)

³⁷ J. Hornsteiner, E. Born, G. Fischerauer, E. Riha, *Proc. IEEE Int. Freq. Contr. Symp.*, 615 (1998)

⁶⁰ D. Damjanovic, *Current Opinion Sol. State Mater. Sci.*, **3**, 469 (1998)

L'AlN est un matériau réfractaire ayant une température de fusion proche de 3200°C⁶¹, caractérisé par une excellente stabilité chimique à température ambiante⁶². A plus haute température, celle-ci dépend de l'atmosphère qui l'entoure. Ainsi, s'il est stable dans le vide jusqu'à 1040°C, seuil au-delà duquel il subit une décomposition chimique⁶¹, ses limites sont attendues autour de 800°C dans l'air, où il subit une réaction d'oxydation, alors que celles-ci atteignent 1200°C dans une atmosphère mixte N₂/H₂ (90%-10%)⁶³. De plus, sa piézoélectricité est conservée jusqu'à 1150°C⁶⁴. Enfin c'est un semi-conducteur à large bande interdite (gap de 6,2 eV), ce qui permet à sa résistivité électrique de rester très élevée même à haute température⁶⁵.

Dans le domaine des SAW, l'AlN dispose aussi de qualités très intéressantes, comme nous l'avons précédemment évoqué. Il est surtout connu pour être le matériau piézoélectrique caractérisé par la plus grande vitesse avec une valeur de l'ordre de 5600 m/s (pour les ondes de Rayleigh) pour l'orientation (001), qui est la plus facile à obtenir. Son coefficient de couplage électromécanique est légèrement inférieur à celui de la langasite avec une valeur de 0,3%. Par contre, ses pertes en propagation à température ambiante sont inférieures, voire très inférieures, le rapport des deux atteignant une décade (Tab. 1.5) (précisons cependant que ces pertes sont très dépendantes de la qualité du film utilisé). Cette dernière caractéristique est primordiale car elle permet d'envisager la fabrication d'un capteur SAW sans-fil, pour les hautes températures, fonctionnant à des fréquences supérieures à 434 MHz.

L'équipe *micro et nanosystèmes* de l'Institut Jean Lamour, au sein de laquelle a été effectuée la présente thèse, a une longue histoire avec l'AlN, étant à sa création une composante d'un laboratoire spécialisé dans la physique des plasmas, et donc en partie dans le dépôt des couches minces (le LPMIA : Laboratoire de Physique des Milieux Ionisés et Applications). Elle a notamment réalisé des dispositifs SAW fonctionnant à une fréquence de 7,5 GHz, en combinant l'utilisation de la structure AlN/diamant à celle de la lithographie électronique⁶⁶. **En conséquence, tenant compte du potentiel de l'AlN et de l'originalité de la thématique, un des objectifs majeurs initialement posés pour cette thèse était de cerner les possibilités réelles de ce matériau pour la réalisation d'un capteur SAW pouvant fonctionner à très haute température.**

Restait à définir le substrat sur lequel seraient déposés les films d'AlN. Notre choix s'est porté sur le saphir. Celui-ci dispose en effet de sérieux atouts :

⁶¹ O. Ambacher, M. S. Brandt, R. Dimitrov, T. Metzger, M. Stutzmann, R. A. Fisher, A. Miehr, A. Bergmaier, G. Dollinger, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **14**, 3532 (1996)

⁶² A. D. Katnani, K. I. Papatomas, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **5**, 1335 (1987)

⁶³ C-Y. Lin, F-H. Lu, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28**, 691 (2008)

⁶⁴ N. D. Patel, P. S. Nicholson; *Ndt Int.*, **23**, 262 (1990)

⁶⁵ O. Elmazria, M. B. Assouar, P. Renard, P. Alnot, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **196**, 416 (2003)

⁶⁶ P. Kirsch, M. B. Assouar, O. Elmazria, M. El Hakiki, V. Mortet, P. Alnot, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **54**, 1486 (2007)

- il est tout d'abord très stable à haute température, ce qui est évidemment primordial⁶⁷.
- il est caractérisé par une vitesse SAW très élevée, ce qui permettra de ne pas "gâcher" les excellentes dispositions de l'AlN dans ce domaine. De plus, l'orientation (0001) présente une vitesse comprise entre 5550 (direction x) et 5700 m/s (direction de propagation y) pour les ondes de Rayleigh, quasiment identique à celle de l'AlN (001) qui est de 5600 m/s, ce qui minimise les phénomènes de dispersion.
- cette orientation (0001), finalement retenue, permet également la réalisation de dépôts hétéro-épitaxiés par pulvérisation cathodique, garantissant l'obtention de films d'AlN hautement orientés, et par là, ayant des propriétés piézoélectriques optimisées⁶⁸.
- des substrats et des wafers de saphir d'excellente qualité, tout en étant relativement bon marché, sont facilement disponibles.

Enfin, la structure bicouche AlN/Saphir peut être déclinée dans une version particulièrement intéressante pour les applications visées, dite "à IDTs enterrés". Celle-ci consiste à réaliser les électrodes sur le substrat de saphir, avant d'effectuer le dépôt d'AlN, de telle sorte qu'elles se trouvent à l'interface du substrat et du film piézoélectrique (Fig. 1.18).

Cette configuration permet de réaliser une protection très élégante des IDTs contre les agressions mécaniques extérieures, tout en portant la valeur maximale du coefficient de couplage électromécanique à 0,7%, soit assez nettement au-dessus de celui de la langasite²⁵. Mais ses avantages ne s'arrêtent pas là, comme nous le verrons au cours du chapitre 2, dédié au choix des matériaux constituant les IDTs pour les applications "haute température".

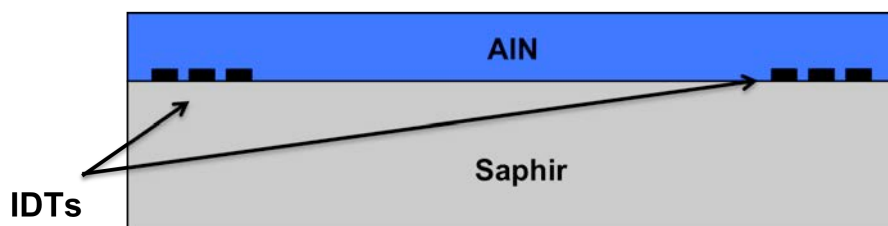


Fig. 1.14 Structure SAW à IDTs "enterrés"

2.2.4 Conclusion

L'utilisation des dispositifs SAW à très haute température nécessite un choix minutieux des matériaux constitutifs, ce qui est l'objet de cette thèse. Le chapitre 2 portera spécifiquement sur cette sélection au niveau des IDTs. Ce premier chapitre a, quant à lui, permis d'effectuer un tour d'horizon des substrats piézoélectriques aptes à être utilisés dans de telles conditions. Il en ressort qu'à l'heure actuelle, parmi les substrats monocristallins, seule la langasite réunit toutes les garanties nécessaires.

⁶⁷ *High-temperature oxidation-resistant coatings*, National Academy of Sciences, Washington D.C., USA (1970)

⁶⁸ M-A. Dubois, P. Mural, *J. Appl. Phys.*, **89**, 6389 (2001)

²⁵ C. Caliendo, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 033505 (2008)

Cependant, l'augmentation drastique de ses pertes en propagation acoustiques avec la fréquence et la température limite fortement son utilisation en mode sans-fil, où seule la bande ISM à 434 MHz semble raisonnablement envisageable pour les applications visées. Malheureusement, celle-ci, à divers titres, est beaucoup moins intéressante que la bande à 2,45 GHz. De plus, si la langasite a démontré ses qualités à haute température dans l'air, ou dans le diazote, son comportement est mal connu dans d'autres types d'atmosphère. Pour ces deux raisons, il est nécessaire de lui trouver une alternative. Comme nous l'avons évoqué quelques lignes plus haut, il ne semble pas qu'un substrat monocristallin puisse remplir ce rôle. Il ne reste donc plus qu'à se tourner vers les films minces piézoélectriques, et en particulier le nitrure d'aluminium (AlN), qui a été identifié voilà une dizaine d'années comme un candidat potentiel très sérieux pour les applications SAW à haute température. Un des objectifs majeurs de cette thèse sera de vérifier expérimentalement ces potentialités, ce qui n'a pas, à notre connaissance, été réalisé jusqu'à présent.

Chapitre 2.

**Quels matériaux choisir pour
la réalisation d'IDTs destinés
à opérer à haute température
(500-1000°C) ?**

1. Introduction : état de l'art/objectifs du chapitre

Le matériau constituant les électrodes d'un dispositif SAW destiné à fonctionner à très haute température (500-1000°C) doit réunir plusieurs qualités essentielles :

- il doit être bon conducteur électrique, afin d'assurer au capteur la meilleure réponse possible (en termes d'intensité), point essentiel dans le cas d'une utilisation sans-fil, où les pertes sont très importantes. Ce premier point impose quasi obligatoirement l'utilisation d'un métal ou d'un alliage métallique, même si quelques céramiques pourraient aussi convenir (Tab. 2.1).
- sa température de fusion doit être supérieure à la plage de température cible. Cette condition est bien sûr nécessaire, mais pas suffisante, comme nous le verrons par la suite.
- il doit être aussi inerte chimiquement que possible. Ce point est évidemment primordial dans le cas d'une utilisation à très haute température, eu égard à l'augmentation de la vitesse de toute réaction chimique avec cette grandeur. Ainsi des transformations cinétiquement bloquées (ou presque) à température ambiante peuvent se révéler « redoutables » à très haute température, comme dans le cas de l'oxydation du cuivre. Il faut noter qu'une réaction chimique impliquant les électrodes ne conduirait pas systématiquement à la destruction de ces dernières, mais entraînerait une modification de leurs propriétés physiques, et en particulier élastiques, ce qui se traduirait inévitablement par un déplacement de la fréquence centrale du capteur SAW et donc une perte de fiabilité de ce dernier^{1,2}.

Matériau	Température de fusion (°C)	Résistivité ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	
Métal	Al	660	2,7
	Cu	1083	1,7
	Au	1063	2,3
	Rh	1960	4,7
	Pt	1769	10,6
	Ir	2443	5,3
	W	3380	5,5
Alliage	CuAl (95,5/4,5)	350	11,2
	NiCr (80/20)	1150	110
	PtIr (90/10)	1800	23,6
Céramique	CoSi ₂	1326	16,5
	TiN	2950	24
	WC	2800	5,6

Tab. 2.1 Température de fusion et résistivité électrique de quelques matériaux pouvant être utilisés pour la réalisation des électrodes du capteur³. Pour les alliages, les nombres entre parenthèses représentent des pourcentages massiques.

¹ W. Buff, M. Binhack, S. Klett, M. Hamsch, R. Hoffmann, F. Krispel, W. Wallnöfer, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 187 (2003)

² M. N. Hamidon, V. Skarda, N. M. White, F. Krispel, P. Krempl, M. Binhack, W. Buff, *Sens. Actuat. A*, **123-124**, 403 (2005)

³ J. Hornsteiner, E. Born, G. Fischerauer, E. Riha, *Proc. IEEE Int. Freq. Contr. Symp.*, 615 (1998)

L'aluminium est le métal le plus couramment utilisé pour la réalisation de dispositifs SAW fonctionnant à température ambiante. Son rapport conductivité électrique/prix est en effet excellent, tandis que sa densité et ses propriétés élastiques sont proches de celles des substrats piézoélectriques couramment utilisés, ce qui permet de minimiser les phénomènes de réflexion interne des ondes élastiques sur les doigts des IDTs, mais également les effets de *mass loading* (voir chapitre 1), qui peuvent considérablement compliquer la tâche des fabricants dans le design d'un dispositif SAW. Malheureusement, l'utilisation de l'aluminium est très limitée en température. En effet, bien que sa "température de fusion soit de 660°C, il est caractérisé par des phénomènes d'électromigration importants à partir de 300°C⁴, conduisant à une détérioration rapide des IDTs réalisés dans ce métal. D'autres métaux bien connus des électriciens, comme le cuivre ou le tungstène, ne peuvent être retenus, car ils présentent une réactivité chimique, notamment avec l'oxygène, trop élevée à haute température. Le même problème se pose avec la plupart des alliages ou les céramiques réfractaires conductrices comme le nitrure de titane TiN⁵. En fait, il semble que seuls les métaux dit « nobles », de la famille du platine, ou leurs alliages, puissent réunir les qualités citées en début de chapitre, à savoir une bonne conductivité électrique, une température de fusion élevée et une inertie chimique importante. On trouvera dans le tableau 2.2 la liste de ces métaux, ainsi que leur température de fusion et leur résistivité électrique.

Les propriétés chimiques des différents métaux nobles sont cependant loin d'être équivalentes. Ainsi, la solubilité de l'oxygène dans le palladium est très importante à haute température. L'iridium, le ruthénium et l'osmium s'oxydent à des températures comprises entre 700 et 800°C, et leurs oxydes sont volatiles⁶. Quant au rhodium, il s'oxyde également, mais la couche formée est passivante. En fait, le plus célèbre métal de cette famille, le platine, constitue une exception, et présente, de loin, la meilleure inertie chimique dans l'air à haute température. En effet, s'il existe à la surface du platine une très fine (quelques nanomètres) couche d'oxyde à température ambiante, celle-ci disparaît au-delà de 400°C⁷. Ainsi, le platine est le seul métal de cette famille pour lequel aucune variation de masse n'est détectée lorsqu'il est chauffé dans l'air, et ce jusqu'à 1000°C⁷.

Cette dernière propriété rend bien sûr le platine incontournable pour la réalisation de dispositifs SAW haute température, d'autant plus que d'autres arguments penchent en sa faveur. Son prix est légèrement moins important que celui des autres métaux nobles (mis à part l'or). La plupart des laboratoires de recherche sur les matériaux (notamment l'IJL) possèdent une cible ou des pépites de platine, permettant de le déposer par pulvérisation ou par évaporation par faisceau d'électron. Les paramètres de dépôt ou de gravure du platine sont donc en général bien connus, ce qui n'est pas toujours le cas de ses « cousins »³.

⁴ M. Pekarčíková, M. Hofmann, S. Menzel, H. Schmidt, T. Gemming, K. Wetzig, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **52**, 911 (2005)

⁵ C. Alépée, Ph. D. Thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Lausanne, Suisse (2000)

⁶ C. A. Krier, R. I. Jaffee, *J. Less-Common Metals*, **5**, 411 (1963),

⁷ J. C. Chaston, *Platinum Metals Rev.*, **9**, 51 (1965)

Métal	Température de fusion (°C)	Résistivité électrique ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
Or	1063	2,3
Palladium	1550	10,5
Platine	1773	10,6
Rhodium	1966	4,7
Ruthénium	2334	7,7
Iridium	2440	5,3

Tab. 2.2 Quelques caractéristiques des métaux nobles⁸

Tout ceci explique probablement pourquoi une écrasante majorité des travaux publiés sur l'utilisation des dispositifs SAW à haute température a été conduite avec des électrodes en platine^{1,3,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18}. A notre connaissance, seuls Thiele *et al.* ont réalisé des IDTs avec un autre métal noble que le platine, en l'occurrence du palladium. Il faut néanmoins préciser que le but des auteurs était alors d'utiliser la grande capacité d'absorption en dihydrogène H₂ de ce métal pour réaliser un capteur de gaz¹⁴.

Malheureusement, toute médaille ayant un revers, la grande inertie chimique des métaux nobles, et en particulier du platine, les empêche de former des liaisons chimiques solides avec les oxydes, comme le quartz ou la langasite, et avec les nitrures, comme l'AlN. Autrement dit, l'adhésion de ces métaux nobles sur les substrats piézoélectriques couramment utilisés pour réaliser des dispositifs SAW est plus que précaire¹⁹. Une solution très classique pour remédier à ce problème consiste à déposer une fine couche métallique à l'interface entre le substrat piézoélectrique et le platine, appelée « couche d'adhésion » ou encore « couche d'accroche »⁵ (Fig. 2.1). Le caractère métallique de cette couche est indispensable car si les métaux nobles ne présentent pas une bonne tenue mécanique sur les oxydes, celle-ci est tout à fait correcte sur les métaux en général. Le mécanisme garant de cette adhésion est

⁸ <http://www.goodfellow.com>

¹ W. Buff, M. Binhack, S. Klett, M. Hamsch, R. Hoffmann, F. Krispel, W. Wallnöfer, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 187 (2003)

³ J. Hornsteiner, E. Born, G. Fischerauer, E. Riha, *Proc. IEEE Int. Freq. Contr. Symp.*, 615 (1998)

⁹ J. Hornsteiner, E. Born, E. Riha, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **163**, R3 (1997)

¹⁰ J. Thiele, M.P. da Cunha, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 1750 (2003)

¹¹ T. Aubert, F. Sarry, O. Elmazria, L. Bouvot, B. Assouar, P. Nicolay, M. Hehn, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 820 (2008)

¹² T. Aubert, O. Elmazria, B. Assouar, L. Bouvot, Z. Bournebe, M. Hehn, S. Weber, M. Oudich, P. Alnot, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 1672 (2009)

¹³ M. Honal, R. Fachberger, T. Holzheu, E. Riha, E. Born, P. Pongratz, A. Bausewein, *Proc. IEEE/EIA Int. Freq. Contr. Symp. Exhibition*, 113 (2000)

¹⁴ J. Thiele, M.P. da Cunha, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **52**, 545 (2005)

¹⁵ I. Shrena, D. Eisele, E. Mayer, L. Reindl, J. Bardong, M. Schmitt, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 209 (2008)

¹⁶ J. Bardong, M. Schulz, M. Schmitt, I. Shrena, D. Eisele, E. Mayer, L. Reindl, H. Fritze, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 326 (2008)

¹⁷ P. Nicolay, O. Elmazria, F. Sarry, T. Aubert, L. Bouvot, M. Hehn, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 1877 (2008)

¹⁸ J. Bardong, G. Bruckner, M. Kraft, R. Fachberger, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 1680 (2009)

¹⁹ R. M. Tiggelaar, R. G. P. Sanders, A. W. Groenland, J. G. E. Gardeniers, *Sens. Actuat. A.*, **152**, 39 (2009)

tout simplement la formation d'un alliage métallique à l'interface entre la couche de platine et la couche d'accroche²⁰. Ce métal doit être réfractaire, afin qu'il résiste aux conditions extrêmes imposées, mais il ne doit bien sûr pas appartenir à la famille des métaux nobles, sans quoi cette couche intermédiaire présentera elle-même des problèmes d'adhésion. A titre d'exemple, on peut donc dire que le titane ($T_f = 1668^\circ\text{C}$), le zirconium ($T_f = 1855^\circ\text{C}$), le tantale ($T_f = 3017^\circ\text{C}$), le cobalt ($T_f = 1495^\circ\text{C}$) ou encore le chrome ($T_f = 1907^\circ\text{C}$) constituent de bons candidats pour réaliser cette couche d'adhésion. Enfin, plusieurs études ont montré que l'épaisseur idéale de cette dernière se situe entre 10 et 20 nm²¹.

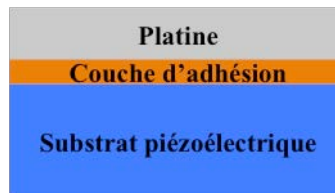


Fig. 2.1 : Schéma de principe de l'amélioration des qualités d'adhésion des films de platine

En pratique, en dehors de nos travaux, seuls le titane^{2,3,13,22} et le zirconium^{10,14,15,16,22} ont été testés à haute température comme couche d'adhésion pour des IDTs en platine. Par ailleurs, le tantale a également été étudié mais en dehors d'applications SAW : les films de Pt/Ta servaient d'éléments résistifs destinés à amener la température entre 700 et 900°C à l'intérieur de microréacteurs chimiques^{5,23}.

Les performances de ces trois métaux comme couche d'adhésion pour le platine sont bien résumées dans une étude de Maeder *et al.*, où ils comparent leur comportement après un recuit de 10 minutes à 620°C dans une atmosphère de dioxygène O₂ à faible pression (10 Pa)²⁴. Ce travail montre clairement la supériorité du zirconium et du tantale sur le titane. En effet, la diffusion de l'oxygène à travers le platine étant très rapide²⁵, les auteurs ont constaté l'oxydation des 3 couches d'adhésion. Cependant, alors que le zirconium et le tantale ne diffusent pas à travers leur oxyde respectif, ZrO₂ et Ta₂O₅, le titane est très mobile à travers l'oxyde TiO₂, puis à travers le platine. Cette différence engendre des comportements distincts (Fig. 2.2).

Dans le cas du zirconium et du tantale, les couches d'oxyde formées restent stables à l'interface entre le film mince de platine et le substrat (ici de la silice SiO₂). Cette oxydation n'est alors pas un réel problème dans le sens où les auteurs n'ont pas constaté de problème d'adhésion après le recuit : la couche d'oxyde joue parfaitement le rôle de couche d'accroche (l'alliage métallique qui assure à

²⁰ D. S. Ballantine, R. M. White, S. J. Martin, A. J. Ricco, E. T. Zellers, G.C. Frye, H. Wohltjen, *Acoustic wave sensors*, Academic Press (1997)

²¹ L. I. Maissel, R. Glang, *Handbook of thin film technology*, McGraw-Hill, New York, USA (1970)

²² M.N. Hamidon, V. Skarda, N.M. White, F. Krispel, P. Krempf, M. Binhack, W. Buff, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **53**, 2465 (2006)

⁵ C. Alépée, Ph. D. Thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Lausanne, Suisse (2000)

²³ R. M. Tiggelaar, J. W. Berenschot, J. H. de Boer, R. G. P. Sanders, J. G. E. Gardeniers, R. E. Oosterbroek, A. Van den Berg, M. C. Elwenspoek, *Lab Chip*, **5**, 326 (2005)

²⁴ T. Maeder, L. Sagalowicz, P. Muralt, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 2007 (1998)

²⁵ M. Lisker, T. Hur'yeva, Y. Ritterhaus, E. P. Burte, *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 9294 (2007)

l'échelle atomique cette adhésion ne subit peut-être pas cette oxydation). La situation est tout autre dans le cas du titane pour lequel des précipités de TiO_2 se forment dans les joints de grains de la couche de platine, entraînant des conséquences fâcheuses. Tout d'abord, le film mince de TiO_2 formé n'a plus l'épaisseur requise, ce qui entraîne une perte d'adhésion du platine. Le deuxième problème est la modification des propriétés électriques du film de platine au fur et à mesure de sa « contamination » par le titane et surtout par l'oxyde de titane TiO_2 . Enfin, la formation de précipités de TiO_2 entraîne l'apparition de tensions mécaniques importantes dans le film de platine conduisant à son craquellement, et *in fine* à la perte de continuité électrique.

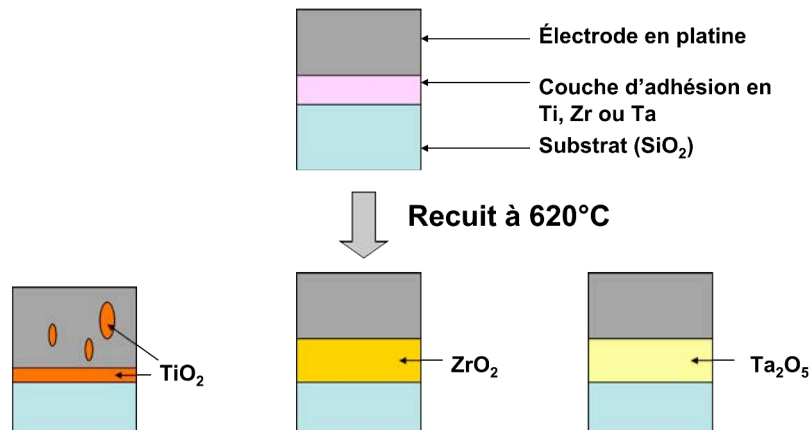


Fig. 2.2 Comportement à 620°C des couches d'adhésion en titane, tantale et zirconium d'après l'étude de Maeder *et al.*²⁴

Plusieurs études confirment ces résultats, montrant l'incapacité du titane à être utilisé au-delà de 600°C, mais également le comportement plus favorable du tantale et du zirconium jusqu'à 700°C^{2,10,13,14,15,22}. En particulier, Bernhardt *et al.* ont montré en réalisant des profils de diffusion par AES que le zirconium ne diffuse pas du tout à travers le platine après 8h de recuit à 700°C²⁶. Tiggelaar *et al.* ont obtenu le même résultat avec le tantale mais dans le cas d'une expérience durant seulement 20 minutes, à 700°C également¹⁹.

Cependant, que ce soit avec une couche d'adhésion en zirconium ou en tantale, une détérioration progressive des films de platine est observée au-delà de cette température. Dans le cas du zirconium, Shrena *et al.* évoquent un phénomène de démouillage qui commence à 730°C, et qui conduit au-delà de 750°C à la décomposition du film en « gouttelettes »¹⁵ (Fig. 2.3). Da Cunha *et al.* décrivent le même type de phénomène commençant aux alentours de 700°C, se traduisant par la

²⁴ T. Maeder, L. Sagalowicz, P. Muralt, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 2007 (1998)

² M. N. Hamidon, V. Skarda, N. M. White, F. Krispel, P. Krempf, M. Binhack, W. Buff, *Sens. Actuat. A*, **123-124**, 403 (2005)

¹⁰ J. Thiele, M.P. da Cunha, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 1750 (2003)

¹³ M. Honal, R. Fachberger, T. Holzheu, E. Riha, E. Born, P. Pongratz, A. Bausewein, *Proc. IEEE/EIA Int. Freq. Contr. Symp. Exhibition*, 113 (2000)

¹⁴ J. Thiele, M.P. da Cunha, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **52**, 545 (2005)

¹⁵ I. Shrena, D. Eisele, E. Mayer, L. Reindl, J. Bardong, M. Schmitt, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 209 (2008)

²² M.N. Hamidon, V. Skarda, N.M. White, F. Krispel, P. Krempf, M. Binhack, W. Buff, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **53**, 2465 (2006)

²⁶ G. Bernhardt, C. Silvestre, N. LeCursi, S.C. Moulzolf, D.J. Frankel, R.J. Lad, *Sens. Actuat. B*, **77**, 368 (2001)

¹⁹ R. M. Tiggelaar, R. G. P. Sanders, A. W. Groenland, J. G. E. Gardeniers, *Sens. Actuat. A*, **152**, 39 (2009)

formation d'agglomérats entraînant une perte de continuité du film, et donc celle du signal électrique²⁷. Il est important de préciser que lors de ces études, l'épaisseur du film de platine était pour la première de 75 nm et de 50 nm pour la seconde.

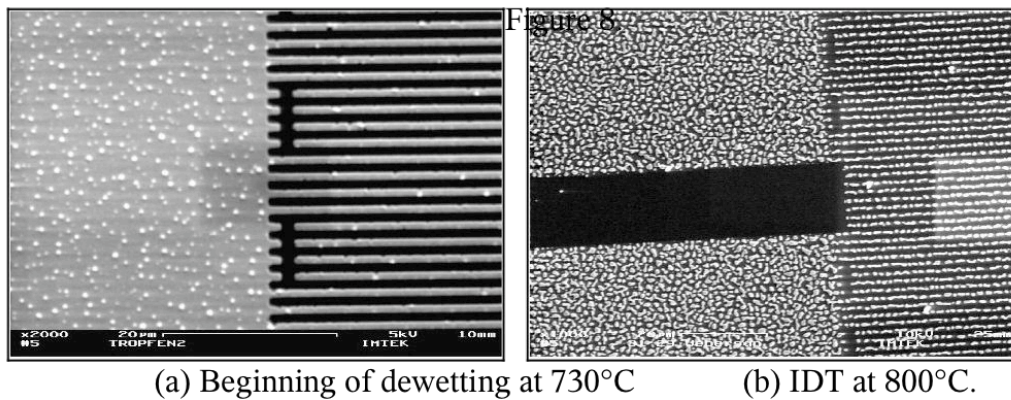


Fig. 2.3 Images, obtenues par microscopie optique, d'IDTs en platine avec couche d'adhésion en zirconium, après recuit à 730°C (a) et 800°C (b)¹⁵

Dans le cas du tantale, la perte de continuité du film de platine apparaît également, mais à des températures, semble-t-il, supérieures. Ainsi, pour un film de 200 nm d'épaisseur, et pour un recuit d'une heure, la perte de continuité électrique n'intervient qu'au-delà de 950°C⁵. Ce résultat est confirmé par Tiggelaar *et al.*. Cependant, l'épaisseur du film de platine joue un rôle non négligeable puisque ces derniers auteurs notent que pour un film de 100 nm d'épaisseur, cette rupture intervient dès 850°C. La comparaison absolue des performances du zirconium et du tantale à l'aide de ces résultats est donc délicate puisque il n'existe pas d'épaisseur commune à ces 2 couches d'adhésion (le maximum est de 75 nm dans le cas Zr alors que le minimum est 100 nm dans le cas Ta) dans les études précitées.

Au regard de cet état de l'art, en partie réalisé dans les premiers mois de ce travail de thèse, mais aussi en fonction des matériaux disponibles au laboratoire, il a été décidé d'étudier le comportement des IDTs en platine avec une couche d'adhésion à définir entre le tantale, le cobalt et l'iridium. Les épaisseurs ont été fixées à 100 nm pour le film de platine et 10 nm pour la couche d'adhésion, ces valeurs étant couramment utilisées pour la réalisation des IDTs destinés à la haute température.

Les objectifs des travaux réalisés dans le cadre de ce chapitre peuvent être résumés au nombre de trois :

- tout d'abord sélectionner parmi le tantale, le cobalt et l'iridium, la couche d'adhésion présentant les propriétés les plus intéressantes.

²⁷ M. Pereira da Cunha, T. Moonlight, R. J. Lad, G. Bernhardt, D.J. Frankel, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 2107 (2007)

⁵ C. Alépée, Ph. D. Thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Lausanne, Suisse (2000)

- une fois cette sélection effectuée, déterminer la durée de vie de ces électrodes à très haute température, c'est à dire à 900°C (température limite d'un des fours que nous avons utilisés).
- enfin, comprendre l'origine de la détérioration de ces électrodes, afin de proposer des solutions permettant d'augmenter significativement leur durée de vie dans ces conditions.

Il est bien évident que les résultats obtenus peuvent être fortement influencés par l'atmosphère dans laquelle est placé le capteur SAW. **Les expériences réalisées à haute température dans ce chapitre l'ont été principalement dans l'air, mais également parfois dans un vide assez avancé. Par ailleurs, afin que les caractérisations réalisées sur ces électrodes, et notamment les caractérisations SAW, soient le moins possible influencées par le substrat, et donc les plus simples possibles à interpréter, il a été décidé d'utiliser la langasite (coupe Y-X) comme substrat piézoélectrique, de par sa grande stabilité à très haute température.**

2. Etude de différentes couches d'adhésion

Les matériaux étudiés ci-dessous comme couche d'adhésion pour les films minces de platine sont au nombre de trois :

- le **tantale**, couramment utilisé dans ce but comme l'a montré l'état de l'art décrit ci-dessus.
- le **cobalt**, métal réfractaire, n'apparaissant pas dans cet état de l'art.
- l'**iridium**, métal noble, cependant moins inerte chimiquement que le platine, et donc peut-être plus enclin à "se lier" au substrat.

2.1 Procédure expérimentale

Afin d'étudier le comportement de ces couches d'adhésion, différents échantillons (que nous allons décrire ci-dessous) ont subi des recuits à une température de 900°C ou 1000°C, pendant une durée de 30 minutes. Ces recuits ont été effectués dans un four tubulaire (tube en quartz) ouvert à ses deux extrémités (Fig. 3.7), les échantillons reposant sur une petite plaque d'alumine, placée en son centre. Il est important de noter que ces échantillons ont été introduits et extraits du four aussi vite que possible, afin de simuler des chocs thermiques courants dans les processus industriels.

L'état des échantillons a été étudié avant et après recuit à l'aide de quatre techniques de caractérisation :

- la caractérisation électrique RF de dispositifs SAW, puisque la finalité de ce travail est la réalisation de capteurs SAW. Plus précisément, nous avons mesuré l'amplitude du paramètre S_{21} en fonction de la fréquence, à l'aide d'un analyseur de réseaux (voir chapitre 1).

- la microscopie optique afin de visualiser l'état de surface des IDTs.
- l'imagerie MEB (microscope électronique à balayage), permettant d'affiner les résultats donnés par la microscopie optique.
- La spectroscopie de masse des neutres secondaires (SNMS) afin d'obtenir des profils de diffusion chimique.

La majorité des échantillons étudiés étaient des dispositifs SAW, de type ligne à retard, dotés d'IDTs uniformes, avec une longueur d'onde de 14 ou 24 μm . Ces dispositifs SAW ont été fabriqués sur des substrats de langasite, de coupe Y-X. A cette fin, 10 nm de tantale, cobalt ou iridium ont été déposés sur le substrat, suivi de 100 nm de platine (Fig. 2.4). Le tantale, le cobalt et le platine ont été déposés par pulvérisation cathodique dans le même bâti, alors que l'iridium a été déposé par évaporation à l'aide d'un faisceau d'électrons dans un bâti spécifique, nécessitant une remise à l'aire avant le dépôt de platine. On notera parfois par la suite les films correspondants de la manière suivante: Pt/Ta, Pt/Co et Pt/Ir.

Les IDTs ont été réalisés par lithographie optique classique, suivi d'une gravure par un faisceau d'ions argon Ar^+ , appelée gravure IBE, le platine étant très difficile à graver par voie chimique. Un petit nombre d'échantillons n'a pas subi ces étapes de lithographie-gravure IBE, étant destinés aux analyses SNMS.

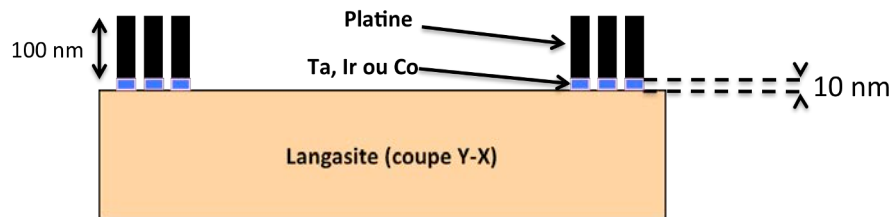


Fig. 2.4 Nature des échantillons étudiés

2.2 Résultats obtenus avec l'iridium

2.2.1 Qualité de l'adhésion

Le premier résultat d'importance concernant la couche d'adhésion en iridium a été obtenu bien avant le moindre test à haute température. En effet, à l'issue de l'étape de fabrication des dispositifs SAW par lithographie-gravure IBE, il s'est avéré que la grande majorité des IDTs en Pt/Ir (environ 90%) présentait de nombreuses zones détériorées, les rendant inutilisables (Fig. 2.5).

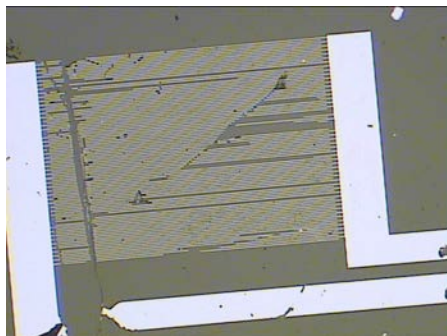


Fig. 2.5 Image d'un IDT en Pt/Ir obtenue au microscope optique (avant recuit)

Ces défauts, se présentant sous la forme de zones où le métal a été arraché, semblent indiquer que les films de Pt/Ir se caractérisent par une adhésion très précaire au substrat de langasite. Il n'est pas possible d'exclure que ce problème soit lié au changement de bâti entre le dépôt d'iridium et celui de platine, ce transfert pouvant provoquer une oxydation des premières couches atomiques d'iridium qui empêcherait la formation de l'alliage Pt-Ir garant de l'accroche du film de platine. Cependant, le phénomène observé pourrait tout aussi bien n'être simplement qu'une manifestation des faibles qualités d'adhérence des métaux nobles, et donc de l'iridium.

2.2.2 Caractérisation électrique RF

La figure 2.6 (a) montre que du point de vue électrique, les IDTs en Pt/Ir supportent bien une température de 900°C pendant 30 minutes, le signal SAW n'étant quasiment pas affecté par ce traitement. Si on porte la température du recuit à 1000°C, pour la même durée (Fig. 2.6 (b)), certaines modifications non négligeables apparaissent sur la caractérisation électrique du dispositif SAW, en particulier une augmentation des pertes d'insertion qui passent de -30 à -33 dB.

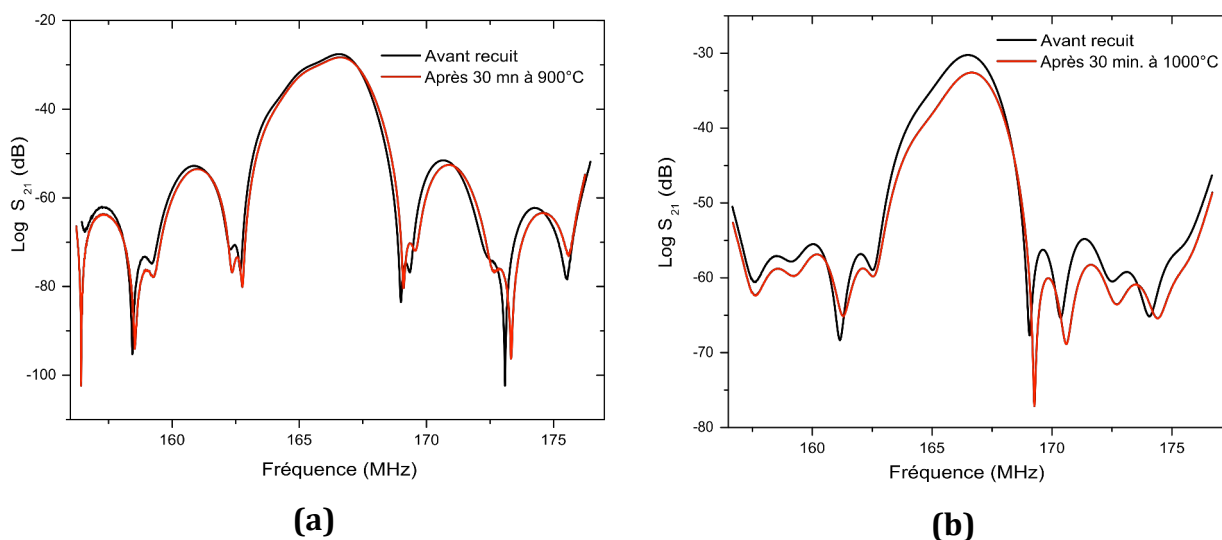


Fig. 2.6 Caractérisation électrique de dispositifs SAW basés sur la structure LGS/Ir/Pt avant recuit et après 30 minutes de recuit à 900°C (a) ou 1000°C (b)

2.2.3 Microscopie optique

Les images obtenues au microscope optique confirment les résultats ci-dessus. En effet, il apparaît sur la figure 2.7 (b) que le recuit à 900°C n'engendre pas de réelle détérioration du transducteur, les doigts apparaissant intacts à cette échelle, ce qui explique la stabilité du signal électrique. Par contre, on remarque, par rapport à la référence (Fig. 2.7 (a)), une modification importante au niveau du bus de connexion (piste reliant les doigts d'un même peigne) avec l'apparition de "tâches" circulaires, peu résolues au microscope optique.

Les images relevées après le recuit à 1000°C sont beaucoup plus spectaculaires. Les doigts des IDTs se sont affinés et sont mêmes coupés à certains endroits (Fig. 2.7 (c)), tandis que le bus de connexion semble être criblée de petits trous. Un agrandissement plus important (Fig. 2.7 (d)) confirme ces résultats, tout en révélant la présence de tâches circulaires sur ce bus de connexion, assez équivalentes à celles observées sur la figure 2.6 (b). Leur nature est impossible à établir à l'aide de cette image. L'état de dégradation des IDTs est tel que le signal électrique obtenu (Fig. 2.6 (b)), finalement peu modifié par rapport à l'original, est plutôt inattendu. Il semble cependant évident que la durée de vie des IDTs en Pt/Ir à cette température ne peut pas être beaucoup plus importante que 30 minutes.

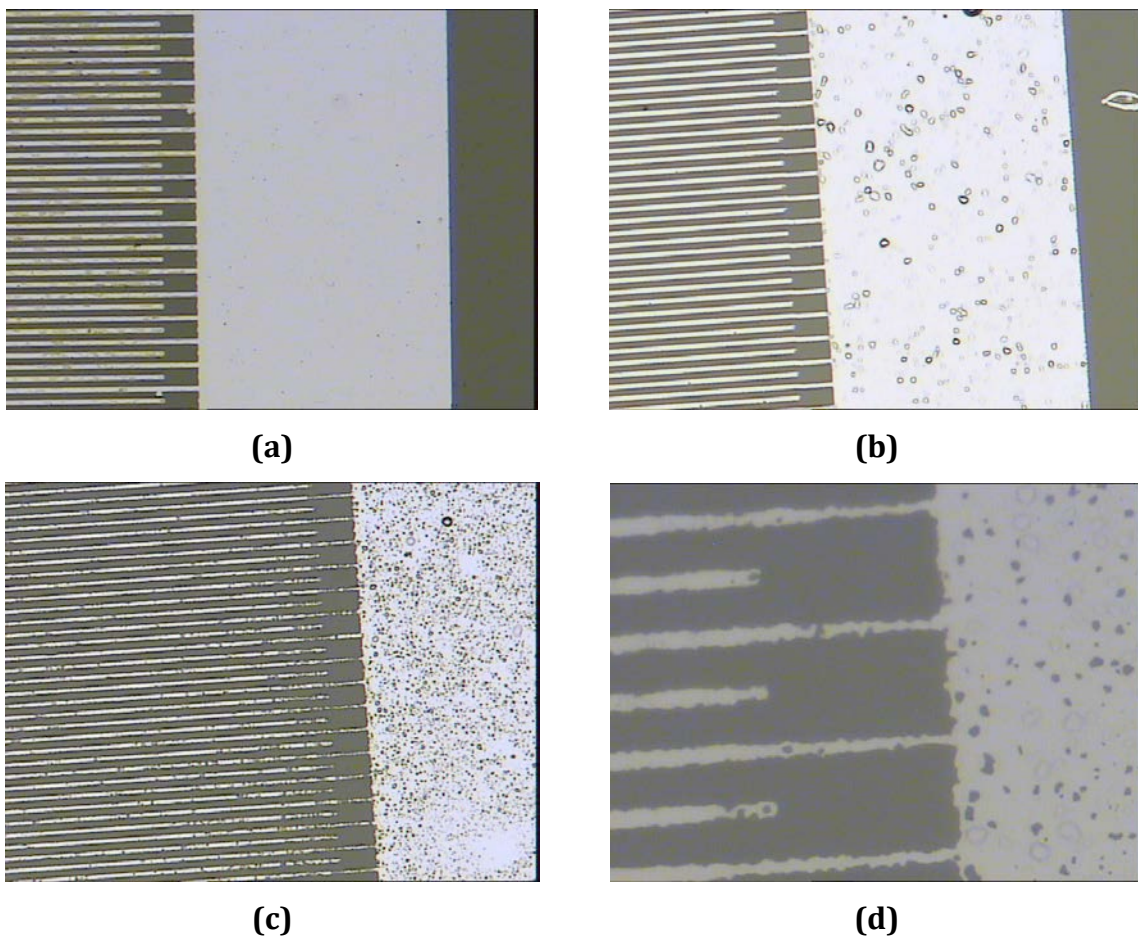


Fig. 2.7 Images d'IDTs en Pt/Ir obtenues au microscope optique, avant recuit (a), après 30 minutes de recuit à 900°C (b), après 30 minutes de recuit à 1000°C (c et d). La longueur d'onde est de 14 microns.

2.2.4 Images MEB

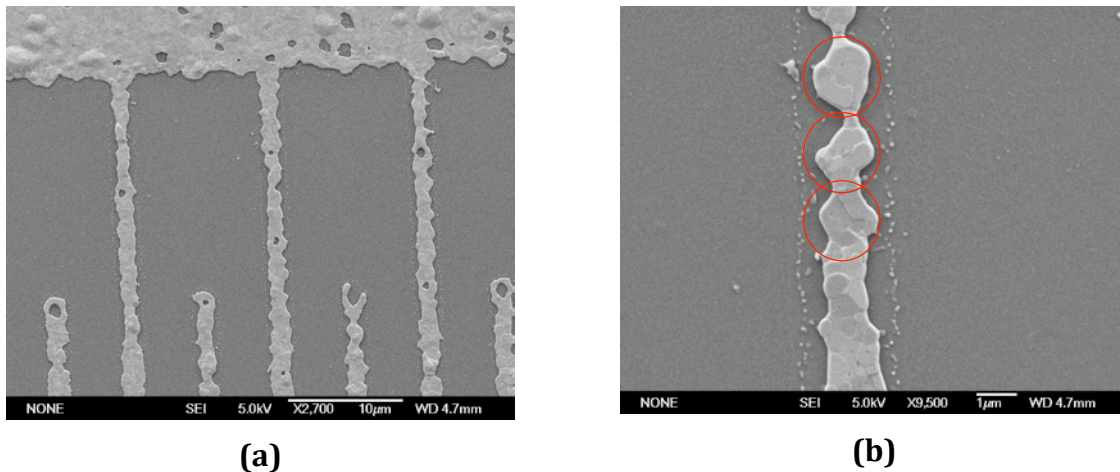


Fig. 2.8 Images MEB des doigts d'un IDT en Pt/Ir suite à 30 minutes de recuit à 1000°C

Les images MEB (Fig. 2.8) confirment la détérioration importante des doigts de l'IDT après le recuit à 1000°C, se traduisant notamment par un affinement, nettement visible sur la figure 2.8 (b) où la trace du doigt initial semble encore visible. Il semble également sur cette dernière image qu'au niveau des doigts, le métal tend à se rassembler en petits paquets circulaires (suggérés par les cercles rouges ajoutés sur l'image), ce rassemblement conduisant à une rupture de la continuité du doigt.

De plus, les "tâches" circulaires mal résolues en microscopie optique sont nettement visibles (Fig. 2.9 (a)). Il s'agit manifestement de "cloques" métalliques (*blisters* en anglais) comme le suggère la figure 2.9 (b), obtenue en incidence rasante. La formation de ce type de cloques sur des films de platine déposés sans couche d'adhésion a été rapportée dans plusieurs publications, leur apparition étant considérée comme un des premiers signes d'adhésion précaire du film¹⁹. Cette interprétation est tout à fait en accord avec nos observations précédentes qui soulignaient le manque d'adhérence des films de Pt/Ir.

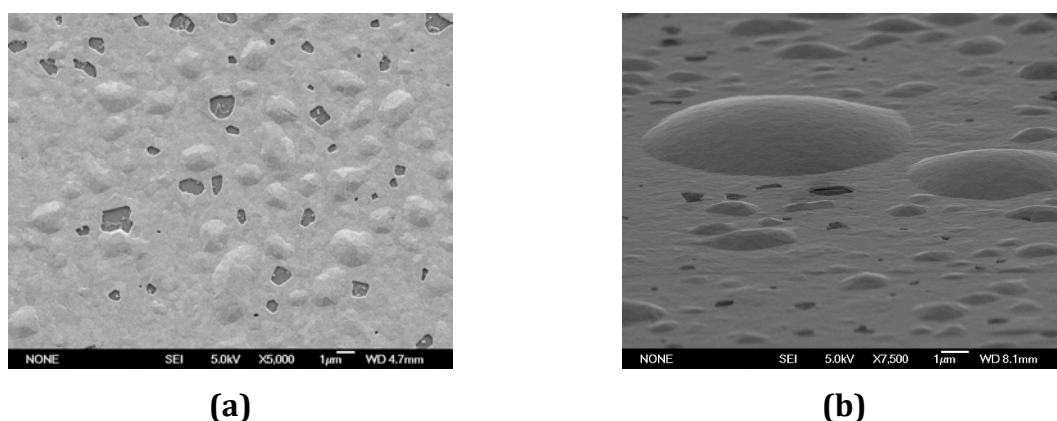


Fig. 2.9 Images MEB du bus de connexion d'un IDT en Pt/Ir suite à 30 minutes de recuit à 1000°C, vue de dessus (a) et en incidence rasante (b)

¹⁹ R. M. Tiggelaar, R. G. P. Sanders, A. W. Groenland, J. G. E. Gardeniers, *Sens. Actuat. A.*, **152**, 39 (2009)

2.3 Résultats obtenus avec le cobalt

2.3.1 Qualité de l'adhésion

Contrairement au cas précédent, l'adhésion des films de Pt/Co n'a jamais été prise en défaut au cours de nos travaux, aussi bien à température ambiante, qu'après recuit à 900 ou 1000°C.

2.3.2 Caractérisation électrique RF

Comme dans le cas des films de Pt/Ir, la caractérisation de dispositifs SAW ayant des IDTs en Pt/Co semble montrer que ce type de métallisation supporte bien d'être exposé pendant 30 minutes à une température de 900°C, la réponse du dispositif ne montrant aucune modification notable (Fig. 2.10 (a)).

La situation est tout autre après le recuit à 1000°C : l'ensemble de la courbe de caractérisation s'est translaté verticalement, les pertes d'insertion passant d'environ -25 dB à -60 dB (Fig. 2.10 (b)). Cet affaiblissement spectaculaire du signal SAW suggère que les IDTs en Pt/Co ont probablement subi d'importantes modifications au cours de ce traitement.

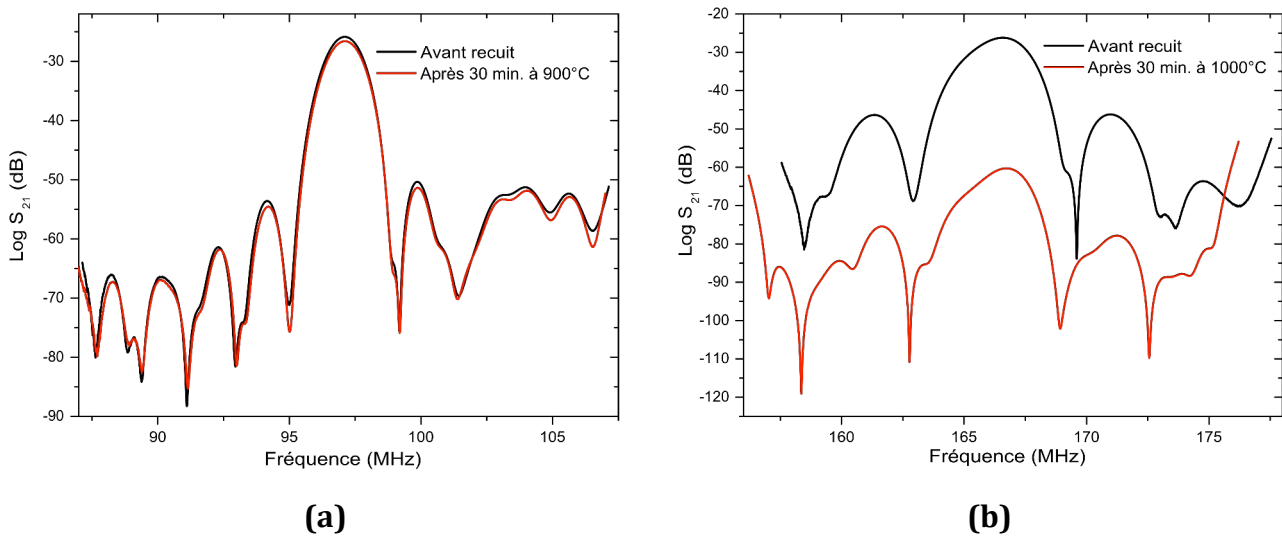


Fig. 2.10 Caractérisation électrique de dispositifs SAW basés sur la structure LGS/Co/Pt avant recuit et après 30 minutes de recuit à 900°C (a) ou 1000°C (b)

2.3.3 Microscopie optique

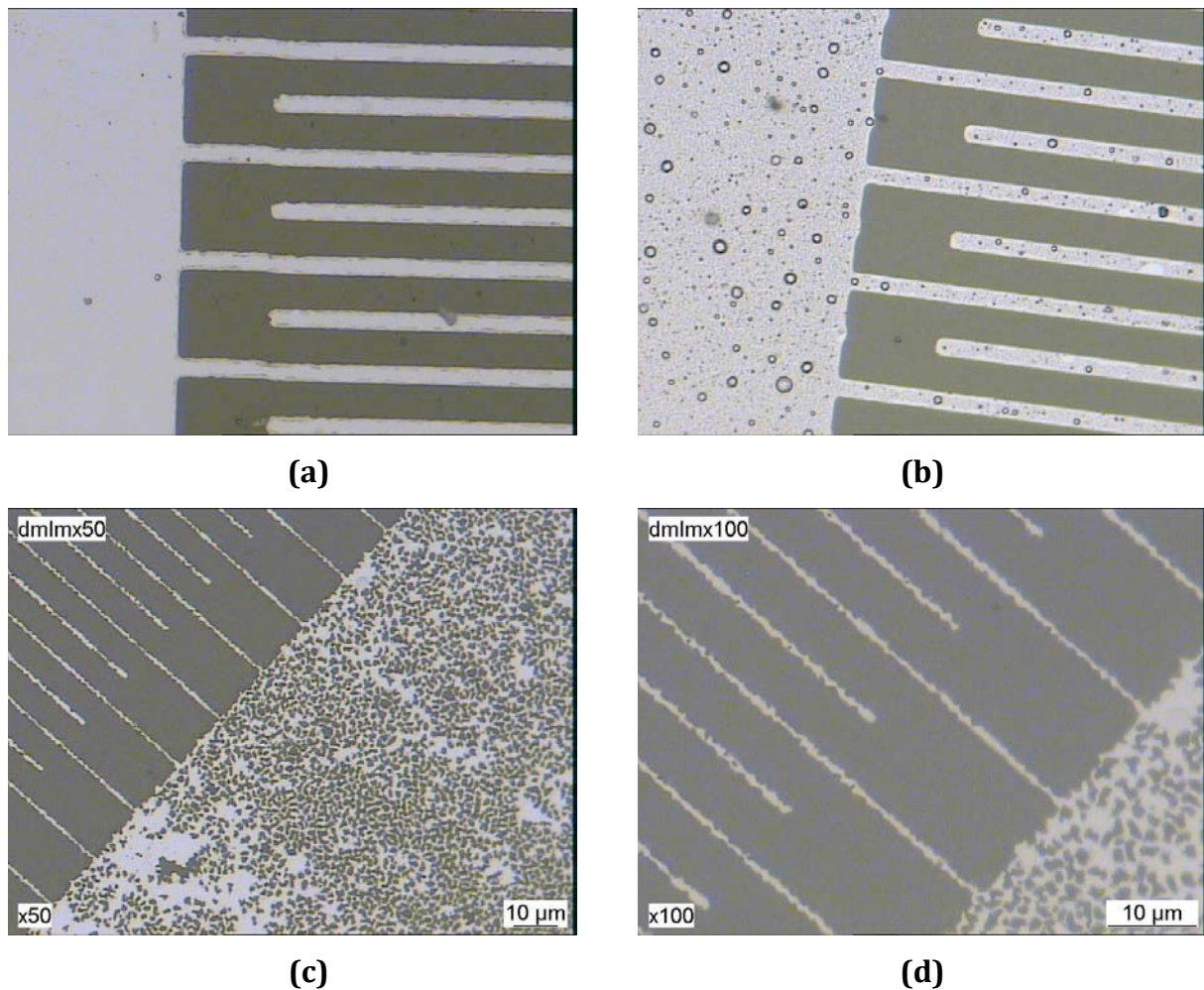


Fig. 2.11 Images d'IDTs en Pt/Co obtenues au microscope optique, avant recuit (a), après 30 minutes de recuit à 900°C (b), après 30 minutes de recuit à 1000°C (c et d).

Les images obtenues au microscope optique confirment effectivement que l'état des électrodes est beaucoup plus dégradé après le recuit à 1000° C qu'après celui à 900°C. La principale modification induite par ce dernier est l'apparition de nombreuses "tâches" circulaires, aussi bien sur les doigts du transducteur que sur le *bus de connexion*. Leur aspect est proche de trous ayant la forme d'une couronne très fine. Par contre, le taux de métallisation et donc l'intégrité des doigts semblent être préservé (Fig. 2.11 (b)), ce qui explique que la réponse SAW soit peu modifiée après ce recuit à 900°C (Fig. 2.10 (a)).

Comme dans le cas de la couche d'adhésion en iridium, la situation est tout à fait différente à 1000°C. Le bus semble avoir subi un phénomène de délaminage très important (Fig. 2.11 (c)), tandis que les doigts des IDTs sont extrêmement affinés et coupés par endroit (Fig. 2.11 (d)), ce qui résulte probablement du même phénomène de délaminage, et permet de comprendre la spectaculaire détérioration du signal SAW.

2.3.4 Images MEB

Les images MEB de l'échantillon recuit à 900°C pendant 30 minutes montrent que les tâches circulaires observées sur celui-ci en microscopie optique sont en fait des "cloques" (Fig. 2.12 (a)). Cependant, la nature de ces cloques semble différente de celles observées dans le cas des films de Pt/Ir (Fig. 2.9). Dans le cas de ces dernières, la surface des cloques était parfaitement lisse, alors qu'ici, on devine une rugosité importante (Fig. 2.12 (b)) : les plus grosses cloques semblent même facettées et présenter des grains à leur surface (Fig. 2.12 (c)).

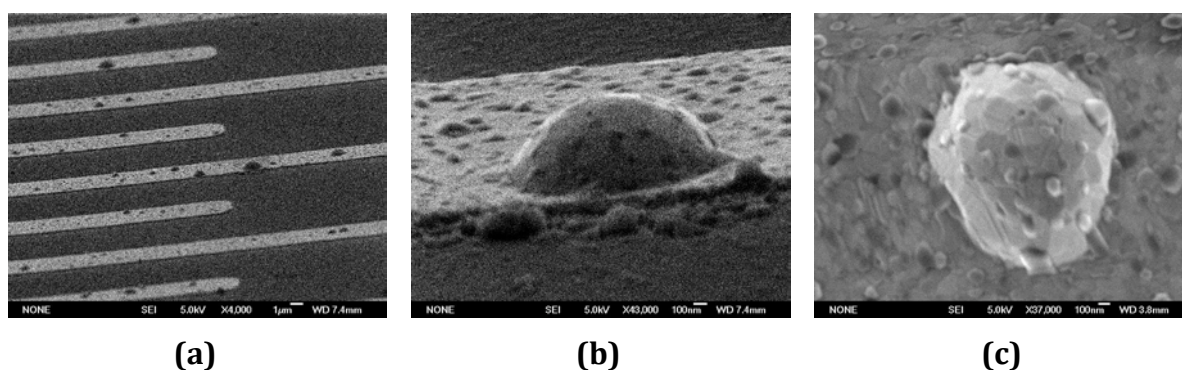


Fig. 2.12 Images MEB d'un IDT en Pt/Co après recuit à 900°C (a), gros plan sur un doigt (b), et sur une "cloque" (c)

Les images MEB de l'échantillon recuit à 1000°C confirment les observations effectuées avec le microscope optique : le film de platine comporte de nombreux trous (Fig. 2.13 (a)) et les doigts des IDTs semblent très affinés (Fig. 2.13(c)). On remarque également la présence d'une couche très granuleuse sous le film de platine, nettement visible à travers les trous dans ce film, ou à la périphérie des doigts des IDTs : il s'agit probablement de cobalt ou d'oxyde de cobalt (voir ci-après).

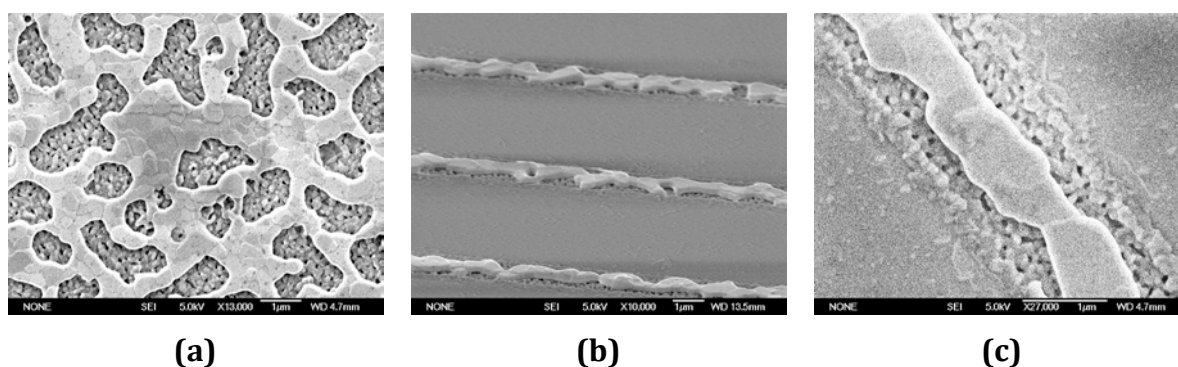


Fig. 2.13 Images MEB d'un IDT en Pt/Co après 30 min. de recuit à 1000°C : gros plan sur le bus (a), vue de profil des doigts (b), gros plan sur un doigt (c)

2.3.5 Profils de diffusion obtenus par SNMS

Afin de mieux comprendre l'origine des phénomènes observés sur les images ci-dessus, des échantillons de type Pt/Co/LGS ont ensuite été analysés par SNMS. Afin de faciliter l'expérience,

l'épaisseur du film de platine a été réduite à 20 nm (au lieu de 100 nm dans le cas de dispositifs SAW), et celle de cobalt a été portée à 20 nm (au lieu de 10 nm). Cette dernière modification a été pratiquée afin de mieux "voir" la fine couche de cobalt, tandis que le but de la première était de "contenir" l'épaisseur à graver lors de l'analyse.

La figure 2.14 (a) représente le profil de diffusion obtenu sur un échantillon de référence (non-recuit). Celui-ci est très simple à interpréter dans le sens où l'on voit clairement s'enchaîner au fur et à mesure de la gravure (l'axe des abscisses représente le temps écoulé depuis le début de l'abrasion) les signaux correspondant au platine, puis au cobalt, et enfin aux différents éléments présents dans la langasite.

La situation est complètement bouleversée après 20 minutes de recuit à 800°C (Fig. 2.14 (b)). Les premières secondes de gravure ne montrent aucun signal lié au platine, mais bien celui du cobalt ! De plus, le niveau de l'oxygène est également remarquablement important. Il semble donc que ce soit désormais une couche d'oxyde de cobalt CoO_2 qui est à la surface de l'échantillon ! Ce n'est que lorsque cette couche d'oxyde a été complètement traversée qu'apparaît la couche de platine. Enfin, on observe toujours sous celle-ci le substrat de langasite. Il apparaît donc qu'au cours du recuit, le film de cobalt ait complètement et rapidement diffusé à travers le platine, avant d'être oxydé en surface, ce qui implique que le cobalt diffuse plus vite que l'oxygène à travers le platine. Bien que nous n'ayons pas effectué d'images MEB de cet échantillon, il est probable que sa surface n'ait pas du tout l'aspect "troué" de la figure 2.13 (a), car lors d'une analyse SIMS, la surface sondée est un carré dont le côté mesure plusieurs centaines de microns, qui contiendrait donc un très grand nombre de "trous". On devrait donc dans ce cas voir en surface d'autres éléments que le cobalt et l'oxygène, comme le platine ou les éléments présents dans la langasite.

Cette analyse nous permet maintenant de proposer un scénario permettant d'expliquer la dégradation des électrodes en Pt/Co observée aussi bien en microscopie optique qu'au MEB. Lors du recuit, le cobalt diffuse rapidement à travers le platine. Cependant, dans le cas des dispositifs SAW, l'épaisseur de platine étant plus importante, il est probable que l'oxygène rencontre le cobalt dans le film de platine, avant qu'il n'atteigne la surface. L'oxydation du cobalt a donc lieu dans le film de platine, ce qui provoque des tensions très importantes dans ce dernier dont les cloques facettées observées au MEB après le recuit à 900°C sont probablement une manifestation (Fig. 2.12 (b) et (c)). Si le recuit dure plus longtemps ou a lieu à plus haute température (dans l'hypothèse où les différences observées entre les recuits à 900°C et à 1000°C sont uniquement d'origine cinétique et non thermodynamique), l'oxydation prend plus d'ampleur, les tensions dans le film de platine deviennent trop importantes, ce qui conduit à "l'éclatement" des cloques à sa surface, laissant un film de platine "déchiré" et donc plein de trous (Fig. 2.13 (a)). Ce phénomène est tout à fait semblable à celui décrit dans la littérature en ce qui concerne le comportement des couches d'adhésion en titane, que nous avons reporté dans l'état de l'art effectué au début de ce chapitre.

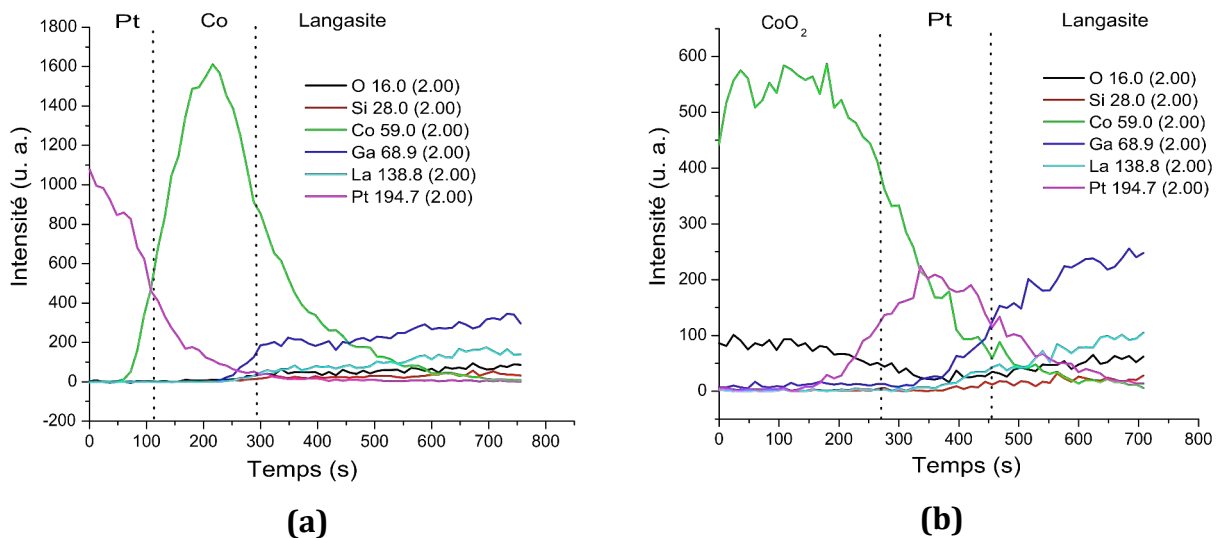


Fig. 2.14 Profil de diffusion des échantillons de type Pt/Co/LGS obtenus par SNMS avant recuit (a) et après 20 min. à 800°C (b)

2.4 Résultats obtenus avec le tantale

2.4.1 Qualité de l'adhésion

Comme dans le cas des films de Pt/Co, l'adhésion des films de Pt/Ta s'est toujours montrée très satisfaisante, aussi bien avant qu'après recuit à 900 ou 1000°C.

2.4.2 Caractérisation électrique RF

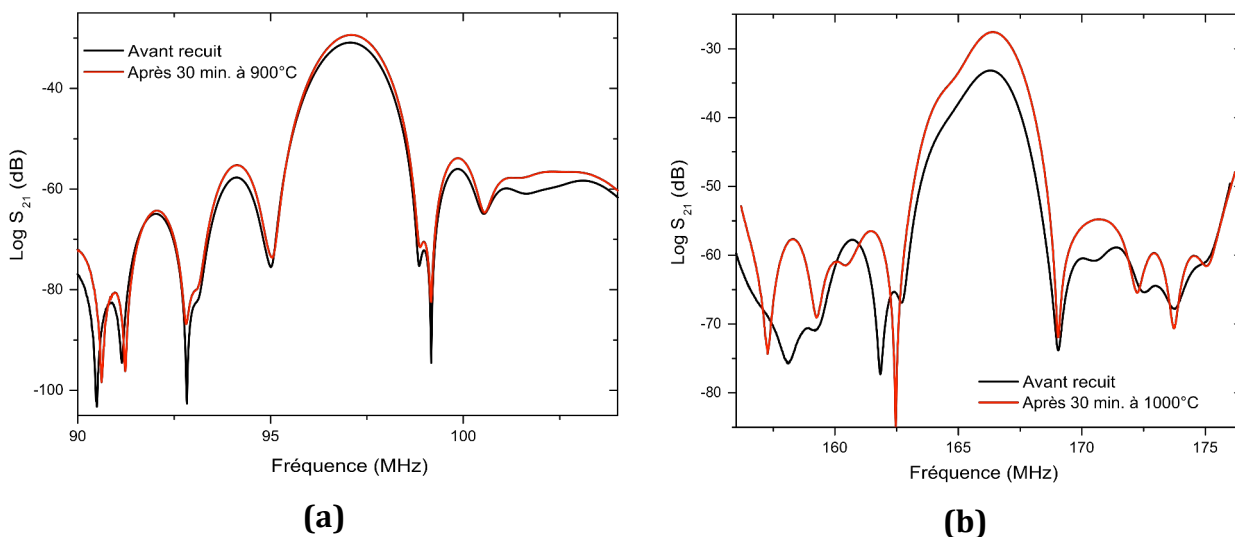


Fig. 2.15 Caractérisation électrique de dispositifs SAW basés sur la structure Pt/Ta/LGS avant recuit et après 30 minutes de recuit à 900°C (a) ou 1000°C (b)

Après le recuit à 900°C (Fig. 2.15 (a)), les résultats sont assez proches de ceux obtenus avec les couches d'adhésion en iridium et en cobalt : on n'observe pas de modification significative de la réponse fréquentielle du dispositif SAW. Toutefois, il faut noter que contrairement aux cas précédents, on observe une très légère diminution des pertes d'insertion après le recuit, de -31 dB à -29,5 dB.

C'est après le recuit à 1000°C que l'on observe des différences importantes avec les 2 cas précédents. Non seulement, on ne voit pas de dégradation du signal comme dans le cas de l'iridium et surtout du cobalt, mais on relève une diminution très significative des pertes d'insertion (de -33 dB à -27 dB) (Fig. 2.15 (b)). Nous formulerons plus loin une hypothèse sur l'origine de ce phénomène, en se basant sur les résultats des analyses complémentaires ci-après.

2.4.3 Microscopie optique

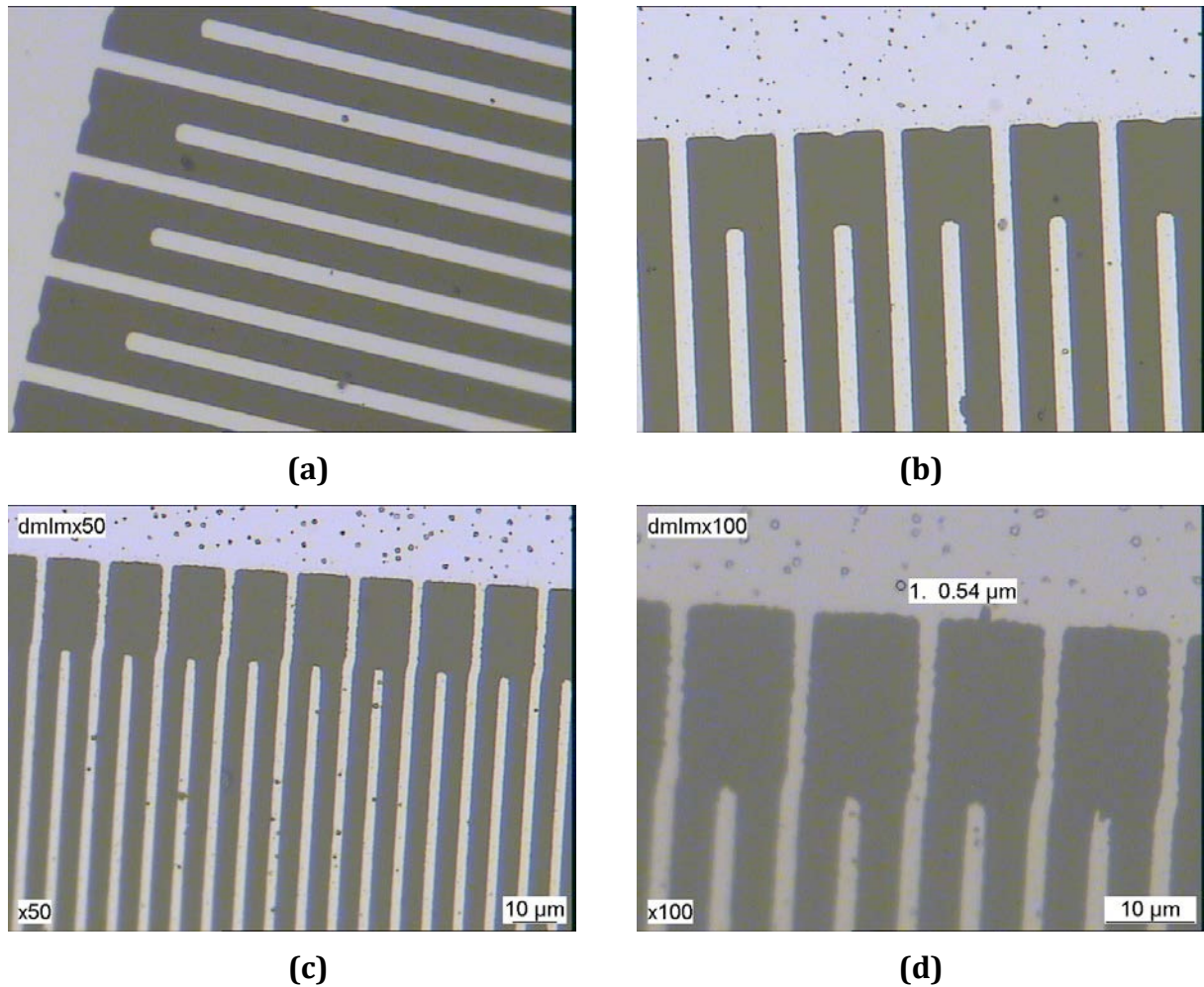


Fig. 2.16 Images d'IDTs en Pt/Ta obtenues au microscopie optique avant recuit (a), après 30 minutes de recuit à 900°C (b), après 30 minutes de recuit à 1000°C (c et d).

La figure 2.16 (b) montre que le recuit à 900°C n'a qu'un impact apparemment très limité sur les électrodes en Pt/Ta. La seule modification notable consiste en l'apparition de petits "trous" au niveau du bus de connexion. Ces petits trous semblent absents des doigts de l'IDT.

Les images obtenues après le recuit à 1000°C paraissent montrer une évolution principalement liée à la cinétique : le nombre de "trous" sur le bus est plus important, tandis que ceux-ci commencent à apparaître sur les doigts (Fig. 2.16 (c)). Une image avec un agrandissement plus important montre cependant que ces doigts semblent commencer à s'affiner et à se ciseler à leur base (Fig. 2.16 (d)). On

y voit également que les "trous" ont en fait la forme d'une fine couronne circulaire, un peu comme dans le cas du cobalt.

2.4.4 Images MEB

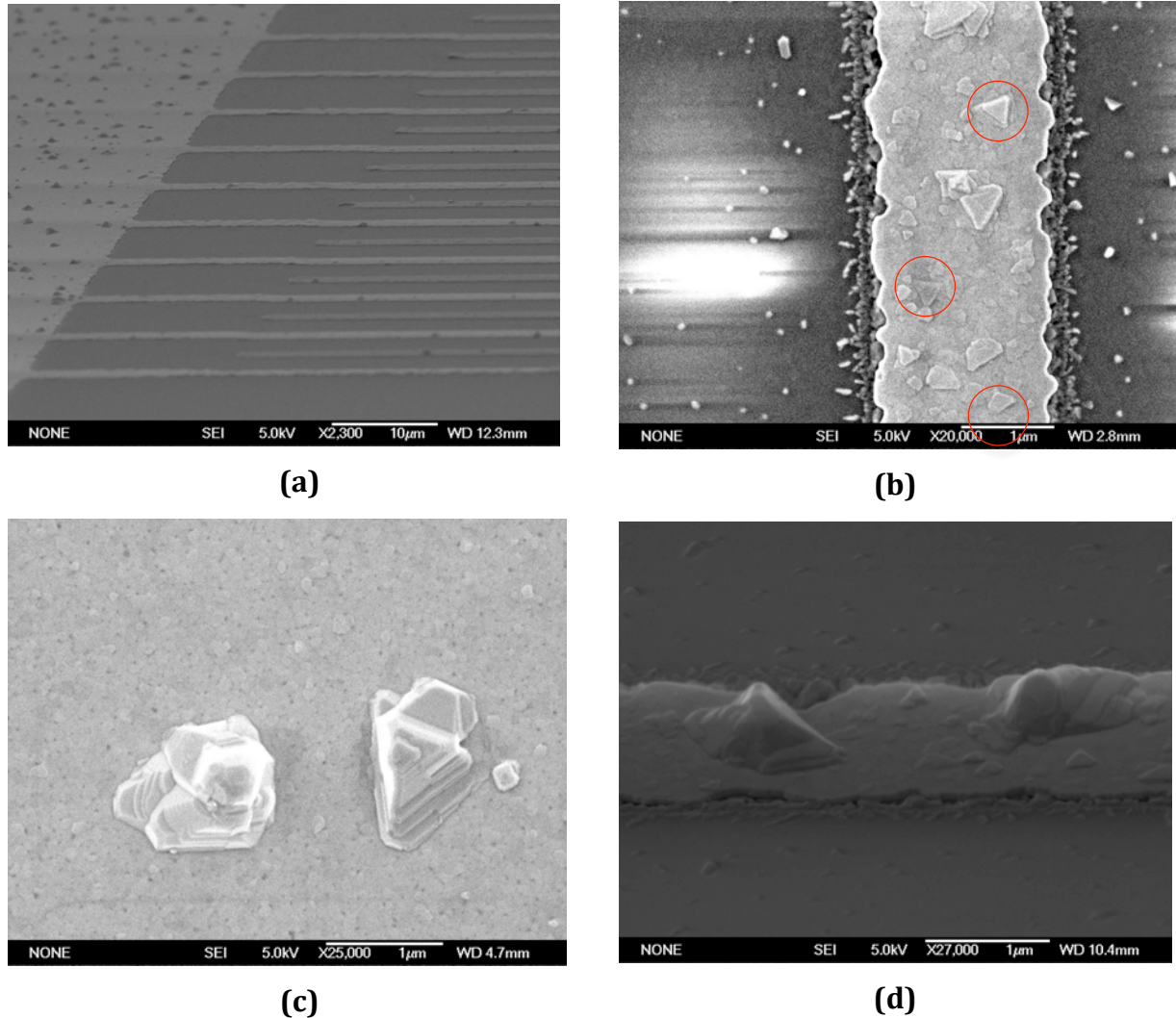


Fig. 2.17 Images MEB d'un IDT en Pt/Ta après 30 minutes de recuit à 1000°C : vue de profil (a), gros plan sur un doigt (b), gros plan sur un cristallite (c) et vue de profil d'un doigt (d)

Les images MEB de l'échantillon recuit 30 minutes à 1000°C permettent d'identifier la nature des "trous" observés en microscopie optique. Il s'agit en réalité d'excroissances nettement visibles sur le bus de connexion (Fig. 2.17 (a)). On retrouve ces excroissances en grand nombre sur la figure 2.17 (b). On peut remarquer que vues du dessus, certaines d'entre elles (entourées en rouge) ont la forme d'un triangle équilatéral. Un agrandissement plus important (Fig. 2.17 (c)) montre clairement que ces excroissances sont en réalité des cristallites (avec des plans de croissance nettement visibles), de taille exceptionnellement importante (leur longueur caractéristique vaut plusieurs centaines de nanomètres) comparé à la grande majorité des grains également visible en arrière-plan sur cette figure (dont le diamètre caractéristique est de l'ordre de quelques dizaine de nanomètres). Une vue de profil montre

que la hauteur de ces cristallites est également très importante par rapport à l'épaisseur du film de platine qui vaut, rappelons-le, 100 nm (Fig. 2.17 (d)). Nous reviendrons un peu plus tard sur l'origine de ces cristallites.

La figure 2.17 (b) confirme également que les pourtours des doigts de l'IDT sont légèrement ciselés, découvrant partiellement le matériau situé au-dessous, dont on remarque l'aspect granuleux exactement comme dans le cas des IDTs en Pt/Co (Fig. 2.13). On peut supposer qu'il s'agit de tantale, ou d'oxyde de tantale Ta_2O_5 . Nous y reviendrons dans un prochain paragraphe.

2.4.5 Profils de diffusion obtenus par SNMS

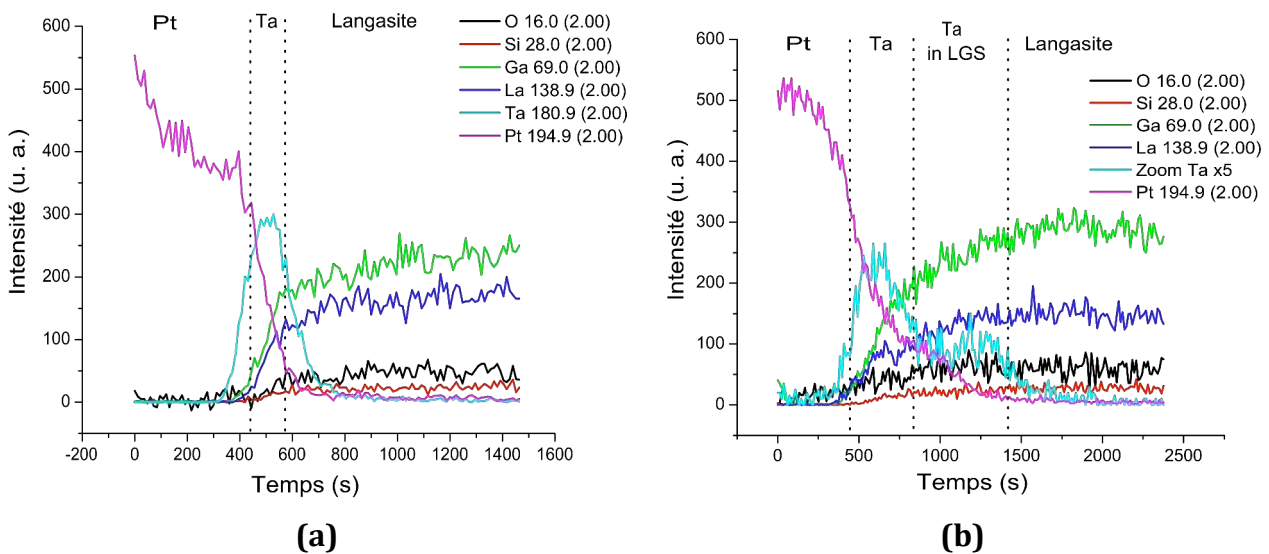


Fig. 2.18 Profil de diffusion des échantillons de type Pt/Ta/LGS obtenus par SNMS avant recuit (a) et après 30 min. à 1000°C (b)

Ces analyses ont été pratiquées sur des échantillons de type Pt/Ta/LGS avec des épaisseurs de films identiques à celles utilisées pour réaliser des dispositifs SAW, à savoir 10 nm pour le tantale et 100 nm pour le platine.

On voit clairement sur la figure 2.18 (a), correspondant à l'échantillon de référence, s'enchaîner successivement la couche de platine, puis celle de tantale et enfin la langasite. Après un recuit de 30 minutes à 1000°C (Fig. 2.18 (b)), la situation n'a que peu changé : la couche de platine est toujours en surface, et le tantale n'a pas diffusé à travers celle-ci de manière visible. La seule modification notable tient dans le fait qu'une petite partie de la couche de tantale a migré dans la langasite. Enfin, si l'on compare ces 2 graphes de manière très attentive, il semble que le niveau d'oxygène dans la couche de tantale soit supérieur après le recuit. Ceci indiquerait bien sûr l'oxydation de cette couche en Ta_2O_5 , phénomène largement décrit dans la littérature, comme nous l'avons évoqué dans l'état de l'art effectué dans le paragraphe précédent.

2.5 Conclusions

Cette étude comparative a donc mis en évidence que les 3 couches d'adhésion étudiées présentent des comportements très tranchés, qui constituent autant de "cas d'école" :

- l'iridium présente de manière logique une adhésion très précaire à tout substrat (mise en évidence ici avec la langasite), caractéristique des métaux nobles, ce qui empêche la réalisation correcte d'IDTs en Pt/Ir. Il est donc préférable d'éviter l'utilisation d'iridium pour réaliser une couche d'adhésion pour le platine.
- De son côté, le cobalt remplit parfaitement son rôle de couche d'adhésion à température ambiante. Malheureusement, il montre une très grande mobilité dans le platine à haute température. Il s'oxyde également facilement dans ces conditions. Ces 2 caractéristiques conduisent à la formation de précipités de CoO_2 dans le film de platine, provoquant des tensions importantes à l'intérieur de celui-ci, qui mènent à sa destruction. Ce scénario est tout à fait identique à celui rapporté dans la littérature en ce qui concerne le titane. Il est bien évident que ce comportement prohibe l'utilisation du cobalt comme couche d'adhésion pour les applications visées.
- Le tantale, quant à lui, présente également de bonnes propriétés d'adhésion, aussi bien à température ambiante qu'après recuit. Sa diffusivité à travers le platine semble extrêmement faible. Le tantale est donc le "meilleur" de nos 3 candidats. C'est pour cette raison que, sauf exception explicitement mentionnée, tous les dispositifs SAW étudiés dans la suite de ce manuscrit, comportent des IDTs en Pt/Ta. Cependant, nous avons montré qu'un recuit de 30 minutes à 1000°C entraîne des modifications importantes, mais non destructives, sur ce type d'électrode. Il est donc maintenant indispensable de s'enquérir de leur comportement dans le cas d'utilisation à haute température de durée plus longue. C'est ce type d'investigation que nous allons présenter dans le paragraphe suivant.

3. Fiabilité des IDTs en Pt/Ta

Nous nous intéresserons dans ce paragraphe à la durée de vie des électrodes en Pt/Ta à très haute température, avant d'essayer de comprendre l'origine de leur dégradation.

3.1 Effet d'un recuit de 2h à 900°C

3.1.1 Caractérisation électrique

Alors qu'un recuit de 30 minutes dans un air à 900°C semblait n'avoir que peu d'effet sur les IDTs en Pt/Ta (Fig. 2.15 (a) et 2.16 (b), le même traitement, mais avec une durée portée à 2h, entraîne

la perte pure et simple du signal SAW (Fig. 2.19) ! Il semble donc que la durée de vie à 900°C, dans l'air, de ce type d'électrode, soit de l'ordre d'une heure.

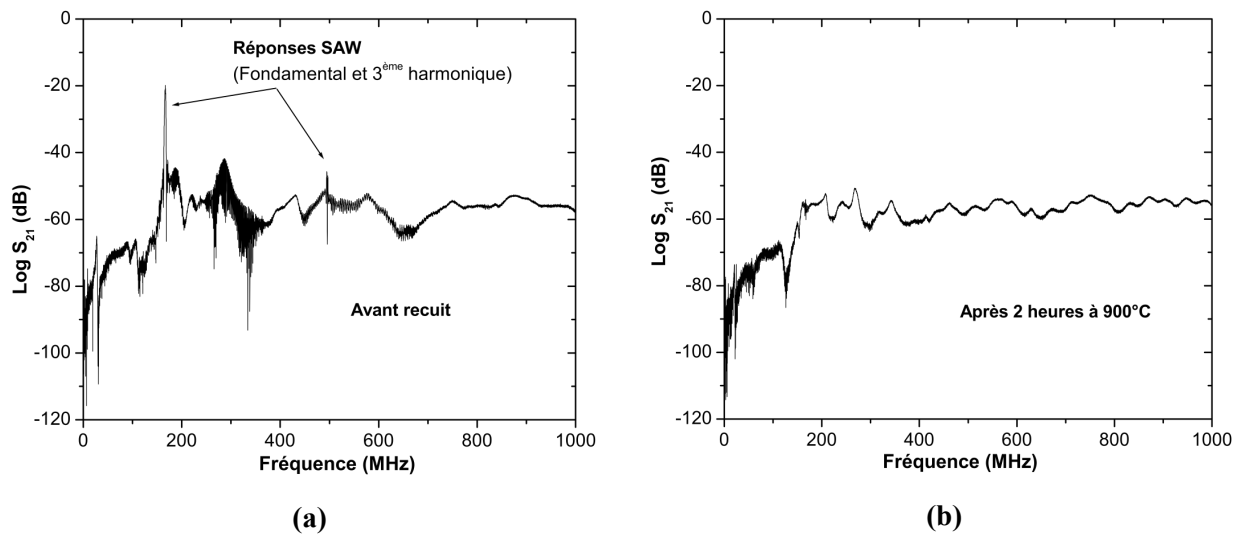


Fig. 2.19 Caractérisation électrique d'un dispositif SAW basé sur la structure Pt/Ta/LGS avant recuit (a) et après 2 heures de recuit à 900°C (b)

3.1.2 Images MEB

Les images MEB de cet échantillon permettent de comprendre facilement l'origine de cette perte de signal SAW. En effet, on constate sur celles-ci que les doigts des IDTs sont désormais à un tel point ciselés qu'ils sont même coupés à certains endroits (Fig. 2.20 (a), (b) et (c)) ! La figure 2.20 (d) donnant une vue rasante de ces doigts permet d'apprécier la situation sous un autre angle (sic). Celle-ci laisse en effet penser que ces doigts sont en train de se démembrer en de multiples îlots séparés les uns des autres. Les cristallites observés après les recuits de 30 minutes ont quasiment disparus, même si certains spécimens parfaitement facettés sont encore visibles (Fig. 2.20 (e)). Nous avons constaté cette disparition progressive des "gros" cristallites avec l'allongement de la durée de recuit à l'occasion d'autres expériences. Une hypothèse permettant d'expliquer ce phénomène est qu'une température élevée permet la croissance de ce type de cristaux. Cependant, leur taille exceptionnelle les rend thermodynamiquement instable et provoque tôt ou tard leur disparition. Une image un peu hardie serait celle du château de cartes qui réclame beaucoup d'énergie pour le bâtir, et qui devient de plus en plus instable au fur et à mesure que sa taille augmente.

L'image 1.20 (f) complète l'image 1.20 (c) en offrant une vue de profil très agrandie de l'extrémité d'un doigt. On y constate la présence de terrasses au niveau du doigt de platine, et on retrouve la présence du matériau à structure très granuleuse sous le film de platine.

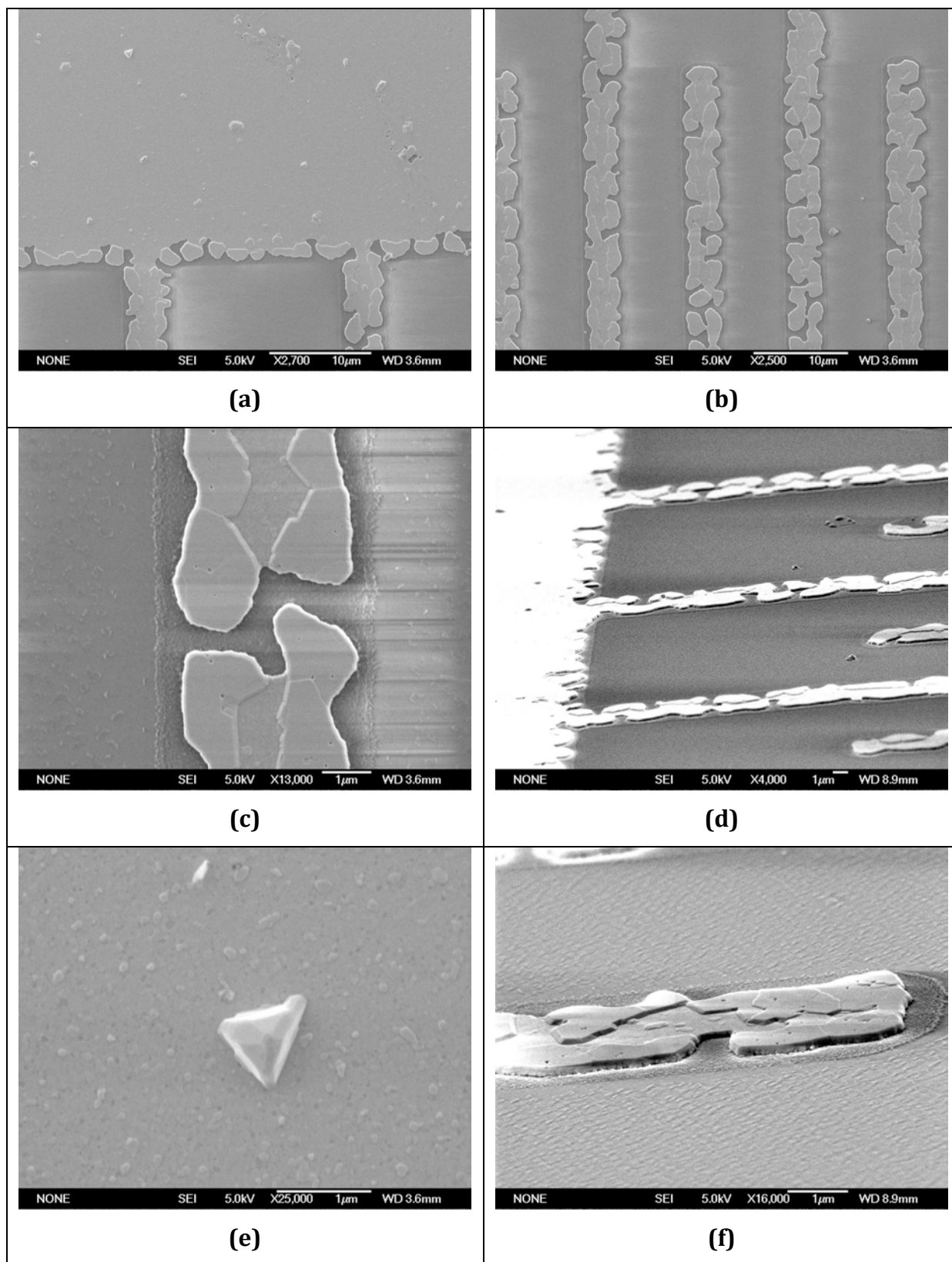


Fig. 2.20 Images MEB d'un IDT en Pt/Ta après 2h de recuit à 900°C

Nous allons maintenant essayer de comprendre l'origine du phénomène que nous venons d'observer sur les images MEB, qui conduit à une déformation très importante des doigts des IDTs,

puis à leur coupure. De manière intuitive, il semble que cette manifestation peut avoir trois origines possibles :

- une réaction chimique entre l'oxygène et le platine, qui paraît très peu probable vu la résistance exceptionnelle du platine vis-à-vis de l'oxydation, soulignée dans l'état de l'art.
- une réaction chimique entre le tantale de la couche d'adhésion et le platine, c'est à dire la formation d'un alliage Pt-Ta. Cette hypothèse est d'autant plus attractive que les transformations observées sur les doigts de platine peuvent sembler résulter d'un passage par l'état liquide. Vu les températures de fusion du platine ($T_f = 1773^\circ\text{C}$) et du tantale ($T_f = 3017^\circ\text{C}$), seule la formation d'un mélange eutectique pourrait expliquer une fusion des doigts à 900°C . L'étude du diagramme binaire Pt-Ta permet cependant d'écarter cette hypothèse, car s'il existe bien un point eutectique dans ce diagramme, celui se trouve à une température de 2033 K, soit 1760°C (Fig. 2.21). Ceci n'exclut en tout cas pas la formation d'un ou de plusieurs alliages Pt-Ta (ou même entre le platine et les éléments chimiques constituant la langasite) qui, de par leur densité différente de celle du platine, pourrait conduire à des déformations importantes liées à des modifications de volume.
- un phénomène intrinsèque au platine

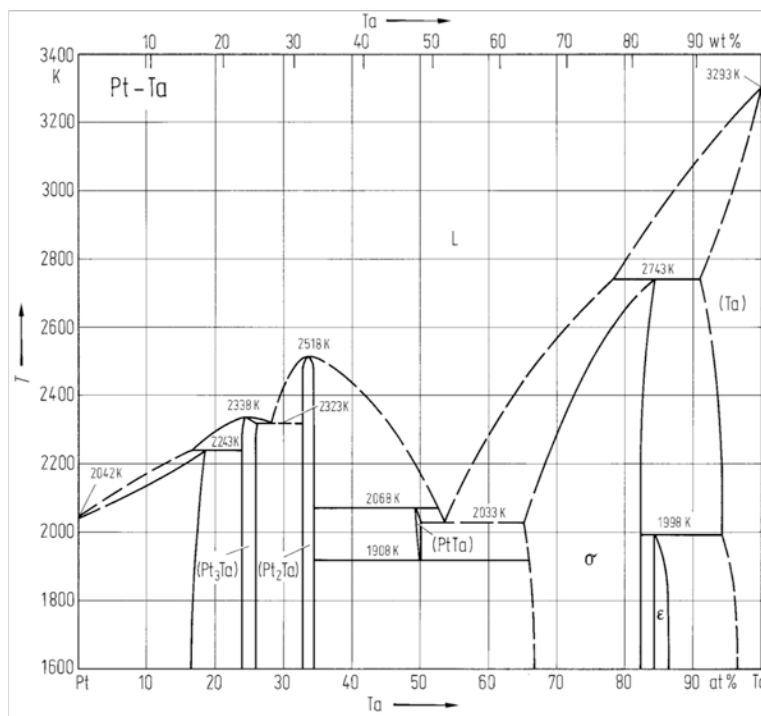


Fig. 2.21 Diagramme binaire des alliages Pt-Ta²⁸

Afin de trancher entre ces différentes hypothèses, deux types d'analyses ont été pratiqués sur cet échantillon recuit 2 heures à 900°C :

²⁸ B. Predel, O. Madelung, *Landolt-Bornstein, Group IV Physical Chemistry - Phase equilibria, crystallographic and thermodynamic data of binary alloys, Volume 5*, Springer-Verlag (1998)

- d'une part la spectroscopie Auger qui a permis d'obtenir un profil de diffusion de l'échantillon.
- d'autre part, la diffraction des rayons X permettant d'obtenir des informations sur la microstructure du matériau constituant les IDTs.

3.2 Origine de la dégradation des IDTs

3.2.1 Spectroscopie Auger

Le profil de diffusion obtenu par cette technique montre qu'après 2h de recuit à 900°C, le film de platine ne comporte ni tantale, ni oxygène (Fig. 2.22). La couche de tantale s'avère quant à elle contenir une quantité importante d'oxygène, ce qui signifie probablement qu'elle a été oxydée en Ta₂O₅, phénomène largement décrit dans la littérature, comme nous l'avons précisé dans l'état de l'art.

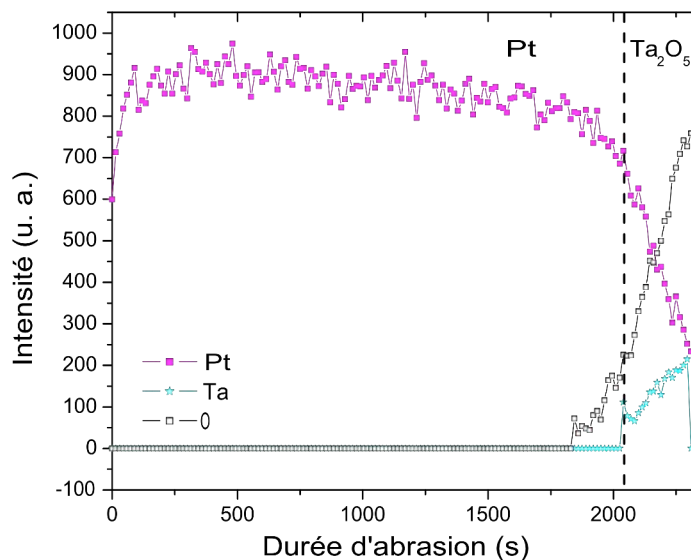


Fig. 2.22 Profil de diffusion d'un échantillon de type Pt/Ta/LGS après 2h de recuit à 900°C, obtenu par spectroscopie Auger

Il convient cependant de garder à l'esprit que la spectroscopie Auger, comme toute technique de mesure physico-chimique, a des limites de détection. On ne peut donc pas affirmer de manière absolue, sur la base de ce profil, que la couche de tantale et le dioxygène ambiant ne jouent aucun rôle dans la dégradation des IDTs.

Cependant, les résultats reportés dans la littérature vont tout de même dans ce sens. Ainsi, Alépée constate les mêmes phénomènes de dégradation des films de platine, que ceux-ci soient recuits dans l'air, dans l'azote ou dans l'argon⁵, écartant l'hypothèse du rôle du gaz ambiant. De même, Tiggelar *et. al.* ont réussi à déposer des films de platine sans couche d'adhésion par un procédé bien

⁵ C. Alépée, Ph. D. Thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Lausanne, Suisse (2000)

spécifique¹⁹. Le point important est que ces films ont subi eux aussi le même type de dégradation à haute température que ceux reposant sur une couche d'adhésion en tantale ou en titane.

3.2.2 Diffraction des rayons X

Il semble donc que l'origine de la détérioration des IDTs en platine soit intrinsèque à ce métal, n'étant lié ni à la couche d'adhésion, ni à l'environnement ambiant. Les mesures réalisées par diffraction des rayons X abondent dans ce sens en révélant une forte modification de la microstructure des films au cours des recuits à haute température.

Les mesures, réalisées en mode θ - 2θ , montrent tout d'abord que les films, aussi bien avant qu'après recuit, sont fortement texturés, avec une orientation préférentielle (111), ce qui est très classique pour les films minces de métaux à structure cubique face centrée¹⁹. Lorsque l'on compare les pics de la famille de plans atomiques (111) obtenus avant et après recuit, on se rend compte que le traitement thermique a pour effet de diminuer sensiblement la largeur à mi-hauteur de ce pic, tout en augmentant son intensité (Fig. 2.23). Ce phénomène bien connu traduit une augmentation de la sévérité des conditions de diffraction, ou encore de la longueur de cohérence, c'est à dire une augmentation de la taille des grains²⁹. Il apparaît donc que le film de platine subit un phénomène de recristallisation au cours des recuits.

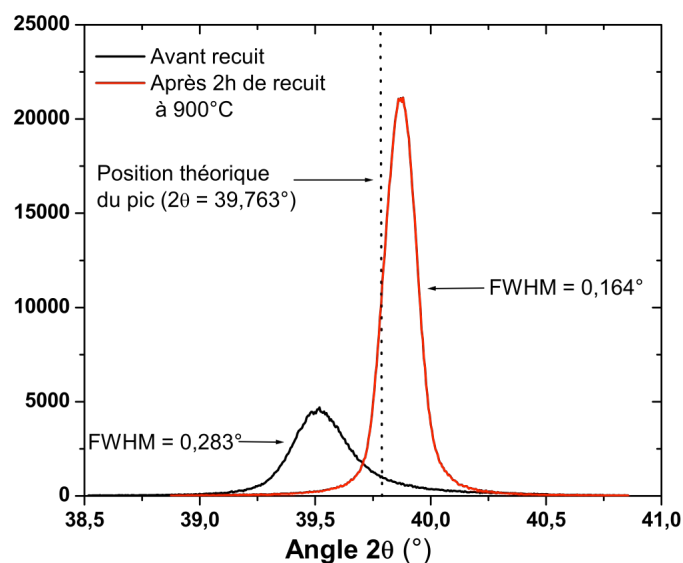


Fig. 2.23 Diagramme de diffraction des rayons X des films de platine. On y voit le pic de la famille de plans (111) du platine avant et après recuit à 900°C pendant 2h

Les grosses cristallites observées sur certaines images MEB sont probablement une manifestation particulièrement spectaculaire, mais instable, de cette recristallisation (Fig. 2.17). Cette dernière a probablement un effet sur la conductivité électrique du film. On peut voir en effet sur la

¹⁹ R. M. Tiggelaar, R. G. P. Sanders, A. W. Groenland, J. G. E. Gardeniers, *Sens. Actuat. A.*, **152**, 39 (2009)

²⁹ R. Guinebretière, *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins*, Hermès Science Publications, Paris (2002)

figure 2.24 l'évolution de la résistivité relative d'un film de Pt/Ta, mesurée par la méthode 4-pointes, suite à différents recuits pratiqués successivement.

Après dépôt, la résistivité du film s'établit à $22 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, soit une valeur quasiment double de celle du platine massif (Tab. 2.2), ce qui n'est pas très surprenant. En effet, les films minces étant composés de grains relativement petits par rapport aux matériaux massifs correspondants, la densité de joints de grains y est beaucoup plus importante⁵. Ceux-ci concentrent les impuretés présentes dans le film, et notamment l'oxygène, ce qui en fait des zones peu conductrices³⁰. En conséquence, la résistivité des films minces est toujours plus importante que celle des matériaux massifs correspondants.

Après une petite augmentation suite au premier recuit à 600°C , cette résistivité diminue pour repasser sous sa valeur originelle après le recuit à 900°C . Elle est toujours très légèrement sous cette valeur de référence après le premier recuit à 1000°C , avant d'augmenter de manière irréversible après les recuits suivants pratiqués à cette température. Alépée constate le même type de variation, cependant plus marquée lors de ses expériences⁵. Elle attribue l'augmentation de la résistivité après le recuit à 600°C à l'oxydation de la couche de tantale. Cet effet est ensuite compensé, et même plus, par un autre phénomène : la recristallisation que nous venons de mettre en évidence. L'augmentation de la taille des grains de platine entraîne une diminution de la taille des joints de grains, et donc une amélioration de la conductivité du film. Nous reparlerons de l'augmentation finale et irréversible de la résistivité du film dans les pages suivantes du manuscrit.

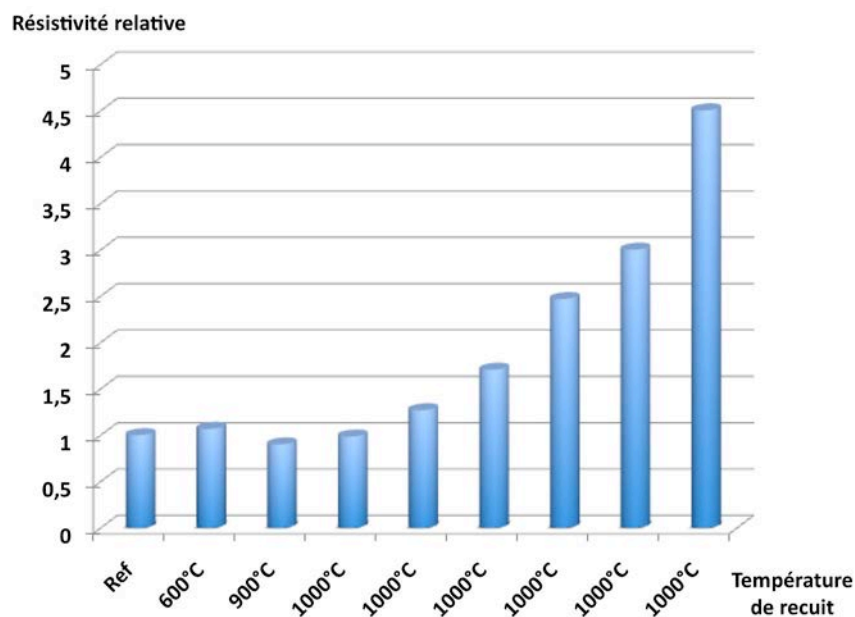


Fig. 2.24 Evolution de la résistivité relative (référence : le film après dépôt) d'un film de Pt/Ta à la suite de recuits successifs, durant 30 minutes, pratiqués successivement à 600°C , 900°C puis six fois à 1000°C

Quoi qu'il en soit, il est fort possible que la diminution des pertes d'insertion observée à la suite des recuits effectués à 900°C et à 1000°C sur des dispositifs SAW de type LGS/Ta/Pt (Fig. 2.15), soit en

⁵ C. Alépée, Ph. D. Thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Lausanne, Suisse (2000)

³⁰ O. V. Kononenko, V. N. Matveev, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **436**, 423

partie une conséquence de cette augmentation de la conductivité du film de platine liée à la recristallisation.

Le diagramme de diffraction des rayons X (Fig. 2.23) donne une information supplémentaire sur le film de platine. En effet, on peut voir que la position du pic (111) n'est pas la même avant et après le recuit de 2 heures à 900°C. Après dépôt, on constate que ce pic se trouve à un angle 2θ légèrement plus faible que la position de référence que l'on peut trouver dans la littérature, égale à $39,763^\circ$ ³¹. D'après la loi de Bragg, cela signifie que la distance interplanaire d_{111} dans ce film de platine est plus importante que la normale. Cela signifie donc que les grains de platine sont en extension dans la direction perpendiculaire au plan du film, et donc en compression dans ce même plan. C'est un phénomène classique pour les matériaux déposés par pulvérisation cathodique (ce qui est le cas de notre film de platine) appelé *peening effect*, ou effet de martèlement en français³². Celui-ci consiste dans le bombardement du film de platine par des atomes d'argons énergétiques issus de certains ions argons du plasma qui sont réfléchis et neutralisés sur la cible de platine (Fig. 2.26 (a)). Ce bombardement provoque une déformation plastique de la surface du film mince (Fig. 2.26 (b)). Les grains présents sous la surface bombardée vont alors se déformer élastiquement (Fig. 2.26 (c)) afin que la matière se rapproche de sa forme initiale (Fig. 2.26 (d)).

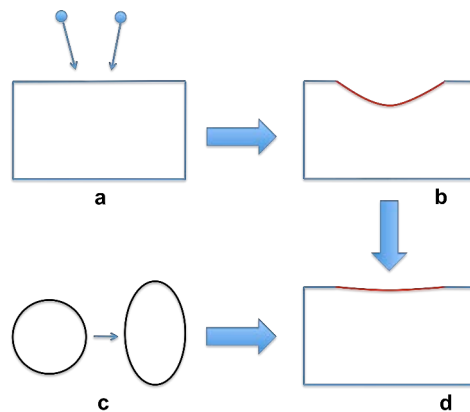


Fig. 2.25 Schéma de principe du *peening*

Après le recuit, au contraire, le pic s'est déplacé au-delà de sa position de référence (Fig. 2.23). Il apparaît donc que la distance interplanaire d_{111} est maintenant plus petite que la normale, ce qui veut dire que les grains de platine sont compressés dans le plan perpendiculaire à la surface du film, et donc étirés dans ce plan. Cette modification totale de la nature du champ de contraintes dans le film de platine peut s'expliquer de la manière suivante¹⁹. Au cours du recuit, si celui-ci est suffisamment long (des durées de l'ordre de la minute suffisent), le film initialement contraint va retrouver un état relaxé à la température du recuit, via le processus de recristallisation. C'est au cours du refroidissement brutal qu'un nouvel état de contrainte peut alors s'installer dans le film, d'origine thermique, dans le sens où il

³¹ Base de données JCPDS

³² D. W. Hoffman, J. A. Thornton, *Thin Solid Films*, **40**, 355 (1977)

¹⁹ R. M. Tiggelaar, R. G. P. Sanders, A. W. Groenland, J. G. E. Gardeniers, *Sens. Actuat. A.*, **152**, 39 (2009)

est lié à la différence des propriétés d'expansion thermique du substrat et du film mince. Ainsi, lors de ce refroidissement, le substrat va imposer sa propre dilatation au film mince, qui va alors se retrouver contraint. Dans notre cas, le coefficient de dilatation thermique du platine étant égal à $8,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et celui de la langasite à $5,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, le film de platine ne pourra pas se contracter autant qu'il le "voudrait", et il va donc être étiré dans le plan après le recuit, ce qui correspond bien à notre observation expérimentale.

Il est donc maintenant établi que nos films de platine subissent un fort processus de recristallisation lorsqu'ils sont exposés à de très hautes températures. Cependant, ce phénomène est-il responsable de la déformation des doigts des IDTs qui limite leur durée de vie ? Afin de répondre à cette question, nous avons renouvelé les analyses XRD sur des échantillons recuits entre 15 minutes et 2 heures à 900°C . Par la mesure de la largeur à mi-hauteur du pic correspondant à la famille de plans (111) et l'utilisation de la formule de Scherrer³³, la taille moyenne des grains de platine a été déduite. Il s'avère qu'après 15 minutes de recuit, ces grains ont déjà atteint leur taille définitive (Fig. 2.26). Le phénomène de recristallisation prend donc moins de 15 minutes, ce qui est en accord avec les travaux de Tiggelar *et. al.* qui ont mesuré des durées de l'ordre de la minute¹⁹. Ces durées doivent être mises en parallèle avec celles correspondant à la durée de vie des électrodes. Nous avons montré précédemment qu'après 30 minutes de recuit à 900°C , si les électrodes présentaient quelques modifications morphologiques avec l'apparition des grosses cristallites, elles étaient encore en excellent état. Ce n'est qu'après le recuit de 2 heures que nous avons constaté leur destruction. En conséquence, le phénomène de recristallisation ne peut être à l'origine de cette détérioration majeure.

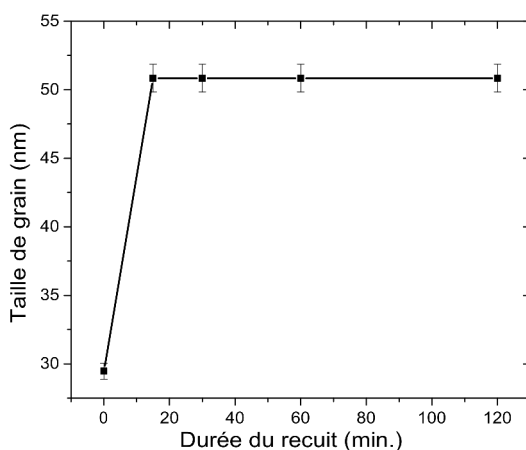


Fig. 2.26 Taille moyenne des grains de platine (dérivée de la formule de Scherrer) en fonction de la durée de recuit à 900°C

³³ C. Caliendo, P. Imperatori, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 2610 (2004)

3.3 Discussion

Les phénomènes de recristallisation se déroulent par l'intermédiaire de la diffusion des atomes de platine dans la couche de platine (on parle alors de *self-diffusion*). Cette diffusion atomique peut se faire suivant 4 modes distincts⁵, qu'on peut regrouper en 2 catégories :

- la diffusion de type interfacial (diffusion de surface et diffusion par les joints de grain)
- la diffusion volumique (diffusion par les dislocations et diffusion par le réseau cristallin)

Tous ces modes de diffusion peuvent agir en même temps, et leur efficacité dépend de la température. Deux températures critiques ont été définies empiriquement afin de préciser le début de l'activation de chacun de ces modes (Fig. 2.27).

Au-dessus de la température dite d'Hüttig, la diffusion de surface, et donc la mobilité des ad-atomes, devient importante^{34,35}. La température d'Hüttig est définie comme étant égale à $0,3.T_f$, où T_f est la température de fusion du métal exprimée en degrés Kelvin. Ainsi pour le platine, la température d'Hüttig est égale à 340°C environ. Les phénomènes de recristallisation dans les films minces commencent toujours à des températures très proches de la température d'Hüttig. Ainsi, le mécanisme démarre à 500 K dans le films de nickel ($T_{\text{Hüttig}} = 515 \text{ K}$), 400 K dans le films de cuivre ($T_{\text{Hüttig}} = 405 \text{ K}$) et 350 K dans le films d'aluminium ($T_{\text{Hüttig}} = 280 \text{ K}$)³⁶.

A une température un peu plus importante, la diffusion par les joints de grains va se mettre en place. Par contre, la diffusion de type volumique n'est activée qu'à des températures bien plus élevées, proche de la deuxième température seuil, appelée température de Tammann, qui est définie comme égale à $0,5.T_f$, où T_f est à nouveau exprimée en degrés Kelvin³⁷. Pour le platine, la température de Tammann est égale à 750°C environ. Au-delà de cette température, les atomes à l'intérieur des grains, mais également les nanocristallites peuvent migrer³⁸.

Le point important est que, à une température donnée, les phénomènes de diffusion sont d'autant plus faibles que la température de fusion du métal est élevée.

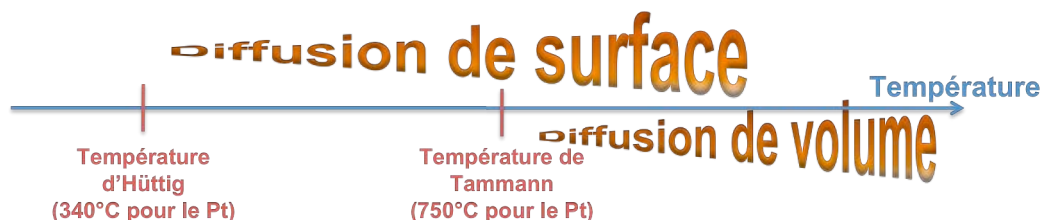


Fig. 2.27 Schéma qualitatif résumant le lien entre phénomènes de diffusion et température

⁵ C. Alépée, Ph. D. Thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Lausanne, Suisse (2000)

³⁴ P. M. J. A. Hermans, Ph. D. Thesis, Technische Universiteit Delft, Delft, Pays-Bas (2004)

³⁵ G.F. Hüttig, *Disc. Faraday Soc.*, **8**, 215 (1950)

³⁶ A. M. Chaplanov, M. I. Markevich, *Inorg. Mater.*, **39**, 257 (2003)

³⁷ G. Tammann, Q.A. Mansuri, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **126**, 119 (1923)

³⁸ E. Ruckenstein, B. Pulvermacher, *J. Catal.*, **29**, 224 (1973)

Dans le cas de nos films de platine polycristallins, dont la taille de cristallites est de l'ordre de la dizaine de nanomètres, le nombre de joints de grains est immense. Il est donc clair que dans de tels films, à 900°C, près de 600°C au-dessus de la température d'Hüttig du platine, les phénomènes de diffusion surfacique doivent être particulièrement intenses, et gouvernent très probablement le mécanisme de la recristallisation observée. Le fait que cette recristallisation ne prenne qu'une minute environ atteste de cette activité surfacique intense.

Il est très important de remarquer que la température des recuits, lors des expériences que nous avons réalisées, est de 900°C, c'est à dire assez nettement au-dessus de la température de Tammann. Il est donc envisageable que les nanocristallites de platine migrent assez facilement à ces températures. Un phénomène caractéristique des films minces peut alors se mettre en place. Celui-ci est lié à l'énorme rapport surface/volume de ces films, qui les rend particulièrement instable^{39,40}. Cette instabilité peut alors générer des forces motrices qui vont modifier la forme du film dans le but de réduire ce rapport surface/volume. Ces phénomènes peuvent avoir lieu bien en dessous de la température de fusion du métal par le biais de mécanisme de diffusion. Après un certain temps, le film va devenir discontinu, en se muant en une collection d'îlots séparés les uns des autres, ce qui correspond à l'état énergétique le plus stable. **Ce phénomène est appelé agglomération, et nous pensons que la détérioration des IDTs que nous avons observée après 2 heures à 900°C en est une manifestation liminaire.**

Deux observations importantes vont en effet dans ce sens. Tout d'abord, si on allonge la durée du recuit à 6 heures à 1000°C, l'état des IDTs est très proche de la collection d'îlots individuels (Fig. 2.28).

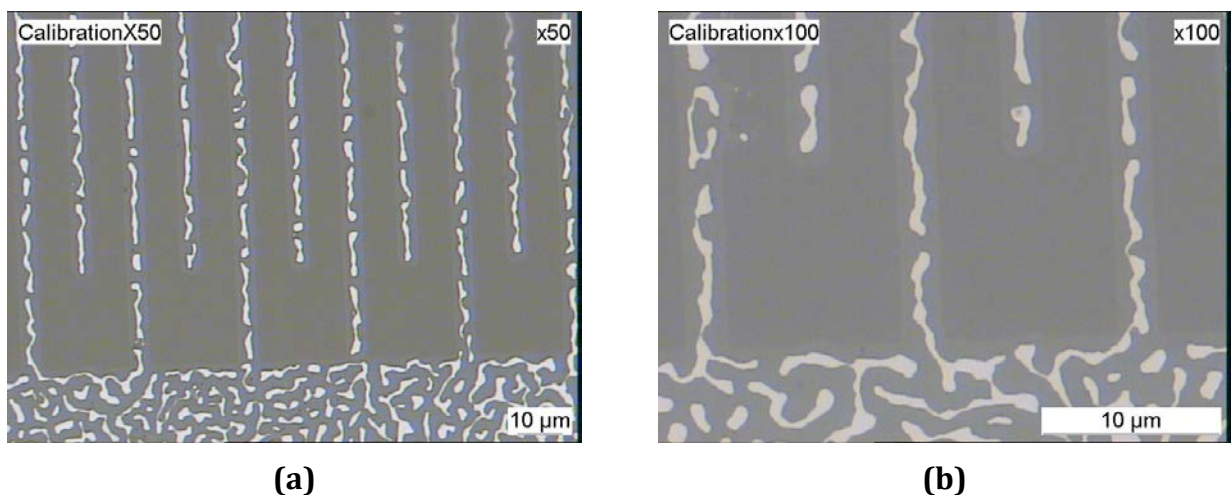


Fig. 2.28 Images obtenues au microscope optique d'IDTs en Pt/Ta après 6 heures de recuit à 1000°C

³⁹ E. Jiran, C. V. Thompson, *J. Electron. Mater.*, **19**, 1153 (1990)

⁴⁰ S. L. Firebaugh, K. F. Jensen, M. A. Schmidt, *J. Microelectromech. Syst.*, **7**, 128 (1998)

Sur la figure (b), la ressemblance avec l'état d'un film d'eau déposé sur une surface hydrophobe est frappante, et renforce cette idée que le film a vu sa forme modifiée pour aller vers un état de moindre énergie et donc plus stable. Il semble même difficile d'imaginer que le film n'est pas passé par l'état liquide pour arriver à un tel résultat ! Quoiqu'il en soit, l'augmentation irréversible de la résistivité des films au fur et à mesure des recuits (Fig. 2.24) trouve bien sûr son explication dans ce phénomène d'agglomération qui complique le passage des électrons jusqu'à rendre le film discontinu.

Par ailleurs, le deuxième point allant dans le sens de l'hypothèse de l'agglomération du film tient dans le fait que nous avons observé le même type de comportement avec des IDTs en or, mais après seulement 15 minutes de recuit à 500°C (Fig. 2.29) ! Les éléments théoriques sur l'agglomération et les phénomènes de self-diffusion à haute température permettent en effet d'expliquer cette dégradation étonnante pour un métal dont la température de fusion est de 1063°C, mais qui a en conséquence des températures d'Hüttig et de Tammann égales à 130 et 400°C respectivement. Au passage, cette expérience montre l'inaptitude de l'or pour la fabrication d'IDTs "haute température".

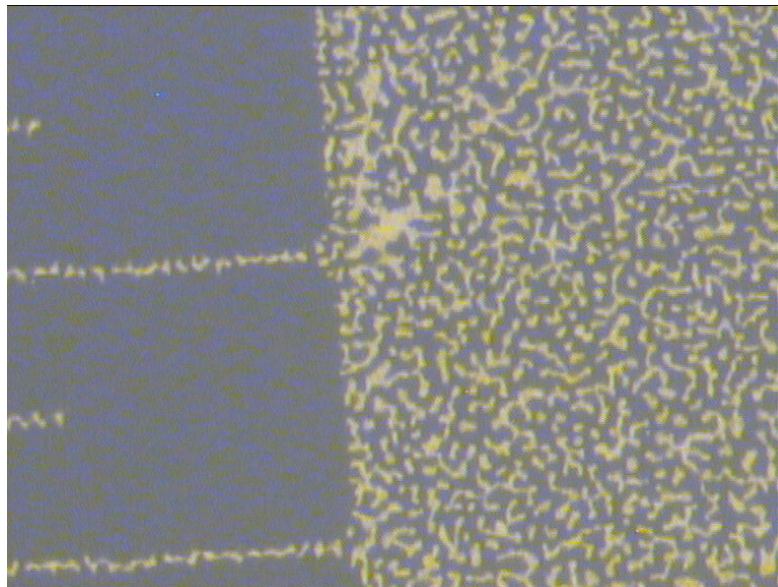


Fig. 2.29 Image obtenue au microscope optique d'un IDT en or (avec une couche d'adhésion en titane) après 15 minutes de recuit à 500°C

3.4 Mécanisme de l'agglomération

Le phénomène d'agglomération peut se dérouler suivant 2 modes :

- si la température est largement supérieure à la température de Tammann, la migration des cristallites peut conduire au phénomène d'agglomération¹⁹.

- pour des températures plus faibles, celui-ci se déroule, plus lentement, suivant un processus de nucléation-croissance de trous. Les trous prennent naissance au niveau des joints de grains qui

¹⁹ R. M. Tiggelaar, R. G. P. Sanders, A. W. Groenland, J. G. E. Gardeniers, *Sens. Actuat. A.*, **152**, 39 (2009)

interceptent la surface libre du film⁴¹. Ces zones constituent les prémices d'une strie dans le film dont la hauteur va augmenter avec le temps, par diffusion surfacique, d'autant plus vite que la température est élevée⁴². Ainsi, Sharma et Spitz ont calculé le temps nécessaire pour qu'une faille se développe sur toute la hauteur d'un film d'argent de 50 nm d'épaisseur, à différentes températures⁴³. Ils obtiennent une durée de 26 s à 700°C, et 92 jours à 400°C !! Il faut noter que cette durée varie selon la puissance quatrième de l'épaisseur du film.

Ensuite, ces trous vont croître par diffusion des atomes de surface, de telle sorte que le film se transforme en une collection d'îlots indépendants. Il semble que la présence d'oxygène augmente sensiblement les coefficients de diffusion de surface de la plupart des métaux, ces phénomènes d'agglomération étant alors beaucoup plus rapides⁴⁴. Jiran et Thompson constatent, sur des films d'or, une vitesse de croissance des trous inversement proportionnelle au cube de l'épaisseur initiale du film³⁹, de même que Presland et al. dans le cas de films d'argent⁴⁵.

Il est donc clair que ce processus d'agglomération est d'autant plus long que l'épaisseur du film est importante. Plusieurs travaux mettent ce fait en évidence. Firebaugh *et al.* par exemple déterminent la durée de vie de films de Pt/Ta par mesure de résistivité *in situ*. Ils considèrent que le film a atteint la fin de sa vie lorsque sa résistivité a augmenté de plus de 5%. Ils constatent effectivement que lorsque l'épaisseur du film de platine est doublée (100 à 200 nm), sa durée de vie à 900°C est multipliée par 4,5 (220 à 985 min.), et si le film est 4 fois plus épais, sa longévité est multipliée par 13⁴⁰. Kim *et al.* ont fait une étude assez similaire sur des films d'argent, à ceci près qu'ils ne placent pas les échantillons à température fixe, mais leur font subir une rampe de 0,1°C/s⁴⁶. Ils constatent que la résistivité du film croît linéairement avec la température, puis augmente brutalement à une température critique, de par les phénomènes d'agglomération. Ils observent ensuite que cette température critique est d'autant plus basse que l'épaisseur du film est faible. Ainsi, pour un film de 69 nm, cette température est de 203°C, alors que pour un film de 35 nm, elle est aussi basse que 102°C !! Leurs résultats leur permettent de montrer que l'épaisseur du film est reliée à la température critique par une loi d'Arrhenius, avec une énergie d'activation égale à 0,32 eV. Cette valeur étant très proche de l'énergie d'activation des phénomènes de diffusion de surface de l'argent (0,3-0,44 eV), ils en concluent que ces derniers constituent le mécanisme prépondérant de l'agglomération des films d'argent, ce qui est tout à fait logique puisque la température d'Hüttig de ce métal est de 100°C, tandis que celle de Tammann est de 350°C, et que ces expériences ont été réalisées entre 100 et 200°C.

⁴¹ D. J. Srolovitz, S. A. Safran, *J. Appl. Phys.*, **60**, 247 (1986)

⁴² W. W. Mullins, *J. Appl. Phys.*, **27**, 333 (1957)

⁴³ S. K. Sharma, J. Spitz, *J. Mater. Sci.*, **16**, 535 (1981)

⁴⁴ R. Zito, *Thin Solid Films*, **60**, 27 (1979)

³⁹ E. Jiran, C. V. Thompson, *J. Electron. Mater.*, **19**, 1153 (1990)

⁴⁵ A. E. Presland, G. L. Price, D. L. Trimm, *Prog. Surf. Sci.*, **3**, 63 (1973)

⁴⁰ S. L. Firebaugh, K. F. Jensen, M. A. Schmidt, *J. Microelectromech. Syst.*, **7**, 128 (1998)

⁴⁶ H. C. Kim, T. L. Alford, D. R. Allee, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 4287 (2002)

3.5 Expériences réalisées sous vide

3.5.1 Motivations

Afin d'obtenir une confirmation supplémentaire de l'origine de la détérioration des IDTs en Pt/Ta liée aux phénomènes d'agglomération, différentes investigations ont été menées sur des électrodes en iridium. En effet, avec une température de fusion de 2440°C, les températures d'Hüttig et de Tammann de ce métal noble sont égales à 540°C (340°C pour le platine) et 1080°C (750°C pour le platine) respectivement. A 900°C, on devrait donc probablement observer des phénomènes de recristallisation sur l'iridium. Par contre, les phénomènes d'agglomération devraient être beaucoup plus lents que dans le cas du platine, le déplacement des cristallites étant exclu, et les phénomènes de diffusion surfacique, à l'origine du processus de nucléation-croissance des trous conduisant à l'agglomération, devant être logiquement plus lents. Kreider et Gillen ont effectivement constaté un phénomène d'agglomération assez avancé dans le cas d'un film de platine de 400 nm d'épaisseur recuit 1h à 1000°C, alors qu'un film d'iridium de 300 nm semble quasiment intact après 2h à 1000°C⁴⁷.

Afin de réaliser ces expériences, 100 nm d'iridium, précédés de 10 nm de titane, ont été déposés par évaporation à l'aide d'un faisceau d'électrons sur des substrats de langasite de coupe Y-X. On notera par la suite ces films Ir/Ti. Le choix du titane comme couche d'adhésion pour le film d'iridium a été dicté par la liste des matériaux disponibles dans le bâti d'évaporation. Le titane constitue cependant une meilleure couche d'adhésion pour l'iridium que pour le platine car sa mobilité y est beaucoup plus faible⁴⁸.

Comme nous l'avions déjà précisé dans l'état de l'art, l'iridium présente une inertie chimique plus faible que celle du platine, et réagit notamment avec l'oxygène à partir de 700°C. De plus, l'oxyde d'iridium est très volatil²⁵. Un processus d'oxydation-sublimation se met alors en place, conduisant à la disparition progressive du film d'iridium à un rythme de 5 nm par minute à 1000°C⁴⁸.

Nous avons rapidement vérifié que nos films d'iridium présentaient ce type de comportement. Les mesures de diffraction des rayons X (réalisées dans le mode θ -2 θ) sont très parlantes (Fig. 2.30). Tout comme les films de platine, ceux d'iridium se sont avérés fortement texturés avec une orientation (111). Le recuit pratiqué à 700°C engendre une recristallisation importante. Le pic d'iridium (111) est encore très intense après 30 minutes de recuit à 800°C, mais son amplitude est cependant légèrement plus faible. Après le recuit à 900°C, ce pic a complètement disparu, alors qu'un nouveau est apparu, pour un angle 2 θ légèrement inférieur à 40°. La comparaison de sa position avec les références trouvées dans les fichiers JPCDS permet d'attribuer ce nouveau pic à l'oxyde d'iridium IrO₂. Il apparaît

⁴⁷ K. G. Kreider, G. Gillen, *Thin Solid Films*, **376**, 32 (2000)

²⁵ M. Lisker, T. Hur'yeva, Y. Ritterhaus, E. P. Burte, *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 9294 (2007)

⁴⁸ H. Jehn, R. Völker, M. I. Ismail, *Platinum Metals Rev.*, **22**, 92 (1978)

donc que, dans l'air, nos films d'iridium subissent une oxydation au-delà de 700°C, devenant très sévère entre 800 et 900°C.

Ces résultats sont confirmés par les mesures de résistivité pratiquées sur ces films (Fig. 2.31). Sa valeur (36 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ après dépôt) diminue fortement après le premier recuit, réalisé à 600°C, pour passer à 15,5 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, puis à 13,9 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ à l'issue du second recuit, pratiqué à une température de 700°C, ce qui reste environ 3 fois plus important que la résistivité de l'iridium massif (Tab. 2.2). On ne note pas d'évolution après le recuit à 800°C. Le seul changement est visuel, le miroir constitué par le film présentant désormais une couleur jaunâtre. Par contre, la résistivité du film augmente nettement après le recuit à 900°C, en étant multipliée par 4,3, ce qui l'amène à une valeur à peine supérieure à celle de l'oxyde d'iridium massif (60 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ contre 42 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$)²⁵. Enfin, le film apparaît isolant après le recuit à 1000°C.

Ces évolutions peuvent s'expliquer de la manière suivante, en accord avec les mesures obtenues par diffraction des rayons X. Il semble qu'à haute température, jusqu'à 700°C au moins, les films d'iridium subissent une recristallisation importante. Entre 700 et 800°C, un léger phénomène d'oxydation se met en place. Cette oxydation est quasiment totale à 900°C sur nos films de 100 nm d'épaisseur. Enfin, il semble qu'à 1000°C, l'oxyde d'iridium se soit sublimé, découvrant le substrat isolant de langasite.

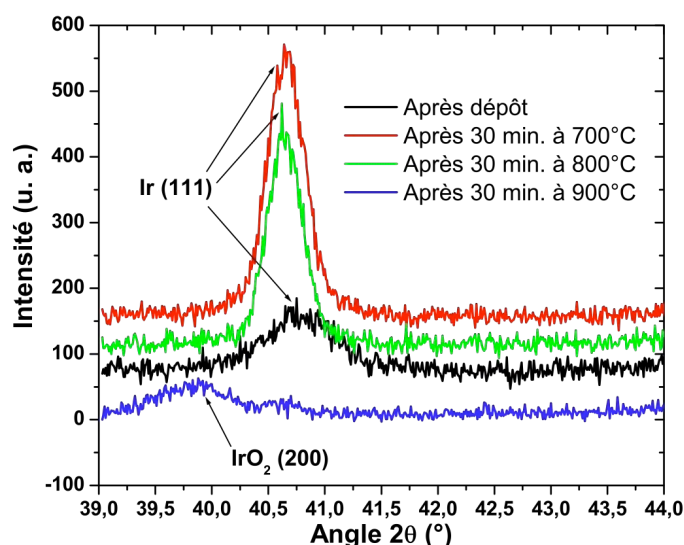


Fig. 2.30 Diagramme de diffraction X de nos films d'iridium. On y voit le pic de la famille de plans (111) de l'iridium avant et après recuit à différentes températures dans l'air. Les différentes courbes ont été volontairement décalées suivant l'axe vertical pour une meilleure lisibilité du graphique.

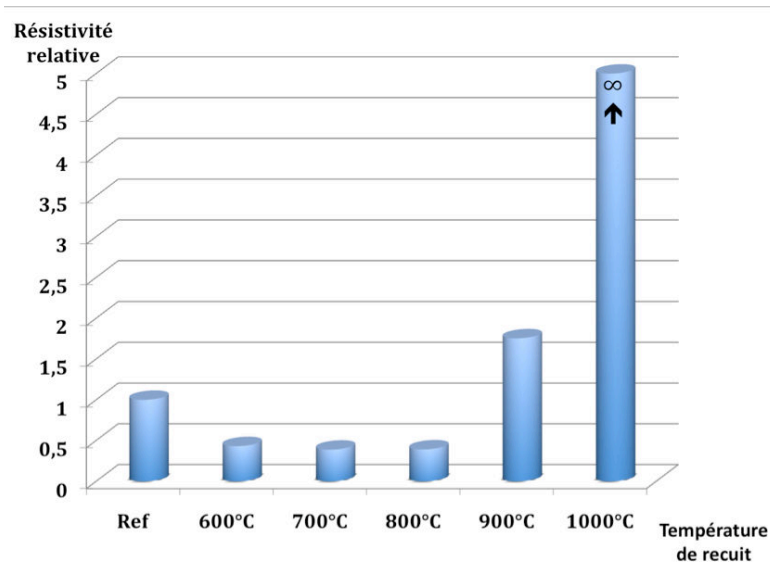


Fig. 2.31 Evolution de la résistivité relative d'un film d'Ir/Ti (la référence étant le film après dépôt) à la suite de recuits successifs, d'une durée de 30 minutes chacun

Afin d'éviter l'oxydation de l'iridium, nuisible à la bonne comparaison du comportement de ce métal et du platine à haute température, les expériences de recuit à 900°C ont par la suite été réalisées sous vide, à une pression de l'ordre de 10^{-5} mbar.

3.5.2 Résultats

Comme nous le discuterons par la suite, les phénomènes conduisant à la dégradation des électrodes en Pt/Ta se sont avérés beaucoup plus lents dans le vide que dans l'air. Il a donc été nécessaire, dans le vide, de procéder à des recuits de longue durée pour voir émerger des tendances fortes. Ainsi, après 20h de recuit à 900°C dans le vide, la caractérisation électrique RF de dispositifs SAW LGS/Ta/Pt et LGS/Ti/Ir ne permet pas vraiment de tirer d'importantes conclusions, si ce n'est que ces dispositifs fonctionnent toujours parfaitement (Fig. 2.32) ! On peut juste remarquer que le lobe central est peut-être légèrement plus déformé par le recuit dans le cas Pt/Ta que dans le cas Ir/Ti.

Les images MEB sont beaucoup plus parlantes. Les IDTs en Pt/Ta présentent encore un état général correct après le recuit (Fig. 2.33 (a)). Cependant, on remarque que les doigts sont légèrement ciselés (Fig. 2.33 (b)) et que le bus de connexion est parsemé de trous et de gros cristallites en surface (Fig. 2.33 (c)). Enfin, la figure 2.33 (d) révèle un affinement avancé de ces doigts. Ces différents phénomènes, que nous avons pour la plupart déjà observés lors des recuits dans l'air, sont caractéristiques du mécanisme d'agglomération des films minces.

De leur côté, les électrodes en Ir/Ti semblent très bien supporter ces 20h de recuit à 900°C (Fig. 2.34 (a) et (b)). Seul un très fort grossissement permet de mettre en évidence une très légère ciselure des doigts, cependant bien moindre que dans le cas Pt/Ta (Fig. 2.34 (c)), et non accompagné par leur affinement. La figure 2.34 (d), encore plus agrandie, révèle la structure polycristalline des films d'iridium constituant ces électrodes.

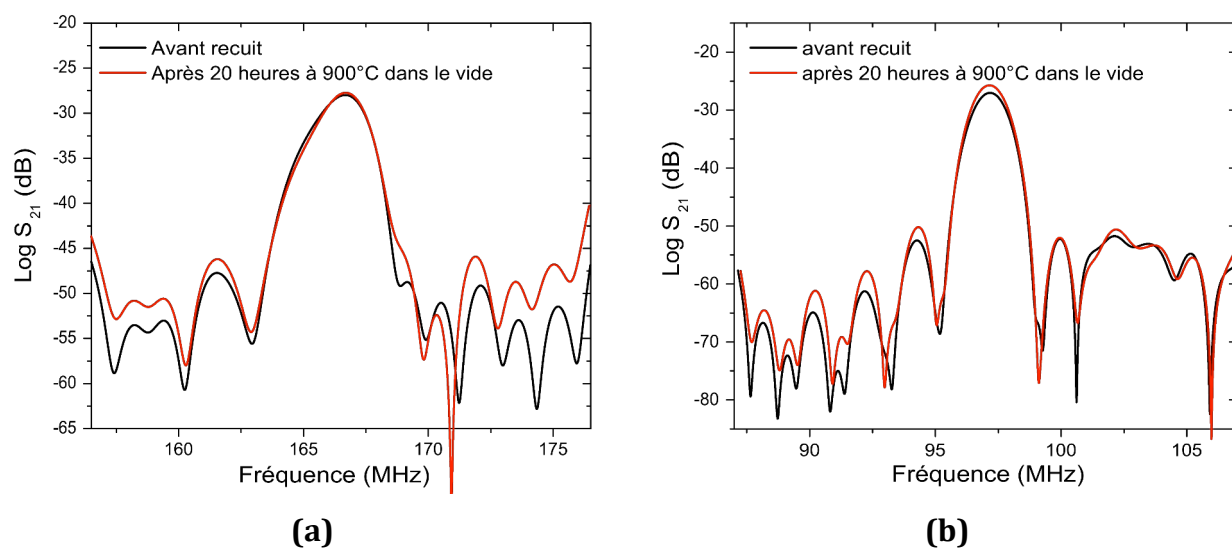


Fig. 2.32 Caractérisation électrique de dispositifs SAW basés sur les structures LGS/Ta/Pt (a) et LGS/Ti/Ir (b) avant et après 20 heures de recuit à 900°C sous vide

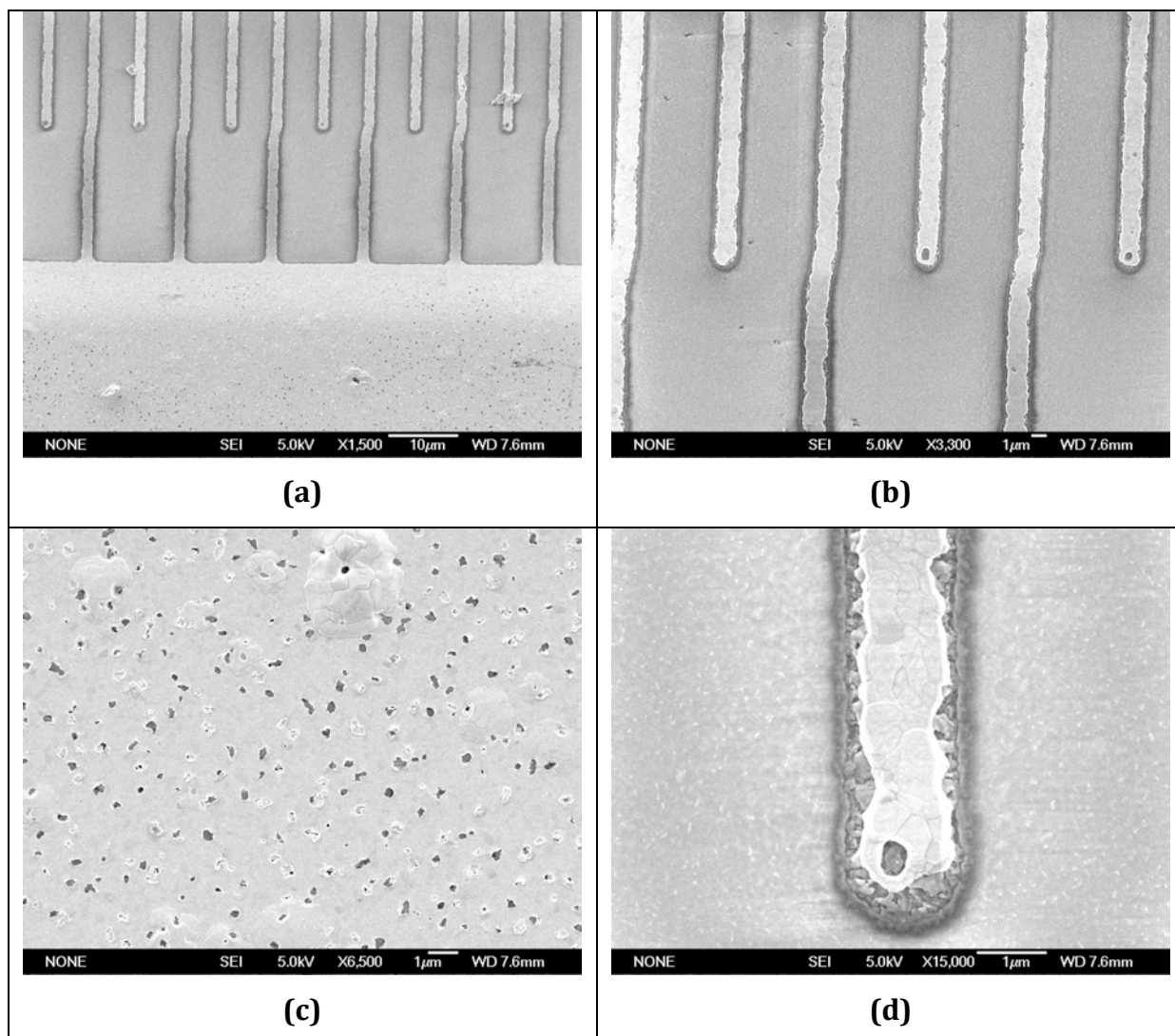


Fig. 2.33 Images MEB d'un IDT en Pt/Ta après 20h de recuit à 900°C sous vide

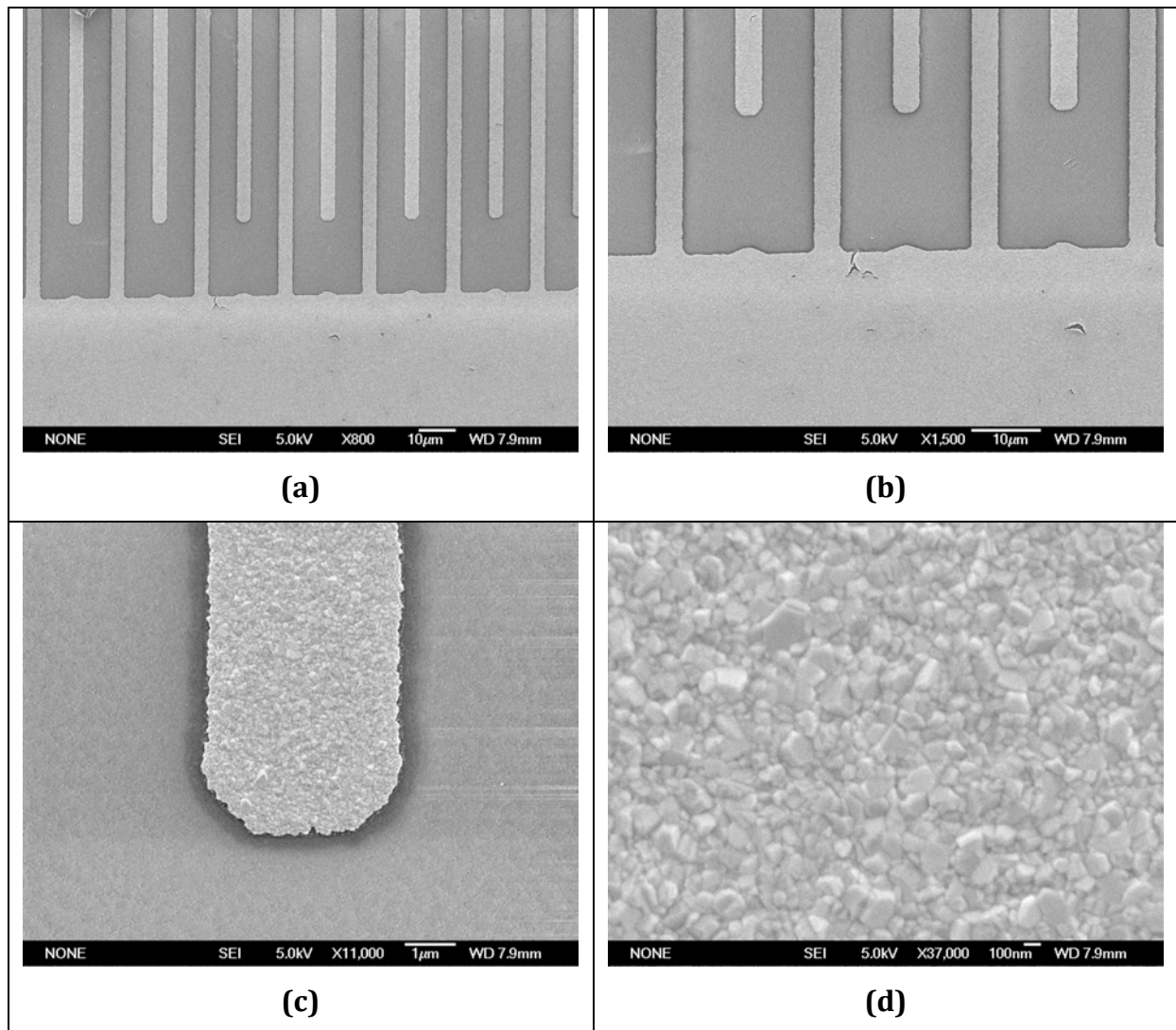


Fig. 2.34 Images MEB d'un IDT en Ir/Ti après 20h de recuit à 900°C sous vide

3.5.3 Discussion/Conclusions

Les résultats de ces expériences, qui montrent une dégradation nettement plus avancée des électrodes dans le cas des films de Pt/Ta que pour les films Ir/Ti, vont donc bien dans le sens de l'hypothèse expliquant cette dégradation par des phénomènes d'agglomération des films minces. Ces derniers trouvent en effet leur origine dans les différents modes de self-diffusion, et sont donc d'autant plus importants que la température de fusion du métal est faible, toutes choses étant égales par ailleurs. Ce résultat important ouvre de nombreuses possibilités pour améliorer la durée de vie de nos électrodes, que nous discuterons dans le paragraphe suivant, intitulé "Conclusion/Perspectives".

Un autre point important, soulevé par ces expériences réalisées dans le vide, a trait à la cinétique de ces phénomènes d'agglomération, apparemment très influencée par la pression partielle d'oxygène. En effet, alors qu'à 900°C, il faut moins de 2 heures dans l'air pour détériorer complètement nos électrodes en Pt/Ta, celles-ci fonctionnent encore après 20h à la même température dans un vide

d'environ 10^{-5} mbar. Du point de vue microscopique, cette différence pourrait s'expliquer par une mobilité plus importante des nanocristallites de platine sur l'oxyde Ta_2O_5 que sur la couche initiale de tantale⁵. Nous détaillerons également dans le prochain paragraphe les perspectives offertes par ce résultat.

Enfin, même si ce chapitre est consacré aux électrodes, il faut souligner l'excellent comportement de la langasite au cours de ces expériences dans le vide. Les caractérisations électriques présentées ci-dessus (Fig. 2.32) montrent qu'elle supporte sans problème des durées de 20 heures à 900°C dans le vide. Ce résultat est important car s'il a été établi que ce substrat est très stable à haute température dans l'air, les expériences menées par Bardong *et al.* semblent montrer que ce n'est pas le cas sous vide. En effet, ces auteurs ont observé une dégradation importante du signal électrique de dispositifs SAW à base de langasite, après des recuits dans un vide proche de celui utilisé dans les expériences présentées ci-dessus, mais à une température de seulement 650°C , et pendant des durées de 2 heures maximum¹⁸. Ils ont pu attribuer ce phénomène à une décomposition du cristal de langasite, celui-ci présentant après recuit un appauvrissement significatif en oxyde de gallium Ga_2O_3 . Il est assez difficile d'élucider avec si peu d'éléments la divergence entre ces résultats et ceux que nous avons obtenus, mais une explication pourrait résider dans le fait que les propriétés chimiques de surface de la langasite diffèrent d'une coupe cristallographique à l'autre, comme c'est le cas pour d'autres substrats, notamment le niobate de lithium⁴⁹. La coupe Y, que nous avons utilisée, ne serait donc pas sujette à des problèmes de décomposition lorsqu'elle est placée sous vide à de très hautes températures, contrairement à la coupe utilisée par Bardong *et al.* (non précisée malheureusement).

3.6 Conclusion/Perspectives

Ce chapitre nous a permis de mettre en évidence que les IDTs en Pt/Ta peuvent supporter de très hautes températures, leur durée de vie dépendant alors du milieu ambiant. Ainsi, à 900°C , si celle-ci est de l'ordre d'une heure dans l'air, elle est au moins vingt fois plus longue dans un vide de l'ordre de 10^{-5} mbar. Ce comportement permet déjà d'envisager l'utilisation de ces électrodes dans un certain nombre d'applications. Cependant, il serait souhaitable d'augmenter cette durée de vie afin d'élargir leur champ. Nous allons détailler ci-dessous quelques procédés efficaces à cet égard.

3.6.1 Augmentation de l'épaisseur du film de platine

La méthode la plus simple pour améliorer la durée de vie des électrodes en Pt/Ta serait, comme nous l'avons vu, d'augmenter l'épaisseur du film de platine. D'un point de vue microscopique, nous l'avons déjà discuté, cette augmentation a pour effet de diminuer la vitesse des phénomènes d'agglomération. Pour rappel, dans le cas de films Pt/Ta, Firebaugh *et al.* ont relevé une durée de vie

⁵ C. Alépée, Ph. D. Thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Lausanne, Suisse (2000)

¹⁸ J. Bardong, G. Bruckner, M. Kraft, R. Fachberger, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 1680 (2009)

⁴⁹ K. Nassau, H. J. Levinstein, G. M. Loiacono, *Appl. Phys. Lett.*, **6**, 228 (1965)

multipliée par 4,5 en doublant l'épaisseur du film mince de platine de 100 à 200 nm, et une multiplication par 13 en passant de 100 à 400 nm⁴⁰ ! Par contre, ils ont également constaté qu'une augmentation de l'épaisseur de la couche d'adhésion en tantale avait un effet totalement inverse, avec une durée de vie divisée par 5 si cette couche passe de 10 à 20 nm. Tout au long de nos expériences, l'épaisseur du film de platine a été maintenue constante à 100 nm (avec une couche de tantale de 10 nm). La durée de vie de nos électrodes à 900°C pourrait donc être portée à plus de 12h dans l'air et au moins 100h à très faible pression partielle d'oxygène, en amenant l'épaisseur de la couche de platine à 400 nm. Il faut cependant préciser que cette méthode pourrait poser un sérieux problème, étant donné la densité très importante du platine. En effet, une augmentation de la masse des IDTs entraîne une amplification de l'amortissement des ondes de surface⁵⁰, phénomène problématique dans le cadre de l'utilisation en milieu hostile d'un dispositif SAW interrogeable à distance, pour lequel il faut limiter au maximum les sources de pertes d'énergie, comme nous l'avons précisé dans le premier chapitre.

3.6.2 Utilisation d'une couche supérieure protective

Comme nous l'avons vu, il semble que la pression partielle de dioxygène a une influence notable sur la durée de vie des électrodes en Pt/Ta. Partant de ce constat, il est évident qu'une couche supérieure de protection, qui empêcherait le contact entre l'oxygène et le platine, et à travers laquelle l'oxygène diffuserait le plus lentement possible à haute température, devrait avoir un effet bénéfique sur la durabilité de ces électrodes dans les milieux riches en oxygène. Cette méthode pourrait également s'avérer efficace à un deuxième titre, et ce dans tout type de milieu ; en effet, la couche supérieure devrait fixer mécaniquement les nanocristallites de platine et gêner les phénomènes de self-diffusion de surface⁵. En conséquence, les phénomènes d'agglomération devraient être considérablement ralentis.

Plusieurs travaux montrent effectivement l'efficacité d'une telle couche. Ainsi, Firebaugh *et al.* ont constaté que la durée de vie d'électrodes en Pt/Ti est multipliée par 6,6 lorsqu'elles sont recouvertes de 300 nm d'alumine Al₂O₃⁴⁰. Alépée suggère que l'alumine est un choix judicieux car son coefficient de dilatation thermique (8,7 ppm/K⁻¹) est extrêmement proche de celui du platine (8,8 ppm/K⁻¹), ce qui diminue les contraintes mécaniques sur la structure multicouche lors de variations de températures de grande amplitude⁵. Il faut cependant souligner que ces deux valeurs correspondent à la température ambiante. Il faudrait donc vérifier que ces coefficients restent proches l'un de l'autre à haute température. Quoiqu'il en soit, contrairement à Firebaugh, Alépée n'obtient pas de très bons résultats avec l'alumine, sur laquelle elle constate d'importantes craquelures après l'exposition à de hautes températures. Elle attribue ce problème à la mauvaise qualité de l'alumine déposée, qui contiendrait une importante quantité d'inclusions d'aluminium métallique. Par contre, elle observe un

⁴⁰ S. L. Firebaugh, K. F. Jensen, M. A. Schmidt, *J. Microelectromech. Syst.*, **7**, 128 (1998)

⁵⁰ C. K. Campbell, *Surface acoustic wave devices for mobile and Wireless communications*, Academic Press (1998)

⁵ C. Alépée, Ph. D. Thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Lausanne, Suisse (2000)

net ralentissement des phénomènes d'agglomération lorsqu'elle recouvre ses électrodes, non pas d'alumine, mais d'une couche de carbure de silicium SiC amorphe de 200 nm d'épaisseur. Malheureusement, elle constate également que cette couche est légèrement conductrice, et qu'elle court-circuite les électrodes de platine. Le carbure de silicium est effectivement un semi-conducteur dans l'état cristallin, mais isolant dans l'état amorphe. Alépée suppose donc que la couche déposée n'était pas suffisamment amorphe.

Un autre exemple peut être trouvé dans les travaux de Da Cunha *et al.* qui utilisent une couche de protection très fine (25 nm) de SiAlON⁵¹. Ils constatent que celle-ci permet également de retarder significativement les problèmes d'agglomération au niveau d'IDTs destinés à la haute température. Cependant, ils observent également, sans pouvoir l'expliquer, que les dispositifs SAW ainsi protégés voient leur facteur de qualité nettement diminuer après exposition à de hautes températures, ce qui n'est pas le cas des dispositifs non protégés.

Cet inventaire non exhaustif montre que l'utilisation d'une couche de protection/stabilisation pour les électrodes de platine est une voie très prometteuse. Il apparaît aussi que l'ajout au dispositif d'un nouvel élément, constitué par cette couche supérieure, engendre l'apparition de nouveaux problèmes, dont la résolution réclame une étude spécifique.

Quoi qu'il en soit, la combinaison des 2 méthodes présentées, à savoir l'augmentation de l'épaisseur du platine, et la protection/stabilisation par une couche supérieure, devrait permettre de considérablement augmenter la longévité des électrodes de Pt/Ta. Si dans le cadre d'une application précise, celle-ci était insuffisante, il resterait d'autres possibilités, nécessitant d'abandonner le platine pur, que nous allons présenter ci-dessous.

3.6.3 Utilisation d'un métal autre que le platine

Comme nous l'avons expliqué à maintes reprises, la détérioration des électrodes en Pt/Ta est due aux phénomènes d'agglomération spécifiques des films minces, ceux-ci se déroulant via les processus de self-diffusion. Ces derniers étant, toutes choses étant égales par ailleurs, d'autant plus importants que la température de fusion du métal est faible, l'utilisation d'un métal ayant une température de fusion plus élevée que le platine doit permettre d'améliorer la durabilité des électrodes. A cet égard, les résultats que nous avons présentés concernant les électrodes en Ir/Ti sont tout à fait probants, tant celles-ci semblent supporter aisément des températures aussi hautes que 900°C (sous vide). Cependant, l'inertie chimique du platine étant exceptionnelle, la protection du métal de substitution par une couche supérieure semblent indispensable. Même l'iridium, qui appartient à la famille des métaux nobles, présente une sensibilité à l'oxydation au-delà de 700°C. La mise au point d'une telle barrière de

⁵¹ M. Pereira da Cunha, R. J. Lad, T. Moonlight, G. Bernhardt, D.J. Frankel, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 205 (2008)

protection permettra d'utiliser ces électrodes en iridium dans tout milieu, ce qui serait une avancée considérable puisque, rappelons-le, celles-ci ont montré leur stabilité à 900°C pendant au moins 20h.

Enfin, à plus long terme, une telle barrière pourrait permettre d'atteindre des températures extrêmement élevées avec des métaux à très haute température de fusion comme le tantale ($T_f = 3017^\circ\text{C}$) ou le tungstène ($T_f = 3380^\circ\text{C}$), si l'on songe que les températures d'Hüttig et de Tammann de ce dernier sont égales à 950°C et 1550°C respectivement. De quoi aller largement au-delà des 1000°C, et même explorer les limites de la langasite ...

Nous avons d'ailleurs, à la fin de ces travaux de thèse, procédé à quelques tests avec des électrodes de tantale (sans couche d'adhésion puisqu'il ne s'agit pas d'un métal noble). Ces premières investigations confirment les renseignements trouvés dans la littérature, à savoir que ce métal est extrêmement sensible à l'oxydation de surface, même à température ambiante, et que l'oxyde de tantale Ta_2O_5 est un excellent isolant⁵². Nous n'avons pu en effet observer un signal SAW avec ces électrodes que lorsque nous avons légèrement forcé sur les pointes du *prober* afin d'y enfoncer ces dernières, ce qui laisse penser à la présence d'une couche d'oxyde en surface. L'utilisation de telles électrodes semble envisageable, mais elle nécessiterait la mise au point de procédés technologiques spécifiques, permettant d'obtenir des IDTs en tantale, recouverts d'une couche de protection, et ce, sans remise à l'air à aucun moment du processus.

3.6.4 Utilisation d'un alliage ou de matériaux composites

Alors que ces travaux de thèse venaient de commencer, les résultats d'études très intéressantes menées par Da Cunha *et al.* ont été communiqués à l'automne 2007 et 2008, portant sur le remplacement du platine par un alliage ou par des matériaux composites^{27,51}.

En ce qui concerne les alliages, les auteurs ont constaté que le remplacement du platine par un alliage Pt/10%Rh (90% de platine et 10% de rhodium) permettait de porter la température maximale de stabilité du film mince de 700°C à 950°C. L'utilisation d'un alliage Pt/10%Au donne des résultats légèrement moins bons, mais la température de stabilité est tout de même portée à 850°C. Il faut noter que dans le cas de l'alliage platine-or, l'épaisseur du film était de 70 nm, alors qu'elle était de 100 nm pour l'alliage platine-rhodium, ce qui peut expliquer en partie la meilleure stabilité de ce dernier. Il apparaît donc que le remplacement du platine par un de ses alliages avec un autre métal noble est une méthode très simple permettant de grandement améliorer la stabilité des films métalliques à haute température, le seul bémol étant l'augmentation de la résistivité des électrodes (l'alliage Pt/10%Rh a par exemple une résistivité presque double de celle du platine⁸). Du point de vue microscopique, cette amélioration serait liée à la microstructure de ces alliages, qui présentent des précipités dans les joints

⁵² V. Mikhelashvili, G. Eisenstein, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 2836 (1999)

²⁷ M. Pereira da Cunha, T. Moonlight, R. J. Lad, G. Bernhardt, D.J. Frankel, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 2107 (2007)

⁵¹ M. Pereira da Cunha, R. J. Lad, T. Moonlight, G. Bernhardt, D.J. Frankel, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 205 (2008)

⁸ <http://www.goodfellow.com>

de grains, c'est à dire des cristallites à forte teneur en éléments de l'alliage, alors que les autres cristallites sont essentiellement constituées de platine⁵³ (Fig. 2.35). Ces précipités ralentissent considérablement la diffusion du platine par les joints de grain et donc les phénomènes d'agglomération, augmentant la stabilité du film⁵.

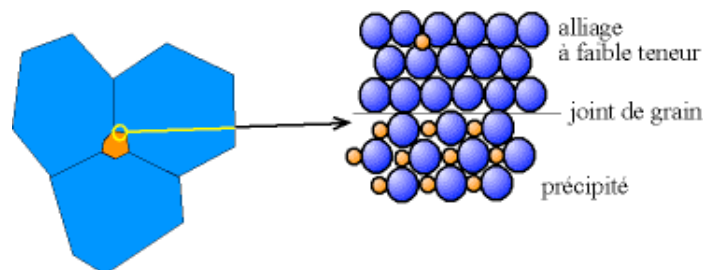


Fig. 2.35 Schéma de la microstructure des alliages à forte teneur en élément d'alliage⁵³

Pour ce qui est des matériaux composites à base de platine, leur utilisation pour les applications SAW haute température trouve son origine dans les années 70, période à laquelle des recherches ont été menées pour trouver une alternative au platine du point de vue de la solidité et de la résistance au fluage à haute température, notamment pour l'industrie de la fibre de verre^{54,55}. Une première solution a consisté dans l'utilisation de l'alliage Pt/Rh. Les propriétés mécaniques à haute température (résistance au fluage) de cet alliage s'améliorent jusqu'à des teneurs de 20 à 25% en rhodium. Au-delà, l'aptitude du platine à résister à l'oxydation est considérablement altérée.

La mise au point d'un composite constitué de platine dans lequel sont finement dispersés des particules de zircon ZrO₂ (nommé platine ZGS) a alors permis de dépasser les propriétés mécaniques à haute température de ces alliages, tout en conservant les propriétés chimiques et électriques du platine. L'aspect intéressant en ce qui concerne les films minces réside dans le fait qu'après une première recristallisation à haute température, la microstructure de ce matériau n'est ensuite quasiment pas modifiée, même après 500h de recuit à 1400°C dans l'air (Fig. 2.36) !! Ceci signifie que les phénomènes de diffusion sont particulièrement limités dans le platine ZGS, et qu'un film mince de ce matériau serait peu sujet aux phénomènes d'agglomération.

⁵³ <http://fr.wikipedia.org/wiki/Alliage>

⁵ Alépée

⁵⁴ G. L. Selman, J. G. Day, A. A. Bourne, *Platinum Metals Rev.*, **18**, 46 (1974)

⁵⁵ A. S. Darling, G. L. Selman, A. A. Bourne, *Platinum Metals Rev.*, **12**, 7 (1968)

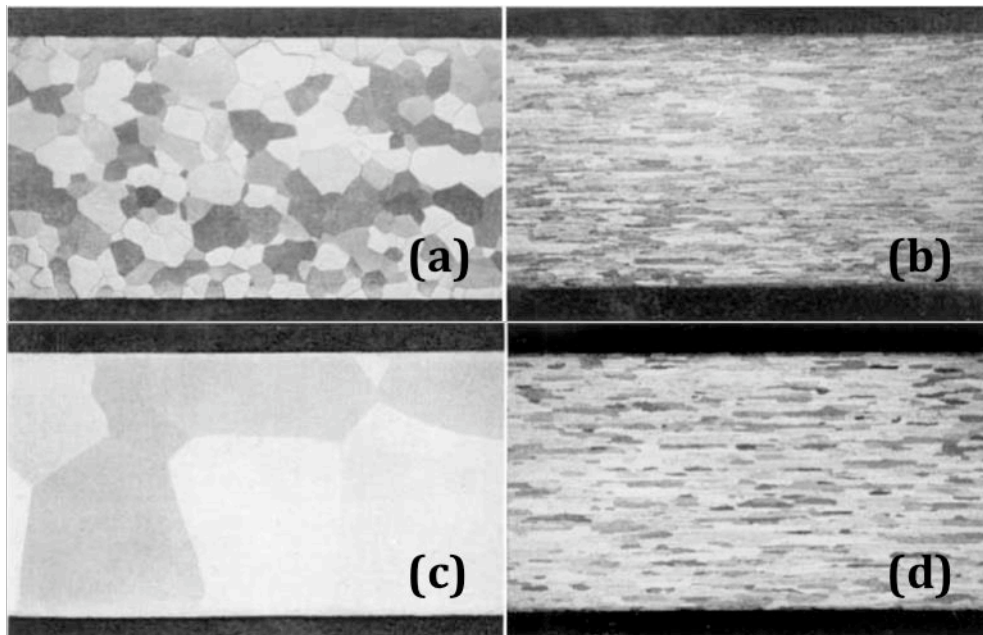


Fig. 2.36 Microstructure d'une feuille de platine pur après 30 minutes de recuit à 800°C (a) et après 500h à 1400°C (c). Microstructure d'une feuille de platine ZGS après 30 minutes de recuit à 1000°C (b) et 500h à 1400°C (d)⁵⁵

Da Cunha et al. ont effectivement validé cette dernière assertion. Ils ont en effet co-déposé par évaporation à l'aide d'un faisceau d'électrons l'alliage Pt/10%Rh et de la zircone ZrO_2 à hauteur de 10% en masse environ. Les IDTs résultant du film mince obtenu ont montré une exceptionnelle résistance aux phénomènes d'agglomération, exhibant une stabilité d'au moins 16h à 1000°C (dans l'air) et de plus de 5 mois et demi à 800°C⁵¹ ! Ces travaux ont permis une avancée considérable dans l'élaboration d'IDTs stables à haute température, en montrant qu'il est possible de trouver des alternatives au platine. A notre connaissance, les performances de ce matériau, que les auteurs notent Pt/10%Rh/ ZrO_2 , n'ont pas encore été dépassées, ni même égalées. Il nous semble que les électrodes Ir/Ti protégées de l'oxygène de manière adéquate devraient permettre d'atteindre le même niveau. La mise au point d'une telle barrière de protection, et l'étude des limites de ces électrodes très originales pourraient constituer un très beau sujet d'étude !!

⁵⁵ A. S. Darling, G. L. Selman, A. A. Bourne, *Platinum Metals Rev.*, **12**, 7 (1968)

⁵¹ M. Pereira da Cunha, R. J. Lad, T. Moonlight, G. Bernhardt, D.J. Frankel, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 205 (2008)

Chapitre 3.

**Caractérisations de
dispositifs SAW à haute
température, réalisées *in situ*.**

**Comparaison
simulation/expérience.**

Préambule

Dans le précédent chapitre, nous avons mis en évidence que les dispositifs SAW, utilisant la langasite comme substrat, et la combinaison Pt/Ta pour les IDTs, ont une durée de vie d'environ une heure à 900°C dans l'air, et d'au moins 20 heures dans un vide avancé, à la même température. Il est donc envisageable de les utiliser comme capteur de température, dans ce type de conditions. A cette fin, les expériences menées au cours du chapitre 2, qui consistaient dans l'étude comparative de ces dispositifs avant et après recuit, doivent être complétées par des mesures réalisées, cette fois, in situ. Ces dernières ont un double intérêt :

- il est tout d'abord indispensable de vérifier que l'intensité du signal SAW de tels dispositifs ne s'affaiblit pas exagérément à température élevée. D'une part, à cause de l'augmentation importante des pertes en propagation de la langasite à haute température, phénomène dont nous avons discuté au chapitre 1, et d'autre part, du fait de son caractère semi-conducteur (la bande interdite de la langasite vaut 5,2 eV¹). Comme tout matériau de ce type, il voit sa conductivité électrique augmenter avec la température. Ce phénomène est bien sûr préjudiciable à la conversion électromécanique ayant lieu au niveau des IDTs, puisqu'il accroît la fraction de l'énergie électrique "s'échappant" sous forme de courants de fuite.

- ces mesures permettront également d'obtenir les courbes d'étalonnage de ces dispositifs de test, c'est à dire les courbes expérimentales donnant l'évolution de la fréquence centrale de fonctionnement du dispositif en fonction de la température.

La réalisation de ce type de mesures présente toutefois de sérieuses difficultés. L'extraction d'un signal RF en milieu hostile, par voie filaire, n'est en effet pas une gageure, car le matériel traditionnellement utilisé à température ambiante (circuit imprimé, câbles coaxiaux, ...) ne peut survivre dans de telles conditions. De ce point de vue, la solution sans-fil serait idéale. Malheureusement, celle-ci ne s'improvise pas, et nécessiterait un long développement (voir chapitre 1), que nous n'avons pas réalisé, la présente thèse étant centrée sur le choix des matériaux constitutifs du capteur SAW.

Nous présenterons donc dans la première partie de ce chapitre les différentes solutions que nous avons testées pour caractériser nos dispositifs SAW à haute température. Nous pourrons alors, dans un deuxième temps, nous intéresser aux résultats obtenus, c'est à dire aux courbes d'étalonnage de capteurs de température SAW de type LGS/Ta/Pt, obtenues jusqu'à 600°C. Nous discuterons également de la reproductibilité des performances de ces capteurs.

Enfin, dans la troisième partie du chapitre, nous comparerons les résultats expérimentaux précédents à ceux obtenus à l'aide de différents outils de simulation. La réalisation future de capteurs SAW "commerciaux", destinés aux hautes températures, nécessitera en effet un recours important aux

¹ T. Taishi, T. Hayashi, N. Bamba, Y. Ohno, I. Yonenaga, K. Hoshikawa, *Physica B*, **401-402**, 437 (2007)

outils numériques afin d'optimiser leur conception, et donc leurs performances. Cependant, comme pour toute simulation, un tel objectif ne peut être atteint qu'à deux conditions :

- il faut tout d'abord disposer de données physiques caractérisant le système, aussi précises que possibles. Dans cette optique, nous tenterons donc de vérifier si les jeux de constantes physiques de la langasite (densité, constantes élastiques, piézoélectriques, diélectriques) et leurs coefficients de variation en température, actuellement disponibles, sont valides à haute température.

- il faut également déterminer quels sont les phénomènes physiques qu'il est nécessaire de prendre en compte. Dans notre cas, il s'agira d'évaluer l'impact des modifications des constantes physiques du platine constituant les IDTs, du fait de l'augmentation de température, sur les caractéristiques du capteur, à haute température.

1. Réalisation d'un banc de mesures SAW "haute température"

1.1 Etat de l'art

L'étude bibliographique que nous avons menée sur la caractérisation de dispositifs SAW à haute température nous a montré que, à quelques exceptions près, publiées très récemment, le moyen de chauffage utilisé à cette fin est systématiquement un four de très grandes dimensions devant celles d'un dispositif SAW^{2,3,4,5,6,7}. La technologie actuelle ne permet pas de réaliser des mesures SAW en mode *sans fil* au-delà de 400°C⁸. Cela signifie qu'au cours des études précitées, la problématique technologique essentielle à résoudre, pour caractériser les dispositifs SAW, a été l'extraction du signal RF d'un milieu placé à très haute température, par voie filaire.

Comme nous l'avons déjà dit en préambule à ce chapitre, une telle extraction ne va pas de soi car le matériel RF utilisé classiquement ne peut *a priori* supporter de telles conditions. Plus précisément, les difficultés se présentent à deux niveaux :

² R. Hauser, L. Reindl, J. Biniash, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 192 (2003)

³ M.N. Hamidon, V. Skarda, N.M. White, F. Krispel, P. Krempl, M. Binhack, W. Buff, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **53**, 2465 (2006)

⁴ J. Hornsteiner, E. Born, G. Fischerauer, E. Riha, *Proc. IEEE Int. Freq. Contr. Symp.*, 615 (1998)

⁵ J. A. Thiele, M. Pereira da Cunha, *Sens. Actuat. B*, **113**, 816 (2006)

⁶ J. Bardong, M. Schulz, M. Schmitt, I. Shrena, D. Eisele, E. Mayer, L. Reindl, H. Fritze, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 326 (2008)

⁷ I. Shrena, D. Eisele, E. Mayer, L. Reindl, J. Bardong, M. Schmitt, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 209 (2008)

⁸ R. Fachberger, G. Bruckner, R. Hauser, L. Reindl, *Proc. IEEE Int. Freq. Contr. Symp.*, 358 (2006)

- il faut tout d'abord transmettre le signal du dispositif SAW à des câbles coaxiaux. Ceci se fait en général, à température ambiante, via l'utilisation de circuits imprimés (PCB). Le dispositif SAW est relié électriquement aux pistes du circuit imprimé via des micro-fils, dits de *bonding*, dont le diamètre est de l'ordre de 20 μm . A l'extrémité de ces pistes se trouvent en général des connecteurs SMA (SubMiniature version A), permettant de faire la liaison avec les câbles coaxiaux.

Malheureusement, les circuits imprimés conventionnels, dont la partie isolante est en époxy, et les pistes conductrices sont en cuivre, ne peuvent supporter des conditions trop sévères. De même en ce qui concerne les connecteurs SMA disponibles dans le commerce. Il convient alors d'imaginer et de développer des solutions alternatives.

- il faut également disposer de câbles coaxiaux, suffisamment longs pour sortir du four, capables de supporter les très hautes températures, ce qui n'est également pas le cas du matériel traditionnellement utilisé.

Les solutions retenues pour résoudre ces problèmes ne sont, en général, que très brièvement abordées dans les publications traitant de l'utilisation des dispositifs SAW à haute température. Ainsi, nous n'avons trouvé dans la littérature que cinq articles décrivant convenablement le banc de mesure utilisé^{9,10,11,12,13}. De plus, les trois derniers traitent de dispositifs expérimentaux très originaux, dans lesquels le chauffage est local, concentré uniquement sur le dispositif SAW, les autres éléments de la chaîne de mesure restant "froids", ce qui permet alors d'utiliser du matériel RF conventionnel. Nous reparlerons plus tard de ces deux méthodes alternatives, et allons pour l'instant nous concentrer sur les deux premières références.

Dans la première, Thiele et Da Cunha décrivent un ensemble permettant de réaliser des mesures jusqu'à 1000°C environ⁹. Pour cela, ils ont fabriqué un "circuit imprimé" capable de supporter les très hautes températures. La partie isolante de ce dernier est constituée par un substrat de saphir, sur lequel sont implémentés des lignes de platine, pour la conduction électrique. Le dispositif SAW est relié à ces pistes par des micro-fils de *bonding*, eux-mêmes en platine. L'ensemble est placé dans un boîtier étanche, réalisé en acier inox, lui-même installé dans le four. Des passages ont été réalisés à travers ce boîtier pour les câbles coaxiaux, et des arrivées/sorties de gaz. Des fils de *bonding* en platine sont également utilisés pour relier le circuit imprimé aux câbles coaxiaux. Ces derniers proviennent de la société Meggitt Safety Systems, basée en Californie. Ils sont capables de supporter des températures allant jusqu'à 1000°C, par l'utilisation d'une poudre de silice comme isolant électrique. L'âme du câble est en cuivre et la partie conductrice extérieure est également constituée d'une feuille de cuivre (qui

⁹ J. A. Thiele, M. Peirera da Cunha, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **52**, 545 (2005)

¹⁰ J. Bardong, G. Bruckner, G. Franz, A. Erlacher, R. Fachberger, *Proc. Int. Freq. Contr. Symp.*, 28 (2009)

¹¹ P. Nicolay, O. Elmazria, F. Sarry, T. Aubert, L. Bouvot, M. Hehn, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 1877 (2008)

¹² T.-T. Yen, C.-M. Lin, X. Zhao, V. V. Felmetzger, D. G. Senesky, M. A. Hopcroft, A. P. Pisano, *Proc. IEEE Int. Conf. MEMS*, 731 (2010)

¹³ G. Tortissier, L. Blanc, A. Tetelin, J.-L. Lachaud, M. Benoit, V. Conédéra, C. Dejous, D. Rebière, *Procedia Chem.*, **1**, 963 (2009)

maintient la poudre de silice), recouverte d'un manchon de protection en acier inox. Les connecteurs SMA constituant les extrémités du câble ne peuvent quant à eux supporter plus de 200°C. Autrement dit, ces câbles sont capables de traverser des milieux très hostiles, mais leurs extrémités doivent être placées dans des lieux "moins agressifs". Dans le cas présent, l'extrémité du câble située dans le boîtier, donc à haute température, a été sectionnée de telle sorte que les fils de *bonding* soient directement attachés à l'âme du câble. La majorité des études de ce groupe ayant été réalisée dans l'air, il paraît peu probable que cette âme soit réellement en cuivre, qui s'oxyde très rapidement à haute température, mais ce détail n'est pas précisé dans les publications des auteurs. La figure 3.1 est une photographie de cet ensemble, qui à notre connaissance, a permis en pratique de réaliser des mesures jusqu'à 900°C¹⁴.

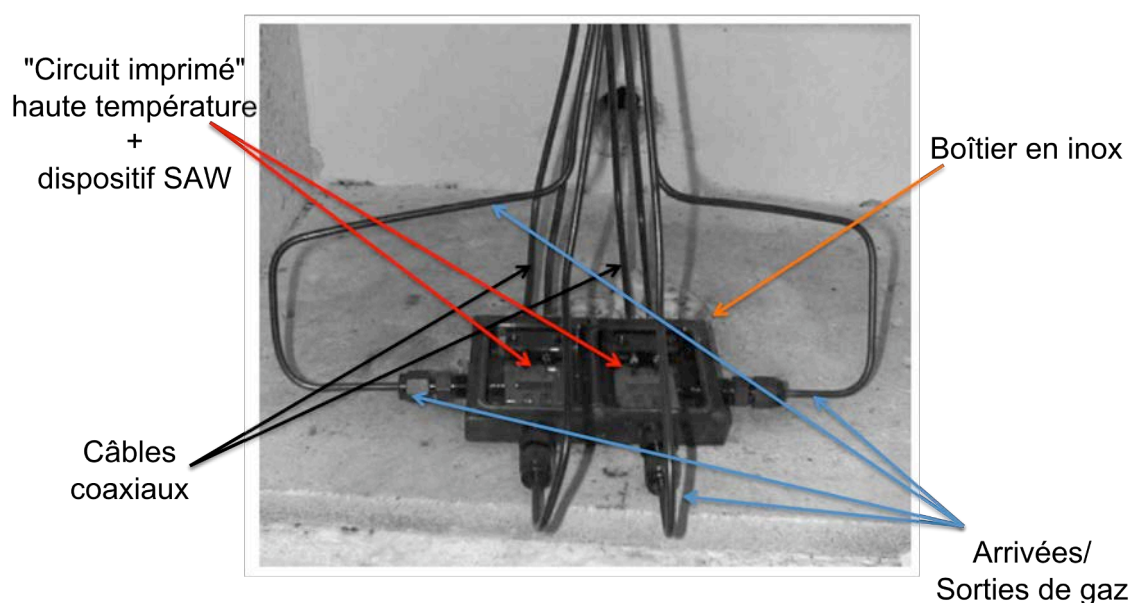


Fig. 3.1 Photographie du dispositif utilisé par Thiele et Da Cunha pour la caractérisation SAW à haute température (University of Maine, USA)⁹

Une autre solution intéressante est celle développée par l'équipe du CTR (Carinthian Tech Research) en Autriche¹⁰. Ici, l'échantillon est maintenu, par aspiration, sur une pièce réalisée dans une céramique résistante aux très hautes températures, qui constitue la première partie du porte-échantillon (Fig. 3.2). Il est relié électriquement, par des micro-fils de platine, à trois rubans du même métal enroulés autour de la pièce céramique. Le ruban inférieur sur la figure 3.2 correspond à la masse. Ce porte-échantillon est ensuite posé sur une autre pièce (qu'on pourrait appeler la deuxième partie du porte-échantillon ou "porte porte-échantillon"), sur laquelle sont fixés deux câbles coaxiaux dont la provenance n'est pas indiquée, mais ayant le même aspect extérieur que ceux fabriqués par la société Meggitt Safety Systems (Fig. 3.3). La pièce en céramique est finalement recouverte par un capot qui va la pousser vers le bas, de telle sorte qu'il y ait contact entre les rubans de platine et les âmes en

¹⁴ P. M. Davulis, M. Pereira da Cunha, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **57**, 59 (2010)

⁹ J. A. Thiele, M. Peirera da Cunha, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **52**, 545 (2005)

¹⁰ J. Bardong, G. Bruckner, G. Franz, A. Erlacher, R. Fachberger, *Proc. Int. Freq. Contr. Symp.*, 28 (2009)

cuivre des câbles coaxiaux. En effet, cette pièce est posée sur un ressort qui se comprime lorsque le capot est progressivement plaqué contre la pièce céramique, par l'intermédiaire d'une vis.

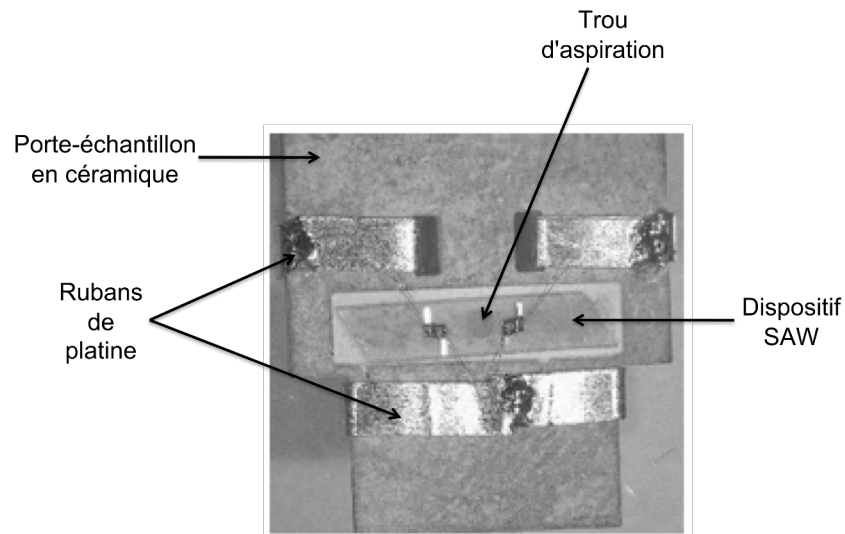


Fig. 3.2 Première partie du porte-échantillon utilisé par l'équipe du CTR (Autriche)¹⁰



Fig. 3.3 Vue d'ensemble du porte-échantillon utilisé par l'équipe du CTR¹⁰. Le capot supérieur n'étant pas appliqué, les rubans de platine ne touchent pas l'âme en cuivre des câbles coaxiaux.

Ce système a permis de réaliser des mesures SAW allant jusqu'à 750°C⁶, mais il semble que cette limite ne soit pas liée au banc de mesures, mais plutôt aux IDTs des dispositifs caractérisés, qui ne peuvent pas supporter des températures supérieures.

¹⁰ J. Bardong, G. Bruckner, G. Franz, A. Erlacher, R. Fachberger, *Proc. Int. Freq. Contr. Symp.*, 28 (2009)

⁶ J. Bardong, M. Schulz, M. Schmitt, I. Shrena, D. Eisele, E. Mayer, L. Reindl, H. Fritze, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 326 (2008)

Abordons maintenant une autre solution, très différente et très originale, qui a été présentée récemment à l'occasion d'une communication¹². Celle-ci consiste à utiliser un moyen de chauffage très localisé, en l'occurrence une lampe infrarouge, afin de concentrer la chaleur sur le dispositif SAW, de telle sorte que l'environnement immédiat de ce dernier reste à des températures proches de la température ambiante. On perçoit immédiatement les avantages d'une telle méthode : il devient possible d'utiliser le matériel RF classique, gage d'excellente performance électrique. De plus, l'élément chauffé ayant des dimensions extrêmement réduites par rapport à celles d'un four conventionnel, son inertie thermique est bien moindre, ce qui permet de réaliser les mêmes expériences que dans un four, mais de manière beaucoup plus rapide.

Décrivons maintenant plus précisément le montage utilisé. Le dispositif SAW (en fait, il s'agit ici d'un résonateur à onde de Lamb) est fixé, à l'aide d'un ciment supportant les très haute températures, à un substrat en céramique, excellent isolant thermique (Fig. 3.4). Un trou a préalablement été réalisé dans ce substrat pour que l'arrière du dispositif SAW puisse être atteint par le rayonnement infrarouge. Ce dernier est finalement relié à un circuit imprimé conventionnel, via des micro-fils. Un thermocouple est directement fixé sur le dispositif SAW afin de contrôler sa température. Ce montage a permis d'atteindre la température de 600°C.

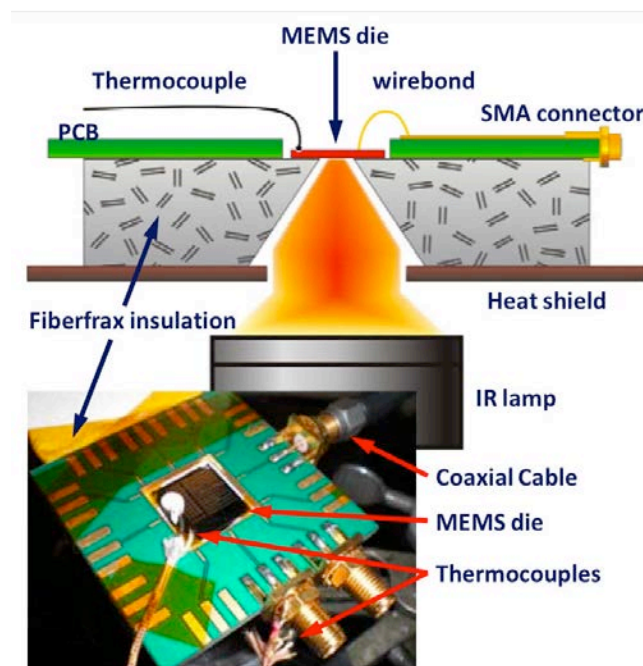


Fig. 3.4 Une solution originale pour la caractérisation à haute température de dispositifs SAW (University of California, Berkeley, USA)¹²

¹² T.-T. Yen, C.-M. Lin, X. Zhao, V. V. Felmetzger, D. G. Senesky, M. A. Hopcroft, A. P. Pisano, *Proc. IEEE Int. Conf. MEMS*, 731 (2010)

La figure 3.5 présente un autre dispositif expérimental utilisant un moyen de chauffage local. Celui-ci est constitué d'un petit bloc d'alumine, ayant la taille du dispositif SAW à caractériser, sur lequel est sérigraphiée une piste résistive de platine. L'échantillon est collé, à l'aide d'un ciment céramique présentant une conductivité thermique adaptée, sur cet élément chauffant. Ce dernier repose sur 4 petits blocs d'alumine collés sur une plateforme du même matériau, à la surface de laquelle se trouvent des pistes de platine permettant son alimentation électrique, et des pistes d'or servant à l'interrogation du dispositif SAW. La colle céramique utilisée à cette fin est, cette fois, thermiquement très peu conductrice, afin de maintenir l'extrémité de la plateforme, opposée à l'élément chauffant, aussi froide que possible, ce qui permet ensuite d'utiliser une connectique RF classique. En pratique, ce montage a été utilisé jusqu'à 450°C, ce qui demande de fournir une puissance de 14 W à l'élément chauffant¹³. Précisons au passage que ce dispositif a été conçu au départ pour amener l'échantillon à une température maximale de 400°C, mais il constitue une base très intéressante pour explorer des gammes de températures supérieures.

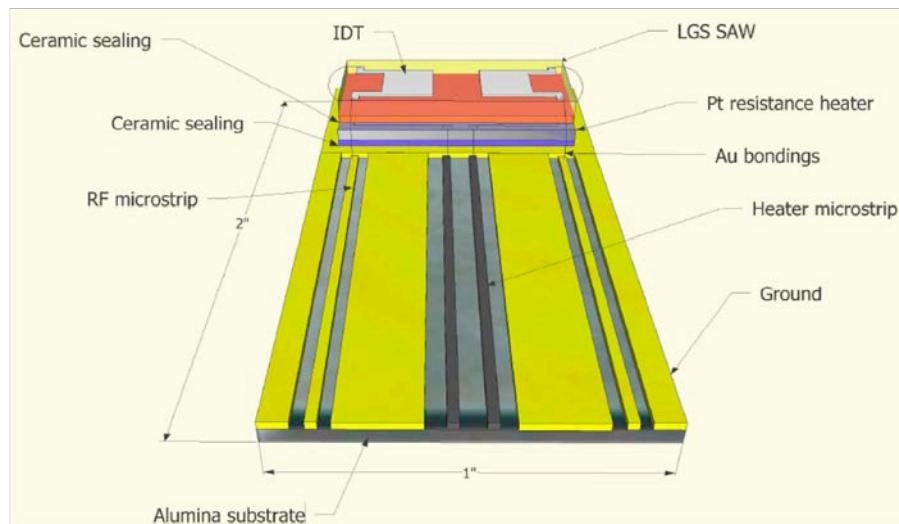


Fig. 3.5 Une autre solution utilisant un chauffage local, pour la caractérisation des dispositifs SAW à haute température (IMS, Université de Bordeaux)¹³

Le lecteur attentif aura remarqué que nous n'avons décrit pour l'instant que quatre dispositifs expérimentaux sur les cinq promis plus haut. Le dernier sera présenté dans le prochain paragraphe, consacré aux différentes solutions technologiques testées dans le cadre de ce travail de thèse. En effet, ce dispositif expérimental, présentant également une certaine originalité, a été développé par l'équipe *micro et nanosystèmes* de l'Institut Jean Lamour.

¹³ G. Tortissier, L. Blanc, A. Tetelin, J.-L. Lachaud, M. Benoit, V. Conédéra, C. Dejous, D. Rebière, *Procedia Chem.*, **1**, 963 (2009)

1.2 Présentation des différents bancs de mesure testés

Les difficultés évoquées ci-dessus quant à la réalisation d'un banc de mesure destiné à caractériser les dispositifs SAW à haute température nous ont conduit à tester différentes solutions, que nous allons maintenant présenter.

- La première d'entre elles (chronologiquement), très classique, a consisté dans l'utilisation d'un four tubulaire comme moyen de chauffage.
- Nous avons ensuite testé une solution beaucoup plus originale, où le chauffage est localisé sur le dispositif SAW.
- Enfin, nous avons éprouvé et retenu une solution intermédiaire entre les deux précédentes, permettant de gommer les principaux défauts de ces dernières.

Précisons qu'au cours de ces expériences, nous avons toujours caractérisé le même type de dispositif SAW, c'est à dire des lignes à retard très classiques, de longueur d'onde comprise entre 14 et 24 μm , fabriquées sur un substrat de langasite, de coupe Y-X, surmonté d'IDTs en Pt/Ta (10 nm de tantale servant de couche d'adhésion au 100 nm de platine constituant les électrodes), cette combinaison de métaux ayant été sélectionnée à l'issue des travaux présentés au cours du chapitre 2.

A notre connaissance, cette coupe de la langasite n'a pas été expérimentalement testée à haute température. Seul un travail de simulation numérique a montré qu'elle avait une température d'inversion, c'est à dire un TCF nul, aux alentours de 220-230°C¹⁵.

De notre côté, nous l'avons préalablement caractérisée avec un testeur sous pointes (PM5 Suss Microtech), équipé d'un porte-échantillon régulé en température entre 20 et 100°C avec une précision de $\pm 0,1$ °C (Fig. 3.6).

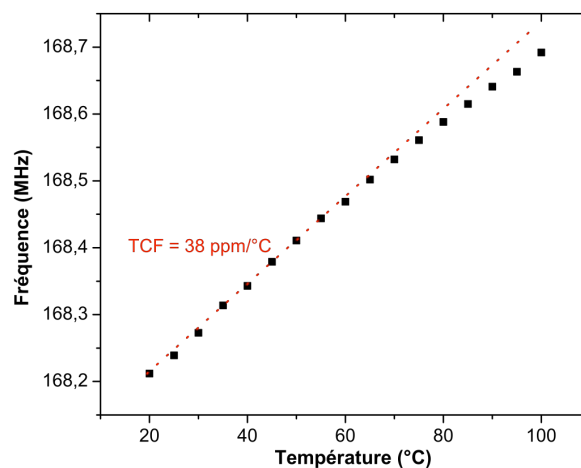


Fig. 3.6 Caractérisation sous pointes, jusqu'à 100°C, d'un dispositif SAW LGS/Ta/Pt. La coupe du substrat de langasite est Y-X.

¹⁵ X. Ji, T. Han, W. Shi, G. W. Zhang, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **52**, 2075 (2005)

On observe alors que la fréquence de fonctionnement semble augmenter de façon linéaire entre 20 et 60°C, le TCF correspondant étant environ égal à 38 ppm/°C. On voit ensuite un fléchissement net de la pente de la courbe fréquence = $f(\text{température})$, qui se traduit par un TCF qui n'est plus que de 31 ppm/°C à 90°C. Il est difficile d'extrapoler, mais à partir de cette expérience, une température d'inversion de 230°C semble possible.

1.2.1 Première solution envisagée : utilisation d'un four tubulaire comme moyen de chauffage

Etant *a priori* la solution la plus rapide à tester, nous avons décidé d'explorer, en premier lieu, la voie consistant à utiliser le four tubulaire disponible au sein de l'équipe *micro et nanosystèmes*, comme moyen de chauffage (Fig. 3.7). Précisons que c'est ce four que nous avons employé pour effectuer tous les recuits sous air dont nous avons longuement parlé dans le chapitre 2.

L'étude bibliographique ayant montré leurs qualités, nous avons également choisi d'utiliser, au cours de ces expériences, les câbles coaxiaux "haute température" fabriqués par la société Meggitt Safety Systems. Ils semblent pour l'instant sans concurrence sur le marché. Leur longueur importante permet sans problème d'aller du centre du four (où est placé l'échantillon) jusqu'à un analyseur de réseaux, ce qui représente une distance minimale d'environ 1,5 m. Rappelons que les connecteurs SMA placés à l'extrémité de ces câbles ne peuvent supporter des températures supérieures à 200°C. Ces derniers ont donc été retirés à une extrémité (celle destinée à être placée dans le four), laissant apparaître l'âme qui est en cuivre. Ces câbles sont ensuite fixés sur une pièce en acier inoxydable, qui sert également de porte-échantillon. La connexion électrique entre le dispositif SAW et les câbles coaxiaux se fait à l'aide de micro-fils en platine.



Fig. 3.7 Four tubulaire utilisé au laboratoire pour les recuits et les caractérisations *in situ*, à haute température, des dispositifs SAW.

La caractérisation SAW à haute température que nous avons effectuée n'avait qu'une motivation : il s'agissait de déterminer la fiabilité de ce banc de mesure. En effet, nous savions dès le départ qu'il comporte un point faible important : l'âme en cuivre des câbles coaxiaux, en particulier l'extrémité mise à nu, sera soumise à une oxydation d'autant plus rapide que la température est élevée. Toute la question est de savoir à partir de quelle température ce phénomène est préjudiciable à nos mesures.

La figure 3.8 représente la courbe d'étalonnage obtenue à l'issue de cette expérience. Celle-ci a permis de répondre à notre question : l'intensité du signal SAW a brusquement diminué à partir de 250°C environ, mais ce signal est resté détectable jusqu'à 600°C, bien qu'à peine supérieur au niveau de bruit. Lorsque nous avons ressorti le porte-échantillon du four, nous avons constaté comme prévu que l'extrémité mise nue de l'âme des câbles coaxiaux était recouverte d'une couche noire d'oxyde de cuivre.

La perte d'intensité du signal provoquée par cette réaction chimique a conduit à l'observation de fluctuations très importantes de la fréquence de fonctionnement mesurée, ce qui nous amène à douter de la précision de la courbe obtenue, notamment aux alentours de la température d'inversion, là où la pente et donc les variations liées à la température sont très faibles. Pour cette raison, nous ne pouvons faire mieux que de situer cette dernière dans la fourchette 260-320°C.

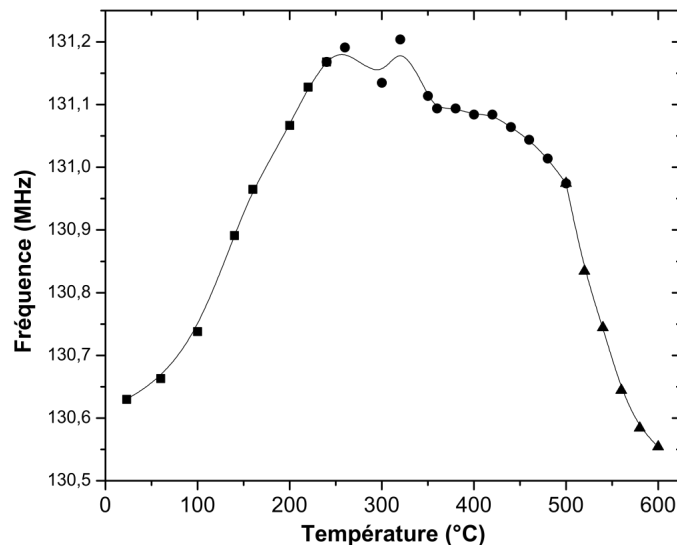


Fig. 3.8 Courbe d'étalonnage du capteur SAW, obtenue en utilisant le four tubulaire comme moyen de chauffage

Ce problème d'oxydation pourrait être résolu en modifiant le four de telle sorte que l'on puisse contrôler l'atmosphère à l'intérieur du tube de quartz. Quelques essais ont été effectués dans ce sens, mais l'idée a finalement été abandonnée pour plusieurs raisons :

- tout d'abord, la longueur importante des câbles coaxiaux utilisés a pour conséquence d'augmenter de manière très importante les pertes d'insertion des dispositifs SAW étudiés, celles-ci passant d'environ -25 dB à - 55 dB. Sachant que ces pertes ont tendance à augmenter nettement à

haute température⁴, le niveau du signal risque de se retrouver proche de celui du bruit pour des températures, somme toute, peu élevées. Ce problème est indépendant de l'atmosphère utilisée pour réaliser la caractérisation, mais est intrinsèque aux dimensions imposantes du four.

- la modification envisagée présente un risque pour l'intégrité du tube en quartz, de par le poids des brides devant être placées à ses extrémités, notamment lorsqu'il est soumis à de très hautes températures. Les quelques essais réalisés se sont d'ailleurs soldés par la casse de ce tube central, alors en alumine. Ce four étant commun à l'ensemble de l'équipe *micro et nanosystèmes*, une telle modification semble peu opportune.

En conséquence, nous avons décidé de limiter l'utilisation du four à la réalisation de recuits.

1.2.2 Solution alternative : utilisation d'un chauffage local

1.2.2.1 Principe

Nous avons vu dans l'état de l'art qu'il était possible de chauffer localement le dispositif SAW à l'aide d'une lampe infrarouge¹². L'idée développée dans le présent paragraphe est complètement différente : le chauffage est réalisé par effet Joule, en faisant circuler un courant électrique le long d'une piste de platine, lithographiée sur le substrat de langasite en même temps que les IDTs. Elle a été initialement développée dans le cadre de la thèse de Pascal Nicolay, soutenue en 2007, qui portait sur les capteurs SAW de pression¹⁶. Sans trop rentrer dans les détails, le dispositif SAW était chauffé à puissance constante à l'aide de cette piste de platine, et les variations de pression étaient mesurées via celles de la température de ce dispositif, un peu à l'image du capteur Pirani. Pour la petite histoire, ce capteur a d'ailleurs été baptisé "capteur SAW-Pirani".

Afin de diminuer au maximum les échanges thermiques au niveau de l'échantillon, et donc de pouvoir atteindre les températures les plus élevées possibles, le dispositif SAW est placé dans une chambre à faible pression, ce qui limite les phénomènes de conduction et de convection liés au gaz ambiant. En pratique, nous avons travaillé sous une pression d'environ 0,1 mTorr.

Le dispositif SAW est relié électriquement à un circuit imprimé époxy/cuivre par des micro-fils de *bonding*. Le signal RF est ensuite dirigé vers des câbles coaxiaux conventionnels (Fig. 3.9).

¹⁶ P. Nicolay, Thèse de doctorat, Université de Nancy, Nancy, France (2007)

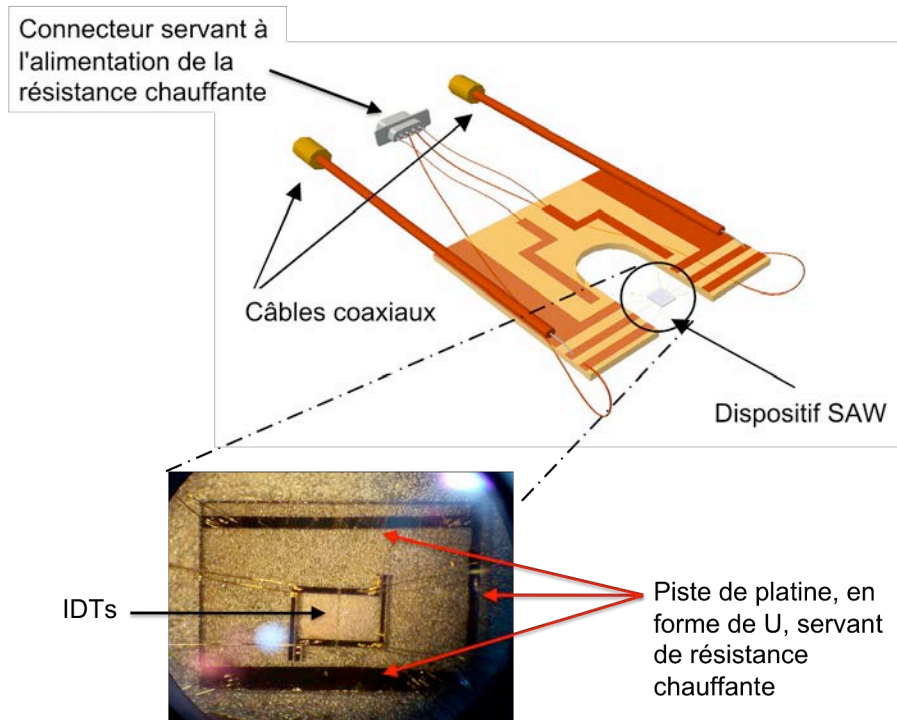


Fig. 3.9 Représentation schématique du système complet de chauffage local de l'échantillon¹¹. La photographie en bas à gauche de la figure montre le dispositif SAW entouré par la piste de platine qui sert de résistance chauffante. Cette dernière est en forme de U. On distingue également assez nettement les fils de *bonding* qui arrivent sur les IDTs et sur la résistance chauffante.

L'ensemble des micro-fils utilisés a en fait un quadruple rôle :

- ils transmettent effectivement le signal RF au circuit imprimé.
- ils amènent également, via le circuit imprimé, le courant électrique continu à la piste de platine servant de résistance chauffante.
- ils servent à suspendre l'échantillon dans le vide, ce qui permet d'éviter les fuites thermiques créées par un éventuel support.
- enfin, leur faible conductance thermique, garantie par leur diamètre micronique ($25 \mu\text{m}$), permet d'isoler thermiquement l'échantillon du circuit imprimé, qui reste à une température peu élevée.

La figure 3.10 est une photographie de l'ensemble.

Afin d'avoir une idée plus précise de la répartition des températures dans le système, nous avons simulé son comportement en utilisant la méthode de la décomposition en éléments finis, à l'aide du logiciel *COMSOL*[®] (Fig. 3.11). On constate alors que pour atteindre une température de 600°C environ au niveau de l'échantillon, il suffit d'une puissance de $2,5 \text{ W}$!! On remarque également que le circuit imprimé est quasiment à température ambiante ; la chute de température se faisant comme prévu dans les fils de *bonding* qui font office de résistance thermique.

¹¹ P. Nicolay, O. Elmazria, F. Sarry, T. Aubert, L. Bouvot, M. Hehn, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 1877 (2008)

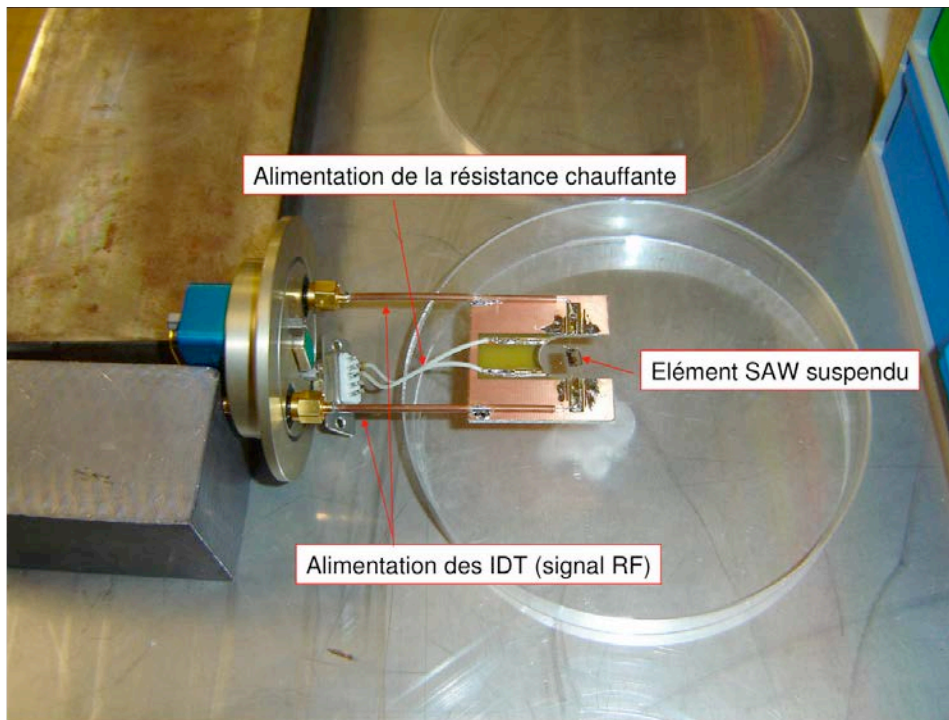


Fig. 3.10 Photographie du système complet permettant le chauffage local de l'échantillon¹⁶

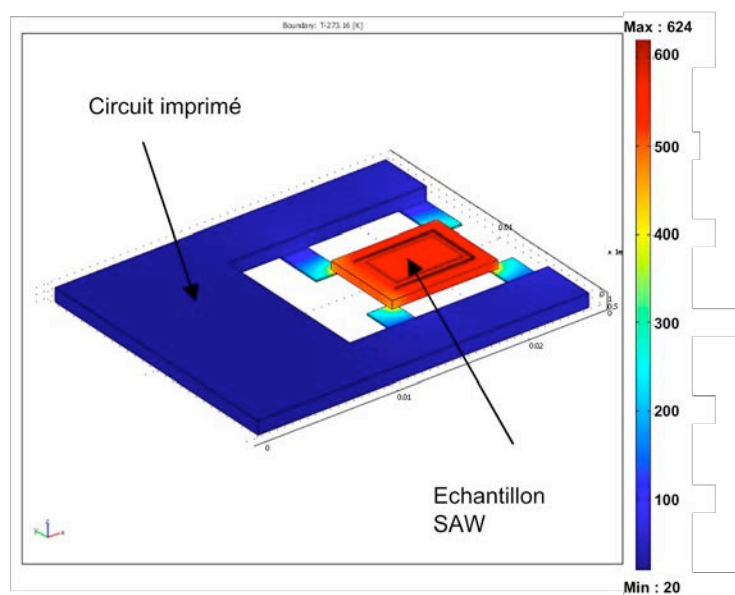


Fig. 3.11 Cartographie des températures dans le système, obtenue par simulation à l'aide du logiciel *COMSOL*¹¹. La puissance injectée dans la résistance chauffante est ici de 2,5 W.

¹⁶ P. Nicolay, Thèse de doctorat, Université de Nancy, Nancy, France (2007)

¹¹ P. Nicolay, O. Elmazria, F. Sarry, T. Aubert, L. Bouvot, M. Hehn, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 1877 (2008)

Si on regarde en détail la situation au niveau de l'échantillon, on se rend compte que la température est homogène dans la zone d'existence des SAW, ce qui est un point important si l'on veut pouvoir comparer les résultats donnés par cette méthode, et ceux obtenus à l'aide d'un four conventionnel (Fig. 3.12). Pour cette puissance de 2,5 W, elle est en fait proche de 560°C.

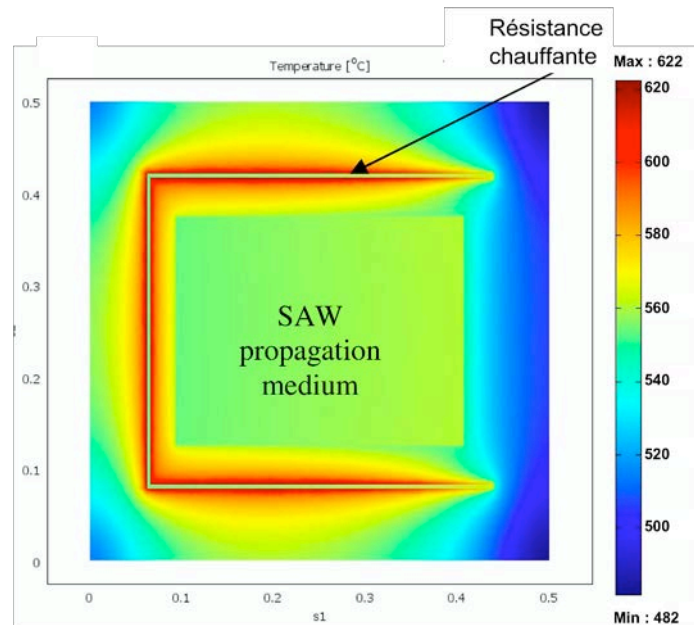


Fig. 3.12 Cartographie des températures au niveau de l'échantillon, obtenue par simulation à l'aide du logiciel COMSOL^{®11}. La puissance injectée dans la résistance chauffante est ici de 2,5 W.

1.2.2.2 Estimation de la température de l'échantillon

L'étalonnage d'un capteur SAW avec ce banc de mesures nécessite bien sûr de coller un thermocouple de référence à la surface de l'échantillon. Afin de réduire les contraintes technologiques, le dispositif étant suspendu uniquement par des fils de bonding, nous avons décidé d'estimer, dans un premier temps, la température de l'échantillon à l'aide d'une relation physique très simple.

Cette relation consiste à traduire le fait qu'à l'équilibre thermique, l'énergie reçue par l'échantillon P_r est égale à l'énergie perdue P_p (nous réfléchissons en fait en terme de puissance) :

$$P_r = P_p$$

Nous allons maintenant détailler les deux termes de cette équation.

- **Commençons par l'énergie perdue.** De manière très classique, l'échantillon étant un corps chaud plongé dans un milieu "froid" (l'air raréfié dans l'enceinte), des phénomènes de transfert de chaleur par conduction et convection vont se mettre en place. Nous noterons les énergies associées P_{cond1} , P_{cond2} et P_{conv} . Les indices 1 et 2 renvoient aux différents "éléments" avec

¹¹ P. Nicolay, O. Elmazria, F. Sarry, T. Aubert, L. Bouvot, M. Hehn, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 1877 (2008)

lesquels l'échange par conduction peut se faire, c'est à dire l'air de l'enceinte, mais aussi les fils de *bonding*.

Par ailleurs, comme tout corps chaud, l'échantillon émet aussi de l'énergie sous forme de rayonnement. Nous noterons cette énergie P_{ray} .

- L'échantillon reçoit bien sûr principalement de l'énergie par l'intermédiaire de la résistance chauffante, par effet Joule. Nous noterons cette énergie P_J .

Il ne faut cependant pas oublier le fait que l'échantillon perçoit aussi de l'énergie de la part de l'enceinte sous forme de rayonnement. En effet, lorsqu'il n'est pas chauffé par la résistance thermique, l'échantillon est à la même température que le gaz de l'enceinte. Les phénomènes de conduction et de convection sont alors inexistantes. Pourtant, l'échantillon rayonne en permanence. Cette perte d'énergie est compensée par l'énergie reçue de la part de l'enceinte, qui rayonne également. Nous noterons cette énergie P_{enceinte} .

- Nous avons donc finalement :

$$\boxed{P_J + P_{\text{enceinte}} = P_{\text{cond1}} + P_{\text{cond2}} + P_{\text{conv}} + P_{\text{ray}}} \quad (1)$$

Afin d'établir l'influence de chacun de ces termes, nous allons effectuer quelques rappels sur les phénomènes de conduction, convection et rayonnement.

✚ Au niveau microscopique, le phénomène de **conduction** thermique est un phénomène de transport. Il existe dès qu'un gradient de température existe dans un milieu. La grandeur "transportée" est l'énergie cinétique moyenne des particules, et les processus impliqués sont la diffusion des particules "chaudes", et donc mobiles, vers les zones les plus froides, mais également les collisions entre particules. Ces processus tendent tous les deux à homogénéiser la température dans le milieu, et donc à diminuer le gradient de température qui est la force motrice à l'origine du phénomène

➔ On peut montrer que la puissance thermique échangée par l'échantillon avec le gaz de l'enceinte par conduction thermique est proportionnelle à la différence de température entre ces 2 milieux¹⁶ :

$$P_{\text{cond1}} = S \cdot \alpha(P, T) \cdot (T_{\text{échantillon}} - T_{\text{gaz}})$$

où S est la surface totale de l'échantillon. Dans notre cas, elle vaut 1 cm^2 .

$\alpha(P, T)$ est un coefficient qui traduit l'efficacité du transfert thermique lié à la conduction. Il est lié à la fréquence des chocs sur l'échantillon. Il est donc, à température constante, proportionnel à la pression, et sa valeur, pour l'air à 20°C , sous une pression de $0,1 \text{ mTorr}$ (notre cas), est : $\alpha = 7,9 \text{ mW/m}^2/\text{K}$.

¹⁶ P. Nicolay, Thèse de doctorat, Université de Nancy, Nancy, France (2007)

Précisons qu'à une pression aussi faible, le libre parcours moyen des molécules de l'air est largement supérieur aux dimensions de l'enceinte, si bien que l'essentiel des collisions qu'elles réalisent se fait avec cette dernière. En conséquence, l'air est à la même température que l'enceinte, c'est à dire la température ambiante. On parle de régime de Knutsen¹⁶.

Ainsi, dans le cas de notre échantillon, lorsqu'il est porté à 100°C :

$$P_{\text{cond1}} = 10^{-4} \cdot 7,9 \cdot (100-20) = 0,06 \text{ mW}$$

On calcule également qu'à 500°C, sa valeur n'est guère plus importante, parvenant alors à 0,16 mW.

Sachant les puissances électriques P_j que nous ayons injecté vont de 27 mW à 1,7 W, il apparaît que la conduction thermique lié à l'air ne joue qu'un rôle mineur, à cette pression, dans l'établissement et le maintien de l'équilibre thermique.

→ Calculons maintenant les déperditions liées à la conduction par les fils de *bonding* en or. Ceux-ci peuvent être modélisés comme des résistances thermiques, de valeur R_{th} . D'après la loi de Fourier, le flux d'énergie passant à travers ces fils peut être écrit¹⁷ :

$$P_{\text{cond2}} = \frac{1}{R_{\text{th}}} \cdot (T_{\text{échantillon}} - T_{\text{circuit imprimé}})$$

avec $R_{\text{th}} = \frac{L}{\lambda \cdot S}$ (L est la longueur de ces fils, soit environ 1 cm ; S est la surface de la section de ces fils de diamètre 25µm ; λ représente la conductivité thermique de l'or, soit 317 W/m/K).

Numériquement, on obtient $R_{\text{th}} = 6,4 \cdot 10^4 \text{ K/W}$

Finalement, lorsque l'échantillon est à 100°C, $P_{\text{cond2}} \approx 1,25 \text{ mW}$ pour un fil, soit 15 mW pour les 12 fils de *bonding* utilisés.

Lorsque l'échantillon est à 500°C, $P_{\text{cond2}} = 90 \text{ mW}$ pour les 12 fils. Il convient cependant de tenir compte de la diminution de la conductivité thermique avec la température. Dans le cas du cuivre, on constate qu'elle est 1,5 fois plus faible à 500°C qu'à 100°C¹⁸. Nous n'avons pas réussi à trouver les données équivalentes concernant l'or, mais si on se base sur ces informations, les fils de *bonding* permettraient d'évacuer environ 60 mW lorsque l'échantillon est à la température de 500°C.

✚ Si la conduction est une manifestation de processus microscopiques, la **convection** est un phénomène intimement macroscopique. Celui-ci existe lorsqu'une "poche chaude" existe dans un fluide suffisamment dense. Dans ce cas, du fait de la poussée d'Archimède, la poche chaude, moins dense, va monter. Elle va alors être remplacée par une poche plus froide, qui va à son tour se réchauffer, ce qui entraîne le refroidissement de la source chaude à l'origine du phénomène. De plus, la poche chaude qui est montée, va progressivement se refroidir, se densifier et redescendre pour se

¹⁷ J.-P. Pérez, *Thermodynamique : Fondements et Applications*, Masson (1997)

¹⁸ http://ltp2.epfl.ch/Cours/Ph_trans_chapitre_7.pdf

retrouver à nouveau au contact de la source chaude (Fig. 3.13). On observe ainsi l'apparition de courants circulaires, appelés "cellules de convection"¹⁶.

Ce phénomène ne peut cependant pas se mettre en place dans notre cas, car l'air dans l'enceinte est très raréfié¹⁶.

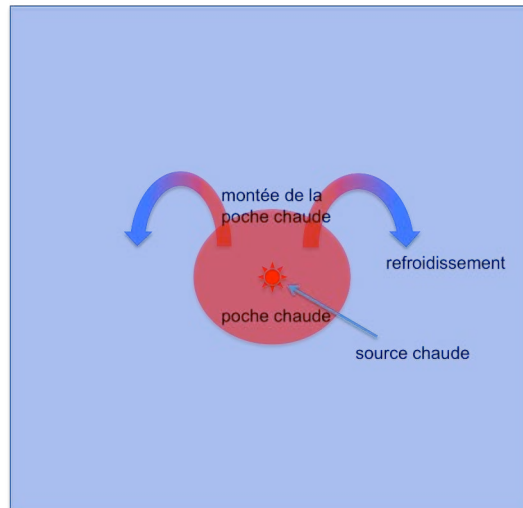


Fig. 3.13 Principe du phénomène de convection

✚ Le phénomène de **rayonnement** est intrinsèque à tout corps placé à une certaine température T . Celui-ci émet alors de l'énergie sous forme de rayonnement électromagnétique. La distribution spectrale de ce rayonnement dépend de la température du corps par l'intermédiaire de la loi de Wien¹⁹. A titre d'exemple, le corps humain, dû fait de sa température de 37°C , émet principalement dans l'infrarouge.

La puissance totale rayonnée P_{ray} dépend également de la température du corps, selon la loi de Stefan-Boltzmann :

$$P_{\text{ray}} = S \cdot \varepsilon \cdot \sigma \cdot T^4$$

où S est la surface du corps

ε est un coefficient dépendant de la nature du corps, appelé émissivité. Il vaut entre 0 et 1

σ est la constante de Stefan-Boltzmann. $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2/\text{K}^4$

T est la température absolue du corps, exprimée en Kelvin

C'est sur cette relation que sont fondés les pyromètres optiques, qui permettent de déterminer, sans contact, la température d'un corps chaud.

L'émissivité de notre échantillon a été déterminée par un étalonnage très simple, réalisé à l'aide d'un pyromètre, jusqu'à 100°C . Nous avons obtenu $\varepsilon = 0,72$, entre 20 et 100°C . Cette émissivité peut

¹⁶ P. Nicolay, Thèse de doctorat, Université de Nancy, Nancy, France (2007)

¹⁹ R. Feynman, R. Leighton, M. Sands, *Le cours de physique de Feynman, mécanique 2*, Dunod, Paris (1998)

cependant légèrement évoluer à plus haute température, ce qui peut être une source d'erreur dans notre estimation.

Passons maintenant aux sources d'énergie reçue par l'échantillon.

- Estimons tout d'abord P_J , c'est à dire l'énergie apportée par la résistance chauffante par effet Joule. Un calcul simple, basé sur les dimensions de cette piste de platine, montre qu'avec une valeur d'environ 40Ω , elle est largement supérieure à toutes les autres résistances présentes dans le circuit, notamment celle liée aux fils de bonding en or ($0,2 \Omega$). En conséquence, c'est elle qui dissipe l'essentiel de la puissance électrique fournie par le générateur P_{gen} .

On a donc : $P_J \approx P_{gen}$

- Enfin, calculons la puissance rayonnée par l'enceinte vers l'échantillon $P_{enceinte}$. Celle-ci ne dépend que de la température de l'enceinte qui reste égale à 20°C tout au long de l'expérience. Elle est aussi égale, comme nous l'avons dit plus haut à la puissance rayonnée par l'échantillon à 20°C .
On a donc :

$$P_{enceinte} = S \cdot \epsilon \cdot \sigma \cdot T^4$$

où S et ϵ sont respectivement la surface et l'émissivité de l'échantillon, avec $T = 293 \text{ K}$. On obtient finalement :

$$P_{enceinte} = 10^{-4} \times 0,72 \times 5,67 \cdot 10^{-8} \times 293^4$$

$$P_{enceinte} \approx 30 \text{ mW}$$

Finalement, le bilan énergétique (1) peut être ré-écrit :

$$P_{gen} + P_{enceinte} = P_{cond2} + P_{ray}$$

$$\rightarrow P_{ray} = P_{gen} + (P_{enceinte} - P_{cond2})$$

$$\rightarrow T_{\text{échantillon}} = \sqrt[4]{\frac{1}{S \cdot \sigma \cdot \epsilon} \left[P_{gen} + \underbrace{(P_{enceinte} - P_{cond2})}_{\substack{+ 15 \text{ mW à } 100^\circ\text{C} \\ - 30 \text{ mW à } 500^\circ\text{C}}} \right]} \quad (2)$$

On constate donc que lorsque la puissance fournie par le générateur est suffisamment grande, disons supérieure à 100 mW , on peut dans une première estimation négliger le rôle joué par le rayonnement de l'enceinte et également celui des fils de *bonding*. On obtient alors la température de l'échantillon par la formule suivante, dont la signification est que l'intégralité de l'énergie fournie par le générateur électrique est dissipée sous forme de rayonnement par le substrat de LGS :

$$\rightarrow T_{\text{échantillon}} = \sqrt[4]{\frac{1}{S \cdot \sigma \cdot \varepsilon} P_{\text{gen}}} \quad (3)$$

Cette formule est plus simple d'emploi que la formule complète (2), car cette dernière nécessite la connaissance des variations de la conductivité thermique de l'or avec la température, données que nous n'avons pas trouvées dans la littérature.

Le tableau 3.1 donne, pour quelques puissances injectées, la température de l'échantillon obtenue à l'aide de cette formule simplifiée (formule (3)), et également la température corrigée en utilisant la formule (2) plus exacte. Pour ce faire, nous avons utilisé les données sur l'évolution de la conductivité thermique du cuivre avec la température, en les extrapolant à l'or.

Puissance fournie par le générateur	96 mW	192 mW	1781 mW
Température obtenue par la formule (3)	119°C	193°C	540°C
Température corrigée à l'aide de la formule (2)	133°C	199°C	537°C

Tab. 3.1 Température de l'échantillon (calculée) pour quelques puissances électriques injectées dans la résistance chauffante

Il apparaît donc que plus la puissance injectée est faible, plus la température calculée à l'aide de la formule simplifiée (3) est une sous-estimation de la réalité, le rôle de l'énergie apportée par l'enceinte (par rayonnement) étant de moins en moins négligeable.

Pour les puissances injectées les plus importantes, qui permettent d'amener l'échantillon à plus de 500°C, la formule simplifiée (3) donne par contre une très légère surestimation de la température réelle. En effet, à une telle température, le phénomène de conduction thermique par les fils de *bonding* permet un petit refroidissement de l'échantillon.

Enfin, entre ces deux extrémités, probablement dans la fourchette 200-300°C, les deux phénomènes négligés (rôle de l'enceinte – conduction thermique par les micro-fils) se compensent de telle sorte que la formule simplifiée (3) donne une très bonne estimation de la température de l'échantillon.

1.2.2.3 Résultats

Lors des différents essais que nous avons réalisés, nous n'avons jamais pu aller au-delà d'une puissance électrique fournie à la résistance chauffante égale à 1,8 W, ce qui représente une température sur l'échantillon légèrement inférieure à 540°C. En effet, à l'approche de cette valeur, une petite coupure est systématiquement apparue sur la piste de platine, empêchant alors la conduction électrique.

La figure 3.14 représente la courbe $fréquence = f(température)$ obtenue au cours d'une de ces expériences. La température de l'échantillon a été calculée en fonction de la puissance électrique injectée dans la résistance chauffante, à l'aide de la formule simplifiée (3). La comparaison avec les 4 points (en rouge) obtenus à l'aide de la formule plus complète (2) montre que cette formule simplifiée permet déjà d'accéder aux grandes tendances de la courbe d'étalonnage.

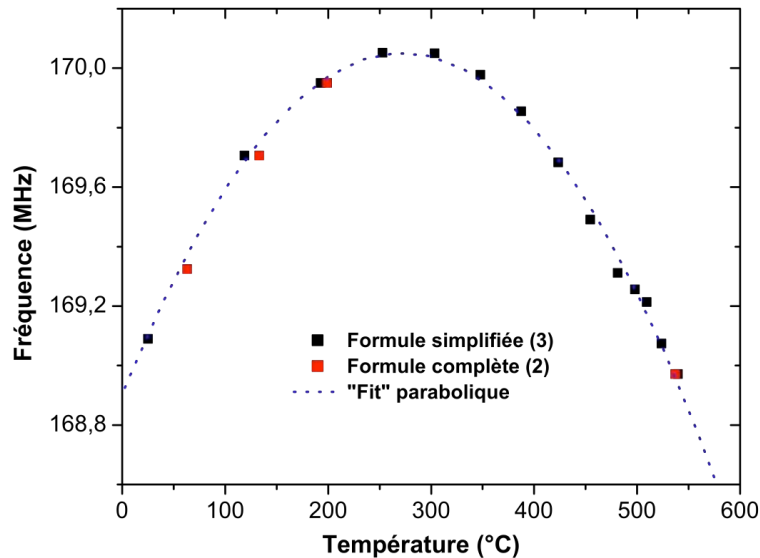


Fig. 3.14 Courbe d'étalonnage obtenue à l'aide du système de chauffage local

Cette courbe apporte deux informations intéressantes :

- elle a tout d'abord une forme parfaitement parabolique, ce qui a déjà été observé pour d'autres coupes de la langasite, étudiées à haute température^{4,20}. A ce titre, elle semble bien plus plausible que la courbe "biscornue" obtenue au cours des expériences réalisées avec le four tubulaire (Fig. 3.8).

- on observe clairement la présence d'une température d'inversion située aux alentours de 270°C, ce qui est supérieur d'environ 50°C aux prévisions théoriques¹⁵. Nous attirons cependant l'attention du lecteur sur le fait que la précision de cette courbe, et donc de cette température d'inversion, dépend en grande partie de la valeur de l'émissivité ϵ de l'échantillon, dont nous ne connaissons malheureusement pas le comportement à haute température.

L'observation du signal SAW, plus précisément l'amplitude du paramètre S_{21} en fonction de la fréquence, à différentes températures, montre clairement l'évolution de la fréquence de fonctionnement du dispositif avec la température (Fig. 3.15).

⁴ J. Hornsteiner, E. Born, G. Fischerauer, E. Riha, *Proc. IEEE Int. Freq. Contr. Symp.*, 615 (1998)

²⁰ R. Fachberger, G. Bruckner, R. Hauser, C. Ruppel, J. Biniash, L. Reindl, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 1223 (2004)

¹⁵ X. Ji, T. Han, W. Shi, G. W. Zhang, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **52**, 2075 (2005)

Plus important, on voit que l'intensité du signal SAW a globalement tendance à diminuer avec la température. Ce phénomène a déjà été relevé dans plusieurs études^{4,9,21,22}. Il est généralement attribué à l'augmentation importante des pertes de propagation avec la température^{4,20} (voir chapitre 1).

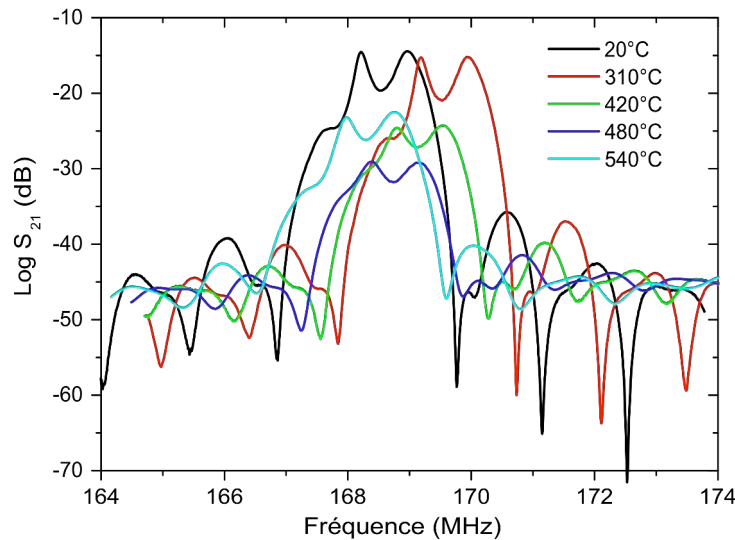


Fig. 3.15 Signal SAW obtenu pour différentes températures

Cette baisse est peu marquée à 310°C, mais s'accélère ensuite jusqu'à 480°C. Par contre, on observe bizarrement une nette amélioration de la situation entre 480°C et 540°C. Un tel comportement pourrait être lié à l'évolution avec la température du coefficient de couplage électromécanique K^2 du substrat utilisé. En effet, Bardong *et al.* ont mesuré, sur une autre coupe de la langasite ((0°; 138,5°; 26,6°)), que ce coefficient a un comportement parabolique, diminuant jusqu'à 200°C, puis augmentant irréversiblement⁶ (Fig. 3.16). Cette hypothèse n'a malheureusement pas pu être confirmée puisque, comme nous l'avons déjà évoqué, nous n'avons pas, par cette méthode, obtenu de résultats par-delà 540°C.

Au final, cette méthode élégante de chauffage s'est montrée très prometteuse, en permettant d'obtenir jusqu'à 540°C des résultats tout à fait vraisemblables. Cependant, en l'état, elle est malheureusement sérieusement limitée en terme de température maximale accessible. Il aurait bien sûr été probablement possible d'optimiser la forme et la composition de la résistance chauffante pour dépasser cette limite de 500°C, mais une autre solution, estimée plus rapide à mettre en place, a été retenue. Celle-ci consiste à réaliser un banc de mesure intermédiaire entre les deux présentés jusqu'à maintenant, c'est à dire le four tubulaire et le chauffage local. Ce dernier banc fait l'objet du paragraphe suivant.

⁹ J. A. Thiele, M. Peirera da Cunha, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **52**, 545 (2005)

²¹ W. Buff, M. Binhack, S. Klett, M. Hamsch, R. Hoffmann, F. Krispel, W. Wallnöfer, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 187 (2003)

²² M. Pereira da Cunha, T. Moonlight, R. J. Lad, G. Bernhardt, D.J. Frankel, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 2107 (2007)

⁶ J. Bardong, M. Schulz, M. Schmitt, I. Shrena, D. Eisele, E. Mayer, L. Reindl, H. Fritze, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 326 (2008)

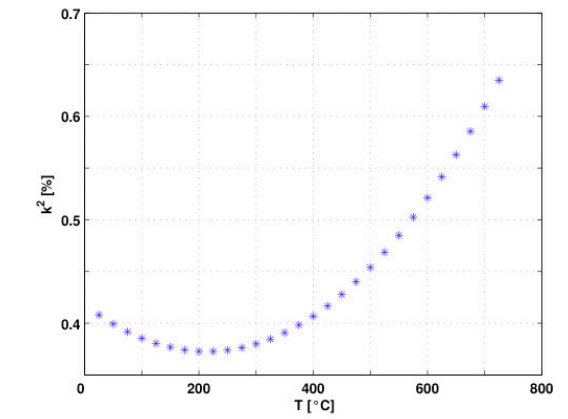


Fig. 3.16 Evolution du coefficient de couplage électromécanique K^2 de la coupe (0° ; $138,5^\circ$; $26,6^\circ$) de la langasite, en fonction de la température, mesurée par Bardong *et al.*⁶

1.2.3 Banc de mesure "optimisé"

1.2.3.1 Description

L'idée directrice pour la réalisation de ce banc de mesure "optimisé" est d'effectuer une sorte de fusion entre les deux méthodes précédentes, qui permettrait de gommer leurs principaux défauts.

Dans le cas du four tubulaire, le problème majeur était ses dimensions importantes qui entraînaient une longueur excessive des câbles coaxiaux "haute température". Afin de réduire les dimensions de ce nouveau banc, nous avons sélectionné un moyen de chauffage relativement localisé, constitué par une plaque chauffante, mesurant 10 cm x 10 cm. Cette dernière est fabriquée par la société française Thermocoax. Elle peut atteindre la température de 900°C sous une puissance de 1250 W (ou une tension de 90 V), permettant ainsi, *a priori*, d'atteindre des températures plus élevées qu'avec le système de chauffage local.

Le dispositif SAW à caractériser est maintenu à l'aide d'une pince sur un porte-échantillon métallique (en inox ou en cuivre), qui constitue la masse électrique du système. Les câbles coaxiaux "haute température" de la société Meggitt Safety Systems sont également fixés sur ce porte-échantillon par un mord. Notons que leur longueur a été sérieusement revue à la baisse, puisqu'elle est maintenant d'environ 10 cm. La liaison RF entre ces derniers et le dispositif est assurée par des fils de *bonding* en or, directement attachés sur l'âme des câbles (Fig. 3.17). Le porte-échantillon est directement posé sur la plaque chauffante (Fig. 3.18).

L'âme des câbles étant en cuivre, les expériences sont réalisées sous vide (sous une pression d'environ 1 Torr), afin d'éviter (ou de ralentir) l'oxydation de ce métal à haute température. On utilise à cette fin un système de pompage classique et une cloche à vide en verre Pyrex[®], posée sur un socle en acier inox (Fig. 3.18). Celui-ci comporte cinq ouvertures circulaires (Fig. 3.19) permettant, via un système de brides et de passages étanches, la réalisation de plusieurs fonctions :

⁶ J. Bardong, M. Schulz, M. Schmitt, I. Shrena, D. Eisele, E. Mayer, L. Reindl, H. Fritze, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 326 (2008)

- le pompage de l'enceinte.
- l'alimentation électrique de la plaque chauffante et la mesure de la température de l'échantillon à l'aide d'un thermocouple de type K. En réalité, la température est prise juste sous le dispositif SAW, dans le porte-échantillon, grâce à un petit orifice pratiqué dans ce dernier (Fig. 3.18).
- la connexion des câbles coaxiaux "haute température" à un analyseur de réseaux.
- la mesure de la pression dans l'enceinte à l'aide d'une jauge de pression de type Pirani.
- l'introduction progressive d'air, via une "fuite", permettant l'ouverture de l'enceinte.

Afin d'isoler thermiquement ce support de la plaque chauffante, cette dernière est posée sur 4 tiges en acier, surmontées d'un embout en Macor[®], qui permet de limiter les pertes thermiques par conduction le long de ces tiges (Fig. 3.18).

Notons que l'enceinte en Pyrex[®] a été retenue dans le but d'effectuer, à plus long terme, une caractérisation sans-fil des capteurs SAW, avec un système d'interrogation situé à l'extérieur de l'enceinte.

La figure 3.20 est une photographie de l'ensemble du banc de mesures.

Au fur et à mesure de son utilisation, nous avons bien sûr constaté que ce dispositif expérimental présente quelques défauts.

- Le principal est probablement lié à la plaque chauffante, qui est surdimensionnée par rapport au porte-échantillon. Sa surface importante engendre un chauffage de la cloche par rayonnement trop intense. Ainsi, la température de cette dernière atteint 140°C, lorsque l'échantillon est à 530°C. Le confinement relatif de la chaleur autour de l'échantillon, à l'aide d'un réflecteur thermique en acier inox, a permis d'améliorer légèrement la situation (Fig. 3.19) : pour une température d'échantillon de 600°C, la cloche se trouve juste sous les 130°C.

- Malgré tout, par mesure de prudence, la cloche étant à la fois soumise à une température élevée et à une différence de pression très importante, nous avons décidé de ne pas aller au-delà de 600°C pour l'échantillon. Cette limite pourrait être très largement dépassée par le remplacement du 2^{ème} point faible du montage, à savoir la cloche à vide. L'idéal serait alors d'utiliser une cloche en quartz, certes très onéreuse (plusieurs milliers d'euros), mais capable de supporter des contraintes bien plus importante que la cloche en Pyrex[®]. De plus, elle permettrait de se passer du réflecteur thermique, incompatible avec l'interrogation en mode sans-fil des capteurs ...

L'alliance d'une plaque chauffante plus petite et d'une cloche en quartz permettrait très probablement d'atteindre des températures de 900°C pour l'échantillon.

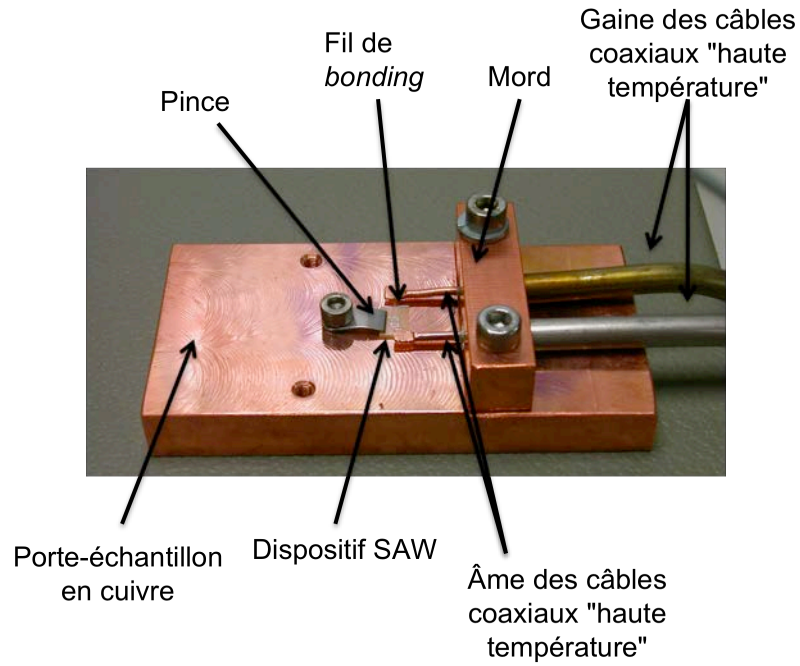


Fig. 3.17 Photographie du porte-échantillon associé au banc de mesure "optimisé"

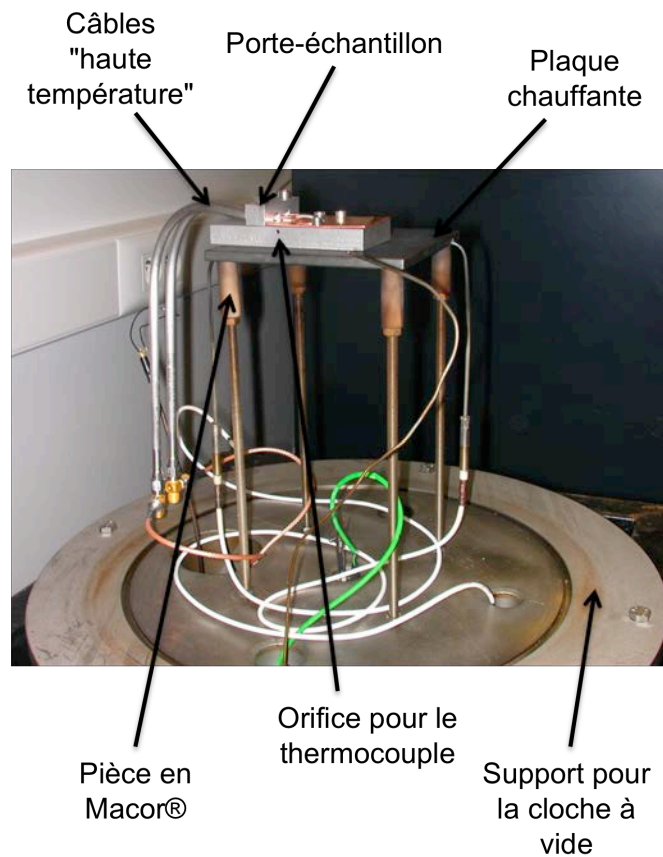


Fig. 3.18 Porte-échantillon installé sur la plaque chauffante. Celle-ci est repose sur 4 tiges en acier surmontées d'embouts en Macor®.

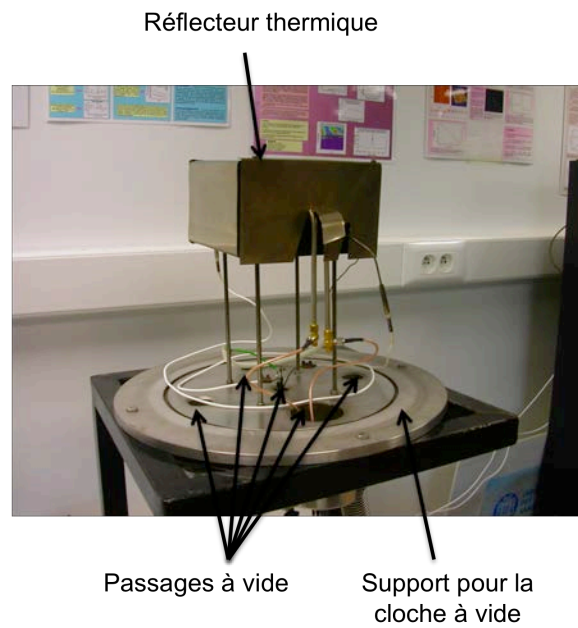


Fig. 3.19 Vue de l'enceinte avant mise en place de la cloche à vide.

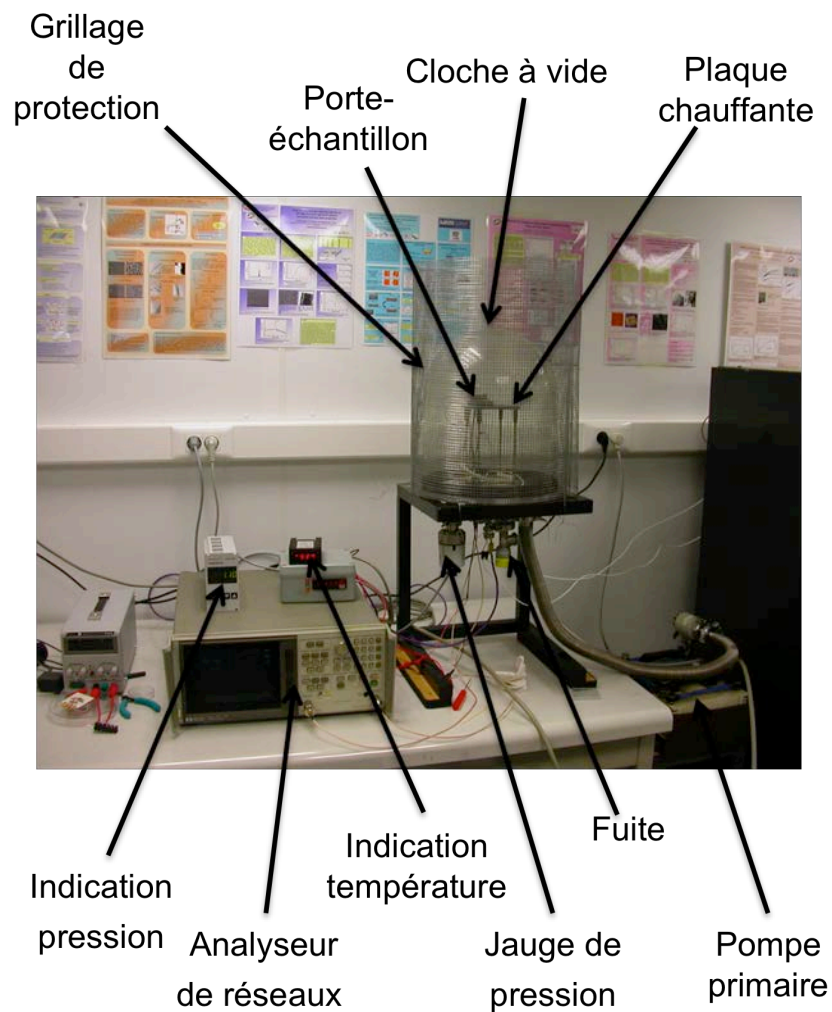


Fig. 3.20 Vue d'ensemble du banc de caractérisation SAW "haute température". Le thermocouple indique une température de 530°C au niveau de l'échantillon.

1.2.3.2 Résultats

La figure 3.21 représente une courbe d'étalonnage $fréquence = f(température)$ typique, obtenue à l'aide de ce nouveau banc de mesure. Elle diffère sur plusieurs aspects de ceux acquis par la méthode du "chauffage local" (voir paragraphe 1.2.2). En premier lieu, cette courbe d'étalonnage n'est pas parabolique, mais se voit plutôt modélisée par une fonction polynomiale d'ordre 3.

En outre, on constate que la température d'inversion est proche de 330°C, alors qu'elle avait été précédemment estimée à 270°C. On conçoit aisément que cette dernière valeur était probablement entachée d'erreurs, car obtenue indirectement à l'aide de considérations physiques (voir paragraphe 1.2.2.2), nécessitant la connaissance des variations de l'émissivité ϵ de l'échantillon à haute température, ce que nous n'avions malheureusement pas à notre disposition.

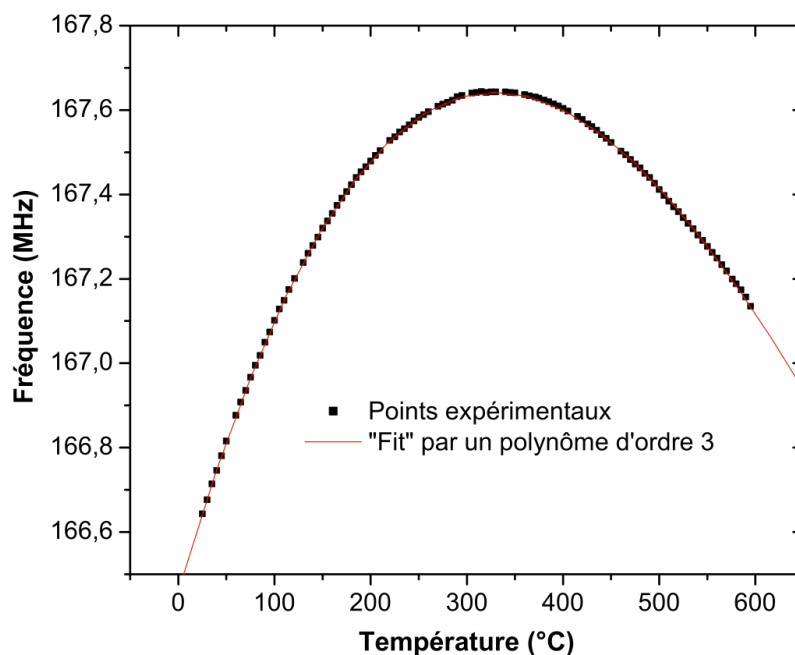


Fig. 3.21 Courbe d'étalonnage typique, obtenue à l'aide du banc de mesure "optimisé"

La figure 3.22 donne les variations du TCF de notre échantillon avec la température. Cette courbe a été obtenue à l'aide de la précédente. Plus précisément, le TCF à une température donnée a été calculé à l'aide de la pente relative entre 2 points de la courbe d'étalonnage encadrant cette température, comme l'illustre l'exemple donné ci-dessous :

$$\text{TCF} (200^{\circ}\text{C}) = \frac{f(205^{\circ}\text{C}) - f(195^{\circ}\text{C})}{f(200^{\circ}\text{C})} \times 10^6$$

↖ $\Delta T = 10^{\circ}\text{C}$

On relève un TCF à température ambiante égal à 42 ppm/°C, ce qui est proche de la valeur de 38 ppm/°C, obtenue au cours de la caractérisation de l'échantillon sous pointes (Fig. 3.6). C'est

d'ailleurs à 20°C, dans la plage 20-600°C, que notre échantillon est le plus sensible aux variations de température.

On retrouve enfin que notre échantillon est thermiquement stable ($TCF \approx 0$) aux alentours de 320-330°C.

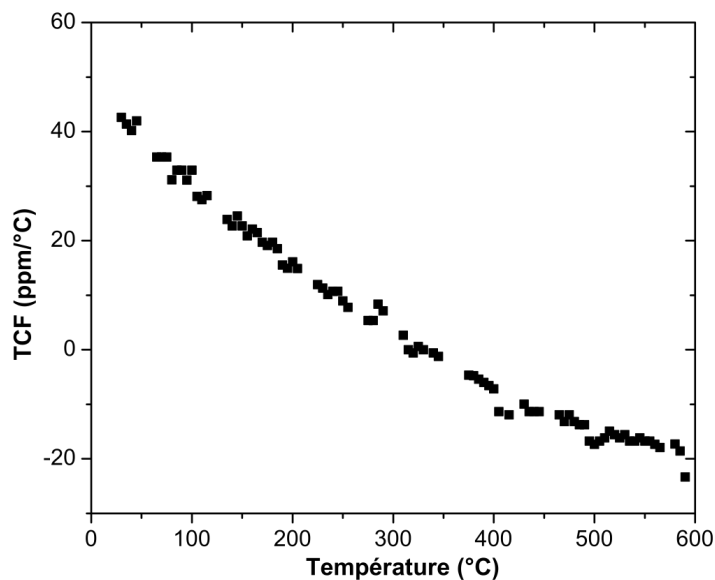


Fig. 3.22 Variations du TCF de notre dispositif SAW avec la température

La figure 3.23 permet d'apprécier l'évolution de l'intensité du signal SAW avec la température. Là encore, on obtient un résultat assez différent de celui obtenu dans le cas du "chauffage local". En effet, contrairement à ce que nous avons observé avec cette méthode (Fig. 3.15), nous ne voyons pas ici de dégradation notable de l'intensité du signal avec la température. Au contraire, on voit que les pertes d'insertion ont même tendance à diminuer, de manière notable (environ 4 dB d'amélioration entre 20 et 600°C).

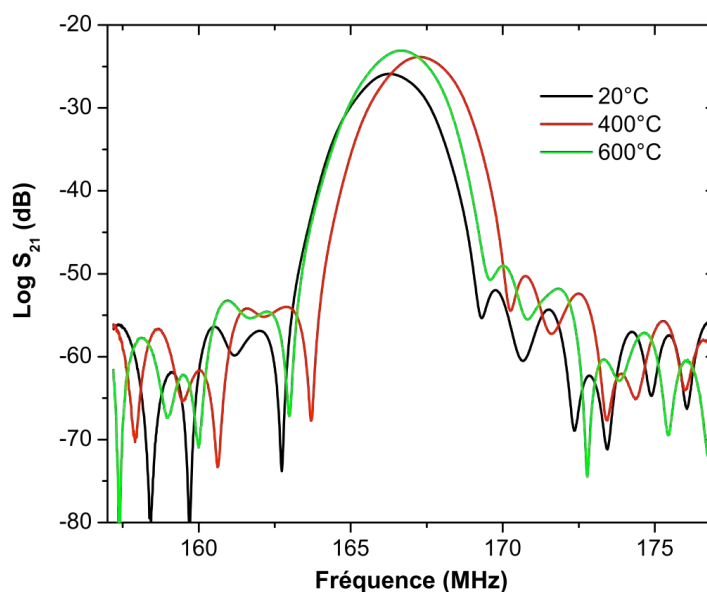


Fig. 3.23 Signal SAW obtenu pour différentes températures

Comme nous l'avons déjà évoqué, s'il est communément admis que les pertes en propagation de la langasite augmentent avec la température^{4,20}, cet effet peut être contrebalancé par l'augmentation du couplage électromécanique K^2 qui a été observé sur certaines coupes de ce matériau⁶. Cependant, ceci ne permet pas d'expliquer les différences de résultats obtenus d'une méthode à l'autre. Nous pensons que l'origine de celles-ci pourrait en partie se trouver dans des questions d'adaptation d'impédance. En effet, le dispositif SAW est connecté dans un cas ("chauffage local") à un PCB qui reste relativement froid, et dans l'autre ("banc optimisé"), aux câbles coaxiaux "haute température", dont l'extrémité se trouve à une température proche de celle de l'échantillon (Fig. 3.17). On peut dès lors imaginer (mais ce n'est qu'une hypothèse) que dans le premier cas, avec l'augmentation de température, l'impédance des IDTs "s'éloigne" de celle des pistes du PCB, alors que dans le second cas, elle resterait très proche de celle des câbles.

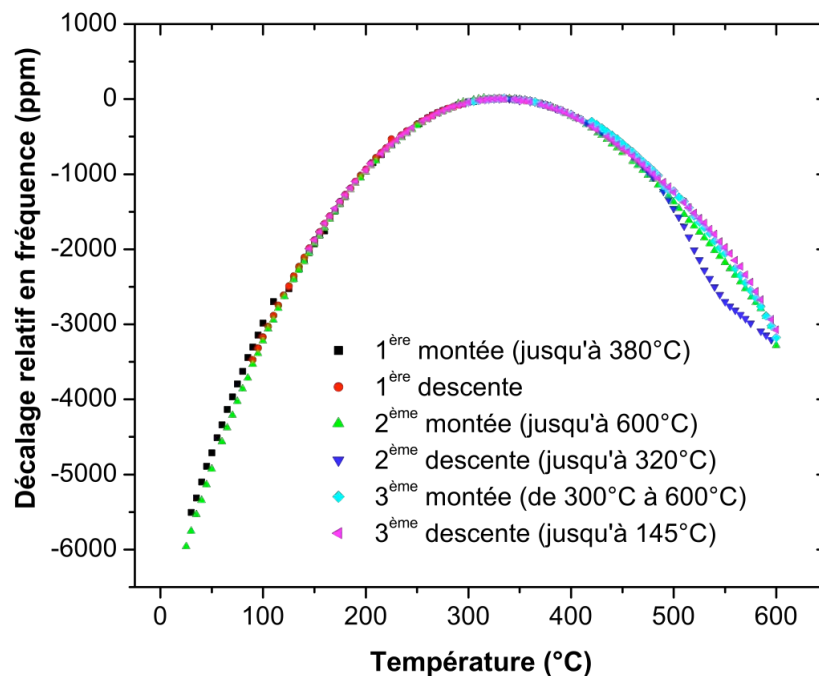


Fig. 3.24 Etude de la reproductibilité de la réponse du dispositif SAW

Ce nouveau banc de mesures nous a enfin permis de faire quelques expériences sur la reproductibilité de la réponse de nos dispositifs SAW. On voit ainsi sur la figure 3.24 les courbes obtenues lors de trois cycles chauffage-refroidissement d'un dispositif SAW, le premier allant jusqu'à 380°C, et les deux suivants jusqu'à 600°C. Il apparaît que ces courbes se superposent bien, à l'exception de la partie correspondant au début de la 2^{ème} descente. Nous n'avons pas trouvé l'origine de ce phénomène, qui ne s'est pas reproduit par la suite.

⁴ J. Hornsteiner, E. Born, G. Fischerauer, E. Riha, *Proc. IEEE Int. Freq. Contr. Symp.*, 615 (1998)

²⁰ R. Fachberger, G. Bruckner, R. Hauser, C. Ruppel, J. Biniash, L. Reindl, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 1223 (2004)

⁶ J. Bardong, M. Schulz, M. Schmitt, I. Shrena, D. Eisele, E. Mayer, L. Reindl, H. Fritze, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 326 (2008)

2. Comparaison simulation/expérience²³

2.1 Etat de l'art

Le travail de simulation, permettant de prévoir le comportement des dispositifs SAW à température ambiante, constitue un préalable indispensable à la réalisation effective de filtres ou de résonateurs destinés ensuite à être intégrés dans des appareils de télécommunication. Il permet notamment de vérifier l'effet d'une légère modification de température sur ces dispositifs. En effet, on cherche en général à obtenir des filtres "thermiquement stables", c'est à dire des filtres dont la bande passante ne dérive pas (ou en tout cas le moins possible) avec la température. La coupe ST-X (0°; 132,75°,0°) du quartz, entre autres, permet d'atteindre cet objectif (voir chapitre 1).

Une telle prédiction nécessite de connaître la valeur à température ambiante des différentes grandeurs physiques caractérisant le substrat, intervenant dans la propagation d'une onde élastique à sa surface, c'est à dire sa masse volumique, mais également les coefficients des 3 tenseurs suivants :

- le tenseur d'élasticité
- le tenseur piézoélectrique
- le tenseur diélectrique

Il convient en outre d'avoir accès aux coefficients de variation en température de toutes ces grandeurs, à l'ordre 1 (TC1), et éventuellement à l'ordre 2 (TC2) si on veut calculer le comportement des filtres sur une plage de température importante (par exemple de -50°C à +50°C).

Ainsi, il est nécessaire de connaître une trentaine de coefficients (33 dans le cas de la langasite (Tab. 3.2)) pour prévoir les propriétés d'une onde élastique de surface.

L'obtention de cet ensemble est un travail long et difficile, mais son importance capitale fait qu'il a été réalisé pour les principaux substrats utilisés dans le domaine des SAW. Il existe d'ailleurs en général, pour un même substrat, plusieurs versions de ce jeu de constantes, réalisées par différents groupes.

Si ce travail de simulation est monnaie courante en ce qui concerne les températures proches de l'ambiante, ce type d'étude est extrêmement rare dans le domaine des hautes températures. Pourtant, la réalisation d'un capteur efficace dans ces conditions nécessite forcément d'effectuer ce genre de calculs, afin de déterminer les matériaux et les coupes les plus efficaces en terme de K^2 , TCF, PFA ... à 400°C, 800°C ou 1000°C !

²³ T. Aubert, F. Sarry, O. Elmazria, L. Bouvot, B. Assouar, P. Nicolay, M. Hehn, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 820 (2008)

	Grandeur physique	Valeur à 20°C	TC1 (ppm/°C)	TC2 (ppb/°C)
Coefficients d'élasticité (N/m ²)	c ₁₁	1,8849.10 ¹¹	-43,908	-8,183
	c ₁₂	1,0407.10 ¹¹	-61,329	-37,42
	c ₁₃	0,9688.10 ¹¹	-61,952	-1446,007
	c ₁₄	0,1415.10 ¹¹	-309,099	261,107
	c ₃₃	2,6168.10 ¹¹	-91,904	-491,305
	c ₄₄	0,5371.10 ¹¹	-44,046	127,130
Coefficients piézoélectriques (C/m ²)	e ₁₁	-0,402	329	199
	e ₁₄	0,130	-342	2287
Coefficients diélectriques (F/m)	ε ₁₁	0,17372.10 ⁻⁹	322,9	-1073
	ε ₃₃	0,43748.10 ⁻⁹	-737,1	543,9
Masse volumique (kg/m ³)	ρ	5739,2	-15,34	-13,46

Tab. 3.2 Grandeurs physiques caractérisant la langasite, déterminées par Malocha *et al.*²⁴

A notre connaissance, il n'existe en effet qu'une seule publication portant sur l'évaluation numérique du comportement à haute température de dispositifs SAW basés sur la langasite¹⁵, qui est pourtant, pour l'instant, le substrat pour ce type d'applications ! Les auteurs y calculent tout d'abord le comportement (en termes de vitesse de phase des ondes de surface, de K², de TCF, ...) de différentes coupes de la langasite, à 250°C (sans préciser pourquoi ils s'intéressent particulièrement à cette température), ce qui leur permet de mettre en évidence celles qui sont thermiquement stables à cette température. Ils utilisent pour cela le jeu de constantes déterminé par Bungo *et al.*²⁵ qu'ils injectent dans un programme de calcul basé sur la méthode de Campbell et Jones²⁶, ou "méthode des ondes partielles". Les auteurs s'intéressent enfin à la coupe X-Y pour laquelle ils calculent la dérive fréquentielle relative, jusqu'à 1000°C. La comparaison entre les résultats obtenus et ceux de travaux expérimentaux publiés par d'autres auteurs montrent que les deux concordent bien jusqu'à 250°C environ, avant de diverger irrémédiablement. Ce résultat n'est cependant pas très surprenant : les constantes déterminées par Bungo *et al.* ont été obtenues par des mesures réalisées entre -20°C et 80°C. Il n'est donc pas possible que celles-ci soient valides à très haute température.

²⁴ D. C. Malocha, M. Pereira da Cunha, E. Adler, R. C. Smythe, S. Frederick, M. Chou, R. Helmbold, Y. S. Zhou, Proc. IEEE/EIA Int. Freq. Contr. Symp. Exhibition, 200 (2000)

¹⁵ X. Ji, T. Han, W. Shi, G. W. Zhang, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control, **52**, 2075 (2005)

²⁵ A. Bungo, C. Jian, K. Yamaguchi, Y. Sawada, R. Kimura, S. Uda, Proc. IEEE Ultrason. Symp., 231 (1999)

²⁶ J. J. Campbell, W. R. Jones, IEEE Trans. Sonics Ultrason., **SU-15**, 209 (1968)

En fait, jusqu'au début de cette année 2010, cette situation était générale de l'ensemble des substrats utilisés dans le domaine des SAW : aucun jeu de constantes valide à haute température n'avait été publié. Cette situation explique sans doute la rareté, évoquée plus haut, des publications portant sur le calcul numérique du comportement à haute température des dispositifs SAW.

Ce constat vient de changer très récemment, en partie, grâce aux travaux de Davulis et Da Cunha¹⁴. Ceux-ci ont en effet déterminé, par des mesures effectuées jusqu'à 1100°C, les constantes élastiques de la langatate ($\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$), et leurs coefficients de variation en température, à l'ordre 1 (TC1) et à l'ordre 2 (TC2). Nous avons bien précisé "en partie" car ces travaux ne portent que sur le tenseur élastique, en aucun cas sur la partie piézoélectrique ou diélectrique.

Les auteurs de l'étude ont ensuite vérifié la validité des constantes déterminées par une comparaison simulation/expérience. Plus précisément, ils ont mesuré jusqu'à 900°C la dérive fréquentielle relative de dispositifs SAW basés sur la langatate. Ils ont par ailleurs calculé cette même dérive fréquentielle à l'aide du jeu de constantes élastiques obtenu précédemment. Le résultat est très encourageant : ils ont en effet observé une très bonne concordance entre les mesures et les prévisions numériques, avec un écart de 2% au maximum sur la plage 20°C-900°C, ce qui est inférieur à l'incertitude sur les résultats de la simulation.

De notre côté, nous focaliserons nos travaux sur la langasite, pour laquelle nous avons obtenu de nombreux résultats expérimentaux jusqu'à 600°C, que nous avons présentés tout au long de la première partie de ce chapitre.

- Il s'agira tout d'abord, par l'utilisation de la méthode de Campbell et Jones, de déterminer parmi les différents jeux de constantes disponibles pour ce matériau, celui qui reproduit le mieux le comportement de nos dispositifs SAW à haute température.
- On s'intéressera ensuite à l'impact de la modification des propriétés élastiques des IDTs, à très haute température, sur la dérive fréquentielle d'un dispositif SAW. Précisons que de nombreuses études²⁷ portant sur ce sujet ont déjà été réalisées, mais pour des températures restant proches de l'ambiante (150°C maximum).

En effet, si la fréquence de travail d'un dispositif SAW dépend essentiellement du substrat utilisé et de la période des IDTs, la nature des électrodes a également un petit rôle à jouer, via le phénomène de "mass loading" (voir chapitre 1).

Pour rappel, celui-ci trouve son origine dans la différence de vitesses des ondes élastiques entre le substrat et les électrodes, qui induit un déphasage de l'onde élastique de surface lorsqu'elle "traverse" le réseau créé par les doigts des IDTs. Ce déphasage étant équivalent à une modification de la vitesse de phase du substrat, il induit un déplacement de la fréquence centrale du dispositif SAW.

¹⁴ P. M. Davulis, M. Pereira da Cunha, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **57**, 59 (2010)

²⁷ T. Pastureau, R. Lardat, S. Chamaly, L. Pénavaire, S. Ballandras, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **52**, 1378 (2005)

La dérive fréquentielle d'un dispositif SAW avec la température pourrait donc avoir deux origines :

- elle est principalement due aux modifications des propriétés du substrat, qui induisent un changement de la vitesse des ondes élastiques de surface, mais également une dilatation de ce dernier. Ces effets sont résumés par la formule classique (voir chapitre 1) :

$$\text{TCF} = \text{TCV} - \alpha$$

où le TCF est le coefficient de variation en température de la fréquence centrale du dispositif SAW

le TCV est son équivalent en ce qui concerne la vitesse des ondes élastiques de surface

et α est le coefficient de dilatation thermique du substrat dans la direction de propagation des ondes

- dans une moindre mesure, la modification du phénomène de "mass loading" à haute température, liée à l'évolution des propriétés élastiques du platine avec la température.

C'est ce deuxième effet dont nous essayerons de vérifier l'existence en toute fin de chapitre. Nous utiliserons pour cela une méthode de simulation qui, contrairement à la méthode de Campbell et Jones, tient compte de l'influence des électrodes sur la propagation des ondes élastiques de surface. Il s'agit de la méthode COM (*Coupling of Modes*/Couplage des Modes).

2.2 Quel jeu de constantes pour la langasite à haute température ?

L'objectif de cette étude est de déterminer quel jeu de constantes permet de décrire du mieux possible le comportement à haute température de nos dispositifs SAW à base de langasite. Nous avons pour cela utilisé un programme de calcul développé par Pascal Nicolay, au cours de son travail de doctorat au LPMIA entre 2004 et 2007, basé sur la méthode de Campbell et Jones¹⁶. Ce programme permet, entre autres, de calculer, la vitesse de phase des ondes de Rayleigh se propageant à la surface de la langasite (ou d'autres matériaux), à une température donnée. Ainsi, en couplant ces résultats à la prise en compte de la dilatation du substrat avec la température, on peut calculer la dérive fréquentielle relative attendue pour nos dispositifs SAW.

Nous avons sélectionné à cette fin 3 jeux de constantes couramment utilisés pour réaliser des simulations sur des dispositifs SAW à base de langasite. Il s'agit des jeux publiés par :

- une équipe russe (Sakharov *et al.*²⁸, du groupe FOMOS, producteur de substrats de langasite).
- une équipe japonaise (Bungo *et al.*²⁵, du groupe Mitsubishi Materials)
- une équipe américaine (Malocha *et al.*²⁴, University of central Florida, USA))

¹⁶ P. Nicolay, Thèse de doctorat, Université de Nancy, Nancy, France (2007)

²⁸ S. Sakharov, P. Senushencov, A. Medvedev, Y. Pisarevsky, *Proc. IEEE Int. Freq. Contr. Symp.*, 647 (1995)

²⁵ A. Bungo, C. Jian, K. Yamaguchi, Y. Sawada, R. Kimura, S. Uda, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 231 (1999)

²⁴ D. C. Malocha, M. Pereira da Cunha, E. Adler, R. C. Smythe, S. Frederick, M. Chou, R. Helmbold, Y. S. Zhou, *Proc. IEEE/EIA Int. Freq. Contr. Symp. Exhibition*, 200 (2000)

A l'issue des calculs, on observe tout d'abord que les 3 courbes de simulation ont une allure parabolique, ce qui n'est guère étonnant puisque les grandeurs physiques caractérisant la langasite sont données jusqu'à l'ordre 2 en température (Fig. 3.25).

On voit également qu'aucun des 3 jeux de constantes ne permet de reproduire fidèlement le comportement de nos dispositifs SAW au-delà de 300°C environ. Ce résultat n'est pas surprenant lui non plus, dans la mesure où les 3 jeux de constantes ont été obtenus par des mesures réalisées dans un intervalle étroit et proche de l'ambiante ([-100°C ; 100°C] pour "Sakharov", [-20°C ; 80°C] pour "Bungo", [-50°C ; 150°C] pour "Malocha").

On remarque cependant qu'une certaine hiérarchie se dégage. Ainsi, les constantes publiées par Sakharov et al. donnent des résultats assez médiocres, même pour des températures proches de l'ambiante. A leur décharge, signalons que ces données, publiées en 1995, sont largement antérieures aux deux autres séries, publiées en 1999 et 2000.

Ces dernières donnent des résultats très proches jusqu'à 120°C, bien meilleurs que ceux obtenus à partir des constantes "russes". Au-delà, la courbe obtenue à partir des constantes de Bungo s'infléchit trop rapidement, pour s'éloigner irrémédiablement des données expérimentales.

La courbe obtenue à partir des constantes de Malocha donne d'assez bons résultats jusqu'à 300°C environ. Elle s'infléchit ensuite, quant à elle, trop lentement pour "suivre" la courbe expérimentale.

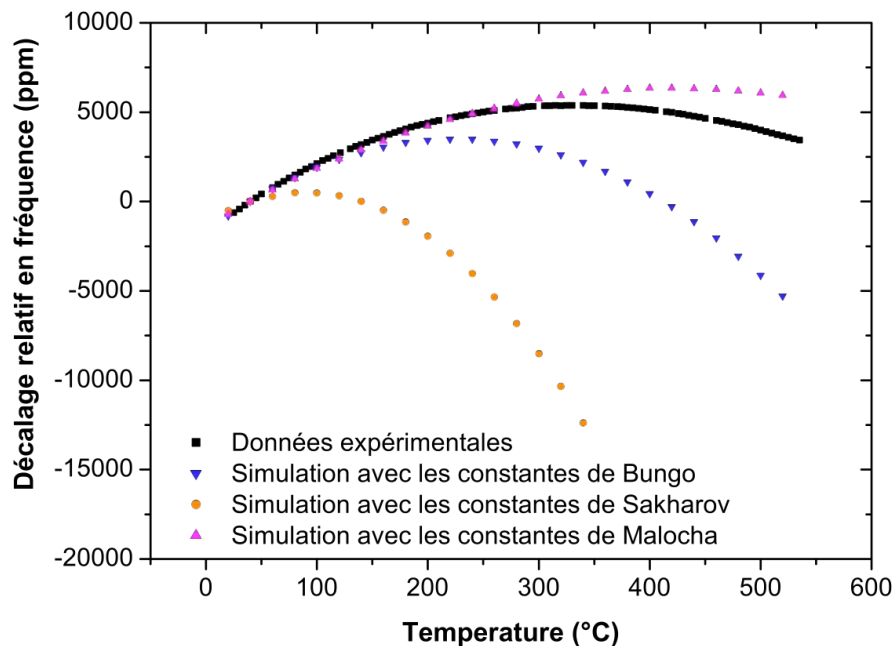


Fig. 3.25 Comparaison de la dérive fréquentielle relative obtenue expérimentalement et par la simulation. Cette dernière a été réalisée par la méthode de Campbell et Jones. La dilatation du substrat avec la température a été prise en compte.

Ainsi, les données de Malocha et al. étant celles qui ont abouti aux résultats les plus convaincants au cours de cette première étude, nous avons décidé de les sélectionner pour réaliser la suite de notre travail de simulation.

2.3 Quel est l'effet des hautes températures sur le "mass loading" ?

Afin d'étudier l'effet des hautes températures sur le phénomène de "mass loading", nous avons travaillé avec les programmes développés par Ken Ya Hashimoto²⁹, de l'université de Chiba au Japon, qui, étant basés sur la méthode COM (*Coupling Of Modes*)^{30,31}, prennent en compte les phénomènes de réflexion et de transmission des ondes élastiques de surface à travers le réseau créé par les doigts des IDTs.

Il est important d'insister sur le fait que nous avons utilisé ces programmes comme des outils permettant de réaliser une "étude matériaux". Nous ne les avons donc quasiment pas modifiés, si ce n'est pour ajouter deux fonctionnalités qui nous étaient indispensables :

- nous avons tout d'abord complété "l'offre" de métaux pouvant constituer les IDTs des dispositifs SAW simulés, en ajoutant le platine à l'aluminium, l'or et le cuivre initialement proposés.

- nous avons ensuite ajouté une routine permettant de prendre en compte les évolutions de la masse volumique³² et des constantes élastiques³³ du platine liées aux modifications de température. Ce point est évidemment très important car il constitue le cœur de l'étude que nous voulions réaliser. En effet, comme nous l'avons déjà expliqué, ces évolutions induisent celles de la vitesse des ondes mécaniques dans le platine, et ont donc in fine une influence sur le phénomène de "mass loading".

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 3.26. On y a tout d'abord placé les points expérimentaux (points gris), et ceux de la simulation effectuée par la méthode de Campbell et Jones (points rouges) qui serviront de référence.

En ce qui concerne la méthode COM, deux types de calculs ont été effectués :

- dans un premier temps, nous avons fait comme si seul le substrat "voyait" les hautes températures, en maintenant la masse volumique et les constantes élastiques du platine à leur valeur à 20°C, quel que soit la température (points verts).

Dans ce cas, le phénomène de mass loading ne doit pas dépendre de la température, et les résultats donnés par la méthode COM doivent alors rejoindre ceux donnés par la méthode de Campbell et Jones. C'est bien ce que l'on observe sur la figure 3.26.

- la seconde étape a bien sûr consisté à intégrer les effets de la température sur le platine (points bleus). On voit qu'à 450°C, la prise en compte de ces phénomènes induit un déplacement considérable de la fréquence de fonctionnement attendue pour le dispositif SAW, à savoir une diminution d'environ 700 ppm.

²⁹ K. Y. Hashimoto, *Surface Acoustic Wave Devices in Telecommunications, Modelling and Simulation*, Springer (2000)

³⁰ K. Y. Hashimoto, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 117 (1996)

³¹ K. Y. Hashimoto, *Jap. J. Appl. Phys.*, **45**, 4423 (2006)

³² E. P. Papadakis, *Mater. Sci. Eng.*, **10**, 195 (1972)

³³ S.M. Collard, R.B. McLellan, *Acta metall. Mater.*, **40**, 699 (1992)

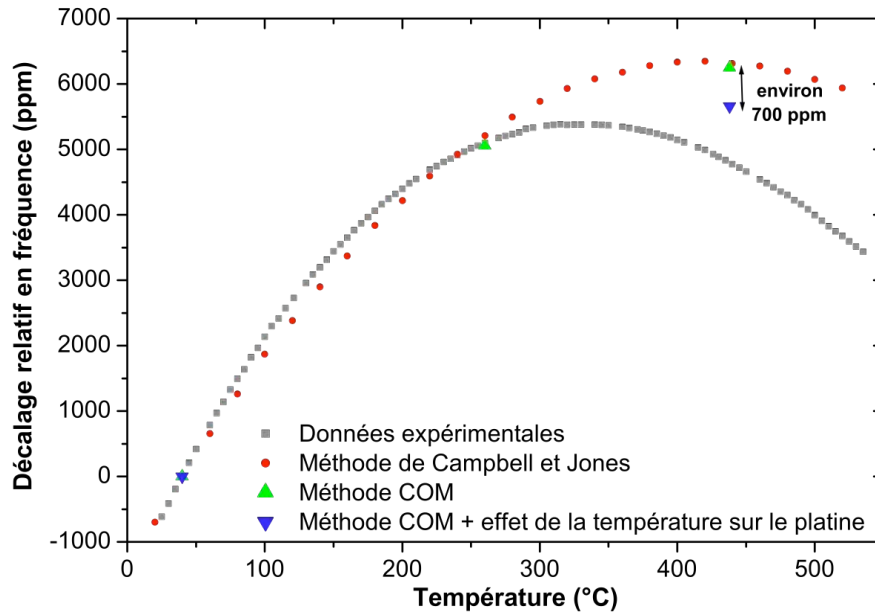


Fig. 3.26 Comparaison expérience/simulation "Campbell et Jones"/simulation COM

Afin de confirmer l'origine de ce résultat, nous avons calculé les vitesses des ondes sonores longitudinales et transversales dans le platine. Celles-ci sont reliées aux constantes élastiques et à la masse volumique ρ de ce matériau selon les formules¹⁶ :

$$v_{\text{longitudinal}} = \sqrt{\frac{c_{11}}{\rho}} \text{ pour le mode longitudinal}$$

$$v_{\text{transversal}} = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}} \text{ pour le mode transversal}$$

Ayant accès aux variations avec la température des deux constantes élastiques c_{11} et c_{44} ³³, ainsi qu'à celles de sa masse volumique ρ ³², nous avons pu calculer l'évolution de ces vitesses avec la température (Fig. 3.27).

On observe alors que la vitesse des ondes élastiques dans le platine diminue significativement entre 20°C et 500°C, de 6% pour le mode longitudinal et de 26% pour le mode transversal. Ainsi, la "lenteur" notoire du platine³⁴, à l'origine d'un phénomène de "mass loading" déjà important à température ambiante³⁵, se trouve renforcée à haute température, entraînant une augmentation dudit phénomène, et donc une baisse de la fréquence de fonctionnement attendue pour le dispositif SAW, comme nous l'avons observé sur la figure 3.26 (point bleu).

¹⁶ P. Nicolay, Thèse de doctorat, Université de Nancy, Nancy, France (2007)

³³ S.M. Collard, R.B. McLellan, *Acta metall. Mater.*, **40**, 699 (1992)

³² E. P. Papadakis, *Mater. Sci. Eng.*, **10**, 195 (1972)

³⁴ dans l'aluminium, matériau bien moins dense que le platine, à 20°C, les vitesses des modes élastiques longitudinaux et transversaux sont respectivement de l'ordre de 6000 et 3000 m/s

³⁵ M. N. Hamidon, V. Skarda, N. M. White, F. Krispel, P. Krempf, M. Binhack, W. Buff, *Sens. Actuat. A*, **123-124**, 403 (2005)

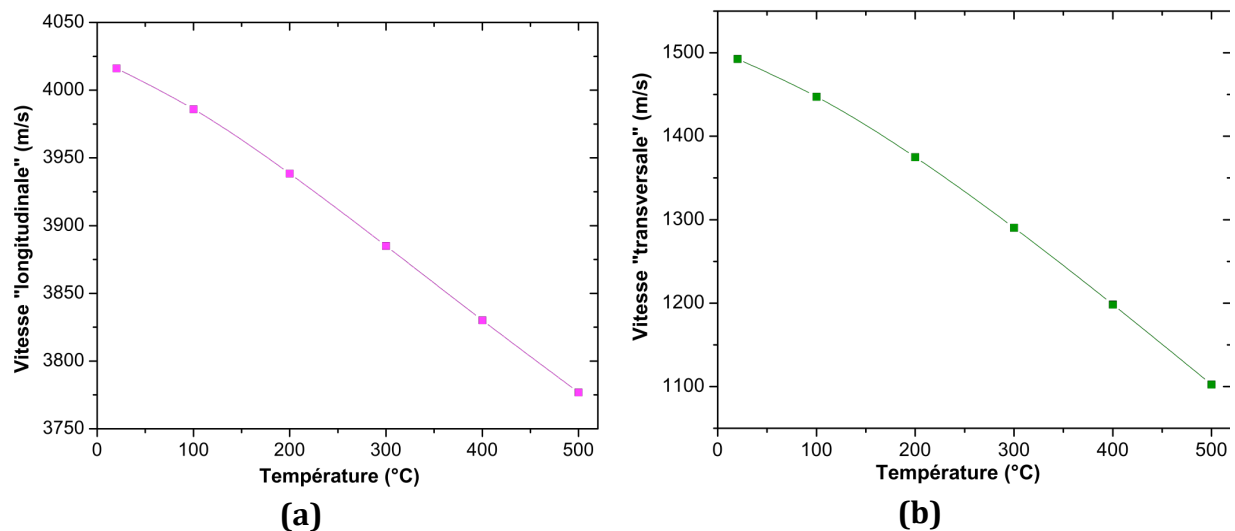


Fig. 3.27 Evolution avec la température de la vitesse des modes longitudinaux et transversaux des ondes mécaniques dans le platine

3. Conclusion/Perspectives

La première partie de ce chapitre a été consacrée à la réalisation d'un banc de mesure permettant de caractériser les dispositifs SAW à haute température, par voie filaire. La difficulté de la tâche nous a conduit à tester trois solutions différentes.

La première d'entre elles résidait dans l'utilisation d'un four tubulaire comme moyen de chauffage. Cette solution a été rapidement abandonnée car elle nécessitait de réaliser des transformations importantes sur ce four, très souvent utilisé par ailleurs pour réaliser des recuits.

La seconde voie explorée était beaucoup plus originale. Il s'agissait de chauffer le dispositif SAW très localement, à l'aide d'une résistance électrique constituée d'une piste de platine, lithographiée sur le substrat de langasite au moment de l'élaboration des IDTs. Afin de limiter les pertes thermiques, l'échantillon était placé sous vide, et suspendu à l'aide des fils de *bonding* le reliant à un circuit imprimé.

Cette méthode permet d'amener l'échantillon à des températures élevées (dans la gamme visée, c'est à dire 500-1000°C), à l'aide d'une puissance injectée dans la résistance chauffante aussi petite que quelques watts seulement ! De plus, l'échantillon étant le seul élément chaud du système, on peut conserver le matériel RF traditionnel pour réaliser la caractérisation.

Malheureusement, une coupure est systématiquement apparue sur la piste de platine "chauffante" pour une température d'échantillon légèrement supérieure à 500°C, nous empêchant de caractériser ce dernier à des températures plus élevées. Cette limitation nous a conduit à abandonner ce système de chauffage très élégant.

Il nous semble maintenant, à la lueur des résultats présentés dans le chapitre 2, que ces problèmes pourraient être liés à une agglomération du film de platine sous l'effet de la température, et peut-être du stress lié au champ électrique appliqué. Si cette hypothèse s'avérait exacte, il serait alors très simple de contourner cette difficulté, en utilisant un métal ayant une température de fusion beaucoup plus élevée que le platine, pour réaliser cette résistance chauffante. Dans cette optique, le candidat idéal serait le tungstène.

La solution finalement retenue pour ce banc de mesures SAW "haute température" est à la croisée des deux premières, mais s'inspire également un peu du testeur sous pointes (*prober*) utilisé au laboratoire pour caractériser les dispositifs SAW jusqu'à 100°C. En effet, comme pour ce dernier, le moyen de chauffage retenu, relativement localisé, est une plaque chauffante, capable d'atteindre les 900°C. L'ensemble du banc est placé sous vide car plusieurs contacts électriques, en cuivre, pourraient s'oxyder dans de telles conditions s'ils étaient maintenus dans l'air.

Ce banc de mesure nous a permis de réaliser de nombreuses caractérisations, avec une bonne reproductibilité, jusqu'à une température de 600°C. Malheureusement, ce résultat est encore assez loin de l'état de l'art actuel, des caractérisations SAW à des températures aussi élevées que 900°C ayant déjà été atteintes.

Cette limitation en température est uniquement liée à la cloche en Pyrex[®] utilisée pour réaliser le vide nécessaire à ce banc de mesures, qui doit supporter à la fois un différentiel de pression important mais également une température relativement élevée de 130°C lorsque l'échantillon atteint les 600°C, ce qui nous fait craindre pour son intégrité.

Il nous semble donc que ce banc de mesures pourrait être très nettement amélioré par le remplacement de 2 éléments essentiels le composant :

- il faudrait tout d'abord réduire au maximum les dimensions de la plaque chauffante, celle-ci étant, à l'heure actuelle, nettement surdimensionnée par rapport au porte-échantillon qui repose dessus (on pourrait d'ailleurs imaginer au passage réduire également les dimensions de ce dernier). Ceci permettrait de diminuer considérablement l'énergie rayonnée par cette plaque et donc, celle reçue par la cloche à vide.

- il faudrait remplacer la cloche à vide actuelle par un modèle en quartz, bien plus à même de supporter les conditions difficiles imposées³⁶.

Avec de telles modifications, notre banc de mesure devrait pouvoir arriver au niveau de l'état de l'art

...

Dans la seconde partie du chapitre, nous avons cherché à comparer les résultats expérimentaux obtenus à l'aide de ce banc de mesures à ceux donnés par différents outils de simulation.

³⁶ Le "must" serait de réaliser cette cloche dans un matériau transparent aux infrarouges émis par la plaque chauffante, mais le coût d'une telle solution risque d'être prohibitif !

Nous avons tout d'abord constaté, par l'utilisation de la méthode de Campbell et Jones, qu'aucun des jeux de constantes physiques de la langasite actuellement disponibles ne permet de décrire correctement les résultats expérimentaux obtenus. Cet état de fait n'est pas une surprise car ces jeux ont été obtenus par des mesures allant jusqu'à 150°C maximum. Il est donc évident qu'une prévision correcte du comportement à haute température des dispositifs SAW à base de langasite, nécessitera que les grandeurs élastiques, piézoélectriques et diélectriques de ce matériau soient mesurées dans ces conditions.

Par la suite, nous avons cherché à déterminer si la dérive fréquentielle d'un dispositif SAW avec la température, pouvait être très légèrement influencée, à haute température, par les modifications des propriétés élastiques du platine constituant les IDTs. Plus précisément, la question était : "l'effet de mass loading lié aux IDTs en platine peut-il être sensiblement différent à température ambiante et à haute température ?".

La réponse à cette question est clairement **OUI**. En effet, par l'utilisation de la méthode COM, nous avons pu prendre en compte l'influence de la nature des IDTs sur la réponse des dispositifs SAW simulés. Nous avons alors constaté que pour une température de 450°C, selon que l'on injecte dans la simulation les constantes physiques du platine à 20°C ou celles correspondant à 450°C, il y a un écart sur la fréquence centrale du dispositif SAW de 700 ppm environ ! Ce résultat n'est pas tellement surprenant lorsqu'on s'intéresse à la vitesse des ondes mécaniques dans le platine : on constate en effet, qu'entre 20°C et 450°C, celle-ci diminue d'environ -6% pour le mode longitudinal et -26% pour le mode transversal.

Un tel écart montre qu'il sera indispensable de prendre en compte cet effet, que l'on pourrait nommer "HTML effect" (High Temperature Mass Loading effect), pour pouvoir mieux appréhender le comportement de dispositifs SAW à haute température.

Chapitre 4.

**Etude du dépôt par
pulvérisation réactive
magnétron RF de films
d'AlN (002) hautement
texturés sur substrat de
saphir (0001).**

1. Introduction

De nombreuses techniques permettent de réaliser le dépôt de nitrure d'aluminium sur saphir, ou sur d'autres substrats. Parmi celles-ci, on peut citer le dépôt par laser pulsé¹ (PLD pour *Pulse Laser Deposition*), l'épitaxie par jet moléculaire² (MBE pour *Molecular Beam Epitaxy*), le dépôt chimique en phase vapeur réalisé à l'aide de composés organométalliques^{3,4} (MOCVD pour *Metal Organic Chemical Vapor Deposition*) et la pulvérisation cathodique réactive^{5,6}. Chacune de ces techniques présentent des inconvénients spécifiques⁷ :

- la PLD nécessite l'utilisation d'une cible de nitrure d'aluminium, chère et relativement fragile, comme toute les cibles céramiques. En effet, ces matériaux sont de bons, voire de très bons isolants thermiques, rendant difficile la dissipation de la chaleur engendrée par le faisceau laser.

- la MBE et la MOCVD permettent l'obtention de couches monocristallines de nitrure d'aluminium, mais nécessitent de porter le substrat à des températures très élevées, de l'ordre de 1000°C. De telles températures posent 2 problèmes principaux. Tout d'abord, elles induisent sur le film mince un stress important, d'origine thermique, lié au fait que l'AlN (002) et le saphir (0001) ont des coefficients de dilatation thermique (dans le plan) relativement différents, égaux à 5,27 et 7,28 ppm/K respectivement, à température ambiante³. Par ailleurs, ces conditions de dépôt empêchent l'utilisation de l'AlN dans de nombreux processus industriels de micro-électronique⁸. Ceux-ci comportent en effet souvent plusieurs étapes. Lorsque le dépôt d'AlN ne constitue pas la première d'entre elles, il y a un risque pour que celui-ci entraîne la destruction des éléments réalisés avant lui, si ceux-ci ne supportent pas de telles températures.

- la pulvérisation réactive évite les deux problèmes précédents en permettant le dépôt de nitrure d'aluminium à des températures modérées, voire à température ambiante⁹, à partir d'une cible d'aluminium peu onéreuse et résistant bien à la pulvérisation. Cependant, c'est un processus compliqué qui implique de nombreux paramètres⁷ :

- la nature du substrat
- la distance entre la cible et le substrat

¹ J. Meinschien, F. Falk, R. Hergt, H. Stafast, *Appl. Phys. A*, **70**, 215 (2000)

² J. Xu, J. S. Thakur, G. Hu, Q. Wang, Y. Danylyuk, H. Ying, G. W. Auner, *Appl. Phys. A*, **83**, 411 (2006)

³ K. Tsubouchi, N. Mikoshiba, *IEEE Trans. Sonics Ultrason.*, **SU-32**, 634 (1985)

⁴ K. Uehara, C. M. Yang, T. Shibata, S. K. Kim, S. Kameda, H. Nakase, K. Tsubouchi, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 203 (2004)

⁵ Y. Huttel, H. Gomez, A. Cebollada, G. Armelles, M. I. Alonso, *J. Cryst. Growth*, **242**, 116 (2002)

⁶ Q. X. Guo, T. Tanaka, M. Nishio, H. Ogawa, *Vacuum*, **80**, 716 (2006)

⁷ T. T. Leung, C. W. Ong, *Diam. Related Mater.*, **13**, 1603 (2004)

⁸ C. Duquenne, M. A. Djouadi, P. Y. Tessier, P. Y. Jouan, M. P. Besland, C. Brylinski, R. Aubry, S. Delage, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 052905 (2008)

⁹ T. Shiosaki, T. Yamamoto, T. Oda, A. Kawabata, *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 643 (1980)

- la température du substrat
- le potentiel électrique du substrat
- la pression dans l'enceinte de dépôt
- le taux d'azote dans le mélange Ar/N₂ injecté dans la chambre
- la puissance électrique injectée dans le plasma
- la nature du champ électrique appliqué à la décharge (RF, DC, pulsé ...)

Le dépôt de films hautement texturés, peu stressés, avec une faible rugosité de surface, nécessite de maîtriser ces nombreux degrés de liberté.

L'objectif de l'étude présentée dans ce chapitre est précisément l'obtention de tels films. En effet, comme nous l'avons expliqué dans le premier chapitre, il est indispensable dans le cadre de l'utilisation de dispositifs SAW en milieu hostile, de limiter au maximum toutes les sources de pertes d'énergie. Si le substrat utilisé est la structure bicouche AlN (002)/Saphir (0001), cette "économie d'énergie" peut se réaliser à deux niveaux :

- tout d'abord par l'obtention de films hautement texturés, pour lesquels la direction des axes \bar{c} des grains d'AlN est, d'une part essentiellement perpendiculaire à la surface du substrat de saphir, et surtout la plus uniforme possible. Dubois *et al.* ont en effet montré, en s'appuyant sur la diffraction de rayons X, que la réponse piézoélectrique de tels films est d'autant meilleure que la largeur à mi-hauteur de la rocking-curve du pic (002) de l'AlN est petite¹⁰. Il est clair que plus l'alignement des grains d'AlN est parfait, plus leur réponse d'ensemble est puissante.

- ensuite par une rugosité de surface la plus faible possible, qui limitera les pertes en propagation des ondes élastiques de surface.

Dans cette optique, après avoir expliqué les rudiments du dépôt par pulvérisation, nous détaillerons l'influence des différents paramètres listés ci-dessus sur la microstructure du film déposé. Nous pourrons alors présenter les résultats obtenus et tenter de les interpréter à l'aide de ces éléments théoriques.

1.1 Notions de base sur la pulvérisation cathodique^{11,12,13,14}

1.1.1 Principe de la pulvérisation

Une chambre de dépôt par pulvérisation contient principalement 3 éléments :

¹⁰ M.-A. Dubois, P. Muralt, *J. Appl. Phys.*, **89**, 6389 (2001)

¹¹ M. Link, Thèse de doctorat, Université de Nancy, Nancy, France (2006)

¹² F. Engelmark, Ph. D. Thesis, Uppsala University, Uppsala, Suède (2002)

¹³ G. F. Iriarte, Ph. D. Thesis, Uppsala University, Uppsala, Suède (2003)

¹⁴ M. B. Assouar, Thèse de doctorat, Université de Nancy, Nancy, France (2001)

- une plaque métallique très pure (pureté égale à 99,999% pour la cible d'aluminium utilisé lors de nos dépôts), appelée cible ou cathode. Celle-ci est portée à un potentiel négatif important, que l'on notera $-V$, de l'ordre de la centaine de volt.
- les parois intérieures de la chambre de dépôt qui constituent la masse électrique et qui sont reliés à la terre.
- un porte-échantillon métallique qui peut-être soit porté à un potentiel donné, soit laissé flottant, soit relié à la masse, ce qui est le cas dans le bâti que nous avons utilisé pour réaliser l'ensemble de nos dépôts.

Cette chambre est remplie par un gaz à faible pression, c'est à dire de l'ordre du pascal. Ce gaz est très souvent de l'argon, le caractère inerte de celui-ci assurant de sa non-implication dans des réactions chimiques parasites non-désirées. Lorsque les différents potentiels électriques décrits ci-dessus sont appliqués, les champs électriques engendrés vont provoquer l'accélération de la petite population d'électrons libres initialement présents dans le gaz (ces électrons résultent de l'action du rayonnement cosmique permanent qui provoque l'ionisation d'une faible fraction des atomes d'argon). Certains de ces électrons accélérés vont entrer en collision avec des atomes du gaz, et les ioniser, entraînant une réaction en chaîne. Finalement, un état d'équilibre entre les processus d'ionisation et de recombinaison s'installe, conduisant à la présence dans le gaz d'un taux de particules chargés de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-2} , dépendant des conditions. Le gaz dans l'enceinte n'existe donc plus en tant que tel, mais se présente désormais sous forme de plasma. Les collisions électroniques, en plus d'être responsable de l'ionisation d'un certain nombre d'atomes, placent également certains d'entre eux dans un état excité. Leur désexcitation, se faisant par émission photonique, rend le plasma lumineux (Fig. 4.1).

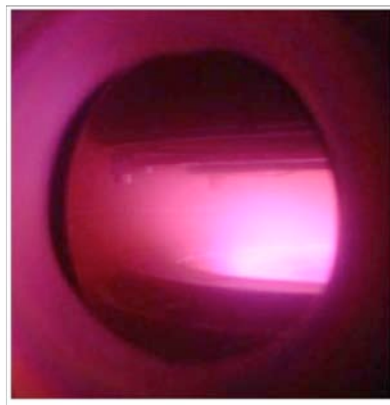


Fig. 4.1 Photographie d'un plasma d'azote et d'argon prise au cours d'un dépôt d'AlN

Les ions Ar^+ ainsi créés (si le gaz injecté est de l'argon) vont alors être fortement accélérés vers la cible à potentiel négatif. La violence du choc lorsqu'ils rentrent en collision avec cette dernière peut conduire à l'éjection d'atomes constituant sa surface. Ceux-ci partent dans une direction aléatoire et un grand nombre se dépose sur le substrat placé en regard à quelques centimètres de la cible, pour former un film mince (Fig. 4.2).

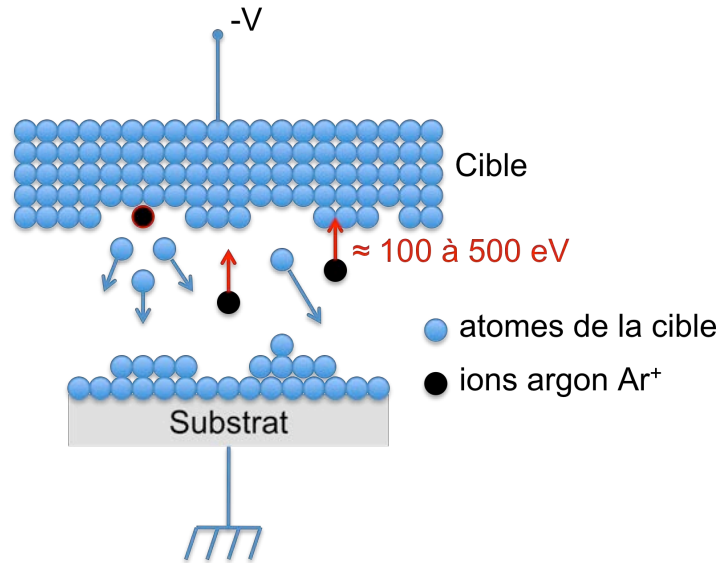


Fig. 4.2 Schéma de principe de la pulvérisation cathodique

1.1.2 Distribution du potentiel électrique dans le plasma

Du fait de leur plus faible masse, les électrons diffusent beaucoup plus vite sous l'action du champ électrique que les ions présents dans le plasma. Ainsi, lors de l'établissement du plasma, l'anode voit rapidement s'établir une surpopulation d'électrons, conduisant à une baisse de son potentiel électrique par rapport à celui du plasma, ce qui permet en régime permanent de repousser les électrons les plus lents, et ainsi de parvenir à l'égalité entre le courant d'ions et le courant d'électrons. Si l'anode est reliée à la masse, son potentiel est constant et nul, mais l'effet est le même : le plasma va acquérir un potentiel électrique positif, appelé potentiel plasma V_p . La distribution des potentiels électriques dans une chambre de dépôt par pulvérisation a donc l'allure représentée sur la figure 4.3.

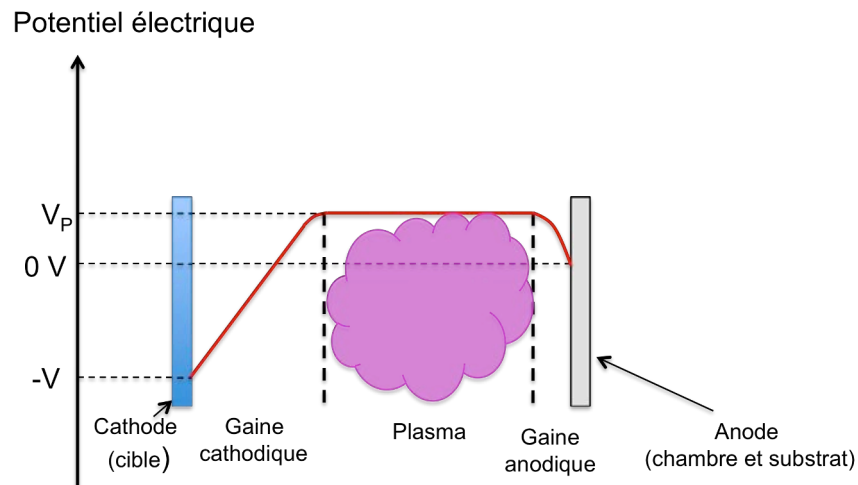


Fig. 4.3 Distribution du potentiel électrique dans une chambre de dépôt par pulvérisation cathodique

La gaine cathodique est une région où les électrons sont accélérés vers le plasma. Lorsqu'ils ont acquis suffisamment d'énergie, mais aussi en fonction de leur libre parcours moyen, et donc de la pression du gaz, ils provoquent l'ionisation d'un atome d'argon, entretenant ainsi le plasma. Les électrons ne subissant pas de chocs dans cette zone, cette dernière n'est pas luminescente. Du côté de l'anode, il existe également une gaine non luminescente, l'énergie cinétique des électrons diminuant dans cette zone, à cause de la chute de potentiel dont nous avons parlé ci-dessus.

Une conséquence très importante de cette distribution de potentiel est que l'anode, et donc le film déposé, vont subir un bombardement de la part des ions du plasma, d'autant plus important que la différence de potentiel entre le plasma et cette électrode est grande. A titre d'exemple, Duquenne *et al.* relèvent expérimentalement une énergie de 25 eV pour les ions situés à proximité du substrat, pourtant relié à la masse⁸. De manière logique, si le potentiel plasma devient très important, ce bombardement ionique peut même provoquer une pulvérisation du film déposé. Ainsi Angleraud *et al.* parviennent à le porter à la valeur particulièrement importante de +380 V par une technique bien spécifique, ce qui a pour effet d'annuler la vitesse de dépôt, le film étant pulvérisé par le bombardement ionique à la même vitesse que sa vitesse de croissance¹⁵. Un moyen plus commode d'augmenter l'importance de ce bombardement, si celui-ci est désiré, est d'abaisser le potentiel du porte-échantillon en le reliant à la borne négative d'un générateur continu. Ce potentiel négatif est alors appelé DC-bias¹⁶.

La description effectuée jusqu'à maintenant correspond à un dépôt par pulvérisation réalisé en mode continu, appelé mode DC. C'est la configuration la plus simple, mais elle pose un certain nombre de problèmes liés à un taux d'ionisation et donc à une densité de plasma trop faibles. La première conséquence est une vitesse de dépôt très limitée. De plus, le plasma étant alors très résistif, la tension cathodique pour une puissance électrique donnée est très importante, de l'ordre du kV, ce qui conduit à un phénomène de *peening* (voir chapitre 2) particulièrement violent avec des neutres extrêmement énergétiques, qui vont bombarder le film déposé, avec des énergies de l'ordre du keV, créant de nombreux défauts dans ce dernier, voire même des phénomènes de *resputtering*, c'est à dire une pulvérisation du film déposé. La solution à ces problèmes est d'augmenter de manière importante la pression, afin d'accroître la densité du plasma et de diminuer significativement le libre parcours moyen des particules. L'effet pervers de cette pression plus importante est que les atomes pulvérisés de la cible perdent toute leur énergie au gré des chocs avec les atomes du gaz : il n'y a plus vraiment de diffusion de ces atomes vers la cible, une grande partie de la matière pulvérisée est déposée en dehors du substrat. Une autre limitation importante du mode DC est l'obligation d'utiliser des substrats conducteurs puisque le courant électrique est ici continu. Il n'est donc par exemple pas possible de déposer du nitrure d'aluminium sur saphir en mode DC.

⁸ C. Duquenne, M. A. Djouadi, P. Y. Tessier, P. Y. Jouan, M. P. Besland, C. Brylinski, R. Aubry, S. Delage, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 052905 (2008)

¹⁵ B. Angleraud, N. Mubumbila, P. Y. Tessier, *Diam. Related Mater.*, **12**, 1093 (2003)

¹⁶ M. Clement, E. Iborra, J. Sangrador, A. Sanz-Hervás, L. Vergara, M. Aguilar, *J. Appl. Phys.*, **94**, 1495 (2003)

1.1.3 Décharge magnétron

La solution actuellement utilisée pour augmenter le taux d'ionisation en mode DC, afin de résoudre les problèmes listés ci-dessus, réside dans l'utilisation d'une cathode magnétron. Celle-ci est constituée d'une cible métallique sous laquelle sont disposés des aimants qui vont créer un champ magnétique à son voisinage (Fig. 4.4). La trajectoire des électrons va alors s'enrouler autour des lignes de champ magnétique créées, ce qui va avoir pour effet de piéger ces électrons dans une zone proche de la cible, et d'augmenter nettement la densité du plasma dans cette zone. La géométrie la plus couramment utilisée pour ce champ magnétique conduit à l'obtention d'un plasma en forme de couronne juste au-dessus de la cible (Fig. 4.5).

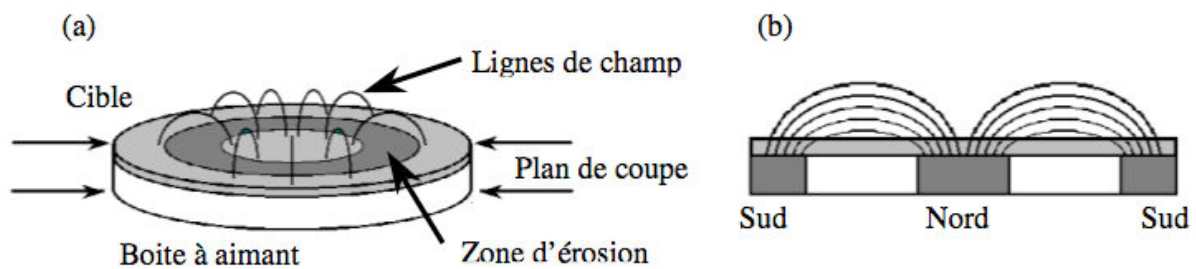


Fig. 4.4 Schéma d'une cathode magnétron plane (a) et lignes de champs magnétiques associées (b)¹⁴



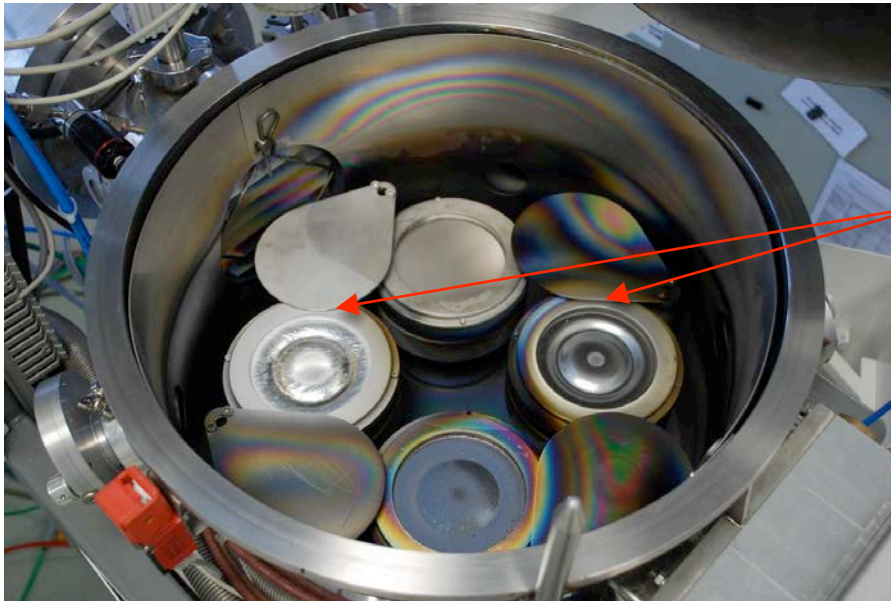
Fig. 4.5 Photographie d'un plasma obtenu à l'aide d'une cathode magnétron. La forme annulaire du plasma est nettement visible

L'utilisation d'une cathode magnétron a deux conséquences immédiates :

¹⁴ M. B. Assouar, Thèse de doctorat, Université de Nancy, Nancy, France (2001)

- la vitesse du dépôt est nettement augmentée, ce qui est l'effet recherché. De plus, le taux d'ionisation important permet de travailler avec des gaz à très faible pression, jusqu'à environ 1 mTorr, ce qui peut être, comme nous le verrons, intéressant.

- la surface de la cible n'est pas pulvérisée de manière uniforme, de par la forme annulaire du plasma, elle-même liée à la géométrie des lignes de champ magnétique. Une cathode magnétron présente donc une zone d'érosion annulaire particulièrement marquée (Fig. 4.6). Ce phénomène peut avoir, comme nous le verrons également, des conséquences importantes.



Cibles magnétron présentant une zone d'érosion caractéristique

Fig. 4.6 Photographie de l'intérieur du bâti de pulvérisation utilisé pendant ces travaux de thèse. Deux des cathodes utilisées sont de type magnétron et présentent une zone d'érosion de surface de forme annulaire

L'utilisation d'une cathode magnétron permet donc de régler la plupart des problèmes posés par la décharge DC. Son utilisation n'a cependant pas d'effet sur l'obligation d'utiliser un substrat conducteur. Celle-ci ne peut-être levée qu'en sortant du mode DC. Pour cela, deux méthodes sont principalement utilisées :

- l'utilisation d'un mode DC "pulsé". Dans ce cas, le potentiel de la cathode est périodiquement basculé de sa valeur conventionnelle fortement négative, vers une valeur positive pendant un laps de temps court, de telle sorte que le rapport cyclique soit de quelques pourcents seulement (Fig. 4.7). Les courtes alternances positives permettent alors de décharger le substrat dont le potentiel décroît progressivement pendant l'alternance négative précédente, du fait de l'accumulation des électrons à sa surface (si ce substrat est isolant).

- l'utilisation d'un mode RF : le générateur continu utilisé en mode DC est remplacé par un générateur alternatif fonctionnant à une fréquence dédiée de 13,56 MHz. Ce mode étant celui que nous avons utilisé au cours de nos dépôts, nous allons lui consacrer le prochain paragraphe.

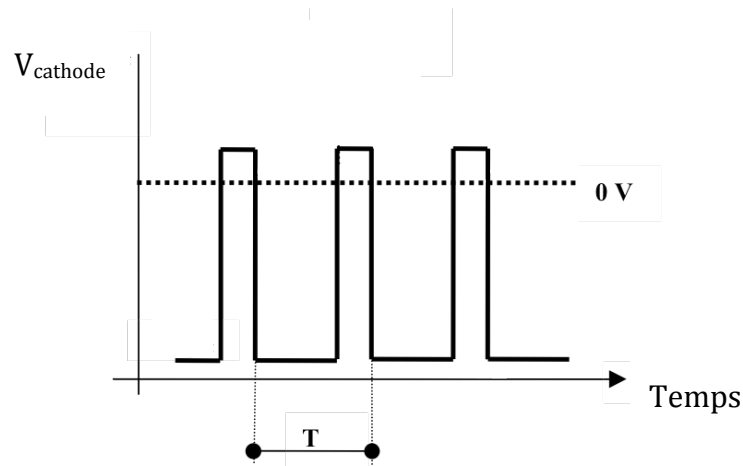


Fig. 4.7 Potentiel de la cathode en fonction du temps lors d'une pulvérisation cathodique en mode DC pulsé

1.1.4 Pulvérisation en mode RF

Au niveau microscopique, il existe une différence fondamentale entre le comportement des ions et celui des électrons au cours d'une décharge en mode RF. En effet, ces derniers, beaucoup plus légers et donc mobiles, suivent sans problème le champ électrique alternatif à chacun de ses cycles, ce qui n'est pas le cas des ions. La conséquence est la même qu'en mode DC : le plasma va acquérir un potentiel DC (continu) supérieur à celui des surfaces à son contact (surface intérieur de la chambre de dépôt, substrat et cible). Par rapport au plasma, les 2 électrodes (cible et substrat/enceinte) vont donc avoir un potentiel DC négatif. La valeur de cette tension de décalage est fixée par les aires respectives de ces électrodes, selon la relation suivante, où les indices "petite" et "grande" désignent respectivement l'électrode de plus petite surface (surface notée A_{petite}), c'est à dire la cible, et l'électrode de plus grande surface (surface notée A_{grande}), c'est à dire l'ensemble {enceinte + substrat} (dans le cas où le substrat est connecté comme l'enceinte à la masse) :

$$\frac{V_{\text{petite}}}{V_{\text{grande}}} = \frac{A_{\text{grande}}^4}{A_{\text{petite}}^4}$$

La cible ayant une surface bien plus petite que l'ensemble {enceinte + substrat}, sa différence de potentiel avec le plasma est bien plus importante que celle des éléments reliés à la masse. La hiérarchie des potentiels DC est donc la suivante :

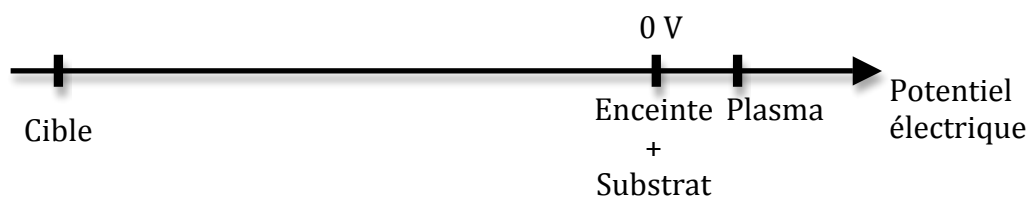


Fig. 4.8 Hiérarchie des potentiels électriques DC lors d'une décharge en mode RF

Les ions n'étant pas sensibles au champ électrique RF, ce sont uniquement ces potentiels DC qui vont dicter leur conduite. Tout se passe donc pour les ions de la même façon qu'en mode DC : ils vont être fortement attirés par la cible qui est portée à un potentiel DC très négatif, ce qui va permettre la pulvérisation. Par ailleurs, ils peuvent aussi bombarder (mais avec une énergie bien moindre) le substrat puisque son potentiel DC est inférieur à celui du plasma.

Par ailleurs, le champ électrique RF permet bien l'utilisation de substrats isolants. En effet, comme dans le cas du mode DC pulsé, le potentiel de la cathode est positif pendant une très courte fraction de chaque période (Fig. 4.9). C'est à ce moment que le substrat se décharge après l'accumulation d'électrons à sa surface réalisée pendant la phase de pulvérisation de la cible.

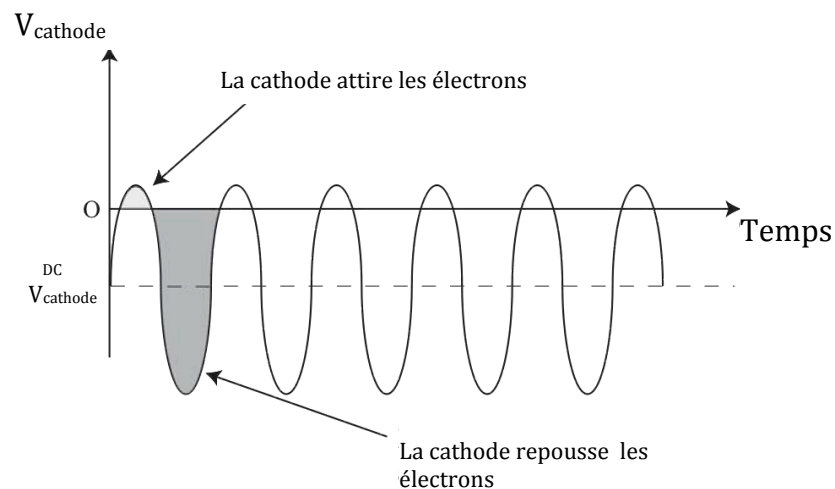


Fig. 4.9 Potentiel électrique de la cathode pendant une décharge en mode RF

1.1.5 Pulvérisation réactive

Au cours d'une pulvérisation réactive, la cible métallique est pulvérisée dans une atmosphère contenant, pour tout ou partie, un gaz réactif. Alors qu'ils se déposent sur le substrat, les atomes éjectés de la cible réagissent avec les molécules de ce gaz pour former le composé désiré. Dans le cadre de notre étude, nous avons pulvérisé une cible d'aluminium en présence de diazote N_2 (le gaz injecté est un mélange Ar/N_2), ce qui permet de déposer un film de nitrure d'aluminium AlN à la surface du substrat, ici du saphir.

Précisons également que dans ces conditions, la surface de la cible a tendance à se nitrurer (c'est à dire qu'une fine couche d' AlN se forme directement à sa surface), et ce d'autant plus que le taux de diazote dans le mélange gazeux devient important. En conséquence, une partie du film d' AlN déposé provient en fait de la pulvérisation directe d' AlN depuis la surface de cette cible¹⁴.

¹⁴ M. B. Assouar, Thèse de doctorat, Université de Nancy, Nancy, France (2001)

1.2 Influence des paramètres du dépôt sur la microstructure des films pulvérisés

Les orientations les plus courantes obtenues pour les films d'AlN déposés par pulvérisation réactive sont (002) et (100)¹², c'est à dire avec l'axe \bar{c} respectivement perpendiculaire et parallèle au substrat. Quelques travaux existent sur des orientations plus "exotiques", comme (103) par exemple¹⁷. L'orientation recherchée dans le cadre de notre étude, c'est à dire (002), est relativement facile à obtenir sur la plupart des substrats, pourvu que ceux-ci soient suffisamment lisses¹². Les plans (002) étant plus denses, mais aussi plus rapprochés que les plans (100), l'orientation (002) constitue un état plus stable, donc de plus basse énergie que l'orientation (100). Ainsi, de nombreuses études montrent que la croissance de films d'AlN (002), et plus encore l'obtention de films hautement texturés, nécessitent d'apporter un surplus d'énergie aux atomes déposés, qui sont encore en mouvement à la surface du film, c'est à dire les ad-atomes^{7,8,10,12,13,16,18}. Un moyen simple d'y parvenir est tout simplement d'augmenter la température du substrat. Mais les autres paramètres du dépôt peuvent également, comme nous allons le voir, avoir une influence sur cette énergie, via le bombardement du film par certaines espèces présentes dans le plasma, à savoir :

- les ions du plasma, c'est à dire dans le cas du dépôt d'AlN, les ions Ar^+ , N^+ et N_2^+ . Le potentiel du plasma étant, comme nous l'avons vu, toujours supérieur à celui du substrat, certains de ces ions peuvent être accélérés vers ce substrat, et donc le bombarder.

- des neutres, issus des ions précédents, réfléchis et neutralisés sur la cible. Ils peuvent avoir une énergie très importante, proche de celle acquise par les ions accélérés vers la cible, si leur libre parcours moyen n'est pas trop petit. Ils ne sont en effet pas "freinés" par l'attraction cathodique, contrairement aux ions dont ils sont issus. En conséquence, ils peuvent entraîner des défauts dans le film formé, ou un stress via le phénomène de *peening* dont nous avons parlé au cours du chapitre 2, voir même pulvériser le film en formation. Le taux de réflexion est d'autant plus important que le rapport $\frac{m_{\text{ion}}}{m_{\text{alu}}}$ (où m_{ion} est la masse de l'ion incident et m_{alu} celle des atomes d'aluminium de la cible) est petit. Ce phénomène intéresse donc principalement les espèces relativement "légères" devant les atomes d'aluminium ($M = 27$ g/mol), comme les ions azote N^+ ($M = 14$ g/mol) et dans une moindre mesure les ions diazote N_2^+ ($M = 28$ g/mol). Par contre, les ions argon Ar^+ ($M = 40$ g/mol) ne sont quasiment pas concernés. Dans un autre contexte, nous avons utilisé une cible de platine ($M = 195$

¹² F. Engelmark, Ph. D. Thesis, Uppsala University, Uppsala, Suède (2002)

¹⁷ P.-F. Yang, S.-R. Jian, S. Wu, Y.-S. Lai, C.-T. Wang, R.-S. Chen, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 5984 (2009)

⁷ T. T. Leung, C. W. Ong, *Diam. Related Mater.*, **13**, 1603 (2004)

⁸ C. Duquenne, M. A. Djouadi, P. Y. Tessier, P. Y. Jouan, M. P. Besland, C. Brylinski, R. Aubry, S. Delage, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 052905 (2008)

¹⁰ M.-A. Dubois, P. Mural, *J. Appl. Phys.*, **89**, 6389 (2001)

¹³ G. F. Iriarte, Ph. D. Thesis, Uppsala University, Uppsala, Suède (2003)

¹⁶ M. Clement, E. Iborra, J. Sangrador, A. Sanz-Hervás, L. Vergara, M. Aguilar, *J. Appl. Phys.*, **94**, 1495 (2003)

¹⁸ J. X. Zhang, H. Cheng, Y. Z. Chen, A. Uddin, S. Yuan, S. J. Geng, S. Zhang, *Surf. Coat. Technol.*, **198**, 68 (2005)

g/mol) pour réaliser les films étudiés dans le cadre du chapitre 2, consacré aux IDTs. Dans ce cas le rapport $\frac{m_{Ar}}{m_{Pt}}$ est très petit, ce qui conduit à un phénomène de réflexion important, et en conséquence au phénomène de martèlement dont nous avons observé les conséquences, à savoir un stress compressif dans le plan du film de platine. Enfin, à titre d'exemple, le taux de réflexion des ions azote arrivant sur une cible d'aluminium avec une énergie de 150 eV est de 0,08, soit environ 10%¹².

- les atomes d'aluminium éjectés de la cible lors du processus de pulvérisation. Dans ce cas, le substrat n'est plus réellement bombardé, puisque ces atomes s'y condensent pour former le film mince. Certains auteurs prétendent que l'énergie de ces atomes, qui est de l'ordre de l'eV, peut se suffire à elle-même et engendrer des films d'AlN (002) hautement texturés, sans avoir recours au bombardement par les ions ou les neutres¹⁹. D'autres au contraire affirment que ces quelques eV ne sont pas suffisants¹⁶.

Mais, la texture des films d'AlN ne dépend pas seulement des paramètres du dépôt, la nature du substrat entrant également en ligne de compte. On constate dans la littérature que les films d'AlN (002) polycristallins les plus hautement texturés ont été déposés sur des substrats sur lesquels il a été possible de réaliser une hétéro-épitaxie. Celle-ci n'est envisageable que si la surface de ce substrat présente une symétrie hexagonale, comme les plans (002) de l'AlN, et que le désaccord de maille est suffisamment faible. Ce dernier paramètre n'est cependant pas le seul à prendre en compte. Ainsi, bien qu'il soit légèrement plus faible dans le cas du Pt (111) que dans le cas du saphir (0001) avec des valeurs respectives de 12,2 et 13,3%, l'épitaxie n'est constatée que sur ce dernier^{7,10,20}. Il semble que le caractère polycristallin des couches de platine utilisée dans ces 3 études entraîne un niveau de rugosité empêchant d'obtenir une telle qualité de dépôt. Par ailleurs, l'épitaxie, ou plus simplement l'obtention de films bien texturés, nécessitent un substrat très stable par rapport aux phénomènes de nitruration, susceptible d'exister lors d'une décharge dans le diazote, surtout si le substrat est porté à une température élevée. Dubois *et al.* obtiennent systématiquement une meilleure texture en déposant l'AlN sur du platine que sur du titane ou de l'aluminium¹⁰. De ce point de vue, le saphir offre également toutes les garanties. Ainsi, il est relativement aisé d'obtenir des films d'AlN (002) hétéro-épitaxiés sur substrats de saphir (0001) par pulvérisation réactive. Le tableau 4.1 donne les valeurs de la largeur à mi-hauteur de la rocking-curve obtenues lors de quelques études portant sur ce type de dépôt, ainsi que la température du substrat (dans la suite du chapitre, cette largeur à mi-hauteur sera désigné plus directement sous le vocable "rocking-curve"). Pour rappel, une température de dépôt plus basse limite les phénomènes de stress thermique, et facilite une intégration éventuelle des couches d'AlN dans des dispositifs de micro-électronique.

¹² F. Engelmark, Ph. D. Thesis, Uppsala University, Uppsala, Suède (2002)

¹⁹ G. F. Iriarte, F. Engelmark, I. V. Katardjiev, *J. Mater. Res.*, **17**, 1469 (2002)

¹⁶ M. Clement, E. Iborra, J. Sangrador, A. Sanz-Hervás, L. Vergara, M. Aguilar, *J. Appl. Phys.*, **94**, 1495 (2003)

⁷ T. T. Leung, C. W. Ong, *Diam. Related Mater.*, **13**, 1603 (2004)

¹⁰ M.-A. Dubois, P. Muralt, *J. Appl. Phys.*, **89**, 6389 (2001)

²⁰ F. Engelmark, G. F. Iriarte, I. V. Katardjiev, M. Ottosson, P. Muralt, S. Berg, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **19**, 2664 (2001)

Etude	Température du substrat	Rocking-curve
Uchiyama ²¹	900°C	0,03°
Dubois ¹⁰	400°C	1,2°
Engelmark ²⁰	500°C	0,4°
Huttel ⁵	700°C	1,1°
Caliendo ²²	180°C	1°

Tab. 4.1 Résumé de quelques études portant sur l'hétéro-épitaxie d'AlN (002) sur saphir (0001), réalisée par pulvérisation réactive

Notre objectif lors de cette étude sera donc de se rapprocher des résultats de Caliendo *et al.* qui ont obtenu un film d'AlN, à la fois hautement texturé et non stressé, pour une température de dépôt limitée à 180°C²².

Avant de présenter les résultats obtenus, nous allons rapidement discuter l'influence de chaque paramètre du dépôt sur la microstructure des films d'AlN, à la lumière des éléments qui viennent d'être présentés. Nous verrons en particulier que ces paramètres sont finalement interchangeables, et qu'une modification de l'un peut être compensée par l'ajustement d'un autre, ce qui explique que des études réalisées avec des paramètres différents puissent donner des résultats équivalents.

• Pression dans la chambre de dépôt

La pression joue un rôle considérable sur la structure des films obtenus. Il a été montré dans de nombreuses études que l'obtention de films d'AlN (002) hautement texturés nécessitait des pressions aussi faibles que possibles^{10,16,19,20}. Ce phénomène est principalement lié à l'évolution du libre parcours moyen (lpm) avec la pression. Pour les espèces énergétiques (c'est à dire beaucoup plus rapide que la moyenne, comme les ions accélérés ou les neutres réfléchis), il est donnée par la formule²³ :

$$lpm = \frac{kT}{4\pi r^2 \cdot p}$$

où k est la constante de Boltzmann ($k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$), p est la pression exprimée en pascal et r est le rayon effectif des espèces dans le gaz ($r \approx 1,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ pour les espèces dans le plasma Ar/N₂²⁴).

Pour une température de 300 K (27°C), cette formule devient alors :

$$lpm(\text{cm}) = \frac{11}{p(\text{mTorr})}$$

²¹ S. Uchiyama, Y. Ishigami, M. Ohta, M. Niigaki, H. Kan, Y. Nakanishi, T. Yamaguchi, *J. Cryst. Growth*, **189/190**, 448 (1998)

²⁰ F. Engelmark, G. F. Iriarte, I. V. Katardjiev, M. Ottosson, P. Muralt, S. Berg, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **19**, 2664 (2001)

⁵ Y. Huttel, H. Gomez, A. Cebollada, G. Armelles, M. I. Alonso, *J. Cryst. Growth*, **242**, 116 (2002)

²² C. Caliendo, P. Imperatori, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 2610 (2004)

¹⁰ M.-A. Dubois, P. Muralt, *J. Appl. Phys.*, **89**, 6389 (2001)

¹⁶ M. Clement, E. Iborra, J. Sangrador, A. Sanz-Hervás, L. Vergara, M. Aguilar, *J. Appl. Phys.*, **94**, 1495 (2003)

¹⁹ G. F. Iriarte, F. Engelmark, I. V. Katardjiev, *J. Mater. Res.*, **17**, 1469 (2002)

²³ J.-P. Pérez, *Thermodynamique : Fondements et Applications*, Masson (1997)

²⁴ C. Kittel, *Physique de l'état solide*, Dunod, Paris (1983)

Ainsi, pour une pression de 4.10^{-3} mbar (3mTorr), le lpm des espèces énergétiques, à cette température, est de 4 cm environ.

Le libre parcours moyen des espèces est donc, à une température donnée, assez logiquement inversement proportionnelle à la pression, celle-ci étant alors le reflet de la densité.

Ainsi, réduire la pression va permettre d'augmenter le libre parcours moyen des espèces. Les plus énergétiques d'entre elles, c'est à dire les ions du plasma accélérés ou les neutres issus des ions réfléchis sur la cible, pourront atteindre le substrat, sans être thermalisés¹⁹. En conséquence, les ad-atomes vont recevoir un surplus d'énergie qui va permettre l'obtention de l'orientation (002) et éventuellement une bonne texture.

Cet effet est encore amplifié par un autre phénomène : en réduisant la pression, on réduit également la densité en espèces chargées, ce qui rend le plasma plus résistif. A puissance électrique injectée constante, la tension plasma-cible va augmenter, ce qui induit une plus grande accélération des ions vers la cible, et donc à nouveau des neutres réfléchis plus énergétiques¹⁰. De la même manière, la tension plasma-film va également augmenter, induisant un bombardement ionique du film plus énergétique.

Cependant, une pression trop faible peut avoir aussi certains inconvénients, liés à ces neutres issus d'ions réfléchis sur la cible. En effet, plus le lpm des espèces va être élevé, plus les ions accélérés vers la cible vont être énergétiques, et plus l'impact de ces neutres sur le film en croissance sera violent, conduisant à un phénomène de *peening*, et donc à un stress compressif d'autant plus grand¹³.

En ce qui concerne la vitesse de dépôt, celle-ci augmente lorsqu'on diminue la pression. Cet effet est lié à l'effacement progressif du processus de thermalisation, d'autant plus marqué que la densité est importante. Cependant, si la pression passe sous un certain seuil, la vitesse de dépôt se met à décroître. Ce phénomène s'explique assez simplement : en dessous d'une certaine pression, les phénomènes de thermalisation deviennent inexistant, les ions n'expérimentant plus aucune collision dans leur trajet jusqu'à la cible, leur libre parcours moyen étant largement plus grand que la distance cible-substrat. Le rendement de la pulvérisation (que l'on peut définir comme le nombre moyen d'atomes éjectés de la cible par ion incident¹⁴) n'est alors plus amélioré par une nouvelle diminution de la pression. Par contre, cette diminution entraîne une moins grande densité des espèces, y compris des ions, qui *in fine*, conduit à une vitesse de dépôt plus faible.

¹³ G. F. Iriarte, Ph. D. Thesis, Uppsala University, Uppsala, Suède (2003)

¹⁴ M. B. Assouar, Thèse de doctorat, Université de Nancy, Nancy, France (2001)

• Distance cible-substrat

Nous venons de voir que la pression a une forte influence sur les processus de thermalisation, via le libre parcours moyen des espèces. Mais cette distance, prise seule, n'apporte pas d'information intéressante. Il faut la comparer à la plus grande distance que peuvent parcourir les espèces énergétiques avant de rencontrer la cible ou le substrat, c'est à dire la distance cible-substrat. A titre d'exemple, nous avons vu que le lpm dans un plasma d'argon à 300K et à une pression de 3 mTorr est de 4 cm environ. Si la distance cible-substrat est du même ordre de grandeur (4 à 6 cm), beaucoup d'ions accélérés et de neutres réfléchis n'expérimenteront pas de collision le long de leur trajet : l'énergie apportée aux ad-atomes sera maximale. Bien sûr, si la distance cible-substrat augmente et devient grande devant le lpm, les processus de thermalisation prendront plus d'importance.

En résumé, les conditions favorables à un film d'AlN (002) hautement texturé sont :

$$\text{distance cible-substrat} \lesssim \text{lpm}$$

• Taux d'azote dans le mélange Ar/N₂ injecté

Lorsque les autres paramètres du dépôt restent inchangés, une augmentation du taux d'azote conduit à une amélioration de la texture des films d'AlN (002)^{10,13}. Plusieurs explications peuvent être invoquées :

- dans un plasma de type Ar/N₂, une partie de l'énergie injectée sert à exciter les modes de vibration et de rotation des molécules de diazote. En conséquence, si on augmente le taux d'azote dans le gaz injecté, la part de l'énergie consacrée à ioniser les atomes et les molécules va diminuer : la densité ionique sera plus faible et le plasma sera plus résistif. A puissance électrique égale, la tension plasma-cathode va donc augmenter, de même que la tension plasma-film, entraînant une plus grande accélération des ions vers la cible, mais aussi vers le film. De ce point de vue, l'effet est donc le même que celui d'une diminution de pression, et les conséquences sont donc identiques.

- de plus, comme nous l'avons vu, la probabilité de réflexion des ions "azotés" est bien plus grande que celle des ions argon. En conséquence, une augmentation du taux d'azote favorise l'émergence des neutres très énergétiques issus de ces ions réfléchis.

Ces deux phénomènes, augmentant le bombardement du film par des espèces énergétiques, permettent d'améliorer la texture des films d'AlN (002). Bien sûr, la contrepartie, comme dans le cas d'une baisse de la pression, est le risque d'apparition d'un stress compressif, lié au phénomène de *peening*.

La vitesse de dépôt, quant à elle, diminue lorsqu'on augmente le ratio d'azote dans le mélange gazeux injecté, ce qui est principalement lié au rendement de pulvérisation plus important des ions

¹⁰ M.-A. Dubois, P. Muralt, *J. Appl. Phys.*, **89**, 6389 (2001)

argons Ar^+ comparé à celui des ions N^+ et N_2^+ , du fait de leur masse plus importante. Ce phénomène peut aussi être attribué à une nitruration plus importante de la cible, le rendement de pulvérisation étant bien plus important avec une cible métallique qu'avec une cible céramique¹².

• Température du substrat

Comme nous l'avons expliqué plus haut, une augmentation de la température du substrat est favorable à une amélioration de la texture des films d'AlN (002) puisqu'elle entraîne une amélioration de la mobilité des ad-atomes. Leung *et al.* constatent ainsi qu'en dessous d'une certaine température, qui dépend des autres paramètres du dépôt, les films d'AlN qu'ils déposent sur des substrats de saphir ne sont pas épitaxiés, mais polycristallins avec une orientation aléatoire des grains⁷. L'utilisation de températures extrêmement élevées peut même permettre d'obtenir par pulvérisation cathodique des couches monocristallines d'AlN, comme le montre l'étude d'Uchiyama *et al.*²¹, au cours de laquelle le substrat est porté à 900°C.

Cependant, certaines études montrent également que la texture des films peut être affectée par une température de substrat trop importante^{20,25,26}. L'interprétation courante de ce phénomène est qu'une température élevée favorise l'incorporation d'impuretés présentes dans le gaz résiduel (principalement de l'oxygène) à l'intérieur du film d'AlN. Rappelons également qu'une température de dépôt importante augmente le stress du film lié à la différence entre les coefficients d'expansion thermique de ce dernier et du substrat.

• Puissance électrique injectée dans le plasma

L'effet d'une augmentation de la puissance électrique est assez facile à appréhender. Elle va logiquement induire une vitesse de dépôt plus importante, mais aussi une meilleure texture liée à un bombardement plus intense du film, lui-même dû à la plus grande accélération des ions vers la cible^{7,18}. Bien sûr, une trop grande puissance peut aussi entraîner l'apparition de stress dans le film (toujours le *peening effect*), ou y provoquer des dommages dû à un bombardement trop violent.

¹² F. Engelmark, Ph. D. Thesis, Uppsala University, Uppsala, Suède (2002)

⁷ T. T. Leung, C. W. Ong, *Diam. Related Mater.*, **13**, 1603 (2004)

²¹ S. Uchiyama, Y. Ishigami, M. Ohta, M. Niigaki, H. Kan, Y. Nakanishi, T. Yamaguchi, *J. Cryst. Growth*, **189/190**, 448 (1998)

²⁰ F. Engelmark, G. F. Iriarte, I. V. Katardjiev, M. Ottosson, P. Mural, S. Berg, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **19**, 2664 (2001)

²⁵ M. Penza, M. F. De Riccardis, L. Mirengi, M. A. Tagliente, E. Verona, *Thin Solid Films*, **259**, 154 (1995)

²⁶ M. Akiyama, H. R. Kokabi, K. Nonaka, K. Shobu, T. Watanabe, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 3304 (1995)

¹⁸ J. X. Zhang, H. Cheng, Y. Z. Chen, A. Uddin, S. Yuan, S. J. Geng, S. Zhang, *Surf. Coat. Technol.*, **198**, 68 (2005)

• **Polarisation du porte-substrat ("DC-Bias")**

Comme nous l'avons déjà dit, un moyen très simple d'améliorer la texture des films d'AIN (002) est de diminuer le potentiel électrique du porte-échantillon, de telle sorte que la tension plasma-film augmente, induisant un bombardement ionique du film plus intense^{10,16}. Bien sûr, une polarisation trop importante de ce porte-échantillon peut également augmenter le stress dans le film, et même entraîner des phénomènes de *resputtering*, comme nous l'avons déjà évoqué¹⁵.

• **Conclusion**

Cet inventaire nous permet donc de décrire les conditions à priori les plus favorables pour l'obtention de films d'AIN (002) hautement texturés, à savoir :

- une faible pression
- une distance cible-substrat limitée
- un taux d'azote important
- une température de substrat élevée
- une puissance électrique injectée élevée
- une polarisation du porte-substrat importante (et négative)

Cependant, comme en toute chose, l'excès n'est point profitable et peut détériorer la qualité du film. L'obtention de films hautement texturés et peu stressés demande donc en général un fin ajustement entre tous ces paramètres.

2. Nécessité de l'utilisation de wafers 3 pouces

L'ensemble des dépôts étudiés dans le cadre de ce chapitre ont été réalisés par pulvérisation cathodique réactive magnétron en mode RF dans le bâti AC 450 de marque "Alliance Concept", situé dans la salle blanche du laboratoire. Chacun de ces dépôts a été précédé par le même protocole :

- nettoyage du substrat de saphir dans un mélange acétone/isopropanol à l'aide d'un bain à ultrasons.
- rinçage à l'eau désionisée puis séchage à l'azote sec.
- introduction du substrat dans la chambre de dépôt, puis pompage jusqu'à l'obtention d'un vide résiduel de $2 \cdot 10^{-7}$ mbar. Cette étape est relativement rapide car la machine utilisée dispose d'un sas de

¹⁰ M.-A. Dubois, P. Muralet, *J. Appl. Phys.*, **89**, 6389 (2001)

¹⁶ M. Clement, E. Iborra, J. Sangrador, A. Sanz-Hervás, L. Vergara, M. Aguilar, *J. Appl. Phys.*, **94**, 1495 (2003)

¹⁵ B. Angleraud, N. Mubumbila, P. Y. Tessier, *Diam. Related Mater.*, **12**, 1093 (2003)

chargement qui permet d'éviter la remise à l'air de l'enceinte de dépôt. Pendant ce temps, le porte-substrat est amené à la température désirée.

- pré-pulvérisation de la cible d'aluminium à l'aide d'un plasma d'argon, puis par un plasma Ar/N₂. Cette étape permet de "nettoyer" la surface de la cible qui peut-être légèrement oxydée par les gaz résiduels. Pendant sa réalisation, un cache est appliqué devant la cible afin d'éviter tout dépôt sur le substrat.

Les échantillons des différentes systématiques réalisées ont été analysés et comparés par XRD, en mode θ - 2θ , et par l'obtention de la rocking-curve du pic de l'AlN (002), afin de déterminer l'orientation des films, leur texture, et leur niveau de stress. A partir de ces analyses, des conditions optimales de dépôt ont été définies. Les échantillons obtenus dans ces conditions ont ensuite été soumis à des analyses complémentaires (XRD en ϕ -scan, AFM, TEM, mesures SAW).

2.1 Dépôts préliminaires

La première campagne de dépôt a été réalisée sur de "petits" substrats de saphir (0001), de taille 20 x 15 mm, ce qui constitue des dimensions classiques pour les substrats utilisés dans le bâti de pulvérisation AC 450. La photo 4.10 illustre leur placement sur le porte-échantillon de la machine.

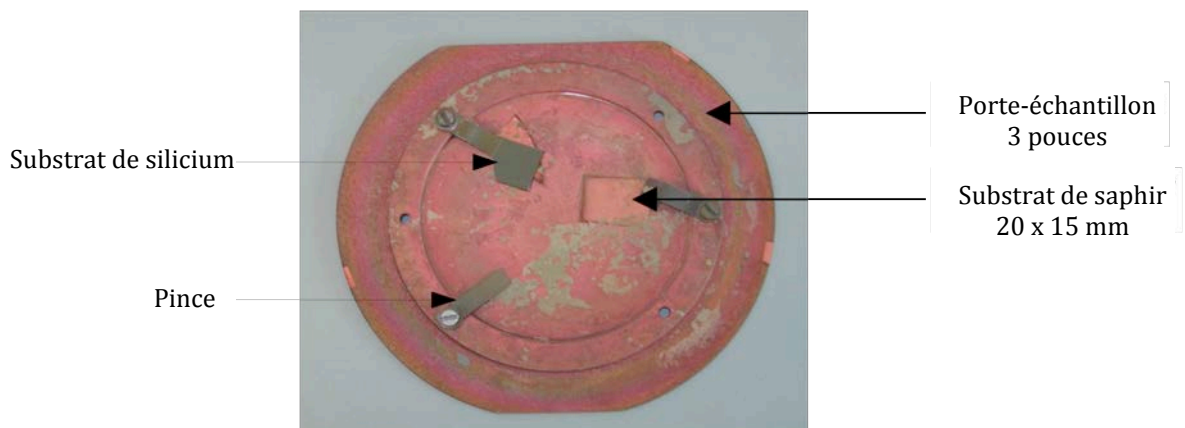


Fig. 4.10 Photo du porte-échantillon utilisé pour l'ensemble des dépôts réalisés. Son aspect de surface est lié à la répétition des dépôts d'AlN. Les dépôts sur substrat de silicium, réalisés en début de campagne, ont été abandonnés par la suite, pour se concentrer uniquement sur le saphir.

Au cours de cette première étude, deux paramètres de dépôt ont fait l'objet de systématiques : il s'agit de la température du substrat et de la pression dans l'enceinte de pulvérisation.

A titre d'exemple, la figure 4.11 représente le graphique comparatif des diagrammes XRD, obtenus dans le mode θ - 2θ , des échantillons de la systématique "température". Au cours de celle-ci, cinq dépôts ont été effectués, sous les paramètres expérimentaux suivants :

- **pression : 4.10^{-3} mbar**
- **puissance électrique injectée dans la décharge : 170 W**

- **débits gazeux** : 24 sccm pour le diazote N_2 et 16 sccm pour l'argon Ar, ce qui correspond à un **mélange 60% N_2 /40% Ar**
- **température** : respectivement **20°C, 250°C, 350°C, 400°C et 500°C** pour les 5 dépôts de la systématique
- **durée du dépôt** : **2 heures**
- **distance cible-substrat** : **8 cm** (constante au cours de l'ensemble des dépôts réalisés)

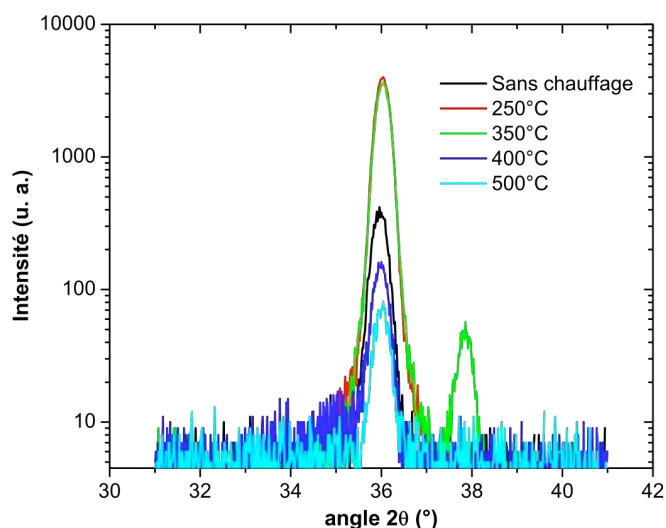


Fig. 4.11 Diagramme de diffraction des rayons X des films d'AlN obtenus lors de la systématique "température". L'axe des ordonnées est en échelle logarithmique afin de pouvoir discerner les pics de faible intensité

Si l'on compare ces spectres avec le diagramme de poudre de l'AlN (Fig. 4.12), on constate que la quasi-totalité de ces films présente une orientation préférentielle (002), puisqu'ils ne comportent qu'un seul pic à $2\theta = 36^\circ$ environ, signature de la famille de plans (002). La seule exception réside dans le film déposé à 350°C qui comporte également un petit pic (101) à $2\theta = 38^\circ$ environ. Ce résultat est assez étrange car pour une température de 400°C, soit seulement 50°C plus haut, ce petit pic (101) a complètement disparu.

Par ailleurs, ces cinq films ayant à priori la même épaisseur, et une taille de grains comparable (obtenue d'après la formule de Debye-Scherrer), il est normal que l'intensité des pics en mode θ - 2θ soit d'autant plus grande que la FWHM de la rocking-curve des films est petite, autrement dit que l'orientation d'ensemble des grains d'AlN est meilleure (Fig. 4.13).

En tout état de cause, il apparaît que, pour la pression, la puissance électrique injectée et le mélange gazeux explicités ci-dessus, la température de 250°C est celle qui permet d'obtenir les films les plus hautement orientés ; une trop basse température de dépôt (température ambiante), ou au contraire une température trop élevée (égale ou supérieure à 400°C) donnant des résultats franchement mauvais.

Un autre point est cependant surprenant dans cette systématique : il s'agit de la différence énorme entre les résultats obtenus pour une température de dépôt de 350°C (FWHM de la rocking-curve égale à 2,8°) et ceux correspondant à 400°C (FWHM égale à 14°) !

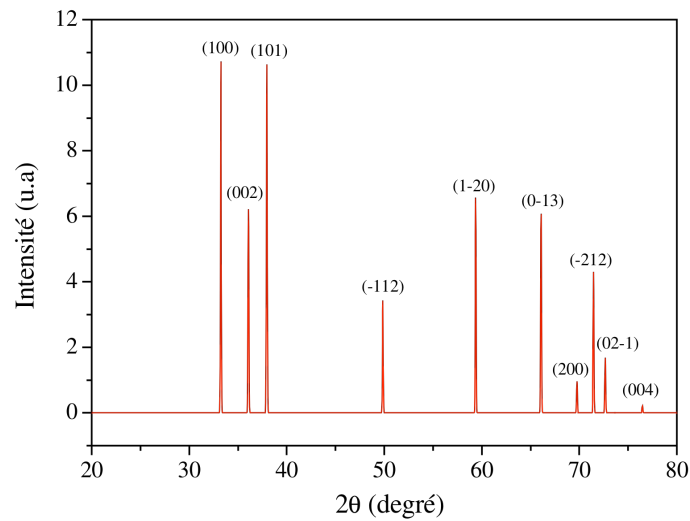


Fig. 4.12 Diagramme de poudre XRD du nitrure d'aluminium

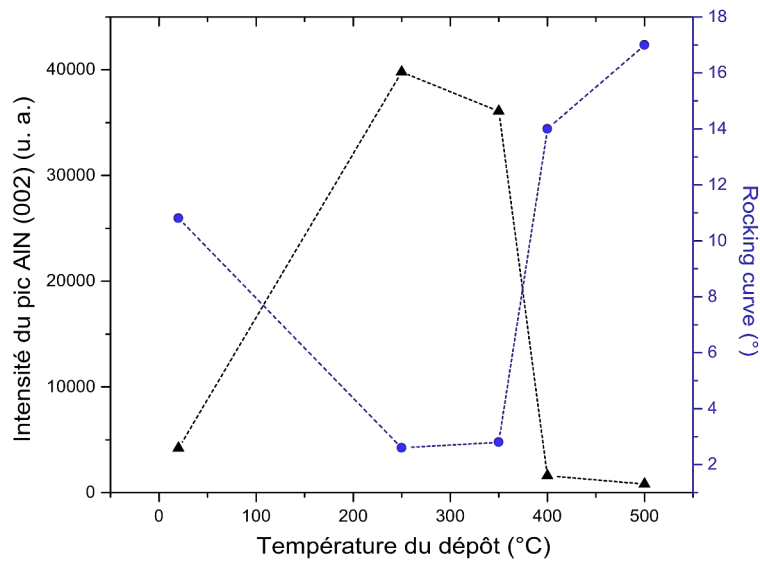


Fig. 4.13 Intensité du pic de l'AlN (002) et FWHM de la rocking-curve associée, en fonction de la température du substrat lors du dépôt

Finalement, à l'issue d'une quinzaine de dépôts, il a été possible de dégager des paramètres expérimentaux "optimisés", dont les valeurs sont les suivantes :

- pression : 4.10^{-3} mbar
- puissance électrique : 170 W
- débits gazeux : 60% N₂ (24 sccm) /40% Ar (16 sccm)
- température : 250°C

Ces conditions sont celles qui ont permis d'obtenir la rocking-curve la plus faible, égale à 2,5°. Cette valeur constitue un autre point surprenant car elle est élevée si on la compare aux résultats décrits dans l'état de l'art effectué dans le paragraphe d'introduction (Tab. 4.1). Ces résultats décevants nous ont alors incité à lancer une nouvelle série de dépôts, tous réalisés dans les conditions ci-dessus, afin de vérifier la reproductibilité des films.

2.2 Problèmes de reproductibilité

Cette série est constituée de 5 échantillons, réalisés dans des conditions identiques. Le tableau 4.2 donne les rocking-curve des pics (002) de l'AlN pour chacun de ces échantillons.

Echantillon	Rocking-curve (°)
8.1	9,2
8.7	7,8
8.8	1,5
8.9	3,2
8.10	3,0

Tab. 4.2 Rocking-curve des 5 échantillons déposés dans les conditions "optimales"

Il apparaît clairement un énorme problème de reproductibilité. En effet, pour des films déposés dans des conditions identiques, la rocking-curve montre une variance plus qu'anormale, avec des valeurs comprises entre 1,5° et 9° !

Après réflexion, il nous a semblé que les résultats assez surprenants obtenus jusqu'ici pouvaient être liés à un paramètre que nous avons négligé lors des dépôts, celui-ci n'étant pas intrinsèque au plasma : il s'agit de la position du substrat sur le porte-échantillon. Aucune précaution particulière n'a été prise pour placer l'échantillon de manière identique d'un dépôt à l'autre. Afin de savoir si ce paramètre pouvait avoir une influence sur la qualité des films, il a été décidé de refaire un dépôt dans les conditions "optimales" présentées ci-dessus, mais cette fois, sur un wafer de saphir (0001) de 3 pouces de diamètre (ce qui est la dimension maximale acceptable par le porte-échantillon), dans l'optique d'établir une cartographie du dépôt.

2.3 Cartographie du dépôt sur wafer 3 pouces

A l'issue de ce premier dépôt sur un wafer 3 pouces, celui-ci a été analysé par diffraction des rayons X en étant exploré en X et en Y, tous les 5 mm (Fig. 4.14), ce qui a permis d'obtenir 15 points de mesure sur l'axe X et autant sur l'axe Y. Les 30 scans réalisés en mode θ -2 θ sur ces points ont tous montré un film texturé avec une unique orientation (002). Aucun pic, même très faible, correspondant aux orientations (100) ou (101) n'est apparu.

Les résultats de ces analyses sont par ailleurs très parlants : la texture du film dépend fortement de son emplacement sur le porte-échantillon 3 pouces comme le montre la cartographie des rocking-curve du pic d'AlN (002) (Fig. 4.15). Celle-ci permet de définir 3 zones sur le wafer (Fig. 4.16) :

- la périphérie du wafer où les rocking-curve sont plutôt faibles, et évoluent "lentement" entre $0,8$ et 2° lorsqu'on va vers le centre du wafer. Cette zone est particulièrement intéressante dans l'optique de la réalisation de dispositifs SAW car elle devrait permettre une réponse piézoélectrique élevée.

- la partie centrale du wafer où l'on relève des valeurs allant de 6 à $7,2^\circ$ en plein centre du wafer, avec également une variation lente.

- une zone de transition entre les 2 précédentes où la rocking-curve passe brutalement de 2 à 6° .

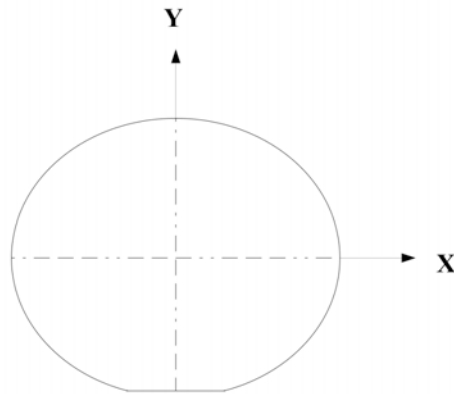


Fig. 4.14 Représentation schématique du wafer, et signification des axes X (parallèle au méplat du wafer) et Y (perpendiculaire à ce méplat)

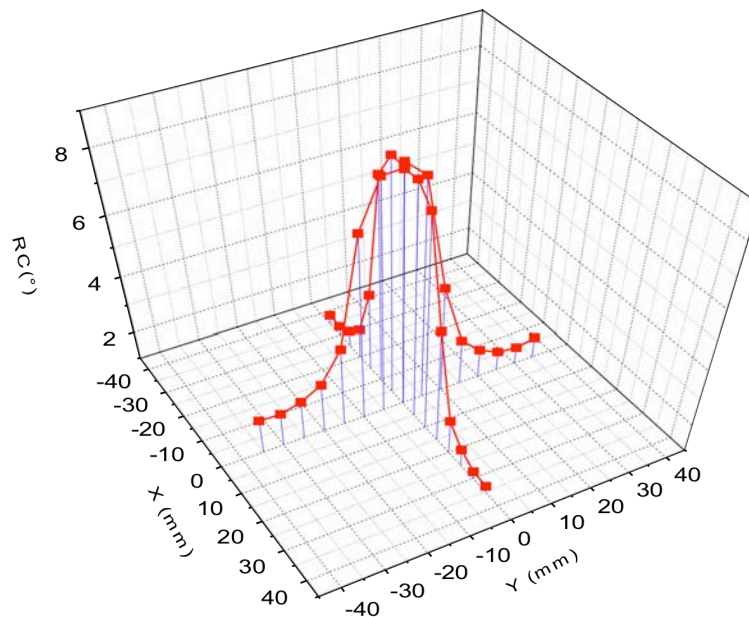


Fig. 4.15 Cartographie 2D des rocking-curve des pics d'AlN (002) obtenues sur le wafer 3 pouces

On remarque également sur cette figure 4.16 (coupe unidimensionnelle) que l'évolution de la texture du film, tout en respectant la description ci-dessus, n'est pas exactement identique le long des axes X et Y, la zone périphérique semblant plus étendue le long de l'axe Y. Cette dissemblance pourrait être liée à la présence sur l'axe X d'une pince de maintien du wafer sur le porte-échantillon.

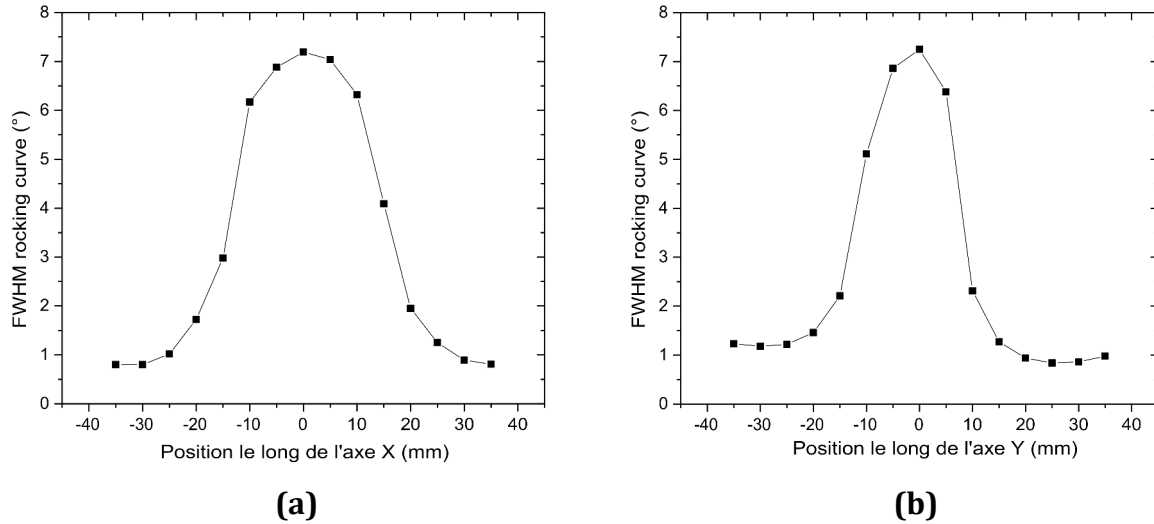


Fig. 4.16 Evolution de la rocking-curve le long des axes X et Y du wafer

Afin de s'assurer que cette variation de la texture est systématique sur le wafer, celui-ci a ensuite été analysé sur d'autres diamètres que les axes X et Y (Fig. 4.17). Comme on pouvait s'y attendre, la texture du film suit bien une symétrie de révolution autour du centre du wafer.

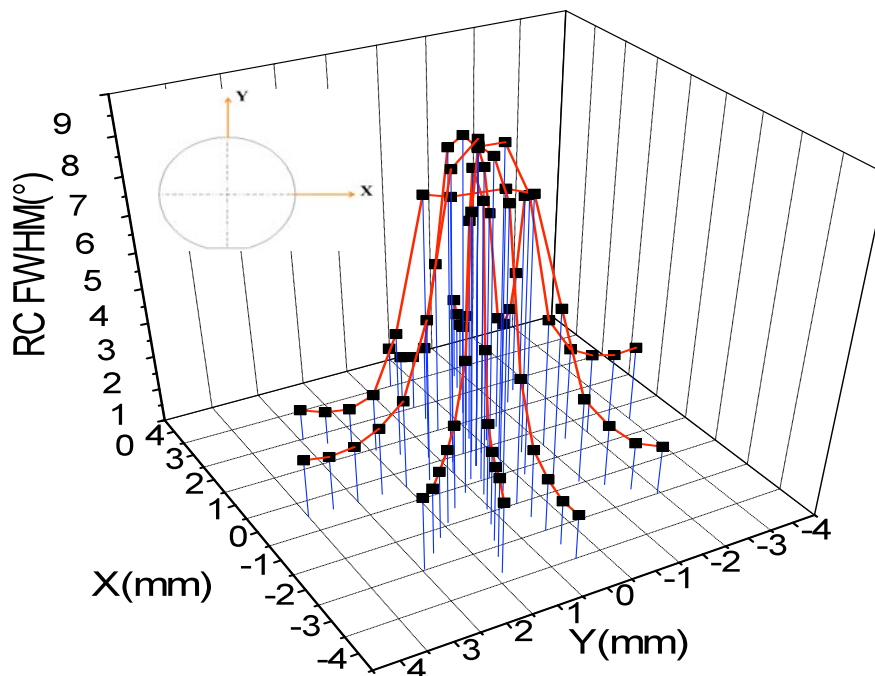


Fig. 4.17 Cartographie 2D des rocking-curve, réalisée sur un grand nombre de diamètres du wafer

Ce dépôt sur wafer de 3 pouces apporte donc une réponse aux deux questions soulevées lors de la campagne de dépôts sur les "petits substrats" :

- *Quelle est l'origine des problèmes de reproductibilité ?*

→ Cette origine apparaît maintenant clairement : la position de l'échantillon sur le porte-substrat a une énorme influence sur la qualité des films puisque la rocking-curve peut aller, en fonction de ce paramètre, de $0,8^\circ$ à $7,2^\circ$.

- *Pourquoi ne parvient-on pas à obtenir des films hautement texturés ?*

→ Il est possible d'obtenir de tels films, mais il faut placer le substrat à la périphérie du porte-échantillon, ce qui n'avait pas été le cas avec les petits substrats.

En tout état de cause, suite à ce dépôt sur wafer 3 pouces, nous ne pouvons plus prétendre avoir trouvé les conditions de dépôt optimales. Nous allons donc maintenant présenter les résultats de 2 systématiques au cours desquelles les dépôts ont été réalisés sur des wafers de 3 pouces, afin que la position du substrat sur le porte-échantillon ne rentre plus en ligne de compte. Ces systématiques ont été effectuées sur les paramètres "température" et "taux d'azote", et leur but est de se rapprocher des conditions idéales de dépôt. Les critères permettant de définir celles-ci ont d'ailleurs évolués à la suite des résultats que nous venons d'obtenir. Il ne s'agit plus seulement d'obtenir des films hautement texturés et peu stressés, mais il faudrait le faire sur l'ensemble du wafer 3 pouces, afin de limiter les zones non utilisables pour la réalisation de dispositifs SAW. L'ensemble des résultats obtenus au cours de ces systématiques devrait ensuite nous permettre d'interpréter cette cartographie si particulière de la texture des films d'AlN (002).

3. Optimisation du dépôt d'AlN

3.1 Influence de la température du substrat

Afin d'étudier l'influence de la température du substrat sur la texture du film d'AlN, 3 dépôts ont été effectués, au cours desquels seul ce paramètre a été modifié, les autres (pression, puissance électrique et composition du gaz injecté) étant identiques. Le tableau 4.3 résume les conditions appliquées lors de ces 3 dépôts.

Echantillons	Durée dépôt	Pression (mbar)	Température (°C)	Puissance (W)	Taux d'azote (%)
wafer_2	2 h	4.10^{-3}	250	170	60
wafer_3			500		
wafer_4			150		

Tab. 4.3 Paramètres utilisés lors des 3 dépôts de la systématique "température"

Les résultats obtenus en XRD pour ces 3 dépôts étant semblables le long de l'axe X ou de l'axe Y, on ne représentera que les résultats correspondant au premier.

On peut voir sur la figure 4.18 que la qualité cristalline des films (en terme de texture) est meilleure à 250°C qu'à 150 ou 500°C. Ces 2 dernières températures engendrent des résultats médiocres, assez comparables, où même en périphérie de wafer, la rocking-curve descend à peine sous les 2°. A 250°C, par contre, une large zone à la périphérie du wafer comporte des valeurs inférieures à 2°, allant jusqu'à 0,8°. On peut voir sur la figure 4.18 que cette zone commence au pire à 18 mm du centre du wafer 3 pouces. Le rayon de ce dernier étant de 38,1 mm ($\frac{3 \times 25,4}{2}$), la couronne à la périphérie du wafer, pour laquelle la rocking-curve est inférieure à 2°, couvre environ 75% ($\frac{(38^2 - 18^2)}{38^2}$) de la surface totale du wafer (Fig. 4.19). Cette valeur de 2° pour la rocking-curve est un seuil important sous lequel les propriétés piézoélectriques du film ne sont plus beaucoup améliorées¹³.

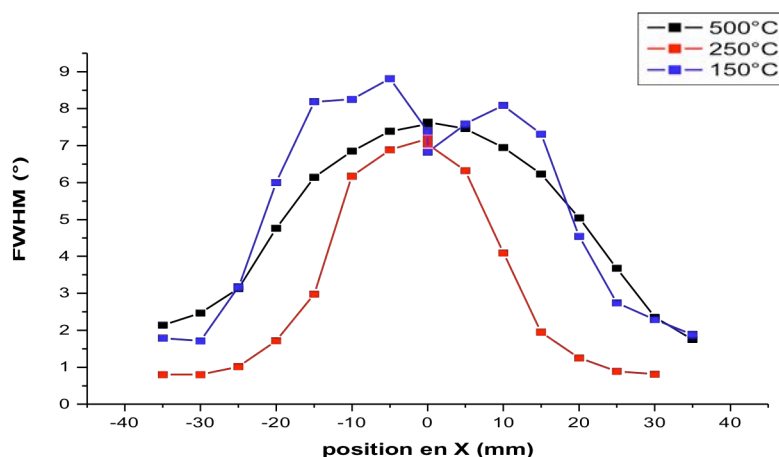


Fig. 4.18 Evolution de la rocking-curve des films d'AlN le long de l'axe X du wafer, pour plusieurs températures de substrat

Cette influence de la température du substrat sur la texture des films est assez difficile à expliquer. En effet, comme nous l'avons souligné dans le paragraphe introductif de ce chapitre, une température élevée favorise à priori l'obtention de films d'AlN (002) hautement texturés. Certaines études vont même jusqu'à utiliser des températures extrêmes dans ce but. Ainsi, Uchiyama *et al.* obtiennent des rocking-curve aussi petites que 0,03° avec une température de 900°C²¹ ! Par contre, d'autres études montrent qu'une température trop élevée peut nuire à cette texture, l'hypothèse avancée étant que ces conditions favorisent l'introduction d'impuretés dans le film^{20,25,26}. Il semble que nous soyons effectivement dans ce cas.

¹³ G. F. Iriarte, Ph. D. Thesis, Uppsala University, Uppsala, Suède (2003)

²¹ S. Uchiyama, Y. Ishigami, M. Ohta, M. Niigaki, H. Kan, Y. Nakanishi, T. Yamaguchi, *J. Cryst. Growth*, **189/190**, 448 (1998)

²⁰ F. Engelmark, G. F. Iriarte, I. V. Katardjiev, M. Ottosson, P. Muralt, S. Berg, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **19**, 2664 (2001)

²⁵ M. Penza, M. F. De Riccardis, L. Mirengi, M. A. Tagliente, E. Verona, *Thin Solid Films*, **259**, 154 (1995)

²⁶ M. Akiyama, H. R. Kokabi, K. Nonaka, K. Shobu, T. Watanabe, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 3304 (1995)

Quoi qu'il en soit, pour tous les dépôts effectués par la suite, la température du substrat a été fixée à 250°C, cette température étant celle qui a donné les meilleurs résultats.

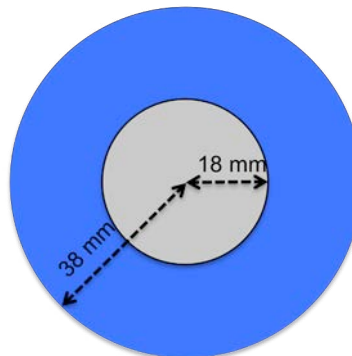


Fig. 4.19 Représentation à l'échelle 7/10^{ème} du wafer 3 pouces. La zone bleue correspond à la partie du film d'AlN dont la rocking-curve est inférieure à 2° pour une température de dépôt de 250°C.

3.2 Influence de la composition du gaz injecté dans le plasma

Le deuxième paramètre dont nous avons étudié l'influence sur la qualité des films d'AlN est le taux de diazote N₂ dans le mélange gazeux Ar/N₂ injecté dans la chambre de dépôt. Cette systématique a également fait l'objet de 3 dépôts, dont les conditions sont décrites dans le tableau 4.4.

Echantillons	Durée dépôt	Pression (mbar)	Température (°C)	Puissance (W)	Taux d'azote (%)
wafer_2	2 h	4.10 ⁻³	250	170	60
wafer_5					100
wafer_6					80

Tab. 4.4 Paramètres des dépôts réalisés lors de la systématique "Taux d'azote"

Ces expériences ont clairement montré que ce taux d'azote a une influence considérable sur la texture des films d'AlN déposés (Fig. 4.20).

Cette influence n'apparaît pas de manière spectaculaire lorsque ce taux passe de 60 à 80%. On remarque alors essentiellement, qu'au centre du wafer, les valeurs de rocking-curve ont diminué, passant d'un maximum de 7,5° à 6°.

On retrouve cet effet, mais de manière beaucoup plus spectaculaire, lorsqu'on augmente encore le taux d'azote, pour l'amener à 100%, afin d'avoir un plasma d'azote pur. En effet, au centre du wafer, les rocking-curve sont désormais de l'ordre de 2° seulement ! Mais cet effet n'est pas le seul. Ce passage à un plasma d'azote pur a aussi une influence sur la zone "utile" du wafer, c'est à dire la couronne périphérique, là où les rocking-curve sont faibles, et donc les propriétés piézoélectriques intéressantes. En effet, alors que pour des taux d'azote de 60 ou de 80%, on y observait des rocking-curve de l'ordre de 1°, avec des valeurs minimales proches de 0,8°, on obtient maintenant des valeurs standards proches de 0,5°, descendant même jusqu'à 0,28° !

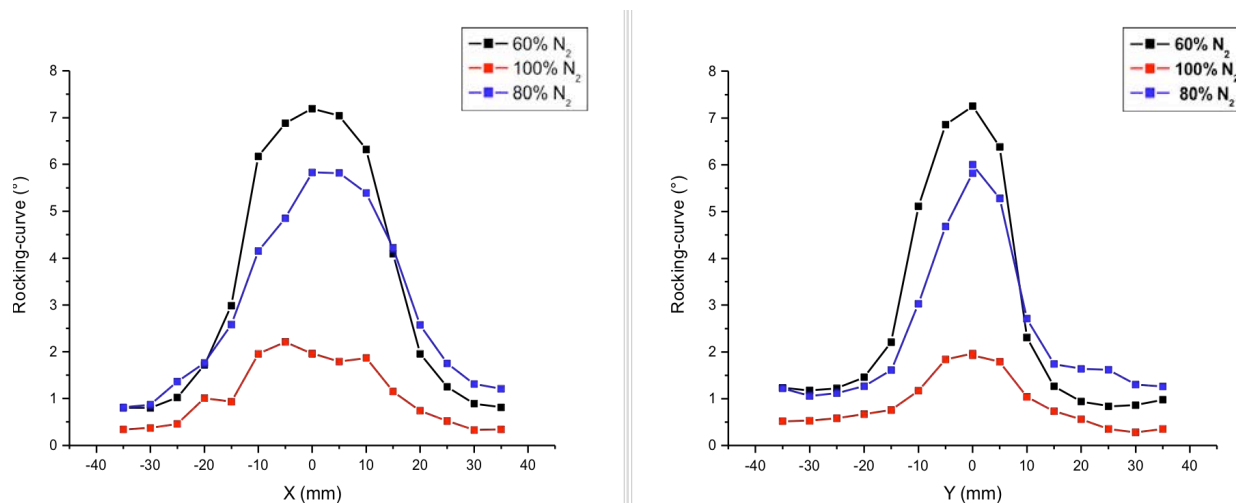


Fig. 4.20 Evolution de la rocking-curve du film d'AlN le long des axes X (à gauche) et Y (à droite) du wafer, pour différents taux d'azote gazeux

Le passage à un plasma d'azote pur a donc un double effet bénéfique sur la texture des films d'AlN déposés :

- il engendre une diminution spectaculaire des rocking-curve sur l'ensemble du wafer 3 pouces, conduisant à des valeurs aussi petites que $0,28^\circ$ en périphérie.

- cette diminution étant plus importante au centre du wafer qu'en périphérie, il conduit à une homogénéisation spectaculaire de la texture sur l'ensemble du wafer. Il est ainsi remarquable de noter que désormais, c'est l'ensemble du film d'AlN qui a une rocking-curve inférieure à 2° , et que celle-ci est même inférieure à 1° sur plus de 75% de la surface totale du wafer !

3.3 Interprétation des résultats obtenus

A l'issue de cette campagne de dépôts sur wafers de 3 pouces de diamètre, deux questions principales surgissent :

- comment expliquer la cartographie si particulière de la texture, observée sur l'ensemble de ces wafers ?

- cette explication permet-elle de comprendre l'effet "bénéfique" de l'augmentation du taux d'azote, et notamment l'effet d'homogénéisation de la texture sur l'ensemble du wafer ?

Nous allons essayer au cours de ce paragraphe de donner quelques pistes quant à l'origine physique de ces phénomènes. Précisons cependant qu'il convient de rester prudent à ce niveau. Les explications avancées ne sont en effet que des hypothèses qui demanderaient à être vérifiées par des mesures de diagnostic du plasma. Malheureusement, de telles investigations ne sont pas réalisables sur la machine de dépôt utilisée.

Si l'on part du postulat que le degré de texture est lié à l'énergie amenée aux ad-atomes, il semblerait donc que cette dernière n'est pas répartie de manière homogène sur l'ensemble du wafer.

Comme nous l'avons expliqué dans la partie introductive, cette énergie trouve son origine soit dans le bombardement du film par des espèces ioniques ou des neutres, soit, de manière moins probable, du fait de leur plus faible énergie, dans celle des atomes d'aluminium éjectés de la cible, qui se condensent sur le substrat. Nous allons donc nous intéresser à ces 3 sources d'énergie plus précisément, afin de déterminer si elles peuvent engendrer un bombardement du film non-homogène, qui expliquerait nos observations.

✚ **les atomes d'aluminium "pulvérisés"** viennent principalement d'une couronne circulaire située sur la cible, du fait de la présence du magnétron. Cette couronne correspond bien sûr à la zone d'érosion nettement visible sur la cible (Fig. 4.21).

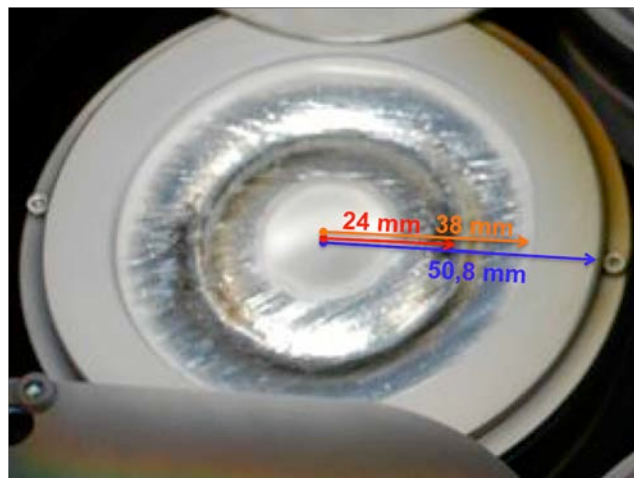


Fig. 4.21 Zone d'érosion sur la cible magnétron utilisée

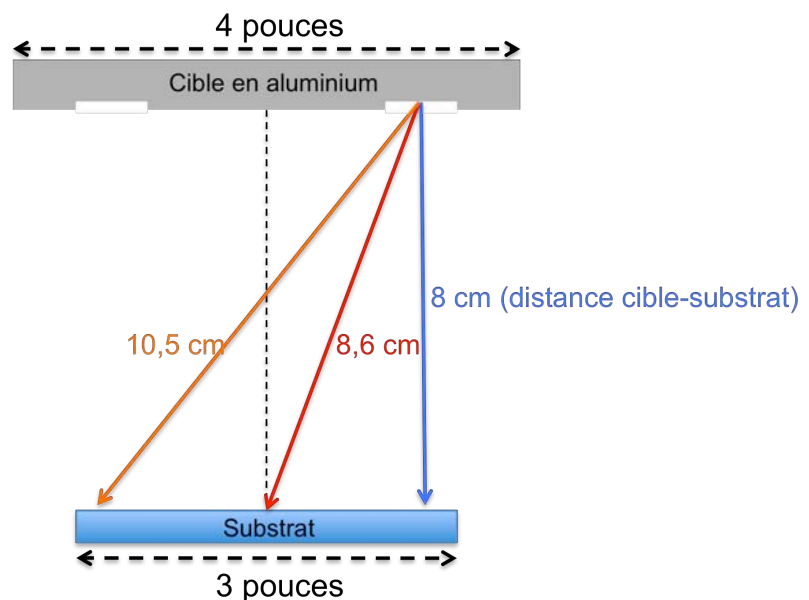


Fig. 4.22 Représentation à l'échelle 2/3 de l'enceinte de dépôt

Par contre, ces atomes pulvérisés "arrosent" l'ensemble du wafer. Leur probabilité d'éjection dans une direction faisant un angle θ avec la normale à la cible est en effet proportionnelle à $\cos \theta^{27}$. La question qui se pose est donc la suivante : les atomes pulvérisés qui arrivent au centre du wafer ont-ils moins d'énergie, du fait d'une thermalisation, que ceux qui arrivent en périphérie ? Pour y répondre, nous avons calculé les distances "zone d'érosion - centre du wafer" et "zone d'érosion - périphérie du wafer" (Fig. 4.22). Il apparaît sur cette figure que les atomes qui arrivent en périphérie de wafer ont parcouru entre 8 cm (qui est la distance cible-substrat) et 10,5 cm, soit une valeur moyenne autour des 9 cm. Les atomes qui arrivent au centre du wafer parcourent quant à eux 8,6 cm, ce qui est une distance tout à fait comparable. Il n'y a donc aucune raison pour que ces derniers soient moins énergétiques que les premiers. Il semble donc que, comme certains auteurs l'affirment, les atomes pulvérisés manquent effectivement d'énergie pour engendrer par eux-mêmes des films hautement orientés¹⁶, sans quoi la texture obtenue au centre du wafer devrait être correcte. Ceux qui arrivent dans cette zone périphérique bénéficient vraisemblablement d'une aide sous forme de bombardement, ce que nous allons discuter maintenant.

Dans ce cadre, une piste importante pour expliquer les bons résultats obtenus en bord de wafer est visible sur la figure 4.21. On voit en effet que la zone d'érosion créée par le magnétron sur la cible est comprise entre 2 cercles de rayons 24 et 38 mm. Or, on remarque sur la figure 4.20 que la zone de transition entre "mauvaise" et "bonne" texture se situe à environ $x = 15$ mm, et que les rocking-curve restent faibles jusqu'à $x = 35$ mm, qui est le dernier point de mesure obtenu sur les wafers de 3 pouces de diamètre, soit 38,1 mm de rayon. Autrement dit, les zones hautement orientées sur le wafer sont, à peu de choses près, en face de la zone érodée de la cible et donc du plasma (Fig. 4.23) !! Il semble donc possible que l'obtention de telles zones à la périphérie du wafer soit directement liée au plasma, et plus précisément à un bombardement par les espèces présentes dans ce plasma.

✚ Ce bombardement peut effectivement être réalisé par les **ions du plasma Ar^+ , N^+ et N_2^+** . En effet, comme nous l'avons déjà expliqué, même si aucune polarisation n'est appliquée au porte-substrat qui est relié à la masse, une différence de potentiel positive existe entre le plasma et l'échantillon, celle-ci étant probablement de l'ordre de la dizaine de volts (Fig. 4.8). Ainsi, certains des ions du plasma vont être attirés vers le film et le bombarder avec une énergie de l'ordre 10 à 20 eV⁸ (cette valeur, issue de la littérature, n'est qu'indicative en l'absence de mesure réalisée sur notre machine de dépôt). Afin de vérifier si ces ions peuvent rester dans un "couloir" allant du plasma à la périphérie du wafer, nous allons nous intéresser à leur trajectoire.

²⁷ H. Tsuge, S. Esho, *J. Appl. Phys.*, **52**, 4391 (1981)

¹⁶ M. Clement, E. Iborra, J. Sangrador, A. Sanz-Hervás, L. Vergara, M. Aguilar, *J. Appl. Phys.*, **94**, 1495 (2003)

⁸ C. Duquenne, M. A. Djouadi, P. Y. Tessier, P. Y. Jouan, M. P. Besland, C. Brylinski, R. Aubry, S. Delage, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 052905 (2008)

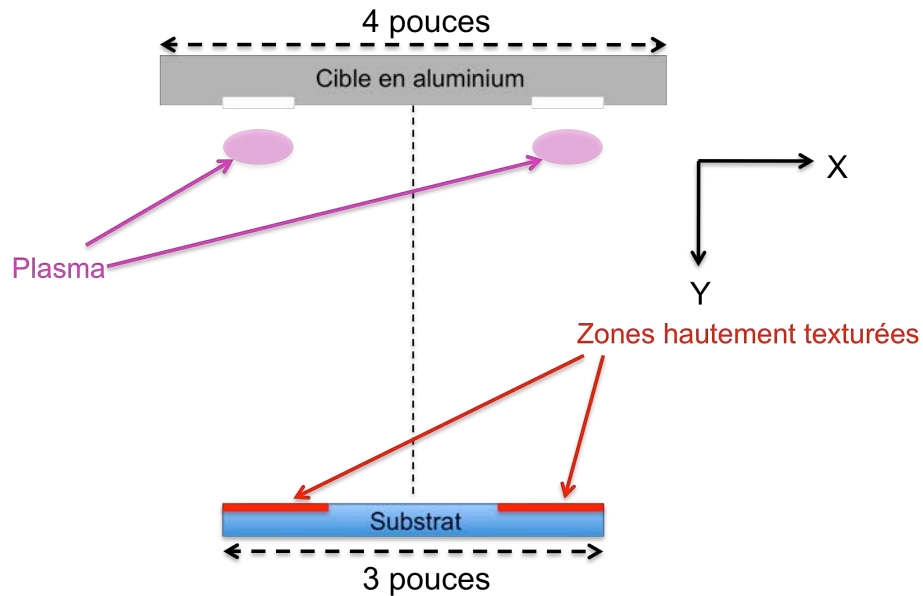


Fig. 4.23 Représentation à l'échelle 2/3 de l'enceinte de dépôt. On voit clairement que les zones hautement texturées du film d'AlN sont en regard des zones érodées sur la cible et donc du plasma

Pour cela, nous définissons l'axe Y comme l'axe perpendiculaire à la cible et l'axe X comme un axe parallèle à cette cible (Fig. 4.23). Nous supposons que la différence de potentiel entre le plasma et le film est assez faible, disons de 7 V (pour simplifier les calculs), et que leur distance est de 7 cm (puisque dans notre cas, la distance cible-substrat est de 8cm). Nous supposons enfin que le champ électrique dans la gaine anodique est constant et donc égal à 1 V/cm.

Nous allons nous intéresser à un ion Ar^+ , qui sort du plasma parallèlement à l'axe X (ce qui constitue le cas le plus favorable à l'élargissement du "couloir" plasma-film). Tant qu'il est dans le plasma, son énergie cinétique est d'origine thermique, et donc égale (en moyenne) à 0,026 eV environ (énergie thermique kT pour une température de 300 K). Quand il rentre dans la gaine anodique, il est soudainement accéléré vers le film par le champ électrique E de 1V/cm. La question est la suivante : quelle distance a-t-il parcouru selon l'axe X lorsqu'il atteint le film ?

La seconde loi de Newton nous donne bien sûr la relation suivante :

$$\frac{dV_Y}{dt} = \frac{eE}{m}$$

où e est la charge élémentaire ($e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C)

et m la masse d'un atome d'argon ($m = 6,64 \cdot 10^{-26}$ kg)

$$\text{On a donc } V_Y = \frac{eE}{m} \cdot t \Rightarrow Y = \frac{1}{2} \frac{eE}{m} \cdot t^2$$

L'ion touche donc le film ($Y = 7$ cm) pour $t = \sqrt{\frac{2mY}{eE}}$, c'est à dire $t = 24 \mu\text{s}$

$$\text{or } \frac{1}{2} m V_X^2 = \frac{3}{2} kT \Rightarrow V_X = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = 432 \text{ m/s}$$

Pendant l'intégralité de son trajet vers le film, l'ion parcourt donc la distance suivante le long de l'axe X : $432 \times 24.10^{-6} \approx 10 \text{ mm}$

Ce type d'ion pourrait donc légèrement élargir la zone hautement texturée de 1 cm (de chaque côté) au maximum par rapport à la zone d'érosion, ce qui correspond assez bien à ce que nous avons observé.

Bien sûr, cette trajectoire peut aussi être modifiée par des chocs avec des particules présentes dans la gaine anodique. Le calcul du libre parcours moyen permet d'avoir une bonne idée de la probabilité de ce genre d'évènements. Nous avons calculé dans la partie introductive que le lpm de ce type d'espèce dans un gaz à 300 K et à une pression de 3 mTorr est de 4 cm environ. Sachant que la longueur de cette gaine est d'environ 7 cm, il apparaît qu'un certain nombre d'ions subissent un choc sur leur trajet, ce qui modifie leur trajectoire de manière aléatoire. Par contre, il est également clair que puisque le lpm et la gaine anodique sont du même ordre de grandeur, un nombre non négligeable d'ions (environ 20%, voir annexe) n'est pas dérouté par les chocs. Ce sont ces ions qui bombardent la zone hautement texturée du wafer (Fig. 4.24).

Ces calculs, certes élémentaires, et qui, encore une fois, demanderaient à être étayés par des mesures de diagnostic du plasma, nous confortent dans l'idée que le bombardement ionique puisse jouer un rôle important dans la cartographie particulière de la texture du film d'AlN.

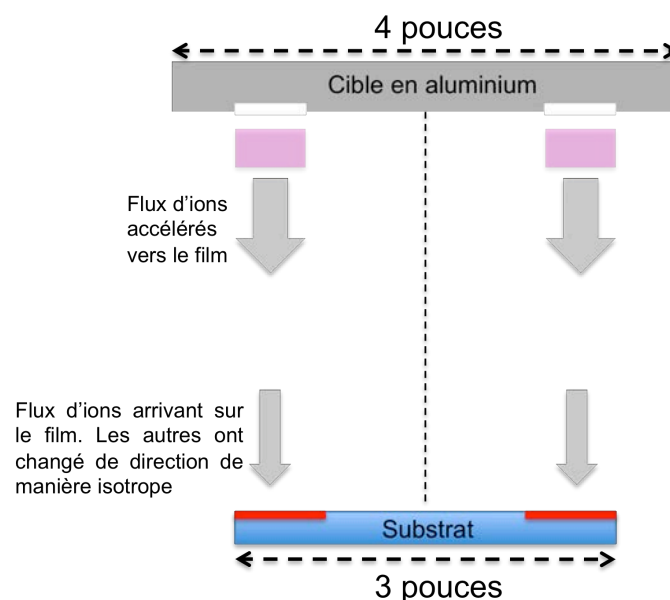


Fig. 4.24 Représentation schématique de l'enceinte de dépôt illustrant le devenir du flux d'ions accélérés vers le film d'AlN

Cette hypothèse est, de plus, encore renforcée par un autre résultat. En effet, après avoir obtenu les premières cartographies de la texture sur wafer 3 pouces, nous avons essayé d'obtenir des films hautement orientés sur des "petits" substrats (de dimensions 20 x 15 mm), en les plaçant soigneusement à la périphérie du porte-échantillon.

Un résultat positif lors d'une telle expérience aurait été en effet très appréciable car les petits substrats sont beaucoup plus commodes à utiliser que les wafers 3 pouces. Ainsi, de manière anecdotique, la réalisation d'IDTs en platine par gravure IBE, sur des wafer 3 de pouces, est impossible dans le bâti de gravure disponible à l'Institut Jean Lamour, celui-ci n'acceptant au maximum que des wafers de 2 pouces.

Malheureusement, le résultat obtenu fut très médiocre. Ce phénomène est assez facile à expliquer si l'on suppose que le bombardement ionique est effectivement essentiel pour obtenir une très bonne texture. En effet, lorsqu'un petit substrat de saphir est posé sur la large surface métallique du porte-échantillon, il est probable que les lignes de champ électrique DC dévient à proximité du substrat isolant pour "l'éviter". Les ions accélérés suivant ces lignes de champ ne peuvent alors plus bombarder le film.

✚ Enfin, le bombardement du film peut aussi être réalisé par les **neutres issus d'ions réfléchis sur la cible**. Ces neutres sont beaucoup plus énergétiques que les ions dont nous avons parlé à l'instant. Leur énergie est de l'ordre de la centaine d'eV, c'est à dire l'énergie des ions frappant la cible. Une signature de ce type de bombardement est d'ailleurs, comme nous l'avons déjà dit, l'apparition d'un stress compressif dans le film bombardé (*peening effect*).

L'attraction ionique de la cathode étant beaucoup plus importante que celle de l'anode, dont nous avons discuté plus haut, les ions ont une trajectoire quasi-normale à la cible lorsqu'ils sont accélérés dans la gaine cathodique, et donc les neutres réfléchis également. Ainsi, ces neutres "arrosent" bien principalement, eux aussi, les zones du film en regard du plasma. Dans notre cas, ces neutres (et ions dans une première vie) parcourent 9 cm environ entre le plasma et le film, c'est à dire 2 cm de plus que les ions accélérés dans la gaine anodique. Ils doivent en effet d'abord réaliser un aller-retour entre le plasma et la cible, soit 2 cm environ. Leur libre parcours moyen étant, comme pour les ions, de 4 cm environ, une petite fraction du flux de ces neutres (10% environ, voir annexe) parviendra à atteindre effectivement la périphérie du wafer. Le reste sera "dérouté" dans une direction aléatoire, au gré des chocs. Par ailleurs, comme nous l'avons déjà expliqué, la probabilité de réflexion des ions Ar^+ est très faible du fait de leur masse assez supérieure à celle des atomes de la cible d'aluminium. Celle des ions N_2^+ et surtout N^+ est plus importante, mais reste assez limitée : pour rappel, cette probabilité est de 8% pour des ions N^+ ayant une énergie incidente de 150 eV (proche de notre cas)¹³. Quoi qu'il en soit, cet effet, s'il existe, sera forcément plus intense si le taux d'azote est élevé.

Afin de mettre en évidence l'intervention éventuelle de ces neutres, nous avons calculé, à l'aide de la loi de Bragg²⁴, le paramètre de maille c des films d'AlN à partir des diagrammes XRD (voir annexe). Sur la figure 4.25, ce paramètre c est représenté en fonction de la position le long d'un diamètre du wafer, au cours de la systématique "taux d'azote". A titre de référence, on a également indiqué par une ligne pointillée rouge la valeur "normale" du paramètre c , à savoir $4,98 \text{ \AA}$ ²⁸. Cette valeur est celle de l'AlN monocristallin.

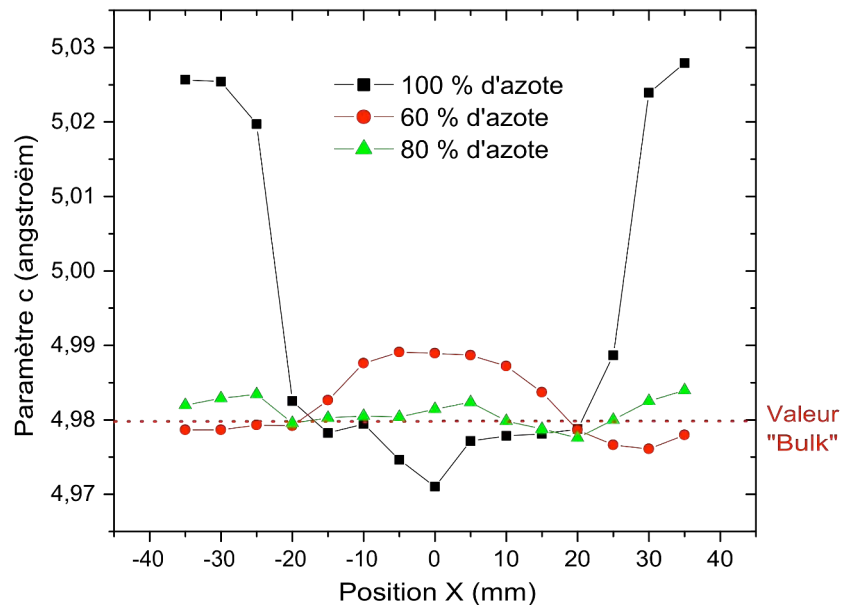


Fig. 4.25 Paramètre c de l'AlN en fonction de la position le long d'un diamètre du wafer, pour différents taux d'azote dans le plasma. Est également indiqué par une ligne pointillée rouge la valeur de référence, c'est à dire le paramètre c du monocristal d'AlN

Si l'on ne s'intéresse tout d'abord qu'à la périphérie du wafer, on constate un phénomène intéressant, à savoir l'augmentation du paramètre c à partir de $X = \pm 25 \text{ mm}$ (c'est à dire en face du magnétron !) avec le taux d'azote τ . En fait, pour $\tau = 60\%$, le paramètre c est légèrement inférieur à la "normale", ce qui indique que les grains sont légèrement comprimés en dehors du plan, donc étirés dans le plan. On parle alors de stress "extensif". Par contre, pour $\tau = 80\%$, le paramètre c est supérieur à la normale, ce qui indique cette fois un stress compressif. Enfin, pour $\tau = 100\%$, ce stress devient extrêmement compressif, avec un écart au paramètre c normal de près de 1% au maximum.

Dans notre cas, le stress des films d'AlN peut avoir 3 origines :

- tout d'abord, l'accord de maille entre l'AlN (002) et le saphir (0001) n'est pas parfait. Les plans de base ont bien tous les deux une symétrie hexagonale, mais l'hétéro-épitaxie nécessite dans un premier temps une rotation de 30° de l'un par rapport à l'autre, et un écart de maille de 13%, en faveur de l'AlN, demeure malgré tout²⁸. Au cours de l'hétéro-épitaxie, afin d'absorber cet écart de maille, les premiers plans atomiques d'AlN doivent légèrement se contracter dans le plan, conduisant à un stress

²⁴ C. Kittel, *Physique de l'état solide*, Dunod, Paris (1983)

²⁸ C. J. Sun, P. Kung, A. Saxler, H. Ohsato, K. Haritos, M. Razeghi. *J. Appl. Phys.*, **75**, 3964 (1994)

"compressif". Cependant, lorsque les films d'AlN ont une épaisseur relativement importante, typiquement de plusieurs centaines de nanomètres, ce stress compressif initial n'est pas visible par XRD²².

- il existe également un stress d'origine thermique lié à la différence d'expansion thermique entre le saphir ($\alpha = 7,28 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$ à température ambiante) et l'AlN ($\alpha = 5,27 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$)³. A la température du dépôt (250°C), le film d'AlN est relaxé, en dehors du stress introduit par l'écart de maille dont nous venons de parler. Par contre, lorsque l'échantillon est ramené à température ambiante, le saphir, ayant un coefficient de dilatation thermique plus important, va contraindre le film d'AlN à se contracter dans le plan plus qu'il ne le "voudrait". Ce phénomène conduit lui aussi à un stress compressif. Il faut cependant préciser que la température du dépôt au cours de la systématique "taux d'azote" étant très limitée (250°C), cet effet doit être modéré.

- enfin, le bombardement du film par certaines espèces, et notamment les neutres énergétiques issus des ions réfléchis sur la cible, peut conduire à un stress compressif (*peening effect*).

Il apparaît donc que le stress du film d'AlN est nécessairement compressif. A ce titre, il est intéressant de constater que pour un taux d'azote de 60%, le film en périphérie de wafer n'est quasiment pas stressé, voir dans un léger état de stress extensif assez surprenant. Le stress lié à l'écart de maille et le stress thermique ne semblent donc pas visibles, ce qui ne nous surprend pas (voir ci-dessus). Par contre, le stress compressif lié au bombardement est également absent alors que cette zone, bien mieux texturée que le centre du wafer (Fig. 4.20), y est probablement sujette comme nous l'avons expliqué plus haut. Il faut croire que ce bombardement est uniquement le fait d'espèces ioniques plutôt "douces" dont l'énergie est de l'ordre de 10 eV.

L'évolution du stress à la périphérie du wafer en fonction du taux d'azote, à savoir une augmentation du stress compressif, est plus facile à expliquer car elle va dans le sens des observations reportées par d'autres auteurs (paragraphe 1.2 de ce chapitre "Influence du taux d'azote dans le mélange Ar/N₂ injecté"), et apporte ainsi une preuve supplémentaire que amélioration de la texture est probablement un effet du bombardement du film par certaines espèces. Pour rappel, l'augmentation de taux d'azote dans le plasma induit à la fois une intensification du bombardement ionique du film, mais également du bombardement par les neutres réfléchis sur la cible, ceux-ci étant alors plus nombreux. Si à $\tau = 80\%$, il est difficile de décorréliser les deux, l'important stress compressif observé à $\tau = 100\%$ est probablement le reflet de l'action de ces neutres très énergétiques.

²² C. Caliendo, P. Imperatori, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 2610 (2004)

³ K. Tsubouchi, N. Mikoshiba, *IEEE Trans. Sonics Ultrason.*, **SU-32**, 634 (1985)

3.4 Conclusion

- Finalement, l'hypothèse que nous avons faite, à savoir que les zones du film hautement texturées sont celles qui ont subi un bombardement de la part des ions et éventuellement des neutres, permet d'expliquer la plupart des observations expérimentales, à savoir :

- la cartographie particulière de la texture sur le wafer, meilleure en face du plasma qu'au centre du wafer.

- l'amélioration de la texture en périphérie de wafer avec l'augmentation du taux d'azote.

- l'impossibilité d'obtenir des films hautement texturés sur des petits substrats, même placés à la périphérie du porte-échantillon.

La dernière chose qui reste à expliquer est le fait que la texture dans la zone centrale du wafer s'améliore très nettement lorsque le taux d'azote atteint les 100% (Fig. 4.20). Cette amélioration n'est probablement pas liée au bombardement des espèces énergétiques, qui ne peuvent à priori atteindre que les zones situées en regard du plasma (voir paragraphe précédent). D'ailleurs le calcul du paramètre c dans cette zone montre qu'elle n'est pas soumise à un stress compressif, mais plutôt à un très léger stress extensif (Fig. 4.25). On peut donc du coup écarter effectivement le bombardement par les neutres énergétiques dans cette zone. Si ces neutres ne peuvent atteindre cette zone, les ions accélérés non plus à priori. Il faut donc invoquer une origine totalement différente à ce phénomène. La seule piste qui nous semble envisageable est liée à une nitruration importante de la cible lorsque le taux d'azote est de 100%. Celle-ci entraînerait alors une diminution conséquente de la vitesse de dépôt. La relative lenteur du dépôt permettrait alors aux ad-atomes d'avoir du temps pour trouver une position conduisant à un état d'énergie minimum, autorisant ainsi la croissance d'un film hautement texturé. On pourrait comparer ce mécanisme à celui de certains procédés, comme la MBE, permettant d'obtenir des couches monocristallines d'AlN, au cours desquels les vitesses de dépôt sont extrêmement lentes.

- Quoi qu'il en soit, les deux études systématiques réalisées ont permis de considérablement augmenter la zone utile du wafer. La définition de celle-ci est bien sûr subjective, mais si on prend l'exemple d'un seuil de tolérance maximale de 1° pour les rocking-curve, il est désormais possible d'utiliser 80% du wafer. Par ailleurs, ces études ont également conduit à l'obtention de zones où le film d'AlN est très hautement texturé, avec des valeurs de rocking-curve inférieures à $0,3^\circ$, et ce pour une température de dépôt très peu élevée de 250°C . Enfin, il existe une zone où le film est à la fois hautement orienté (rocking-curve inférieure à 1°) et peu stressé (Fig. 4.26). L'obtention d'une telle qualité était l'objectif fixé au début de cette étude.

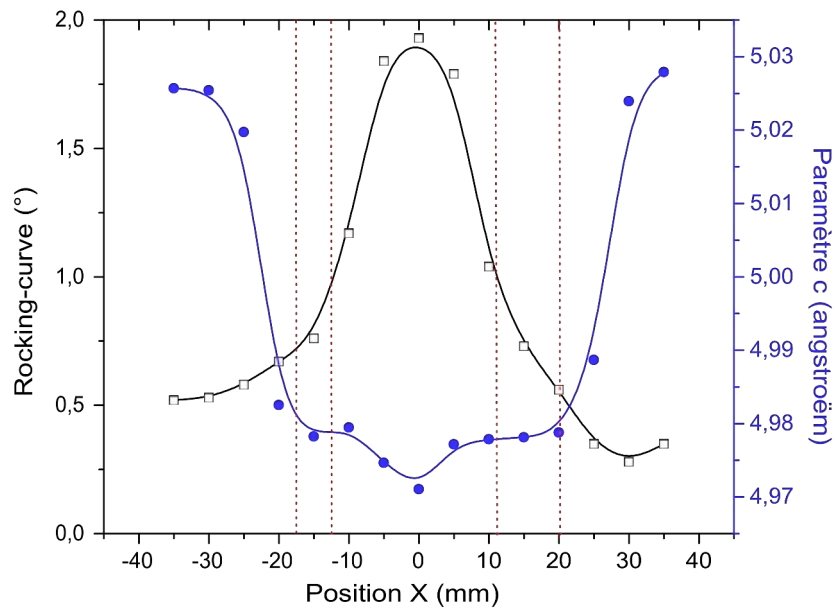


Fig. 4.26 Rocking-curve et paramètre c en fonction de la position le long d'un diamètre du wafer, pour le film obtenu avec un taux d'azote de 100%. Les 2 zones limitées par des lignes pointillées rouges sont à la fois hautement orientées et peu stressées

Ces résultats pourraient probablement être améliorés par d'autres études systématiques portant sur les deux paramètres du dépôt inchangés lors des études réalisées sur wafers 3 pouces, à savoir la pression dans la chambre de dépôt, et la puissance électrique injectée dans le plasma. Il serait également probablement possible d'obtenir une plus grande homogénéité des films en activant le balayage du porte-substrat, possible sur l'AC 450, de telle sorte que l'intégralité du wafer bénéficie de "l'effet magnétron".

Pendant, la qualité des films obtenus nous paraissant suffisante pour les application hautes températures, il a été décidé de ne pas aller plus avant dans l'optimisation des films d'AlN, et de conserver, pour tous les dépôts réalisés par la suite, les paramètres ayant donné les meilleurs résultats en terme de texture, à savoir :

Pression dans la chambre de dépôt	Température du substrat	Puissance électrique injectée dans le plasma	Taux d'azote dans le mélange gazeux injecté
4.10⁻³ mbar	250°C	170 W	100%

Tab. 4.5 Paramètres "optimaux" pour le dépôt d'AlN

Les films obtenus sous ces conditions optimales ont par la suite été soumis à différentes techniques d'analyse afin de déterminer plus précisément leur microstructure (XRD en phi-scan, TEM) et leur morphologie (AFM). Enfin, plusieurs dispositifs SAW ont été réalisés sur ces films afin de vérifier leurs propriétés piézoélectriques et élastiques. Nous allons maintenant détailler les résultats de ces différentes investigations.

4. Caractérisations complémentaires des films d'AlN "optimisés"

4.1 Diffraction des rayons X en mode φ -scan

Afin de mettre en évidence une éventuelle orientation des grains d'AlN dans le plan du substrat, une analyse XRD en mode φ -scan a été réalisée sur les plans (103) de l'AlN (Fig. 4.27). Le résultat est sans appel : on distingue clairement sur le diagramme obtenu 6 pics régulièrement espacés et donc séparés de 60° . Ces 6 pics sont l'image des 6 plans équivalents de type (103) rencontrés lorsqu'on tourne autour de l'axe [002] de l'AlN, résultats de la symétrie d'ordre 6 des plans (001) de ce matériau.

L'obtention d'un tel résultat implique une réponse commune des grains d'AlN signifiant que ceux-ci ont bien une forte orientation d'ensemble dans le plan du substrat de saphir. En effet, si les grains étaient complètement orientés au hasard dans ce plan, chacun d'entre eux, pris individuellement, aurait bien une réponse en φ -scan comportant 6 pics espacés de 60° , mais les réponses de l'ensemble des grains s'annuleraient par un phénomène classique d'interférence destructive. Il est cependant intéressant de noter que les pics observés sur la figure 4.27 ont une certaine largeur, ce qui signifie que l'orientation des grains dans le plan du film n'est pas rigoureusement parfaite ; on pourrait parler de "texture dans le plan".

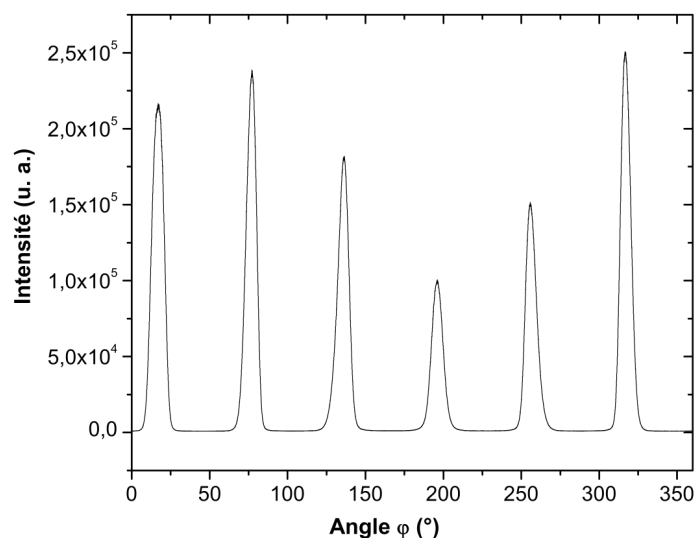


Fig. 4.27 φ -scan des plans (103) de l'AlN réalisé par diffraction des rayons X

Cette figure 4.27 appelle une dernière remarque. Dans le cas d'une orientation d'ensemble des grains dans le plan du film, même imparfaite, l'intensité des pics du φ -scan devrait être rigoureusement identique d'un pic à l'autre, les différents plans de type (103) engendrant ces pics étant parfaitement équivalents. Ce n'est pas le cas lors de notre analyse. Ce phénomène a une origine très simple : par définition, le φ -scan effectué sur les plans (103) doit se faire en prenant comme axe de rotation l'axe

[002] de l'AlN. Celui-ci est perpendiculaire au plan (0001) du saphir, donc à priori à la surface physique du substrat. Un φ -scan rigoureux nécessiterait donc de faire tourner le plan (0001) du substrat de saphir sur lui-même. Malheureusement, cette situation idéale n'a pu être réalisée car c'est la platine porte-échantillon qui tourne sur elle-même lors de la réalisation d'une analyse de type φ -scan. Or, les plans (0001) du saphir ne sont pas strictement parallèles à la surface du porte-échantillon pour deux raisons :

- tous les substrats sont caractérisés par un "angle de coupe", faible mais non-nul, qui est l'angle entre la surface physique du substrat obtenue lors de la coupe du cristal massif par le fabricant, et les plans atomiques censés être parallèles à cette surface, c'est à dire les plans (0001) dans le cas de nos substrats de saphir. Autrement dit, il est impossible pour un fabricant de couper un cristal massif exactement parallèlement à la famille de plans désirée.

- les échantillons sont fixés sur la platine par une couche de graisse à vide dont on ne maîtrise pas du tout l'épaisseur. Il est très probable que cette dernière ne soit pas constante, de telle sorte que la platine et l'échantillon ne soient pas parallèles

En tout état de cause, l'analyse XRD a permis de mettre en évidence que les grains d'AlN de nos films "optimisés" sont non seulement orientés dans la direction perpendiculaire aux plans (0001) du saphir, mais également parallèlement à ce même plan. On peut alors parler de film polycristallin épitaxié¹¹. On aurait d'ailleurs pu réaliser cette même analyse φ -scan sur le substrat de saphir sous-jacent afin de mettre en évidence une éventuelle rotation des plans (002) de l'AlN parallèlement aux plans (0001) du saphir, autrement dit de dégager une relation d'épitaxie entre le film d'AlN et le substrat de saphir²⁸.

4.2 Microscopie électronique en transmission (TEM)

Les images et clichés de diffraction électronique réalisés par TEM apportent plusieurs informations très importantes sur les films d'AlN optimisés.

Tout d'abord, le cliché de diffraction électronique (Fig. 4.28 (a)) confirme spectaculairement les résultats obtenus en XRD. Ce cliché ne comporte que des tâches ponctuelles de diffraction, exactement comme dans le cas d'un monocristal, ce qui signifie que, bien que nos films d'AlN soient polycristallins, l'ensemble des grains est orienté de la même façon dans l'espace. On peut donc bien parler de film polycristallin hétéro-épitaxié. On notera au passage la symétrie d'ordre 6 du cliché autour de la tâche centrale (faisceau transmis), révélatrice du même type de symétrie du réseau cristallin de l'AlN autour de l'axe [002] qui est ici la direction incidente du faisceau d'électrons.

¹¹ M. Link, Thèse de doctorat, Université de Nancy, Nancy, France (2006)

²⁸ C. J. Sun, P. Kung, A. Saxler, H. Ohsato, K. Haritos, M. Razeghi. *J. Appl. Phys.*, **75**, 3964 (1994)

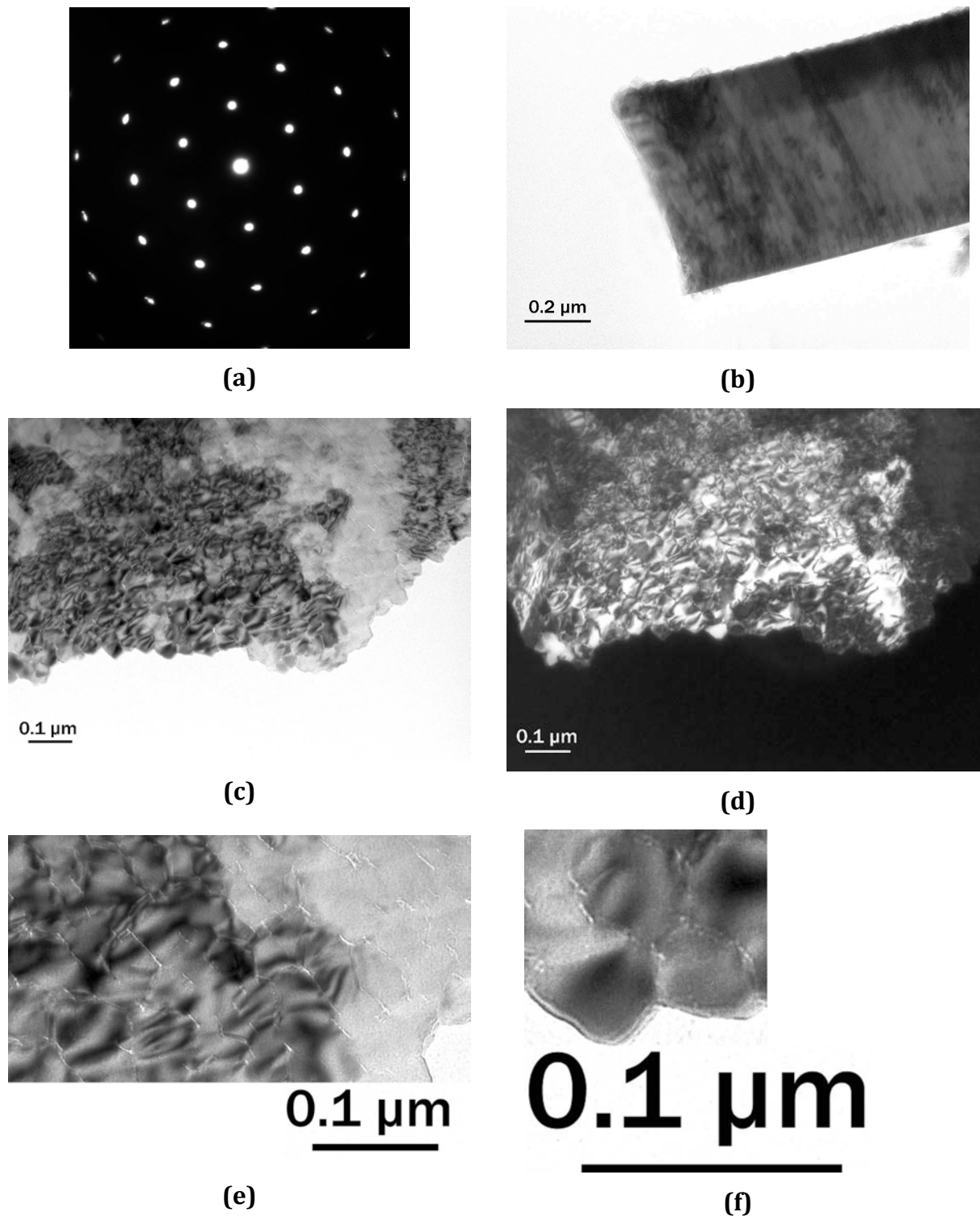


Fig. 4.28 Images TEM des films d'AlN optimisés : diagramme de diffraction électronique (a), vue de profil en fond clair (b), images en fond clair (c) et fond sombre (d) (vue du dessus), gros plans sur certaines zones de l'image fond clair (e) et (f)

L'image 4.28 (b), qui offre une vue de profil du film d'AlN, permet d'apprécier son épaisseur, qui est proche de 630 nm. Ce film ayant été obtenu après un dépôt de 2h, la vitesse de dépôt est donc d'environ 315 nm/h. Cette vitesse n'est pas homogène sur l'ensemble du wafer à cause de la présence

du magnétron¹⁴. L'échantillon investigué ici est situé dans la zone "utile" du wafer, c'est à dire celle pour lequel le film d'AlN est à la fois peu stressé et hautement orienté, sur une couronne de quelques centimètres de largeur, à 15 mm du centre du wafer (Fig. 4.26).

Les images 4.28 (c) et (d), obtenues en fond clair et fond sombre respectivement, offrent une magnifique vue des grains composant le film d'AlN, ainsi que des joints de grains les séparant. Les gros plans de l'image 4.28 (c) (Fig. 4.28 (e) et (f)) amplifient encore cette vue saisissante et montrent que la plupart des grains ont une taille comprise entre 30 et 50 nm. Il est à noter que le contraste visible entre différentes zones des figures 4.28 (c) et (d) n'est pas un contraste de diffraction, mais un contraste lié à la « non-planéité » de la surface.

4.3 Microscopie à force atomique (AFM)

Cette technique apporte elle aussi des informations importantes. Elle permet tout d'abord de confirmer la taille des grains obtenus par TEM. Les grains nettement visibles sur l'image 4.29 ont une taille comprise entre 25 et 50 nm, le plus grand nombre se situant aux alentours de 30-35 nm. Quelques spécimens un peu plus gros vont jusqu'à 60 nm.

La deuxième information réside bien sûr dans la rugosité de ces films qui a une valeur moyenne inférieure au nanomètre (8,6 Å), ce qui est tout à fait satisfaisant pour envisager la réalisation de dispositifs SAW.

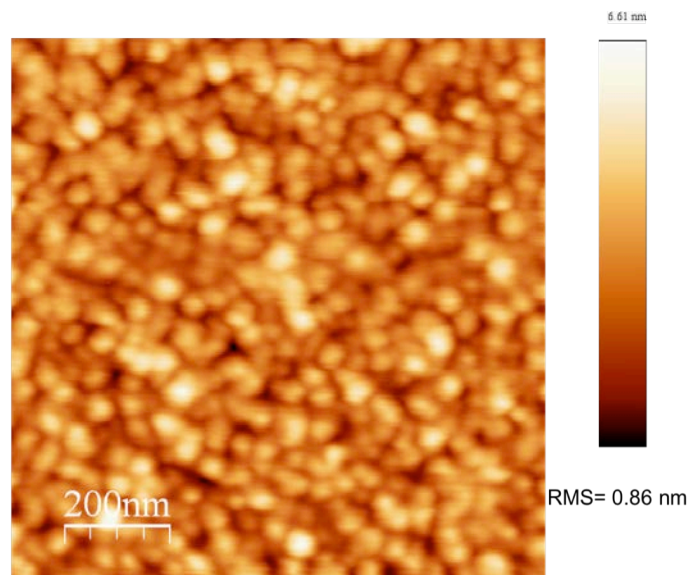


Fig. 4.29 Image de la surface des films d'AlN "optimisés" obtenue par AFM.

4.4 Caractérisation SAW

La dernière caractérisation effectuée sur ces films avait pour but de vérifier leur aptitude à constituer la base d'un dispositif SAW, ce qui est, rappelons-le, la finalité de cette étude.

¹⁴ M. B. Assouar, Thèse de doctorat, Université de Nancy, Nancy, France (2001)

Pour cela, nous avons réalisé quelques lignes à retard, avec des IDTs uniformes en aluminium, de 100 nm d'épaisseur, sur quelques-uns de nos échantillons. La figure 4.30 représente la réponse fréquentielle de l'un de ces dispositifs, pour lequel la période spatiale des IDTs est de 8 μm , et l'épaisseur h du film d'AlN de 1,3 μm . Par ailleurs, la direction de propagation des ondes sur ce dispositif est parallèle à l'axe cristallographique Y du substrat de saphir. A titre indicatif, le coefficient de couplage électromécanique K^2 de cette structure, pour l'épaisseur relative $\frac{h}{\lambda}$ considérée, c'est à dire 0,16, est de 0,2%³.

On remarque tout d'abord sur cette figure que le film est incontestablement piézoélectrique, puisque l'on observe nettement la réponse du dispositif à 710 MHz environ. Bien qu'attendu après les différentes caractérisations que nous avons effectuées, qui avaient révélé l'orientation préférentielle (002) de nos films, ce résultat n'est constitué pas moins un vrai soulagement, car il signifie que nous allons pouvoir utiliser nos échantillons pour déterminer le potentiel de l'AlN pour les applications SAW à haute température.

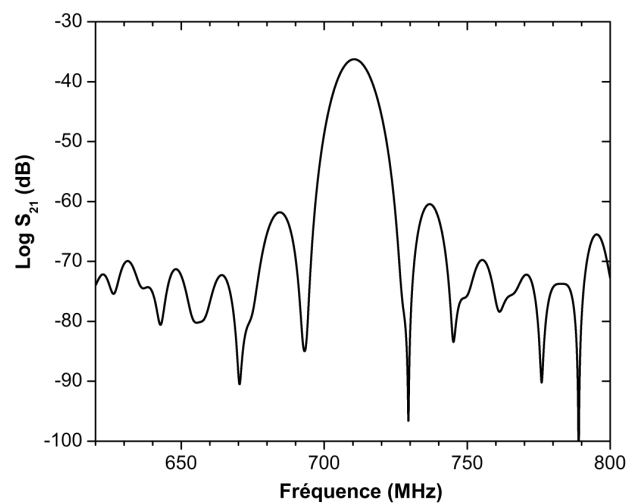


Fig. 4.30 Réponse SAW d'une ligne à retard réalisée à l'aide des films d'AlN "optimisés". La longueur d'onde des IDTs est de 8 μm , et l'épaisseur du film

Une détermination plus précise de la fréquence centrale du dispositif nous permet de l'estimer à 710,46 MHz, ce qui, compte-tenu de la longueur d'onde de 8 μm utilisée ici, nous donne une vitesse SAW de 5680 m/s, très proche de la valeur théorique de 5700 m/s (pour l'épaisseur relative considérée)^{3,22}.

³ K. Tsubouchi, N. Mikoshiba, *IEEE Trans. Sonics Ultrason.*, **SU-32**, 634 (1985)

²² C. Caliendo, P. Imperatori, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 2610 (2004)

Conclusion

Les dépôts réalisés au cours de chapitre, par pulvérisation réactive magnétron RF, ont abouti à l'obtention de films d'AlN (002) hétéro-épitaxiés sur des wafers de saphir (0001) de 3 pouces. Le degré d'orientation préférentielle de ces films augmente en allant vers la périphérie du wafer, tout comme leur niveau de stress. Ce phénomène trouve probablement son origine dans le bombardement du film d'AlN par les espèces du plasma. Quoiqu'il en soit, le film présente une zone réalisant un excellent compromis entre texture et stress. Les premiers essais réalisés sur cette zone montre qu'elle est tout à fait propice à la réalisation de dispositifs SAW. Dès lors, les échantillons obtenus vont permettre d'évaluer le potentiel de la structure AlN/saphir pour les applications SAW à très haute température, ce qui constitue le thème du chapitre suivant.

Chapitre 5.

AlN/Saphir :

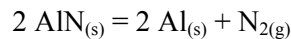
**une structure potentielle
pour les applications SAW à
très haute température ?**

1. Introduction

Le nitrure d'aluminium est un matériau dont la résistance aux agressions chimiques à température ambiante est soulignée dans la littérature¹. Il est ainsi inattaquable par la plupart des solutions acides et basiques courantes, même à chaud (jusqu'à 100°C)², ce qui pose d'ailleurs quelques problèmes pour réaliser sa gravure par voie humide dans l'optique de son intégration dans des dispositifs de micro-électronique.

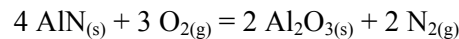
A plus haute température, la stabilité chimique de l'AlN reste très bonne, mais elle peut être mise à mal de deux manières différentes :

- tout d'abord, si l'AlN est amené à des températures élevées dans le vide, ou dans un milieu pauvre en diazote N₂, il peut se décomposer selon la réaction suivante :



Ainsi, Ambacher *et al.* ont observé le début de cette décomposition à une température de 1040°C dans un vide poussé de 10⁻⁹ mbar³.

- l'autre "danger" pour l'AlN réside dans la présence de dioxygène O₂. En effet, l'AlN peut s'oxyder selon la réaction suivante⁴ :



Cette réaction est particulièrement gênante dans le cas des dispositifs SAW à base d'AlN, car l'apparition d'une couche surfacique d'oxyde modifierait la structure multicouche du substrat, et par voie de conséquence ses propriétés électro-élastiques.

Afin de déterminer dans quelles conditions cette réaction est possible, nous allons tout d'abord discuter brièvement ses aspects thermodynamiques.

La variation d'enthalpie libre ΔG_T de cette réaction, à la température T, est donnée par la relation⁵ :

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{(p_{\text{N}_2})^2}{(p_{\text{O}_2})^3}$$

où ΔG_T^0 correspond à la variation d'enthalpie libre "standard" à la température T, R est la constante des gaz parfaits, T la température à laquelle a lieu la réaction, exprimée en Kelvin, p_{N2} et p_{O2} étant les

¹ C. Caliendo, G. Saggio, P. Verardi, E. Verona, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 249 (1993)

² J. A. Kohn, P. G. Cotter, R. A. Potter, *Am. Mineral.*, **41**, 355 (1956)

³ O. Ambacher, M. S. Brandt, R. Dimitrov, T. Metzger, M. Stutzmann, R. A. Fisher, A. Miehr, A. Bergmaier, G. Dollinger, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **14**, 3532 (1996)

⁴ C.-Y. Lin, F.-H. Lu, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28**, 691 (2008)

⁵ P. Arnaud, *Cours de chimie physique*, Dunod, Paris (1993)

pressions partielles en diazote et dioxygène, exprimées en atmosphère. L'enthalpie libre G d'un corps étant reliée à son enthalpie H et à son entropie S par la relation $G = H - T.S$, on a alors :

$$\Delta G_T = (\Delta H_T^0 - T.\Delta S_T^0) + RT \ln \frac{(p_{N_2})^2}{(p_{O_2})^3} \quad (1)$$

Les variations d'enthalpie et d'entropie standard à la température T, respectivement notées ΔH_T^0 et ΔS_T^0 , peuvent être exprimées en fonction des variations des mêmes grandeurs, mais à la température "standard" de 298K, notée plus simplement ΔH^0 et ΔS^0 :

$$\Delta H_T^0 = \Delta H^0 + \left(\sum_{\text{produits}} n_f.C_p^f - \sum_{\text{réactifs}} n_i.C_p^i \right) (T-298) \quad (2)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S^0 + \left(\sum_{\text{produits}} n_f.C_p^f - \sum_{\text{réactifs}} n_i.C_p^i \right) \ln\left(\frac{T}{298}\right) \quad (3)$$

où n_i et n_f sont les coefficients stœchiométriques respectivement de chaque réactif et de chaque produit. C_p^i et C_p^f sont les capacités calorifiques à pression constante respectivement de chaque réactif et de chaque produit.

Les grandeurs ΔH^0 , ΔS^0 , C_p^i et C_p^f , étant répertoriées dans la littérature⁶, il est possible de calculer ΔH_T^0 et ΔS_T^0 , et donc la variation d'enthalpie libre ΔG_T par la relation (1). En pratique, on constate lorsqu'on utilise les relations (2) et (3) qu'on a, pour la plupart des réactions (et notamment dans le cas qui nous intéresse ici, à savoir l'oxydation de l'AlN) :

$$\Delta H_T^0 \approx \Delta H^0 \text{ et } \Delta S_T^0 \approx \Delta S^0$$

si bien que la relation (1) devient finalement :

$$\Delta G_T \approx (\Delta H^0 - T.\Delta S^0) + RT \ln \frac{(p_{N_2})^2}{(p_{O_2})^3}$$

Dans le cas de l'oxydation de l'AlN, on obtient finalement⁶ :

$$\Delta G_T \approx (-2080 + 0,211.T) + \frac{RT}{1000} \ln \frac{(p_{N_2})^2}{(p_{O_2})^3} \text{ (kJ/mol)} \quad (4)$$

⁶ D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics (74th Edition)*, CRC Press (1993)

Cette dernière relation nous permet alors de calculer ΔG à 20, 500 et 1000°C (à titre d'exemple), dans l'air, c'est à dire pour $p_{N_2} = 0,8$ atm et $p_{O_2} = 0,2$ atm (Tab. 5.1).

On observe que cette variation d'enthalpie libre est très négative, ce qui signifie que l'AlN est thermodynamiquement instable dans ces conditions. Autrement dit, même à température ambiante, l'AlN n'est pas stable dans l'air !

La formule (4) montre que l'AlN ne peut être thermodynamiquement stable ($\Delta G \geq 0$) qu'à la condition que la pression partielle en N_2 soit largement supérieure à celle du dioxygène. Si l'on prend le cas relativement extrême du diazote pur à 99,999% (les impuretés étant alors principalement du dioxygène), sous une pression de une atmosphère, on obtient $\Delta G_T \approx (-2080 + 0,493.T)$: les variations d'enthalpie libre sont certes plus limitées que dans l'air, mais toujours très négative (Tab. 5.1). Même dans ces conditions où la concentration en azote est 100 000 fois plus grande que celle en oxygène, la réaction d'oxydation de l'AlN est spontanée !

T (°C)	ΔG (kJ/mol) dans l'air	ΔG (kJ/mol) dans N_2 pur à 99,999%, sous une atmosphère
20	- 2007	- 1935
500	- 1889	- 1699
1000	- 1765	- 1452

Tab. 5.1 Variations d'enthalpie libre au cours de la réaction d'oxydation de l'AlN, dans l'air et dans le diazote pur à 99,999% sous une atmosphère

Cette situation est en fait très classique. Nombre de réactions, thermodynamiquement possible, n'ont pas lieu à température ambiante, à commencer par les réactions de combustion des hydrocarbures⁵. En fait, la thermodynamique, seule, ne peut pas prévoir la réalisation effective d'une réaction. Un autre aspect capital intervient en effet : il s'agit de la cinétique de réaction. Nombre de réactions, thermodynamiquement possibles, sont en fait cinétiquement bloquées.

La vitesse d'une réaction est d'autant plus grande que la concentration des réactifs, ou leur pression partielle s'il s'agit de gaz, est importante. De même, une température importante permettra une réaction plus rapide. Plus précisément, une réaction est d'autant plus rapide que le rapport $\frac{kT}{E_a}$ est grand, où E_a est l'énergie d'activation de la réaction concernée. C'est cet aspect cinétique qui explique que la réaction d'oxydation de l'AlN dans l'air semble inexistante en dessous d'une température de l'ordre de 700 à 800°C en fonction des auteurs (nous allons y revenir dans le paragraphe suivant), et de plus en plus importante pour des températures supérieures. De même, les observations de Lin et al.

⁵ P.Arnaud, *Cours de chimie physique*, Dunod, Paris (1993)

montrant l'étroite relation entre l'intensité de l'oxydation et la pression partielle en oxygène, trouvent ici leur origine⁴.

La suite de ce chapitre sera uniquement consacrée à l'étude du comportement de l'AlN (dans la structure AlN/saphir) à haute température dans l'air, milieu relativement agressif du fait de la pression partielle en oxygène plutôt élevée.

Après avoir décrit l'état de l'art concernant cette thématique, nous présenterons tout d'abord les résultats d'une première étude portant sur une structure AlN/saphir disponible dans le commerce, dans laquelle le film d'AlN, déposé par MOCVD, est monocristallin. Le principal but de cette première approche est l'étude de la stabilité à court terme (c'est à dire pour des durées de l'ordre de l'heure) de la structure SAW IDT(Pt/Ta)/AlN/saphir, à des températures élevées (de l'ordre de 900°C). Rappelons que les IDTs en Pt/Ta ont une durée de vie de cet ordre dans ces conditions (chapitre 2). La suite du chapitre sera consacrée à la détermination de la température maximale de stabilité de l'AlN sur des durées beaucoup plus longues, allant jusqu'à 20 heures. Cette étude a, quant à elle, été réalisée sur les films d'AlN "optimisés", déposés par pulvérisation cathodique réactive magnétron en mode RF, décrits dans le chapitre 4 de ce manuscrit.

2. Etat de l'art

2.1 Oxydation de l'AlN dans l'air

L'oxydation de l'AlN à haute température a fait l'objet de nombreuses investigations, et un grand nombre de méthodes d'analyses physico-chimiques et d'imagerie ont été utilisées pour étudier ce phénomène. Ainsi, la dizaine de publications que nous citerons dans cet état de l'art fait appel à des techniques aussi diverses que le SIMS⁷, la XRD *ex*^{4,7,8} et *in situ*⁹, l'EDXS¹⁰, la TGA¹¹ (Thermogravimetric Analysis), le MEB^{4,10}, l'AFM¹⁰, la RBS⁸ (Rutherford Back Scattering), le FTIR⁸, le XPS¹¹, le HRTEM¹² et l'EELS¹². Malgré cette diversité, ou peut-être à cause d'elle, les résultats obtenus, notamment en ce qui concerne la température minimale pour laquelle l'oxydation est observée, ne concordent pas tous parfaitement. Plusieurs auteurs soulignent que ces écarts proviennent également de la nature différente des échantillons étudiés. Ainsi, les poudres d'AlN, qui présentent un rapport surface/volume important, ont tendance à s'oxyder plus vite que les échantillons monocristallins, ou les films minces polycristallins^{7,10}.

⁴ C.-Y. Lin, F.-H. Lu, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28**, 691 (2008)

⁷ R. Yue, Ya. Wang, Yo. Wang, C. Chen, *Appl. Surf. Sci.*, **148**, 73 (1999)

⁸ M. Yamashita, Y. Sasaki, H. Ito, H. Ohsato, N. Shibata, *J. Soc. Mater. Sci. Jap.*, **55**, 785 (2006)

⁹ H. C. Kang, S. H. Seo, J. W. Kim, D. Y. Noh, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 1364 (2002)

¹⁰ J. W. Lee, I. Radu, M. Alexe, *J. Mater. Sci. : Mater. Electron.*, **13**, 131 (2002)

¹¹ A. D. Katnani, K. I. Papathomas, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **5**, 1335 (1987)

¹² J. Chaudhuri, L. Nyakiti, R.G. Lee, Z. Gu, J.H. Edgar, J.G. Wen, *Mater. Charact.*, **58**, 672 (2007)

En ce qui concerne la température de début d'oxydation, autrement dit la température minimale à laquelle l'oxydation est observée, il semble que celle-ci soit très proche de 700°C. Ainsi, Katnani et al. observent que la masse d'une poudre d'AlN n'a pas du tout varié après 60h à 650°C, ce qui n'est pas du tout le cas à 800°C¹¹. Ce résultat ouvre des perspectives très intéressantes quant à la stabilité de ce matériau à haute température sur des durées longues, mais est à prendre avec précaution. En effet, la méthode utilisée, à savoir la TGA, manque de sensibilité, et ne permet pas vraiment d'observer l'extrême début de l'oxydation⁷. Kang et al., qui utilisent la XRD synchrotron *in situ* sur des échantillons monocristallins, observent la formation après 20 minutes à 700°C d'une couche d'oxyde de surface dont l'épaisseur est estimée à 20 nm⁹. Le tableau 5.2 résume les résultats obtenus dans ce domaine par quelques études. On pourra y observer la grande diversité résidant dans les techniques d'analyse utilisées, la nature des échantillons, les durées de recuit et bien sûr les résultats obtenus. Pour plus de clarté, ces études sont classées par température décroissante.

Auteur (année)	Technique d'analyse	Nature de l'échantillon d'AlN	Température	Durée	Observation de l'oxydation
Yue (1999) ⁷	SIMS	Poudre frittée	850°C	10 min.	oui
Lee (2002) ¹⁰	EDXS	Poudre frittée	800°C	2h	oui (très légère)
Yamashita (2006) ⁸	FTIR	Film mince polycristallin	800°C	2h	non
Chaudhuri (2006) ¹²	HRTEM	Cristal	800°C	6h	oui
Kang (2002) ⁹	XRD synchrotron <i>in situ</i>	Film mince monocristallin	700°C	5 min.	oui
Lin (2007) ⁴	MEB	Film mince polycristallin	700°C	2h	non
Katnani (1986) ¹¹	TGA	Poudre	650°C	60h	non

Tab. 5.2 Résumé de quelques études portant sur l'oxydation de l'AlN dans l'air à haute température

¹¹ A. D. Katnani, K. I. Papathomas, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **5**, 1335 (1987)

⁷ R. Yue, Ya. Wang, Yo. Wang, C. Chen, *Appl. Surf. Sci.*, **148**, 73 (1999)

⁹ H. C. Kang, S. H. Seo, J. W. Kim, D. Y. Noh, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 1364 (2002)

¹⁰ J. W. Lee, I. Radu, M. Alexe, *J. Mater. Sci. : Mater. Electron.*, **13**, 131 (2002)

⁸ M. Yamashita, Y. Sasaki, H. Ito, H. Ohsato, N. Shibata, *J. Soc. Mater. Sci. Jap.*, **55**, 785 (2006)

¹² J. Chaudhuri, L. Nyakiti, R.G. Lee, Z. Gu, J.H. Edgar, J.G. Wen, *Mater. Charact.*, **58**, 672 (2007)

⁴ C.-Y. Lin, F.-H. Lu, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28**, 691 (2008)

Il ressort de ce tableau que, si l'oxydation de l'AlN à 800°C semble irréfutable, notamment grâce aux images HRTEM obtenues par Chaudhuri *et al.* (Fig. 5.1), les résultats à 700°C sont plus incertains. Kang *et al.* mettent en évidence, comme nous l'avons dit plus haut, une oxydation très rapide, mais par une méthode indirecte (XRD synchrotron *in situ*)⁹, alors que Lin *et al.* n'observent aucune modification de l'aspect des grains d'AlN par MEB après 2 heures à cette température⁴.

En ce qui concerne la cinétique de cette réaction, plusieurs études montrent que la quantité d'oxyde augmente d'abord linéairement, puis de manière parabolique, la transition entre les deux régimes se faisant d'autant plus tôt que la température est élevée (Fig. 5.2).

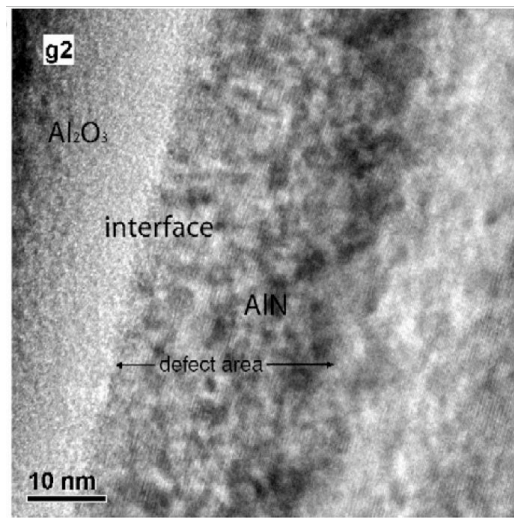


Fig. 5.1 Image HRTEM d'un cristal d'AlN recuit pendant 6h à 800°C dans l'air, mettant en évidence la formation d'une couche d'oxyde surfacique de 40 nm d'épaisseur environ¹²

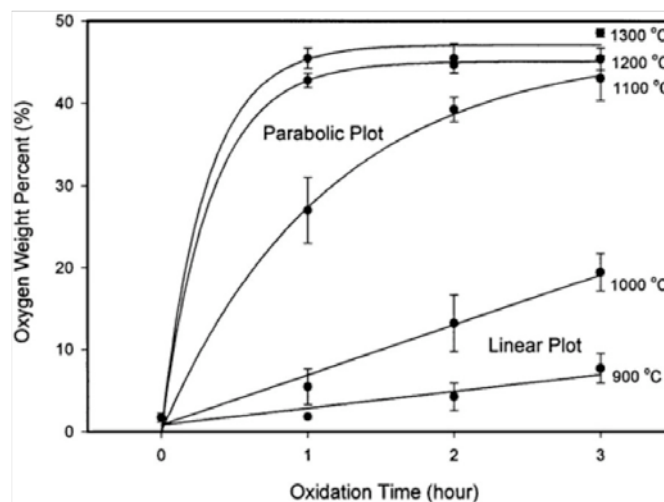


Fig. 5.2 Pourcentage atomique d'oxygène à la surface d'un échantillon d'AlN, mesuré par EDXS, en fonction de la durée du recuit. Cette étude montre les 2 régimes de l'oxydation, à savoir linéaire puis parabolique¹⁰

⁹ H. C. Kang, S. H. Seo, J. W. Kim, D. Y. Noh, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 1364 (2002)

⁴ C.-Y. Lin, F.-H. Lu, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28**, 691 (2008)

¹² J. Chaudhuri, L. Nyakiti, R.G. Lee, Z. Gu, J.H. Edgar, J.G. Wen, *Mater. Charact.*, **58**, 672 (2007)

Ce comportement est caractéristique de la formation de nombreux oxydes^{9,10}. L'oxydation se déroule effectivement en deux temps :

- la première étape consiste en une réaction entre l'extrême surface du matériau et l'oxygène. La surface se couvre progressivement d'oxyde, ce qui conduit à une vitesse de réaction constante.

- la seconde étape, c'est à dire l'oxydation du matériau situé sous la couche surfacique d'oxyde fraîchement formée, nécessite la diffusion de l'oxygène à travers cette dernière, ce qui est un processus plus lent, et ce d'autant plus que la couche d'oxyde prend de l'épaisseur et que la température est faible. Ce mécanisme conduit à la cinétique parabolique visible sur la figure 5.2.

Il semble en tout cas, qu'après une durée plus ou moins longue, l'épaisseur de la couche d'oxyde ne varie plus, et que cette dernière joue finalement le rôle de couche de passivation, exactement comme dans le cas de l'aluminium, ce qui est assez logique puisque l'oxyde formé est commun à ce métal et à l'AlN. L'épaisseur de cette couche de passivation semble d'autant plus grande que la température du recuit est élevée, comme l'illustre la figure 5.3.

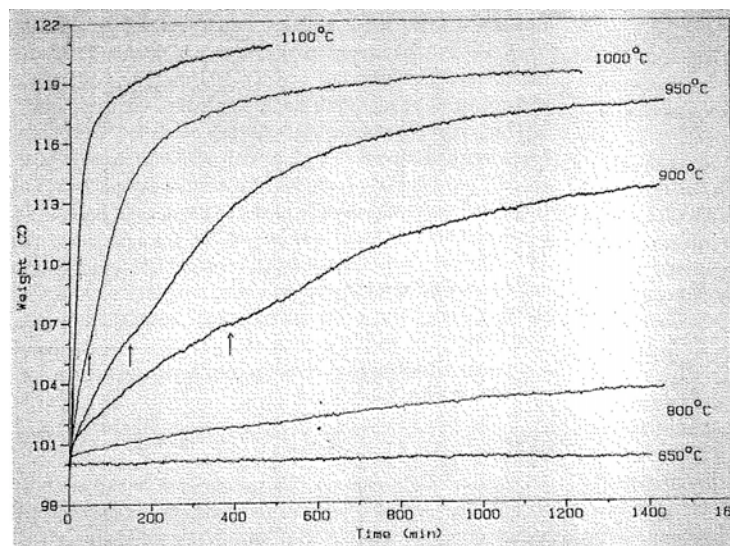


Fig. 5.3 Evolution de la masse de poudres d'AlN, mesurée par TGA, en fonction du temps de recuit, pour différentes températures¹¹

Le tableau 5.3 permet d'apprécier l'évolution de l'épaisseur de l'oxyde formé en fonction de la température et de la durée du recuit (les températures sont rangées dans un ordre croissant). Les épaisseurs engendrées après des recuits de quelques heures, dans la gamme 700-800°C, sont très limitées, de l'ordre de 50 nm tout au plus, ce qui peut expliquer les difficultés mentionnées plus haut, quant à la détermination de l'existence ou non d'une couche d'oxyde à ces températures. Les couches d'oxyde formées après recuit à 1000°C sont environ 10 fois plus épaisses, de l'ordre de 500 nm après quelques heures.

¹⁰ J. W. Lee, I. Radu, M. Alexe, *J. Mater. Sci. : Mater. Electron.*, **13**, 131 (2002)

⁹ H. C. Kang, S. H. Seo, J. W. Kim, D. Y. Noh, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 1364 (2002)

¹¹ A. D. Katnani, K. I. Papathomas, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **5**, 1335 (1987)

La nature cristalline de la couche d'oxyde Al_2O_3 dépend de la température et de la durée du recuit, mais également de la nature cristalline de l'AlN¹². En général, pour des températures faibles et une durée de recuit limitée, cette couche est amorphe⁷. A titre indicatif, Chaudhuri *et al.* visualisent cette couche amorphe, en TEM, après 6h à 800°C ou 2h à 1000°C, mais quasiment plus après 4h à cette même température¹². Cependant, dès 700°C, après seulement 1h de recuit, Kang *et al.* observent une phase cristalline, épitaxiée sur le film mince monocristallin d'AlN sous-jacent⁹. Ces auteurs soulignent d'ailleurs que le recuit dans l'air d'AlN monocristallin est un moyen commode d'obtenir des films minces d' Al_2O_3 eux-mêmes monocristallins¹³.

Lorsque la température et/ou la durée du recuit augmentent, la phase amorphe devient cristalline. Les structures rencontrées sont par ordre de température croissante, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^{8,9,12,13,14}, puis éventuellement $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^{4,12} et enfin la phase thermodynamiquement la plus stable à savoir $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^{4,7,12,13}. Les images TEM et HRTEM obtenues par Chaudhuri *et al.*, décidément riches d'enseignement, apportent une information supplémentaire intéressante^{12,13} : il semble que la structure cristalline de l'oxyde évolue en fait de manière très progressive avec son épaisseur. Ainsi, alors qu'après 2h à 1000°C, les 200 nm d'oxyde sont complètement amorphes, après 4h à cette même température, l'épaisseur est passée à 350 nm environ, mais la couche d'oxyde n'est plus homogène. En effet, celle-ci comprend deux parties distinctes : en surface, l'oxyde a une structure mixte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /amorphe, alors que plus en profondeur, on trouve une phase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Enfin, après 6h de recuit, l'épaisseur est passée à 500 nm environ, avec en surface, sur 100 à 150 nm environ un mélange des phases $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, sous lequel se trouve une couche $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, épaisse de 300 nm environ (Fig. 5.4).

Le tableau 5.4 résume les résultats de quelques études sur la structure cristalline de la couche d'oxyde formée, en fonction de la température du recuit, de sa durée, de la nature cristalline de l'échantillon d'AlN oxydé (les températures sont rangées dans l'ordre croissant).

Enfin, pour être le plus complet possible, signalons que quelques travaux mettent en évidence la formation d'une couche très fine d'oxynitride d'aluminium AlON à l'interface entre l'AlN et la couche d'oxyde, soit par XPS avec la présence de liaisons N-O, qui n'existent ni dans l'AlN, ni dans son oxyde Al_2O_3 ¹¹, soit par SIMS⁷, avec la détection simultanée d'ions AlO^- et AlN^- .

¹² J. Chaudhuri, L. Nyakiti, R.G. Lee, Z. Gu, J.H. Edgar, J.G. Wen, *Mater. Charact.*, **58**, 672 (2007)

⁷ R. Yue, Ya. Wang, Yo. Wang, C. Chen, *Appl. Surf. Sci.*, **148**, 73 (1999)

⁹ H. C. Kang, S. H. Seo, J. W. Kim, D. Y. Noh, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 1364 (2002)

¹³ H. C. Kang, S. H. Seo, H. W. Jang, D. H. Kim, J. W. Kim, D. Y. Noh, *Appl. Phys. A*, **77**, 627 (2003)

⁸ M. Yamashita, Y. Sasaki, H. Ito, H. Ohsato, N. Shibata, *J. Soc. Mater. Sci. Jap.*, **55**, 785 (2006)

¹⁴ J. Chaudhuri, R.G. Lee, L. O. Nyakiti, Z. Gu, J.H. Edgar, P. Li, *Mater. Lett.*, **62**, 2465 (2008)

⁴ C.-Y. Lin, F.-H. Lu, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28**, 691 (2008)

¹¹ A. D. Katnani, K. I. Papatomas, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **5**, 1335 (1987)

Auteur (année)	Technique d'analyse	Nature de l'échantillon	Température	Durée de recuit	Épaisseur d'oxyde mesurée
Kang ⁹ (2002)	XRD synchrotron <i>in situ</i>	Film mince monocristallin	700°C	20 min. 1h	20 nm 45 nm
Chaudhuri ¹² (2006)	HRTEM	Cristal	800°C	6h	40 nm
Yamashita ⁸ (2006)	RBS	Film mince polycristallin	1000°C	3h	740 nm
Chaudhuri ¹⁴ (2007)	HRTEM	Cristal	1000°C	2h	200 nm
				4h	300-400 nm
				6h	400-600 nm

Tab. 5.3 Résumé de quelques études donnant l'épaisseur de la couche d'oxyde formée lors de l'oxydation de l'AlN dans l'air

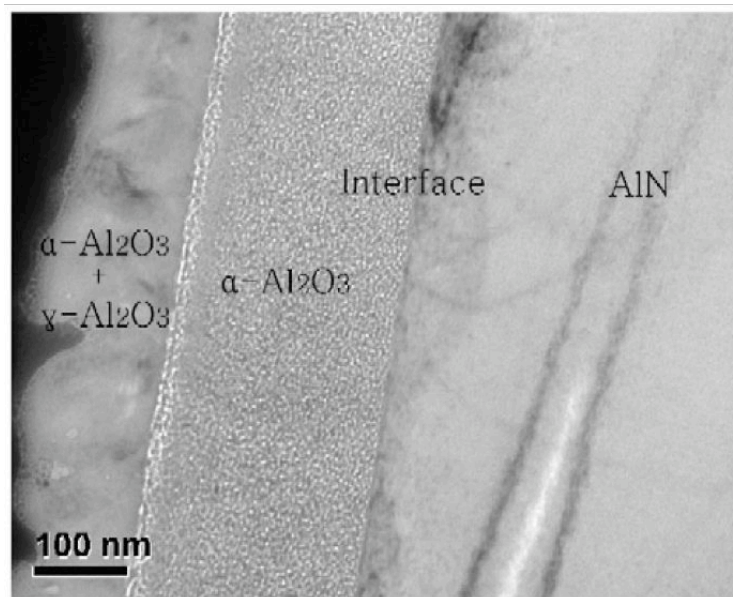


Fig. 5.4 Vue de profil, obtenue par TEM, de la surface d'un cristal d'AlN après 6h de recuit à 1000°C¹²

⁹ H. C. Kang, S. H. Seo, J. W. Kim, D. Y. Noh, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 1364 (2002)

⁸ M. Yamashita, Y. Sasaki, H. Ito, H. Ohsato, N. Shibata, *J. Soc. Mater. Sci. Jap.*, **55**, 785 (2006)

¹⁴ J. Chaudhuri, R.G. Lee, L. O. Nyakiti, Z. Gu, J.H. Edgar, P. Li, *Mater. Lett.*, **62**, 2465 (2008)

¹² J. Chaudhuri, L. Nyakiti, R.G. Lee, Z. Gu, J.H. Edgar, J.G. Wen, *Mater. Charact.*, **58**, 672 (2007)

Auteur (année)	Nature de l'échantillon d'AlN	Température	Durée	Structure cristalline de la couche d'oxyde Al ₂ O ₃
Kang (2002) ⁹	Film mince monocristallin	700°C	1h environ	γ -Al ₂ O ₃ épitaxié
Chaudhuri (2006) ¹²	Cristal	800°C	6h	amorphe
Chaudhuri (2006) ¹⁴	Cristal	1000°C	2h	amorphe
			4h	γ -Al ₂ O ₃ /amorphe en surface ; α -Al ₂ O ₃ en profondeur
			6h	γ -Al ₂ O ₃ / α -Al ₂ O ₃ en surface ; α -Al ₂ O ₃ en profondeur
Yamashita (2006) ⁸	Film mince polycristallin	1000°C	3h	γ -Al ₂ O ₃
Lin (2007) ⁴	Film mince polycristallin	1000°C 1050°C	2h	δ -Al ₂ O ₃ (signal XRD très faible)
			2h	α -Al ₂ O ₃
Yue (1999) ⁷	Poudre frittée	1100°C	40 min.	α -Al ₂ O ₃ (signal XRD très faible)

Tab. 5.4 Résumé de quelques études donnant la nature cristalline de la couche d'oxyde en fonction de la température et de la durée du recuit, mais également de la structure cristalline de l'échantillon d'AlN. Les épaisseurs des couches d'oxyde sont précisées dans le tableau 5.3.

2.2 Utilisation de l'AlN dans des dispositifs RF fonctionnant à haute température

Comme nous l'avons déjà dit dans le chapitre 1 de ce manuscrit, le nitrure d'aluminium, malgré ses nombreuses qualités, et bien qu'ayant été cité plusieurs fois comme un candidat à fort potentiel pour les applications SAW "haute température"^{15,16}, n'a jamais été étudié, à notre connaissance, pour ce type d'utilisation. Avant le début de la présente thèse, les travaux les plus aboutis dans ce domaine sont ceux de Cuerdo *et al.*, qui ont étudié la réponse fréquentielle *in situ* de dispositifs SAW basés sur la structure AlN/SiC, fonctionnant à 470 MHz environ, jusqu'à 350°C¹⁷.

Lors d'un congrès très récent, une communication a été effectuée sur l'utilisation du nitrure d'aluminium comme substrat pour réaliser des résonateurs à onde de Lamb fonctionnant à 400 MHz

⁹ H. C. Kang, S. H. Seo, J. W. Kim, D. Y. Noh, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 1364 (2002)

¹⁴ J. Chaudhuri, R.G. Lee, L. O. Nyakiti, Z. Gu, J.H. Edgar, P. Li, *Mater. Lett.*, **62**, 2465 (2008)

⁸ M. Yamashita, Y. Sasaki, H. Ito, H. Ohsato, N. Shibata, *J. Soc. Mater. Sci. Jap.*, **55**, 785 (2006)

⁴ C.-Y. Lin, F.-H. Lu, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28**, 691 (2008)

⁷ R. Yue, Ya. Wang, Yo. Wang, C. Chen, *Appl. Surf. Sci.*, **148**, 73 (1999)

¹⁵ J. Hornsteiner, E. Born, G. Fischerauer, E. Riha, *Proc. IEEE Int. Freq. Contr. Symp.*, 615 (1998)

¹⁶ D. Damjanovic, *Current Opinion Sol. State Mater. Sci.*, **3**, 469 (1998)

¹⁷ R. Cuerdo, J. Pedrós, A. Navarro, A. F. Braña, J. L. Pau, E. Munõz, F. Calle, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, **19**, 189 (2008)

environ, pour des températures allant jusqu'à 600°C¹⁸. Nous y avons déjà fait référence dans le chapitre 2 car le dispositif expérimental permettant de chauffer et de caractériser ces résonateurs en haute température est particulièrement original et intéressant. Bien que ces résonateurs aient subi, préalablement aux mesures, de nombreux cycles entre la température ambiante et 600°C, certaines fluctuations du facteur de qualité Q , mais également de la fréquence de fonctionnement f_0 , ont été observées au cours des cycles de mesure, sans pouvoir être expliquées. Par ailleurs, une décroissance régulière du facteur de qualité Q des résonateurs avec la température a été observée. Là encore, les auteurs n'ont pas pu mettre en évidence l'origine de ce phénomène. Il nous semble qu'il pourrait être lié à l'augmentation de la conductivité électrique de l'AlN avec la température, typique de tout matériau semi-conducteur, néfaste au processus de transduction. Enfin, au cours de cette étude, les auteurs ont constaté un décalage non négligeable (environ 0,5 MHz) de la fréquence de fonctionnement des résonateurs à température ambiante, après exposition à 600°C. Malheureusement, la durée de cette dernière n'est pas précisée.

Enfin, signalons une étude hors du strict domaine des SAW, mais néanmoins très intéressante, qui avait été menée au début des années 90 par Patel et Nicholson¹⁹. Ces derniers avaient mis au point des résonateurs à onde de volume à base d'AlN. La couche d'AlN était déposée par CVD, et présentait une épaisseur de l'ordre de 70 μm , entraînant une fréquence de fonctionnement de l'ordre de 75 MHz. Les auteurs ont montré que l'intensité du signal réfléchi par ces résonateurs est constante jusqu'à 900°C. Ils ont même réussi à obtenir une réponse jusqu'à 1150°C environ, température au-delà de laquelle les mesures n'ont pu être réalisées de par l'importante oxydation du film d'AlN.

A notre connaissance, ces trois références constituent les seules études menées sur l'utilisation de l'AlN dans des dispositifs RF à haute température. Cet état de l'art souligne donc à quel point la réalisation de travaux sur ce sujet est nécessaire.

3. Stabilité à court terme de la structure SAW IDT(Pt/Ta)/AlN/saphir, à haute température²⁰

3.1 Contexte

L'état de l'art effectué dans le paragraphe précédent a clairement mis en évidence les faiblesses de l'AlN vis-à-vis de l'oxydation. Il semble bien qu'au-dessus de 700-800°C, dans l'air, cette réaction se mette en place. Ainsi, Chaudhuri *et al.* ont mesuré une épaisseur d'oxyde de 40 nm après une

¹⁸ T.-T. Yen, C.-M. Lin, X. Zhao, V. V. Felmetger, D. G. Senesky, M. A. Hopcroft, A. P. Pisano, *Proc. IEEE Int. Conf. MEMS*, 731 (2010)

¹⁹ N. D. Patel, P. S. Nicholson; *Ndt Int.*, **23**, 262 (1990)

²⁰ T. Aubert, O. Elmazria, B. Assouar, L. Bouvot, M. Oudich, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 203503 (2010)

exposition de 6h à 800°C¹². Dans l'optique de la réalisation d'un capteur SAW, ce phénomène induit forcément une modification des propriétés électro-élastiques de la structure AlN/saphir, préjudiciable à double titre :

- la modification de la vitesse des ondes élastiques de surface, due à la couche d'oxyde, va entraîner un décalage de la fréquence de fonctionnement du capteur, "parasitant" le décalage intrinsèque aux modifications de température. Il faut cependant préciser que la vitesse des SAW est très proche dans l'oxyde (cristallisé) Al₂O₃ ($v_{z-x} = 5555$ m/s et $v_{z-y} = 5706$ m/s) et dans l'AlN ($v = 5607$ m/s pour l'orientation (002))²¹, ce qui limite l'ampleur du phénomène.
- la couche d'oxyde surfacique va "absorber" une partie du champ électrique appliqué via les IDTs, du fait de son caractère diélectrique. Celui sera donc moins intense dans l'AlN sous-jacent, qui est le seul matériau piézoélectrique de la structure, entraînant *in fine* une diminution du coefficient de couplage électromécanique K^2 de cette dernière.

Cette réaction d'oxydation interdit donc *a priori* l'utilisation de l'AlN pour des applications capteurs, au-delà d'une certaine température, de l'ordre de 800°C (nous y reviendrons dans la quatrième partie de ce chapitre), pour des applications de longue durée. Par contre, il serait intéressant d'étudier ses conséquences dans le cadre d'applications très courtes, de l'ordre de l'heure, pour lesquelles l'épaisseur de la couche d'oxyde ne serait que de quelques nanomètres.

L'objectif des expériences réalisées dans le cadre de ce paragraphe est donc double :

- déterminer l'impact d'une exposition de 30 minutes, à des températures comprises entre 800 et 1000°C, sur la réponse fréquentielle d'un dispositif SAW basé sur la structure AlN/saphir.
- préciser l'origine physique d'une éventuelle modification de cette réponse.

Par ailleurs, cette étude a été réalisée chronologiquement en parallèle avec celle portant sur le dépôt de film d'AlN par pulvérisation réactive magnétron. Ne disposant pas encore de films "optimisés" pour cette série d'expériences, nous avons décidé d'utiliser une structure AlN (002)/saphir(0001) commerciale dans laquelle le film d'AlN, monocristallin, a été obtenu par MOCVD. L'épaisseur de cette couche est de 3 μm (Fig. 5.5 (a)), et l'analyse XRD confirme l'excellente texture du film, avec une rocking-curve du pic (002) de l'AlN égale à 0,16° (Fig. 5.5 (b)).

¹² J. Chaudhuri, L. Nyakiti, R.G. Lee, Z. Gu, J.H. Edgar, J.G. Wen, *Mater. Charact.*, **58**, 672 (2007)

²¹ C. Caliendo, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 033505 (2008)

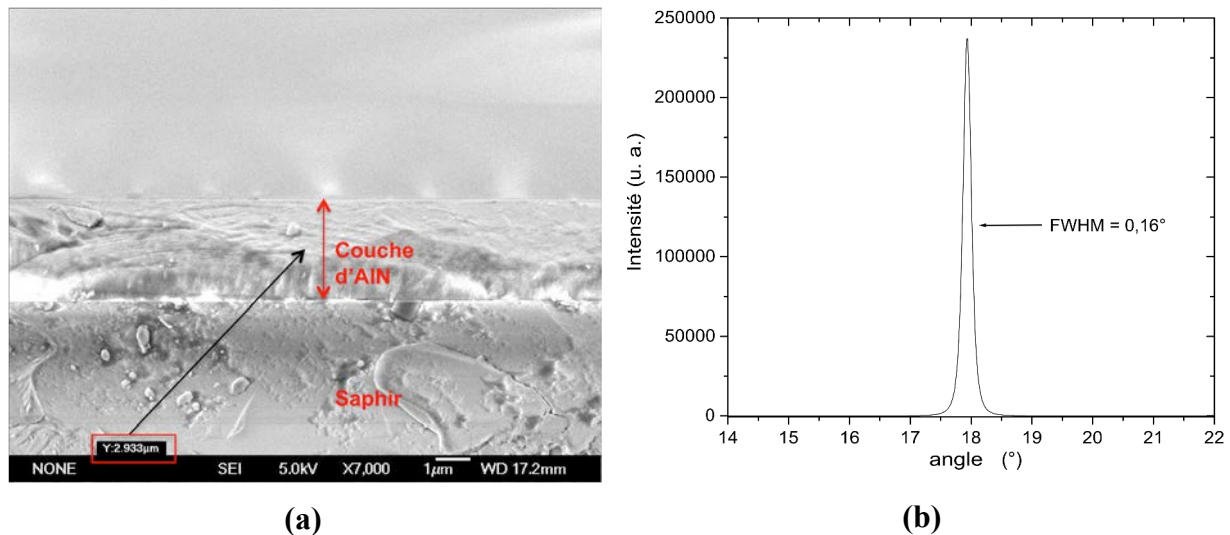


Fig. 5.5 Vue de profil de la structure AlN/saphir commercial obtenue par MEB (a) et rocking-curve du pic d'AlN (002) obtenue lors de l'analyse XRD de cette structure (b)

3.2 Procédure expérimentale

Les échantillons d'AlN/saphir commerciaux ont tout d'abord été recouverts par 10 nm de tantale, puis 100 nm de platine, déposés par pulvérisation réactive. Cette étape de dépôt a été suivie d'une étape de photolithographie, puis d'IBE, afin de réaliser des lignes à retard SAW ayant des IDTs uniformes dont la période spatiale est de 14 μm . La direction de propagation des SAW correspond à l'axe cristallographique X du saphir. L'épaisseur relative d'AlN $\frac{h}{\lambda}$ (h étant l'épaisseur d'AlN et λ la longueur d'onde des SAW fixée par la période spatiale des IDTs) est égale à 0,2 environ. Le coefficient de couplage électromécanique K^2 , pour une telle épaisseur, est de l'ordre de 0,15-0,20%^{22,23}. Typiquement, nous avons observé pour ces lignes à retard des pertes d'insertion en S_{21} proches de -36 dB, pour une fréquence de fonctionnement de 397 MHz.

Afin de tester leur résistance à de très hautes températures, ces dispositifs ont été placés dans un four à tube de quartz (Fig. 3.7), dont les extrémités étaient ouvertes, à une température égale à 800, 900 ou 950°C, pendant 30 minutes. Il est important de noter que ces échantillons ont été introduits aussi vite que possible dans le four, une fois que ce dernier avait atteint la température désirée, afin de les soumettre à un choc thermique. Un second choc thermique a été pratiqué au sortir du four.

Le comportement de ces dispositifs face à l'exposition aux hautes températures a été évalué en mesurant leur réponse fréquentielle S_{21} avant et après recuit, mais également en étudiant leur microstructure par XRD, et leur morphologie par MEB et AFM.

²² C. Caliendo, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 4851 (2003)

²³ K. Tsubouchi, N. Mikoshiba, *IEEE Trans. Sonics Ultrason.*, **SU-32**, 634 (1985)

3.3 Résultats

On observe pour toutes les températures de recuit une augmentation des pertes d'insertion, dont la figure 5.6 donne une illustration pour les températures de 900°C et 950°C. Cependant, si cette augmentation est relativement limitée jusqu'à 900°C (2 dB maximum), elle devient plus importante à 950°C, avec un accroissement des pertes de 6 dB (Fig. 5.7 (a)).

On observe également un décalage de la fréquence de fonctionnement du dispositif à température ambiante, croissant avec la température du recuit (Fig. 5.7 (b)). Là encore, l'effet s'accélère au-delà de 900°C, la variation atteignant presque 1 MHz après le recuit à 950°C, alors qu'elle n'est que de 130 kHz à 800°C (ce qui représente tout de même environ 300 ppm).

En conséquence, cette double variation (pertes d'insertion + fréquence) entraîne une modification sérieuse de la forme générale de la réponse fréquentielle après le recuit à 950°C, ce qui n'est pas le cas à 800 ou 900°C.

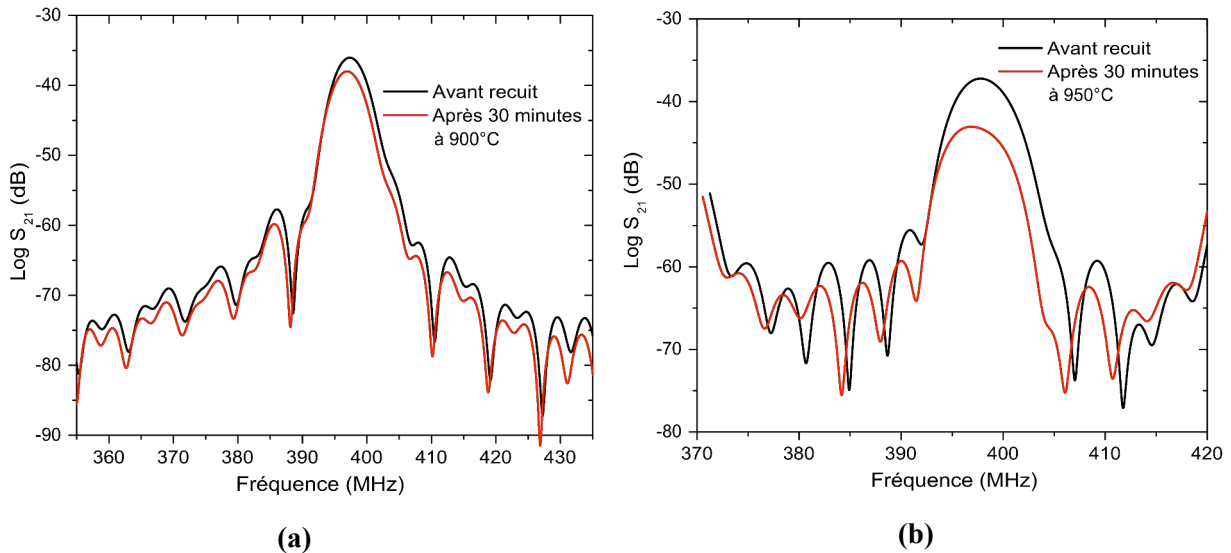


Fig. 5.6 Comparaison entre la réponse fréquentielle du dispositif avant recuit et après 30 minutes à 900°C (a) ; avant recuit et après 30 minutes à 950°C (b)

Les mesures XRD réalisées sur l'échantillon recuit à 950°C donnent peu d'indications sur l'origine de la dégradation de la réponse fréquentielle SAW de ce dispositif (Fig. 5.8). Le pic correspondant à l'AlN (002) est rigoureusement identique, après 30 minutes à 950°C, à celui obtenu avant recuit, de même que sa rocking-curve, mesurée dans les deux cas à 0,16°. Cette méthode ne permet donc pas ici de détecter une variation de la quantité de matière d'AlN, due à l'oxydation. Cela ne signifie cependant pas qu'il n'y a pas d'oxydation, celle-ci pouvant ne pas être mise en évidence, à cause des limites de résolution de la XRD.

La seule modification notable du spectre incombe au pic (111) du platine constituant les IDTs. Ce pic étant à la fois plus intense et plus étroit après recuit, on retrouve le phénomène de recristallisation du platine dont nous avons longuement parlé dans le chapitre 2.

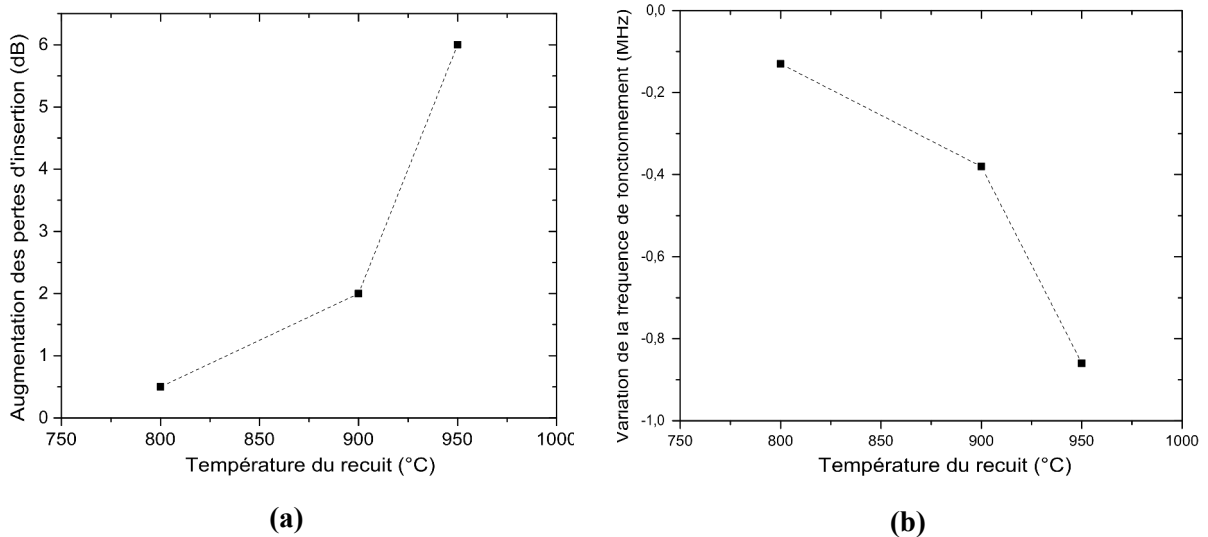


Fig. 5.7 Augmentation des pertes d'insertion à température ambiante avec la température du recuit (a) ; Variation de la fréquence de fonctionnement du dispositif à température ambiante, avec la température du recuit (b)

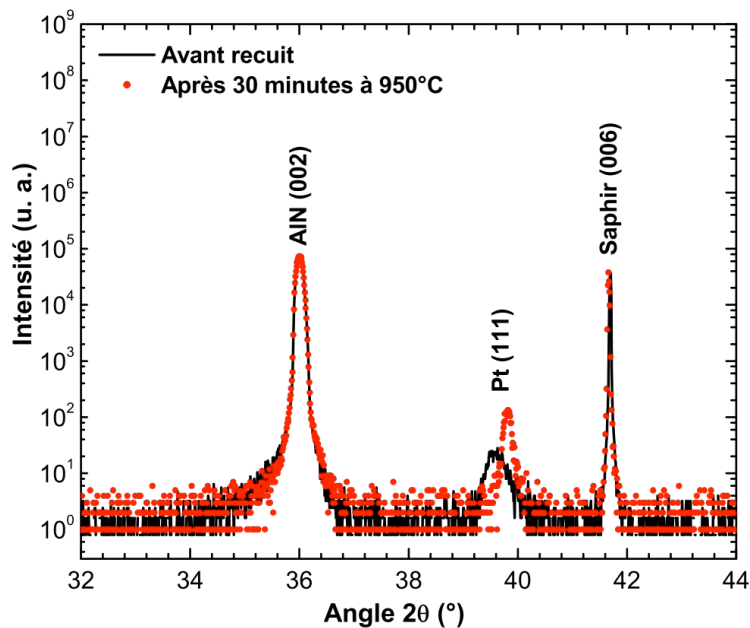


Fig. 5.8 Comparaison des diagrammes XRD (mode 0-20) avant et après recuit à 950°C

De la même manière, les images MEB donnent peu d'informations sur l'effet du recuit sur l'AlN (Fig. 5.9). On remarque bien sûr la détérioration des doigts des électrodes, qui présentent quelques grosses cristallites, manifestation spectaculaire du phénomène de recristallisation, mais également de nombreux trous, prémisses du phénomène d'agglomération (Fig. 5.9(b)). Celui-ci est presque suffisamment avancé après 30 minutes à 950°C pour provoquer la coupure de quelques doigts des IDTs (Fig. 5.9(c)). Si ce phénomène provoque bien sûr une augmentation de la résistance électrique des doigts, nous avons vu dans le chapitre 2 qu'il est largement contrebalancé par le phénomène de recristallisation qui induit une diminution de la taille des joints de grains, de telle sorte qu'au final, la conductivité électrique des IDTs peut être meilleure après recuit, même lorsque ces IDTs semblent

fortement détériorés lorsqu'ils sont observés au MEB. En conséquence, nous supposons que la détérioration relativement importante de la réponse fréquentielle du dispositif après le recuit à 950°C n'est probablement pas liée aux IDTs, et ce d'autant plus que nous n'avons pas observé cette dernière, pour des conditions de recuit identiques, lorsque le substrat utilisé était de la langasite (voir chapitre 2).

Il apparaît donc que cette dégradation ne peut être imputée qu'à une transformation du substrat, à savoir l'AlN. Si celle-ci n'a pu être mise en évidence par XRD, puis au MEB, les images réalisées par AFM montrent par contre clairement une modification de la topographie de surface (Fig. 5.10), consistant dans le lissage des cristallites d'AlN. Ce dernier se traduit quantitativement par une légère diminution de la rugosité de surface (rms) qui passe de 32 à 27 nm après le recuit à 950°C. En accord avec l'état de l'art présenté plus haut, il est probable que la formation d'une fine couche d'oxyde amorphe soit à l'origine de cette modification. La baisse de la fréquence de fonctionnement observée va également dans ce sens car si le saphir et l'AlN ont des vitesses SAW quasiment identiques (voir paragraphe 3.1), celle de la phase amorphe Al_2O_3 , moins rigide que le saphir, est inférieure.

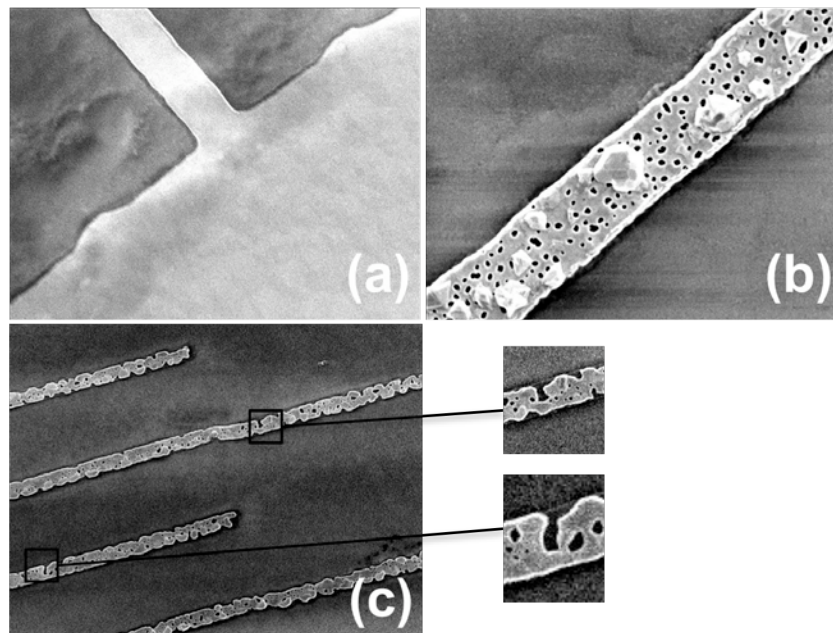


Fig. 5.9 Images MEB des dispositifs SAW IDT(Pt/Ta)/AlN/saphir avant recuit (a), après 30 minutes à 900°C (b), après 30 minutes à 950°C (c)

Quoi qu'il en soit, aussi fine que soit cette couche d'oxyde, rappelons qu'elle entraîne tout de même, après 30 minutes à 800°C, un décalage fréquentiel de 300 ppm, peu compatible avec une application capteur.

Il serait donc maintenant intéressant de procéder à une nouvelle étude dont l'objectif serait de déterminer la température maximale pour laquelle l'AlN est stable dans l'air, sur une durée relativement longue, par exemple 24 heures. C'est précisément l'objet du travail que nous allons

présenter dans le paragraphe suivant, qui a été réalisé sur les échantillons d'AlN/saphir que nous avons élaborés et optimisés au laboratoire.

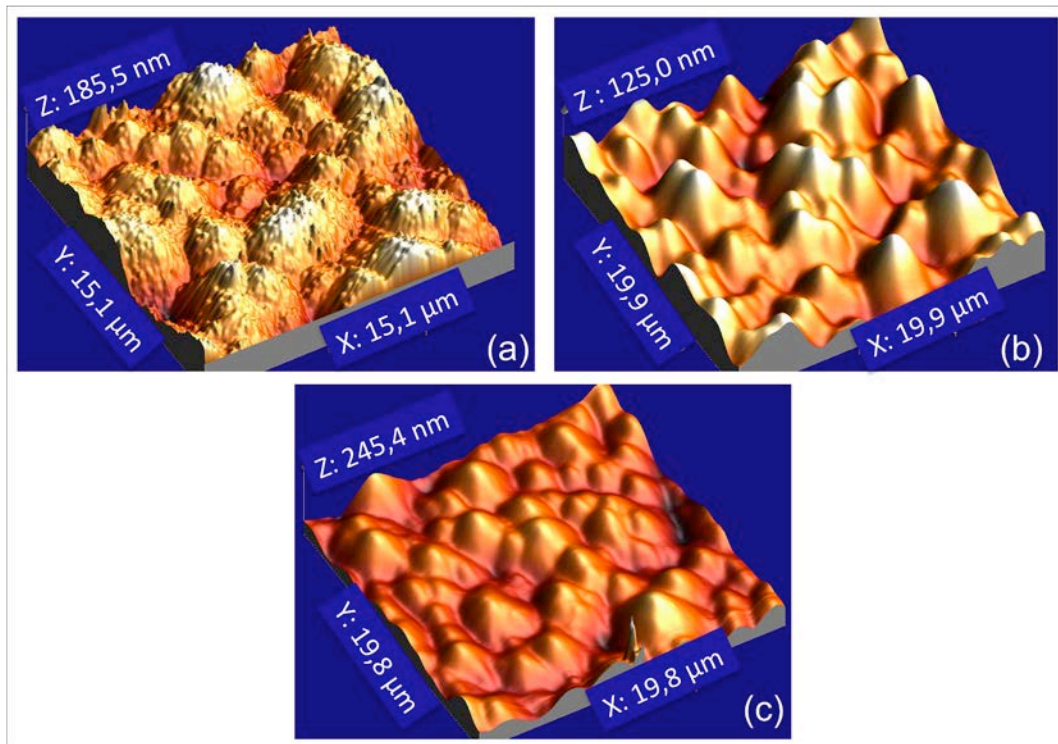


Fig. 5.10 Images obtenues par AFM de la surface du substrat d'AlN avant recuit (a), après 30 minutes à 900°C (b), après 30 minutes à 950°C (c)

4. Stabilité à long terme de la structure AlN/saphir, à haute température

4.1 Procédure expérimentale

Les IDTs en Pt/Ta ne pouvant supporter de longues heures l'exposition à de très hautes températures dans l'air (voir chapitre 2), la stratégie développée pour cette étude est assez différente de la précédente.

Il s'agit en effet ici d'axer dans un premier temps les investigations sur la structure AlN (002)/saphir (0001), sans réaliser de dispositif SAW, autrement dit, d'accomplir une étude purement "matériau". Celle-ci a été menée sur les échantillons obtenus par pulvérisation réactive magnétron, dans le cadre du travail décrit dans le chapitre 4. **L'objectif est de déterminer le plus finement possible la température maximale de stabilité de l'AlN dans l'air, que l'on notera T_{\max} .** La procédure consiste une nouvelle fois à réaliser des recuits à des températures comprises entre 700 et 1000°C, pendant des durées allant de 2 à 20 heures, puis à soumettre les échantillons à plusieurs

techniques d'analyse (XRD, ellipsométrie, SIMS) qui doivent permettre, en croisant leurs résultats, de remplir l'objectif fixé.

A l'issue de cette première phase, une seconde vague d'expérimentations a été menée sur des échantillons de même nature. Il s'agit ici de vérifier que les propriétés piézoélectriques et électroélastiques de la structure AlN/saphir ne sont pas altérées lorsqu'elle est placée de longues heures à T_{\max} . Pour cela, nous avons mis en place une procédure bien particulière, dont le déroulement est le suivant :

1) avant que les échantillons d'AlN/saphir ne subissent tout recuit, des IDTs en aluminium sont implémentés à leur surface. Les dispositifs fabriqués consistent en des lignes à retard dont les IDTs ont une période spatiale égale à 8 μm ou 10 μm .

2) la réponse fréquentielle S_{21} de ces dispositifs est enregistrée.

3) les électrodes en aluminium sont éliminées de manière conventionnelle, à l'aide d'une solution acide (qui n'attaque pas l'AlN).

4) les échantillons d'AlN/saphir "nus" subissent un recuit d'une durée de 12 ou 20 heures dans l'air à la température T_{\max} .

5) après refroidissement, des IDTs en aluminium, identiques à celles utilisées lors de l'étape 2, sont à nouveau placées à la surface des échantillons.

6) la réponse fréquentielle S_{21} de ces "nouveaux" dispositifs est enregistrée.

A l'issue de cette procédure, les réponses fréquentielles obtenues avant et après recuit peuvent être comparées. Cependant, afin de minimiser l'impact de la dispersion technologique, il est nécessaire de travailler avec un nombre important de dispositifs.

4.2 Résultats

4.2.1 Etude par diffraction des rayons X

Quelque soit la température et la durée du recuit, les spectres obtenus en mode θ - 2θ offrent tous le même type de visage, dont la figure 5.11 est un exemple typique.

La première observation importante est que les recuits ne modifient pas du tout l'orientation des films d'AlN. On ne distingue en effet sur l'ensemble des diagrammes XRD que les pics correspondant aux plans (002) et (004) de l'AlN, en dehors bien sûr du pic (006) du saphir. Par contre, on voit nettement une diminution de l'intensité de ces pics à l'issue des recuits. Afin de préciser l'origine de cette diminution d'intensité, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la taille de grain, estimée par la formule de Debye-Scherrer, mais également à celle de la rocking-curve des échantillons (Fig. 5.12 (a)). Ces deux grandeurs ne montrent aucune variation d'importance, si ce n'est la rocking-curve du film placé à 1000°C qui baisse assez significativement au fur et à mesure de la durée du recuit. Par

ailleurs, on remarque également qu'au delà de 900°C, le paramètre c de la maille cristalline des films d'AlN augmente sensiblement (Fig. 5.12 (b)), ce qui signifie que le léger stress compressif intrinsèquement présent dans ces films (voir chapitre 4), augmente lui-même jusqu'à des niveaux assez importants (pour rappel, le paramètre c dans un monocristal d'AlN est de 4,98 Å).

Ces résultats nous amènent à formuler l'hypothèse qu'au-delà de 900°C, les films d'AlN subissent un léger phénomène de recristallisation. Ce dernier n'impliquerait pas une réelle augmentation de la taille des grains, mais permet au film d'être relaxé à la température du recuit et induit une meilleure orientation d'ensemble des grains. Le coefficient de dilatation thermique α du saphir étant supérieur à celui de l'AlN (voir chapitre 4), le retour à la température ambiante induit alors un stress compressif dans le film piézoélectrique. Dans le cadre de cette hypothèse, le fait que ce stress est d'autant plus important que le recuit est long, signifierait que le phénomène de recristallisation, et donc la relaxation qu'il entraîne, sont relativement lents à 1000°C, demandant plusieurs heures pour arriver à leur terme.

Ce seuil de température, situé entre 900 et 1000°C semble assez plausible. En effet, la température de fusion de l'AlN étant égale à 3212°C³, sa température d'Hüttig (voir chapitre 2) est égale à 890°C environ. Pour rappel, les phénomènes de diffusion surfacique, permettant la recristallisation, commencent à devenir sensiblement importants aux alentours de cette dernière température.

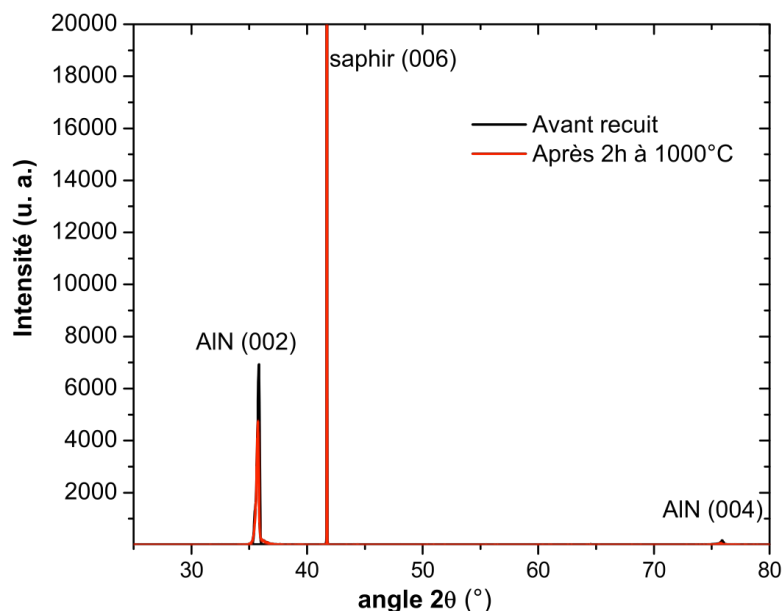


Fig. 5.11 Comparaison entre les spectres XRD (mode θ - 2θ) d'un échantillon, obtenus avant recuit (courbe noire) et après 2h à 1000°C (courbe rouge)

³ O. Ambacher, M. S. Brandt, R. Dimitrov, T. Metzger, M. Stutzmann, R. A. Fisher, A. Miehr, A. Bergmaier, G. Dollinger, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **14**, 3532 (1996)

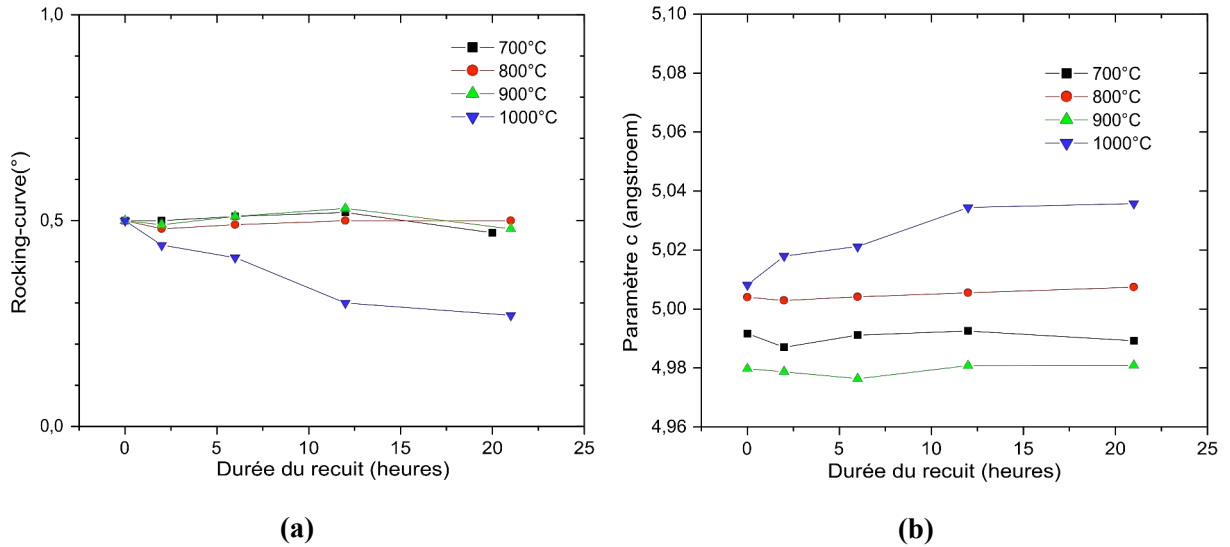


Fig. 5.12 Evolution de la rocking-curve des films d'AlN en fonction de la durée du recuit (a). Evolution du paramètre de maille c de l'AlN en fonction de la durée du recuit (b) : les valeurs initiales sont légèrement différentes, en fonction de la position de l'échantillon sur le wafer dont il est issu.

Par ailleurs, un autre phénomène intéressant apparaît à partir d'une durée de recuit d'environ 10 heures, à 1000°C. Il s'agit de la présence d'un petit pic de γ -Al₂O₃ dans le spectre XRD des échantillons (Fig. 5.13 (a)). Sa faible intensité montre que la quantité de matière d'oxyde cristallisé est très réduite par rapport à la quantité totale d'oxyde surfacique, qui est très importante dans ces conditions, comme nous allons le voir. De plus, nous avons mesuré la rocking-curve de ce pic à 2,5°, ce qui signifie que cette couche d'oxyde cristallisée est relativement texturée. On pourrait donc dégager une relation d'épitaxie entre cette dernière et le film d'AlN, ce qui signifie qu'elle est localisée à la surface du film piézoélectrique non-oxydé (Fig. 5.13 (b)). Ces observations et hypothèses ne sont pas surprenantes dans le sens où elles sont globalement en très bon accord avec l'état de l'art réalisé dans le paragraphe 2 de ce chapitre.

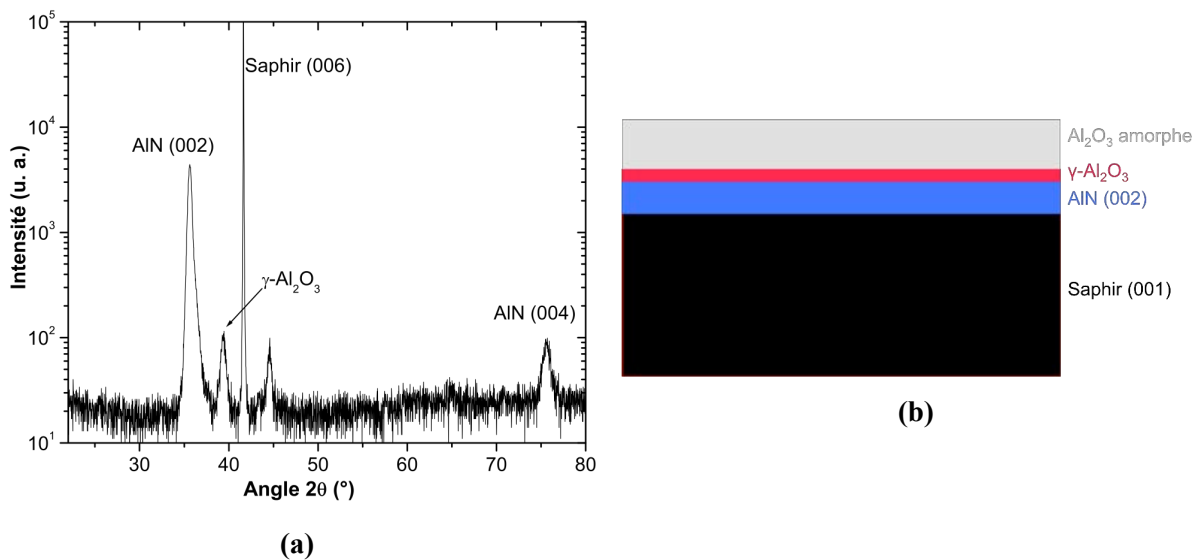


Fig. 5.13 Spectre XRD (mode θ -2 θ) de l'échantillon recuit 21 heures à 1000°C (le petit pic situé à $2\theta = 45^\circ$ environ est intrinsèque au substrat) (a). Représentation schématique de la structure des échantillons après 20 heures de recuit à 1000°C (b).

Revenons-en maintenant à notre point de départ, à savoir l'évolution de l'intensité du pic d'AlN (002). Puisque les recuits n'ont pas, ou peu (à 1000°C), d'effet sur la rocking-curve du film d'AlN, ni sur la taille de ses grains, alors l'intensité du pic d'AlN (002) est le reflet de la quantité de matière présente dans le film piézoélectrique²⁴. La figure 5.14, qui représente la variation d'intensité relative de ce pic (la référence étant l'intensité avant tout recuit) avec la durée du recuit, confirme que le comportement de l'AlN devant l'oxydation dépend fortement de la température.

Ainsi, c'est à 1000°C, température la plus élevée de cette étude, que l'oxydation est, très logiquement la plus rapide. Après 21 heures à cette température, il ne reste plus qu'environ 10% de la quantité initiale d'AlN. Le régime asymptotique n'étant encore pas atteint après cette durée, il semble possible qu'un recuit encore plus long entraîne la complète oxydation du film d'AlN, qui précisons-le, présente une épaisseur de 1,3 μm .

A 900°C, l'oxydation est un peu moins rapide, mais toujours nettement visible. Il semble par contre qu'on atteigne le régime asymptotique à la fin de notre étude. La quantité d'AlN restante est alors environ égale à la moitié de sa quantité initiale. On peut donc dire qu'à cette température, le nitrure d'aluminium se pare d'une couche de passivation dont l'épaisseur est de l'ordre de 1 μm environ (l'AlN et l'oxyde d'aluminium amorphe ayant des densités différentes, l'épaisseur de la couche d'oxyde n'est pas égale à celle de la couche d'AlN oxydée).

Il est par contre plus difficile de tirer des conclusions définitives à 700 et 800°C. Si globalement, on voit que la quantité d'AlN semble légèrement diminuer, certaines observations montrent que la technique expérimentale utilisée atteint ses limites pour ces deux températures où la couche d'oxyde formée est probablement très fine. A cet égard, la courbe obtenue à 700°C est très parlante, avec sa forme très "fluctuante", qui à coup sûr, ne reflète pas la réalité. L'autre point étonnant est qu'après 21h de recuit, la quantité d'AlN restante est identique à 700 et 800°C (de l'ordre de 92% de la quantité initiale).

Ces difficultés trouvent leur origine dans le caractère *ex situ* de l'analyse XRD effectuée, qui entraîne des problèmes de reproductibilité. Ces derniers sont liés au fait que les conditions d'analyse, d'un échantillon à l'autre, ne sont jamais parfaitement identiques : l'intensité du faisceau incident dépend de l'état du tube, le placement de l'échantillon sur le porte-échantillon n'est jamais rigoureusement analogue, de même que les réglages initiaux du diffractomètre. Ainsi, pour un même échantillon sur lequel nous avons effectué une dizaine d'analyse sur plusieurs jours (en prenant bien soin de le retirer du porte-échantillon après chaque mesure), nous avons observé des écarts allant jusqu'à 5% dans l'intensité du pic d'AlN (au passage, cette étude de reproductibilité nous a permis de placer des barres d'erreur sur la figure 5.14). Dès lors, lorsque la couche d'oxyde est très fine, les variations de l'intensité diffractée, liées à l'état du diffractomètre et aux réglages initiaux, peuvent être plus importantes que celles liées à l'oxydation elle-même.

²⁴ T. Kingetsu, K. Ito, M. Takehara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 4160 (1998)

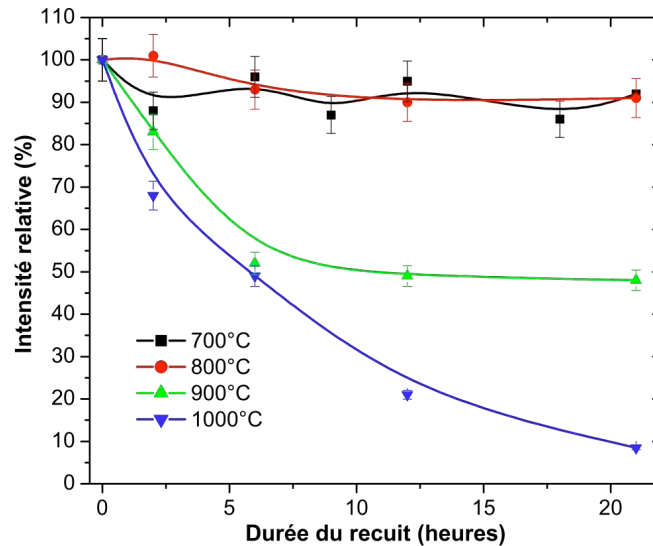


Fig. 5.14 Evolution de l'intensité du pic XRD d'AlN (002) en fonction de la durée du recuit.

En tout état de cause, cette analyse XRD a tout de même permis de confirmer, comme l'état de l'art le suggérait, que l'AlN s'oxyde fortement à 900 et 1000°C dans l'air. La détermination de son comportement exact à 700 et 800°C nécessite l'utilisation de techniques plus fines.

4.2.2 Etude par ellipsométrie

Nous avons utilisé l'ellipsométrie pour estimer l'épaisseur de la couche d'oxyde. Cette technique permet en premier lieu de déterminer certaines propriétés optiques de l'échantillon, en mesurant la modification de la polarisation de la lumière réfléchie par ce dernier par rapport à celle de la lumière incidente. Il est ensuite éventuellement possible de remonter à la structure mésoscopique de l'échantillon en modélisant cette dernière, et en comparant les propriétés optiques de ce modèle, obtenues par simulation, à celles obtenues expérimentalement par ellipsométrie.

Dans notre cas, le modèle retenu est très simple : l'échantillon est composé d'un substrat de saphir sur lequel se trouve un film mince d'AlN, d'épaisseur h_{AlN} , recouvert lui-même par une couche d'oxyde d'aluminium, d'épaisseur $h_{\text{Al}_2\text{O}_3}$. Le logiciel de simulation ne peut alors faire varier que ces deux paramètres (h_{AlN} et $h_{\text{Al}_2\text{O}_3}$) pour obtenir une adéquation entre les propriétés optiques du modèle et celles relevées expérimentalement. Ce modèle, de par sa simplicité, peut être assez éloigné de la structure réelle de l'échantillon. Ainsi, l'état de l'art a montré que dans les premiers stades de l'oxydation, l'oxyde formé n'est pas réparti dans une couche homogène, mais plutôt dans des îlots dispersés qui vont progressivement coalescer au cours du temps. Cependant, les coefficients de corrélation obtenus à l'issue de la simulation se sont révélés très bons, pour les 7 échantillons étudiés. Ces derniers sont les suivants :

- échantillon n°= 1 : échantillon de référence, non recuit
- échantillon n°= 2 : échantillon recuit 2h à 700°C
- échantillon n°= 3 : échantillon recuit 2h à 800°C
- échantillon n°= 4 : échantillon recuit 2h à 900°C
- échantillon n°= 5 : échantillon recuit 2h à 1000°C
- échantillon n°= 6 : échantillon recuit 20h à 700°C
- échantillon n°= 7 : échantillon recuit 20h à 800°C

Les cinq premiers échantillons ont été choisis afin de pouvoir comparer les résultats obtenus avec ceux données par la XRD. Les échantillons 6 et 7 (associées aux échantillons 2 et 3), devraient quant à eux permettre de lever les incertitudes de la XRD relatives au comportement de l'AlN à 700 et 800°C.

La première information donnée par cette méthode est l'estimation de l'épaisseur du film d'AlN h_{AlN} de ces 7 échantillons (Tab. 5.5). On obtient une moyenne de 1,3 μm avec un écart-type de 0,05 μm , résultat très proche de celui obtenu par TEM sur un seul échantillon, égal à 1,26 μm (voir chapitre 4). Rappelons que ces échantillons sont issus de la découpe d'un wafer de 3 pouces et que le film d'AlN est obtenu par pulvérisation magnétron, ce qui induit que son épaisseur n'est pas constante et dépend de la position de l'échantillon sur ce wafer d'origine, ce qui explique les valeurs différentes d'un spécimen à l'autre. La très bonne corrélation entre ces résultats et celui donné par le TEM est très rassurante quant aux possibilités de l'ellipsométrie comme méthode de mesure indirecte de l'épaisseur d'une couche, mais également quant au modèle choisi pour décrire la structure de nos échantillons.

Echantillon	1	2	3	4	5	6	7
h_{AlN} (μm)	1,25	1,25	1,33	1,30	1,31	1,27	1,38

Tab. 5.5 Epaisseur de la couche d'AlN des 7 échantillons étudiés, obtenue par ellipsométrie

En ce qui concerne l'épaisseur de la couche d'oxyde, les mesures effectuées sur les cinq premiers échantillons montrent très logiquement que cette dernière est d'autant plus importante que la température du recuit est élevée (Fig. 5.15). Cependant, la différence est extrêmement ténue entre 700°C (17 nm) et 800°C (20 nm). Ces épaisseurs sont relativement fines, surtout si l'on tient compte du fait que l'échantillon de référence est recouvert d'une couche d'oxyde natif de 9 nm d'épaisseur. La présence de cette dernière n'est pas une surprise, car plusieurs références citées dans l'état de l'art l'ont également mise en évidence^{7,11}. On s'aperçoit également que, passé 800°C, la cinétique de l'oxydation s'accélère rapidement, l'épaisseur mesurée à 900°C étant deux fois plus importante qu'à 800°C, mais

⁷ R. Yue, Ya. Wang, Yo. Wang, C. Chen, *Appl. Surf. Sci.*, **148**, 73 (1999)

¹¹ A. D. Katnani, K. I. Papathomas, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **5**, 1335 (1987)

trois fois plus faible qu'à 1000°C. Cette différence importante entre les températures inférieures ou égales à 800°C et celle supérieures ou égales à 900°C avait également été soulignée dans l'état de l'art.

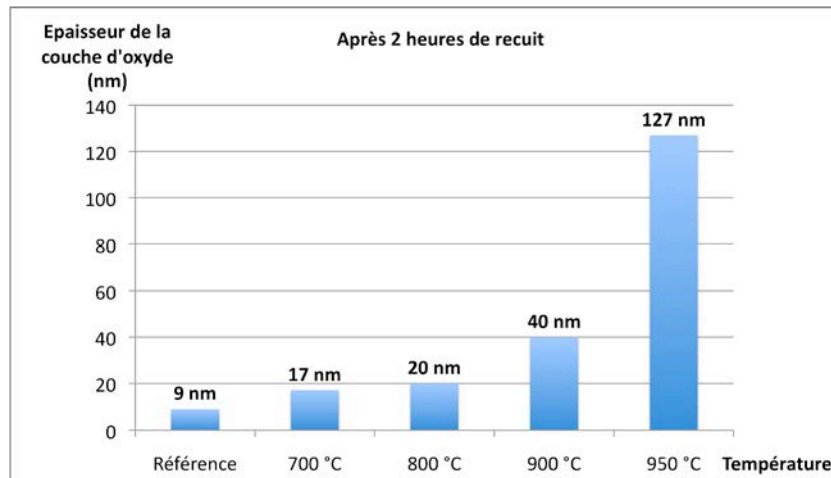


Fig. 5.15 Épaisseur de la couche d'oxyde après 2h de recuit, pour différentes températures

La comparaison entre les épaisseurs d'oxyde obtenues après 2 heures à 700°C et 20 heures à la même température offre un résultat capital (Fig. 5.16). On s'aperçoit en effet que cette épaisseur n'a pas changée (à 1 nm près), ce qui établit la stabilité de l'AlN sur une longue durée à cette température, l'épaisseur d'oxyde étant quasiment égale à celle de l'oxyde natif.

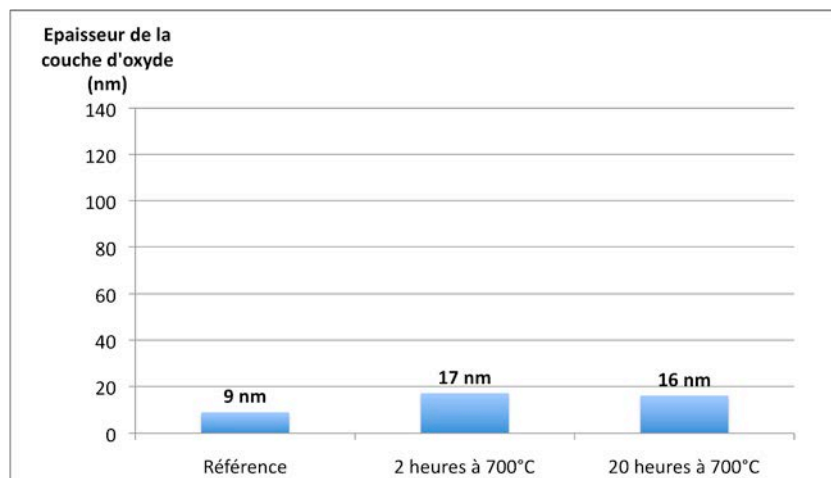


Fig. 5.16 Effet de la durée du recuit à 700°C sur l'épaisseur de la couche d'oxyde

La situation à 800°C est légèrement différente. En effet, après 20 heures à cette température, l'épaisseur de la couche d'oxyde est proche de 50 nm, alors qu'elle n'était que de 20 nm après 2 heures (Fig. 5.17). N'ayant pas effectué de mesure pour d'autres durées de recuit à 800°C, nous ne pouvons dire si ces 50 nm correspondent à l'épaisseur de la couche de passivation à cette température. Quoiqu'il en soit, il apparaît que la cinétique de la réaction d'oxydation de l'AlN à 800°C est très lente, mais que cette réaction n'est pas négligeable, l'épaisseur d'oxyde obtenu étant cinq fois plus grande que celle de la couche native.

Les résultats obtenus complètent donc bien ceux donnés par la XRD. Ils confirment que la cinétique de l'oxydation est bien plus rapide à 900 et 1000°C qu'à 700 et 800°C. Ils montrent de plus que même après 20 heures à ces deux dernières températures, les couches d'oxyde obtenues sont extrêmement fines, ce qui explique les difficultés rencontrées en XRD pour déterminer précisément la quantité de matière d'AlN restante.

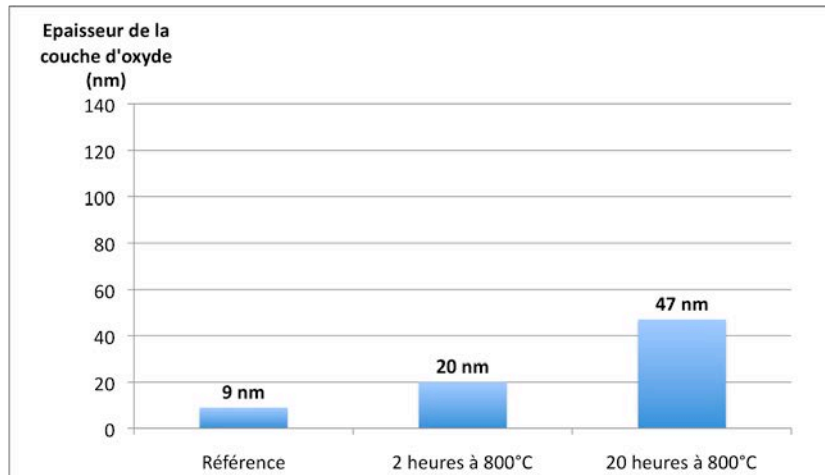


Fig. 5.17 Effet de la durée du recuit à 800°C sur l'épaisseur de la couche d'oxyde

4.2.3 Etude par spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS)

Afin de confirmer les résultats obtenus par ellipsométrie, les 7 échantillons ont à nouveau été investigués par SIMS. Cette technique permet en effet de comparer plus directement (sans modélisation) l'épaisseur de la couche d'oxyde d'un échantillon à l'autre, via le tracé des profils en profondeur.

Les échantillons étant très isolants, ils ont tous été recouverts par un film de platine épais de 50 nm dont le rôle est de permettre une certaine évacuation des charges par voie surfacique. Un profil caractéristique, obtenu avec ces échantillons lorsque ceux-ci sont abrasés jusqu'au substrat de saphir, est représenté sur la figure 5.18.

Sur cette figure, la couche d'oxyde, relativement épaisse, est nettement visible. C'est beaucoup moins le cas sur d'autres échantillons, notamment les spécimens n°= 1 et 2 (recuits à 700 et 800°C pendant 2h). C'est pourquoi tous les échantillons ont été repris, en utilisant une vitesse d'abrasion beaucoup plus faible afin de gagner en résolution sur la couche d'oxyde surfacique, et en arrêtant la gravure dès la fin de cette dernière (voire même avant la fin pour les couches les plus épaisses). Par ailleurs, au cours de cette nouvelle série d'analyse, la présence de l'élément oxygène dans l'échantillon a été déterminée en mesurant l'intensité du signal donné par les ions CsO^+ (les ions Cs^{2+} étant les ions primaires permettant de graver l'échantillon), et non plus AlO^- comme lors de la première série, la résolution obtenue semblant alors légèrement meilleure.

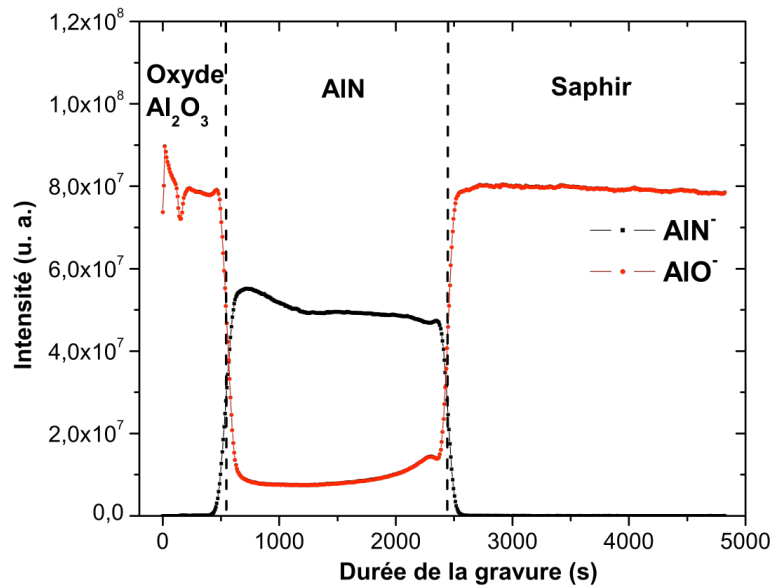


Fig. 5.18 Profil en profondeur de l'échantillon n°= 5 (recuit 2h à 1000°C) obtenu par SIMS. Les oscillations visibles sur le signal AlO^- dans la couche d'oxyde surfacique sont liées à des effets de charge, les échantillons traités étant isolants

La figure 5.19 donne un exemple du type de profil obtenu. Sur ce dernier, on voit tout d'abord nettement apparaître, au début de l'abrasion, la couche de platine de 50 nm d'épaisseur déposée à la surface de l'échantillon avant l'analyse. Puis, dans la continuité de cette couche de platine, le niveau d'ions CsO^+ augmente progressivement avant de redescendre et de s'annuler : c'est la signature de la couche d'oxyde d'aluminium. Par ailleurs, la petite augmentation de l'intensité en ions Pt^+ , juste à l'interface $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, est un phénomène classique. En effet, de manière générale, le rendement d'ionisation de tout élément est d'autant plus important que la quantité d'oxygène dans son voisinage est élevée²⁵. Dans notre cas, la quantité d'oxygène dans la couche de platine est probablement extrêmement faible, excepté à l'interface avec la couche d'oxyde, là où les 2 couches "s'entremêlent". Afin de ne pas surcharger les profils comparatifs de plusieurs échantillons, le signal donné par les ions Pt^+ ne sera plus représenté par la suite.

La comparaison des profils obtenus sur les cinq premiers échantillons (référence + recuits 2h) révèle que plus la température du recuit est élevée, plus le pic lié à l'oxyde est intense et large (Fig. 5.20). On notera d'ailleurs au passage que, comme en ellipsométrie, une couche d'oxyde native est nettement visible sur l'échantillon de référence.

En ce qui concerne le premier point (l'intensité du pic), cette règle est vraie jusqu'à 900°C. Par contre, le pic correspondant à cette température et celui correspondant à 1000°C ont des intensités assez proches. Notre interprétation est que, jusqu'à 800°C, la surface de l'échantillon n'est pas complètement couverte par l'oxyde, qui se présente plutôt sous la forme d'îlots séparés les uns des autres. L'intensité du pic de CsO^+ dépend alors (entre autres) de la fraction de la surface couverte par

²⁵ A. Benninghoven, F. G. Rüdenauer, H. W. Werner, *Secondary Ion Mass Spectrometry*, Wiley, New York (1987)

l'oxyde par rapport à l'ensemble de la surface analysée (qui est un carré de 500 μm de côté). Jusqu'à 800°C inclus, la surface couverte par ces îlots serait donc d'autant plus grande que la température du recuit est importante, puisque l'intensité du pic SIMS augmente. Au-delà de cette température, l'intégralité de la surface de l'échantillon serait recouverte par l'oxyde, ce qui expliquerait que l'intensité du pic SIMS soit à peu de choses près identique à 900 et 1000°C (la différence d'intensité entre ces deux échantillons pouvant être liée à des conditions expérimentales très légèrement différentes). Cette interprétation est renforcée par le fait que lors de la première série d'analyse, le niveau des ions AlN^- en tout début de gravure était loin d'être nul pour les échantillon n°=2 (recuit 2h à 700°C) et n°=3 (recuit 2h à 800°C), alors qu'il l'était pour les échantillons n°=4 (recuit 2h à 900°C) et n°=5 (recuit 2h à 1000°C ; Fig. 5.18).

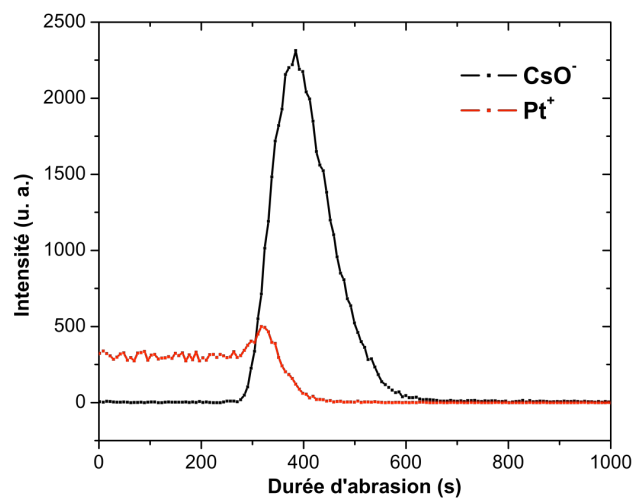


Fig. 5.19 Profil en profondeur de l'échantillon n°=2 (recuit 2h à 700°C)

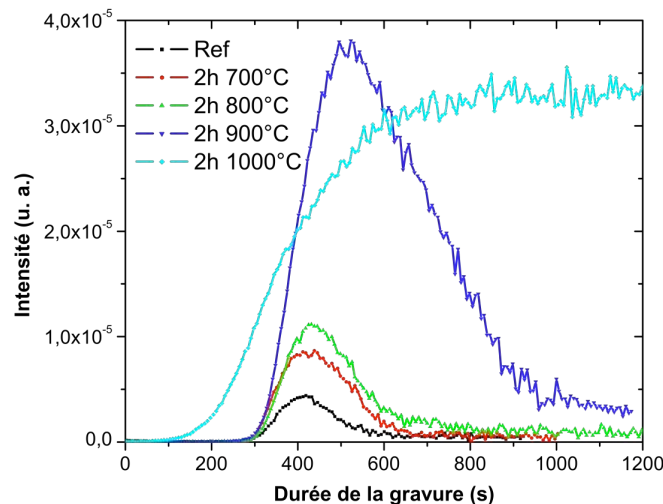


Fig. 5.20 Profil en profondeur de l'échantillon de référence, et des échantillons recuits 2 heures à 700, 800, 900 et 1000°C. Le signal mesuré est celui donné par l'ion CsO^+ , qui constitue une signature de la présence de l'élément oxygène.

En ce qui concerne la largeur de ce pic, celle-ci reflète bien sûr l'épaisseur de cette couche d'oxyde, continue ou non. Sa détermination est faite de manière classique, par la mesure de la largeur à mi-hauteur (notée FWHM)²⁵, ce qui permet de décorréler les 2 informations "cachées" dans ce pic, à savoir le taux de couverture surfacique de l'oxyde, et l'épaisseur de ce dernier.

Echantillon	FWHM (s)
n°= 1 (référence)	145
n°= 2 (recuit 2h à 700°C)	200
n°= 3 (recuit 2h à 800°C)	180
n°= 4 (recuit 2h à 900°C)	360
n°= 5 (recuit 2h à 1000°C)	> 1000

Tab. 5.6 Largeur à mi-hauteur du signal dû à l'ion CsO^+ pour l'échantillon de référence et les échantillons recuits 2h à 700, 800, 900 et 1000°C

Les résultats obtenus sur ces 5 premiers échantillons offrent une excellente corrélation avec ceux donnés par l'ellipsométrie (Tab. 5.6). On voit ainsi que les épaisseurs des couches d'oxyde des échantillons 2 (recuit 2h à 700°C) et 3 (recuit 2h à 800°C) sont très proches et légèrement supérieures à celle de l'échantillon 1 (référence). Celle de l'échantillon 4 (recuit 2h à 900°C) leur est environ 2 fois supérieure, mais est au moins 3 fois plus faible que celle de l'échantillon 5 (recuit 2h à 1000°C). Cette hiérarchie est extrêmement voisine de celle donnée par l'ellipsométrie (Fig. 5.15) !

Cette similitude avec l'ellipsométrie se poursuit avec les 2 derniers échantillons. On retrouve ainsi que la couche d'oxyde est (étrangement) très légèrement plus fine sur l'échantillon recuit 20h à 700°C que sur celui recuit 2h à cette température (Fig. 5.21 (a)). On remarque cependant que dans le même temps, l'intensité du pic de CsO^+ a doublé, ce qui, selon notre hypothèse, signifie que la surface couverte par l'oxyde est plus importante.

On retrouve également qu'à 800°C, l'AlN est un peu moins stable, la couche d'oxyde étant sensiblement plus épaisse après 20 heures qu'après 2 heures de recuit (Fig. 5.21 (b)).

Finalement, à l'issue de cette campagne d'analyses "matériaux", les 3 techniques utilisées (XRD, ellipsométrie et SIMS) convergent pour fournir un tableau assez précis du comportement de l'AlN à haute température (dans l'air) :

- à **900 et surtout 1000°C**, l'AlN se couvre rapidement d'une couche d'oxyde assez épaisse, prohibant a priori son utilisation dans des capteurs SAW. Au passage, nous avons fait l'hypothèse, dans le paragraphe 3 de ce chapitre, que l'augmentation de 2 dB des pertes d'insertion du dispositif SAW IDT(Pt/Ta)/AlN/saphir, placé 30 minutes à 900°C, était lié à l'apparition d'une fine couche d'oxyde à sa surface (Fig. 5.6 (a)). On peut maintenant estimer l'épaisseur de cette couche. En effet,

²⁵ A. Benninghoven, F. G. Rüdenauer, H. W. Werner, *Secondary Ion Mass Spectrometry*, Wiley, New York (1987)

l'ellipsométrie a montré qu'après 2h de recuit à 900°C, l'épaisseur de la couche d'oxyde est d'environ 40 nm, alors que celle de la couche native est d'environ 10 nm (Fig. 5.15). Si la cinétique de la réaction d'oxydation est linéaire pendant ces deux premières heures, ce qui semble être le cas d'après les mesures XRD (Fig. 5.14), alors après une demi-heure de recuit, l'épaisseur de la couche d'oxyde doit être dans la fourchette 15-20 nm. Cette estimation est toutefois à prendre avec beaucoup de précautions car elle dépend entièrement des résultats de l'ellipsométrie. Si cette technique semble permettre de comparer efficacement l'épaisseur de la couche d'oxyde d'un échantillon à l'autre, les valeurs qu'elle donne ne sont peut-être pas parfaitement exactes dans l'absolu. De plus, ces analyses ont été effectuées sur des échantillons polycristallins alors que les expériences menées dans le paragraphe 3 utilisaient de l'AlN monocristallin.

- à 800°C, la cinétique d'oxydation est beaucoup plus lente, conduisant à des épaisseurs d'oxyde de l'ordre de 20 nm après 2 heures et 50 nm après 20 heures.

- à 700°C, l'AlN semble relativement stable sur une durée d'au moins 20 heures.

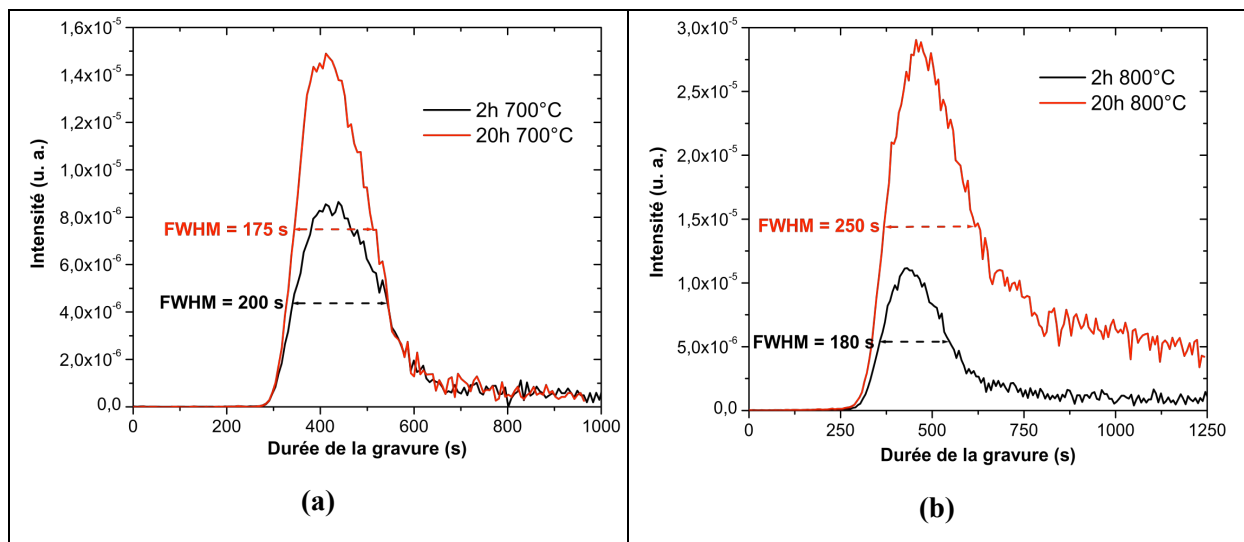


Fig. 5.21 Comparaison entre les profils en profondeur des échantillons recuits 2h et 20h à 700°C (a) et 800°C (b). Le signal mesuré est celui donné par l'ion CsO⁺.

En conséquence, l'utilisation de capteur de température SAW à base d'AlN paraît envisageable jusqu'à 700°C (dans l'air).

Afin de valider complètement cette dernière hypothèse, le paragraphe suivant sera consacré à la vérification, par mesures SAW, de la conservation des propriétés piézoélectriques et élastiques de nos échantillons, sur une durée de 20 heures à 700°C.

4.2.4 Mesures SAW

Ces mesures ont été réalisées selon la procédure bien particulière explicitée dans le paragraphe 4.1. Pour résumer, il s'agit de comparer la réponse SAW de nos échantillons avant et après 20 heures de recuit à 700°C, avec un point intermédiaire à 12h de recuit. L'originalité tient dans le fait que les IDTs utilisées sont en aluminium, "nos" électrodes en Pt/Ta ne pouvant supporter des durées de recuit aussi longues. C'est bien sûr encore pire dans le cas de l'aluminium, c'est pourquoi les électrodes sont supprimées avant le recuit, puis "replacées" après celui-ci.

Afin de prendre en compte les effets de dispersion technologique, ce sont en fait les réponses de plusieurs dispositifs qui sont présentées sous la forme d'un "nuage de points" (Fig. 5.22). Les coordonnées de ces points correspondent à la fréquence centrale du dispositif testé et à ses pertes d'insertion.

La figure 5.23 représente, à titre indicatif, la réponse d'un dispositif avant recuit, et celle d'un autre dispositif fabriqué après que l'échantillon d'AlN/saphir ait subit 20h de recuit à 700°C.

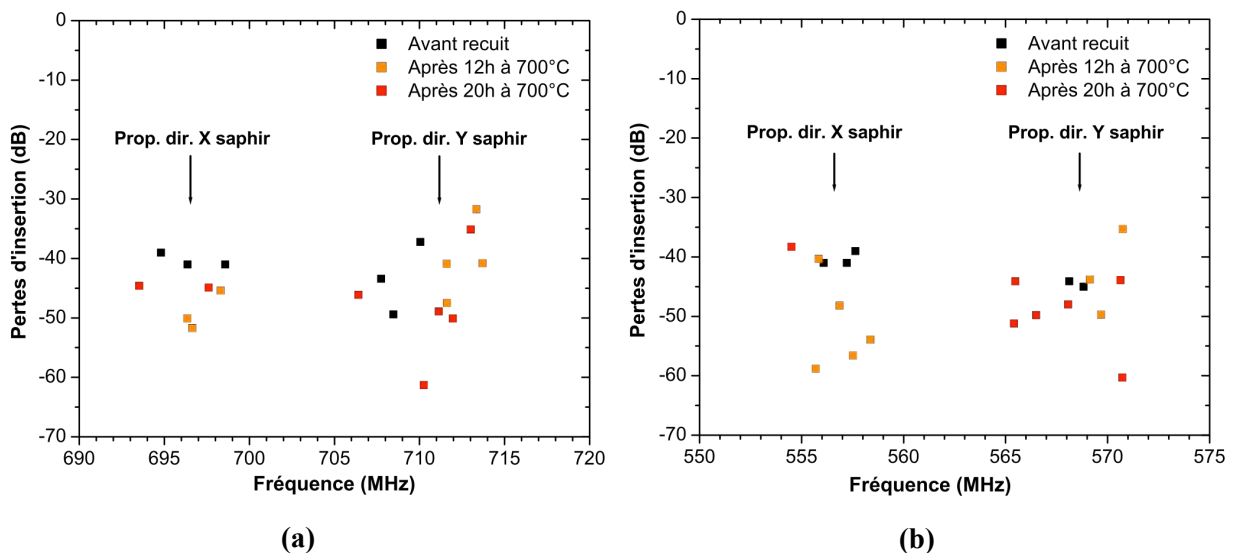


Fig. 5.22 Nuages de points résumant l'ensemble des réponses SAW des dispositifs fabriqués à l'aide des échantillons d'AlN/saphir. Certains de ces échantillons ont été recuits 12h ou 20h. La direction de propagation des SAW est parallèle à l'axe cristallographique X du saphir, ou à l'axe Y. La période spatiale des IDTs est de 8 μm (a) ou 10 μm (b). Enfin, l'épaisseur du film d'AlN est de 1,3 μm.

Ces 2 figures appellent une première observation : les dispositifs SAW fabriqués sur les échantillons d'AlN/saphir recuit 20 heures à 700°C offrent une réponse correcte en termes de pertes d'insertion, mais également de réjection (Fig. 5.23 (b)). Ce résultat était certes prévisible après l'étude "matériaux" que nous avons menée, mais il est suffisamment nouveau pour que l'on s'y arrête quelques instants.

Par ailleurs, l'observation de la figure 5.22 montre l'étendue de la dispersion technologique. Cette dernière complique évidemment l'interprétation des résultats obtenus, à tel point qu'il est difficile de voir de grandes tendances se dégager. On peut cependant noter que les recuits augmentent la

dispersion du nuage de points, mais que celui ne semble pas globalement se déplacer. Ce dernier résultat confirme ceux de l'étude matériaux, et valide l'utilisation de la structure AlN/saphir pour la réalisation de capteurs SAW fonctionnant jusqu'à 700°C (dans l'air), sur des durées pouvant atteindre une journée (au minimum).

Cette validation n'est bien sûr que provisoire. Elle ne pourra devenir définitive qu'après la caractérisation *in situ* d'un de ces capteurs SAW, au cours de laquelle plusieurs cycles chauffage-refroidissement seront réalisés, ce qui permettra d'explorer en détail la fiabilité de ce capteur.

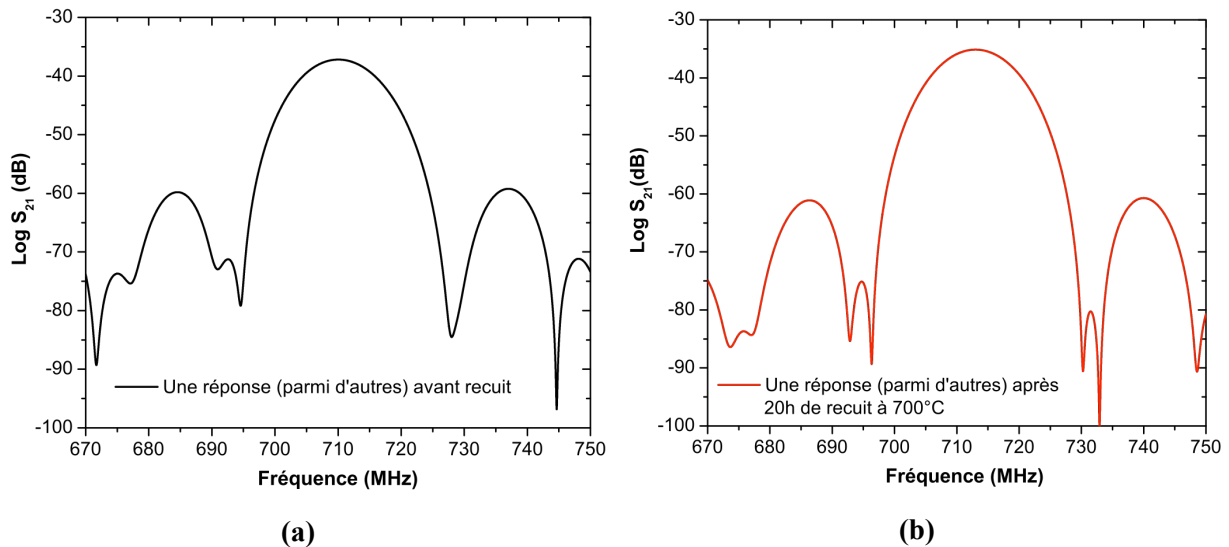


Fig. 5.23 Réponses fréquentielles de 2 dispositifs réalisés à l'aide de nos échantillons d'AlN/saphir. L'un d'entre eux n'a subi aucun recuit (a), l'autre a été recuit 20h à 700°C (b).

5. Conclusions/Perspectives

Comme l'état de l'art réalisé en début de chapitre l'a souligné, la littérature scientifique contient extrêmement peu d'articles portant sur l'utilisation de l'AlN dans des dispositifs RF fonctionnant à haute température, et encore moins (voire aucun) dans le cas de dispositifs SAW. Nous espérons que les travaux présentés au cours de ce chapitre pourront quelque peu combler cette lacune.

La première série d'expériences réalisée dans le cadre de ce chapitre a permis de montrer qu'au-delà de 800°C, même sur des durées aussi courtes que 30 minutes, les dispositifs SAW basés sur la structure IDT(Pt/Ta)/AlN/saphir ne sont pas parfaitement stables, du fait de la réaction d'oxydation de l'AlN, mais également de la détérioration des électrodes (voir chapitre 2). A titre indicatif, la fréquence centrale à température ambiante d'un tel dispositif est décalée de 300 ppm environ après 30 minutes d'exposition à 800°C dans l'air, ce qui prohibe son utilisation comme capteur de température.

En conséquence, la seconde partie expérimentale de ce chapitre a été consacrée à la détermination de la température maximale de stabilité, dans l'air, de la structure AlN/saphir.

L'utilisation conjointe de la XRD, de l'ellipsométrie et du SIMS a permis d'une part, de confirmer l'oxydation de l'AlN à 800°C et au-delà, mais a également montré, d'autre part, que ce matériau présente une stabilité intéressante à 700°C, sur des durées au moins égales à 20 heures. Les mesures SAW effectuées semblent aller dans le même sens, même si leur interprétation n'est pas immédiate.

Ces résultats très encourageants devront être complétés par des mesures SAW *in situ* et la réalisation de nombreux cycles entre la température ambiante et 700°C, ce qui permettra de déterminer plus précisément la stabilité de cette structure, et d'éventuellement valider son utilisation pour la réalisation de capteurs de température SAW. En effet, le suivi en temps réel d'un seul échantillon permettra d'évacuer les problèmes de dispersion technologique qui rendent difficile l'interprétation de nos résultats.

Par ailleurs, il serait également intéressant d'étudier les propriétés de nos échantillons d'AlN/saphir dans des milieux pauvres en oxygène, dans lesquels la réaction d'oxydation de l'AlN est beaucoup plus lente que dans l'air. La limite de stabilité de l'AlN, que nous avons estimée à 700°C, pourrait alors être sérieusement revue à la hausse.

Enfin, la structure AlN/saphir possède un atout caché. Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre 1, elle peut être déclinée dans une configuration dite à « IDTs enterrés », consistant à placer les IDTs non pas à la surface de l'AlN, mais à l'interface entre le substrat de saphir et le film piézoélectrique (ou encore au cœur du film d'AlN) (Fig. 5.24).

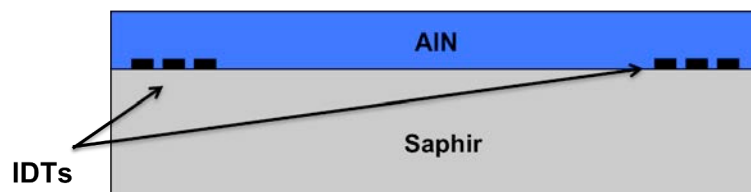


Fig. 5.24 Configuration SAW à IDTs enterrés

Cette configuration a de nombreux avantages :

- elle permet tout d'abord d'améliorer considérablement le couplage électromécanique K^2 de la structure, le faisant passer de 0,3% à 0,7%²¹, aspect très intéressant dans le contexte "haute température", pour lequel il est nécessaire de limiter au maximum toutes les sources de perte énergétique (voir chapitre 1).

- par ailleurs, elle offre également une excellente protection aux IDTs, dont l'épaisseur typique de la centaine de nanomètres, infime à l'échelle humaine, constitue un des points faibles des dispositifs SAW. En effet, le moindre contact avec ces IDTs peut engendrer un trait de griffure important sur celles-ci, provoquant la coupure de nombreux doigts de l'électrode, ce qui rend bien sûr le dispositif

²¹ C. Caliendo, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 033505 (2008)

concerné obsolète. En plaçant les IDTs sous le film piézoélectrique, ce type de problème ne peut plus survenir.

- de plus, comme nous l'avons vu à la fin du chapitre 2, la durée de vie des électrodes en Pt/Ta, limitée par les phénomènes d'agglomération du film mince de platine, peut être nettement augmenté par l'utilisation d'une couche protectrice. Celle-ci a un double effet : elle empêche tout d'abord le contact du platine et de l'oxygène, ce dernier, rappelons-le à nouveau, jouant le rôle de catalyseur des phénomènes d'agglomération de ce métal. Par ailleurs, elle fixe mécaniquement les nanocristallites de platine, rendant l'agglomération du film bien plus difficile. Dans le cas de notre configuration en IDTs enterrés, cela serait le film piézoélectrique qui jouerait le rôle de couche protectrice.

Enfin, cette configuration a un dernier attrait, mais pas le moindre : elle pourrait permettre d'utiliser la structure AlN/saphir pour réaliser des capteurs fonctionnant dans l'air à des niveaux bien supérieurs à 700°C, par un traitement thermique préalable. En effet, nous avons vu qu'après une durée plus ou moins longue, qui dépend de la température, la couche d'oxyde formée devient passivante : son épaisseur (également déterminée par la température) ne varie plus, la structure devient chimiquement stable. Cependant, si les IDTs sont placées à la surface du film mince piézoélectrique, la couche d'oxyde va peu à peu faire barrière entre ces électrodes et le film d'AlN restant, de telle sorte que le coefficient de couplage électromécanique K^2 diminue puis s'annule. Cet inconvénient disparaît dans la configuration à IDTs enterrés (Fig. 5.25).

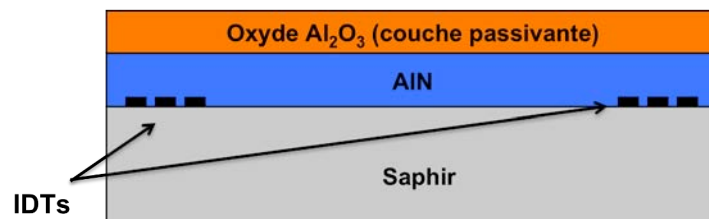


Fig. 5.25 Structure obtenue après traitement thermique de stabilisation d'un dispositif SAW à IDT enterrés, à base d'AlN/saphir

Nous avons effectué quelques calculs de simulation, à l'aide du logiciel COMSOL[®], pour estimer l'effet de cette couche sur les propriétés électroélastiques de la structure, et notamment sur le coefficient de couplage électromécanique K^2 . Les résultats sont très encourageants : la formation d'une couche d'oxyde passivante de 1 μm d'épaisseur sur un film d'AlN initialement épais de 4 μm , non seulement ne diminue pas la valeur du K^2 de la structure, mais le fait passer de 0,83 à 0,91 % (pour une longueur d'onde de 6 μm) (Tab. 5.7). Précisons qu'une couche passivante de cette épaisseur suffit à stabiliser la structure pour des applications allant jusqu'à 900°C (voir paragraphe 4.2.1 de ce chapitre).

La structure bicouche AlN/saphir a donc de beaux jours devant elle pour les applications SAW à haute température !

	Configuration 1	Configuration 2
Epaisseur couche d'oxyde passivante (μm)	0	1
Epaisseur d'AlN (μm)	4	3
K^2 (%)	0,83	0,91

Tab. 5.7 Effet de la présence d'une couche de passivation de 1 μm d'épaisseur sur le K^2 d'une structure SAW à IDTs enterrés, à base d'AlN/saphir. L'épaisseur initiale de la couche d'AlN est de 4 μm , et la période spatiale des IDTs est de 6 μm .

Conclusion

Inventés il y a 45 ans, les dispositifs SAW se sont imposés comme des éléments essentiels aux systèmes de télécommunication. De nos jours, notamment du fait de l'explosion du segment de la téléphonie mobile, ils représentent un marché gigantesque très important, évalué à 3 milliards d'unités par an. Plus récemment, un nouvel horizon s'est ouvert pour cette technologie, leur grande sensibilité aux conditions environnementales, alliée à des dimensions réduites, les rendant attractifs dans le domaine de la mesure, notamment en environnement hostile. En effet, leur caractère passif offre l'opportunité unique de mettre au point des capteurs sans-fil pouvant fonctionner à haute et très haute température (200-1000°C), conditions dans lesquelles l'électronique actuelle, nécessaire aux capteurs *Wireless* conventionnels, ne saurait survivre.

Dans ce contexte, les études réalisées dans le cadre de cette thèse se sont focalisées sur le choix et la caractérisation des matériaux constitutifs de tels capteurs. Plus particulièrement, un objectif majeur consistait dans la détermination de l'aptitude des films minces de nitrure d'aluminium (AlN) à être utilisés comme élément piézoélectrique pour de telles applications. **Les expériences que nous avons menées à ce sujet n'ont montré aucune contre-indication à une telle utilisation de l'AlN, jusqu'à 700°C dans l'air**, ce matériau subissant au-delà une oxydation progressive. Cette conclusion constitue assurément la pièce maîtresse de nos travaux, mais bien d'autres résultats ont été acquis tout au long de ces trois années. Nous allons maintenant rappeler les plus importants d'entre-eux, ainsi que quelques perspectives qui en résultent.

L'étude bibliographique concernant les substrats piézoélectriques, présentée dans le premier chapitre, nous a permis de montrer qu'à l'heure actuelle, seule la langasite offre les garanties pour être utilisée à très haute température, jusqu'au moins 1000°C. Malheureusement, l'augmentation drastique de ses pertes en propagation acoustiques, avec la température, réduit considérablement son intérêt pour une utilisation sans-fil, la seule bande ISM alors envisageable étant celle de plus basse fréquence, centrée à 434 MHz, dans laquelle les potentialités du capteur sont restreintes. Nous avons alors constaté qu'une alternative potentielle à la langasite pour ce type d'applications se situe dans la structure bicouche AlN/saphir, particulièrement apte à fonctionner à haute fréquence, et donc éventuellement dans la bande ISM la plus attractive, centrée à 2,45 GHz.

Dans le second chapitre, nous avons montré dans un premier temps que le tantale constitue une couche d'adhésion de qualité, pour les IDTs en platine devant fonctionner à très haute température. La forte limitation de la durée de vie de ces dernières (environ une heure à 900°C dans l'air) a pu être attribuée au phénomène d'agglomération, spécifique des films minces et de leur rapport surface/volume anormalement élevé. Dès lors, plusieurs solutions ont été envisagées pour éviter ce

problème, la plus prometteuse consistant probablement dans l'utilisation d'une couche supérieure, protectrice des IDTs. Celle-ci, en dehors de ce rôle non négligeable de protection contre les agressions mécaniques, fixerait mécaniquement les nanocristallites de platine, tout en isolant les IDTs de l'atmosphère ambiante, et notamment de l'oxygène, catalyseur des mécanismes conduisant à l'agglomération des films de platine. Elle permet même d'envisager le remplacement de ce métal noble par le tungstène, moins inerte chimiquement, mais qui, du fait de sa température de fusion particulièrement élevée, ne devrait pas subir de phénomène d'agglomération sous les 1000°C !

Nous avons, par ailleurs, construit un banc de mesure spécifique qui nous a permis d'interroger les dispositifs SAW de type LGS/Ta/Pt jusqu'à 600°C. Ces caractérisations ont été présentées dans le troisième chapitre. Elles montrent en particulier que le signal obtenu ne faiblit pas entre 20 et 600°C, et qu'il aurait même tendance à s'intensifier. La comparaison des résultats obtenus à l'aide de ce banc de mesures, avec ceux déduits de la simulation numérique, indique qu'aucun des jeux de constantes actuellement disponibles pour la langasite ne permet de reproduire fidèlement le comportement de nos dispositifs au-delà de 300°C. Ce travail de simulation a de plus mis en évidence l'intensification du phénomène de *mass loading* avec la température, du fait d'une diminution progressive des vitesses acoustiques dans le platine. Ce phénomène provoque un décalage fréquentiel estimé à 700 ppm à 450°C, ce qui est loin d'être négligeable.

L'étude du dépôt d'AlN (002) sur wafer de saphir (0001), par pulvérisation réactive magnétron RF, présentée dans le quatrième chapitre, a révélé une importante hétérogénéité de la texture des films obtenus, bien meilleure à la périphérie du wafer de 3 pouces qu'en son centre. La réalisation de plusieurs systèmes de dépôt a permis de déterminer les différents paramètres de la décharge conduisant à une amélioration de l'homogénéité des films, mais également de leur texture. C'est ainsi plus de 80% de la surface du wafer qui est couverte par un film ayant une rocking-curve inférieure à 1°. Des analyses complémentaires réalisées sur ces films ont montré qu'ils sont non seulement orientés dans la direction perpendiculaire au substrat, mais également dans le plan, ce qui permet de leur attribuer le qualificatif de "films polycristallins hétéro-épitaxiés".

Le comportement de la structure AlN/saphir à haute température a pu ensuite être étudié. Les résultats des expériences menées sont consignés dans le cinquième et dernier chapitre. Celles-ci ont établi, comme nous l'évoquions au début de cette conclusion, qu'il est envisageable d'utiliser cette structure pour réaliser des capteurs SAW pouvant fonctionner au moins 20 heures à des températures allant jusqu'à 700°C dans l'air, et probablement beaucoup plus dans des milieux pauvres en oxygène.

A l'issue de ces travaux, il nous semble que les efforts de l'équipe *micro et nanosystèmes* de l'IJL, pour cette thématique "Capteurs SAW pour les très hautes températures", devront à l'avenir se focaliser sur une structure particulièrement originale et prometteuse, en l'occurrence **la structure AlN/saphir à IDTs enterrés**. Celle-ci représente en effet une amélioration considérable de la

configuration IDT/AlN/saphir à laquelle nous nous sommes intéressés au cours de cette thèse. Elle permet tout d'abord de faire passer le coefficient de couplage électromécanique K^2 de 0,3% à 0,7%, ce qui constitue un gain précieux pour une utilisation sans-fil à haute température. De plus, dans cette configuration, le film d'AlN jouerait le rôle de couche protectrice des IDTs dont nous avons exposé les bienfaits quelques lignes plus haut. Mais surtout, il est possible de stabiliser thermiquement cette structure à l'aide d'un recuit préalable, de telle sorte qu'elle soit utilisable dans les milieux riches en oxygène, comme l'air, à des températures bien supérieures à 700°C. La réalisation, l'optimisation, et l'étude du comportement à haute température d'une telle structure constitueraient assurément un bien beau sujet de thèse !

Glossaire

IDT	Interdigital transducer
SAW	Surface acoustic waves
AlN	Nitride d'aluminium
AES	Auger electron spectroscopy
T_f	Température de fusion
MEB	Microscope électronique à balayage
SNMS	Secondary neutral mass spectroscopy
SIMS	Secondary ion mass spectroscopy
IBE	Ion beam etching
FWHM	Full width at half maximum
XRD	X-ray diffraction
TEM	Transmission electron microscopy
HRTEM	High-resolution transmission electron microscopy
AFM	Atomic force microscopy
EDXS	Energy dispersive X-ray spectroscopy
TGA	Thermogravimetric analysis
RBS	Rutherford backscattering spectrometry
FTIR	Fourier transformed infrared spectroscopy
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
CVD	Chemical vapor deposition
RF	Radiofréquence
EELS	Electron energy loss spectroscopy
SMA	SubMiniature version A
TCF	Temperature coefficient of frequency
PCB	Printed circuit board
MOCVD	Metal organic chemical vapor deposition

Annexe A. Diffusion de particules

I Introduction

Au cours du chapitre 4 de ce manuscrit, nous nous sommes intéressés au devenir des ions du plasma accélérés vers le film d'AlN, dans la gaine anodique. Nous avons ainsi expliqué qu'une partie de ces ions bombarde ce film, apportant un surplus d'énergie aux ad-atomes, ce qui favorise l'orientation (002) de la couche d'AlN. Les autres ions subissent une ou plusieurs collisions avec les atomes du gaz injecté dans la chambre de dépôt (mélange argon-diazote), ce qui modifie de manière aléatoire leur trajectoire et leur énergie.

L'objectif de cette partie annexe est de développer quelques éléments théoriques permettant d'estimer la fraction des ions qui bombardent effectivement le film, sans subir de choc sur leur trajectoire.

Cette situation est en fait très proche d'un problème classique de physique, constitué par **la diffusion de particules dans une zone contenant des molécules immobiles**. En effet, nous avons calculé au cours du chapitre 4 que la vitesse moyenne (thermique) des **atomes ou molécules du gaz** présents dans l'enceinte, qui est à une température proche de 300 K, est de l'ordre de **400 m/s**. Nous avons également montré qu'un **ion argon accéléré dans la gaine anodique** met environ 20 μs pour parcourir les 7 cm séparant le plasma du film d'AlN, ce qui signifie que sur ce trajet, sa vitesse moyenne est d'environ **3500 m/s**. **On peut donc, en première approximation, considérer que, du "point de vue" des ions accélérés vers le film d'AlN, ou à fortiori vers la cible d'aluminium, les atomes d'argon et les molécules de diazote constituant le gaz dans l'enceinte sont immobiles.**

Afin de simplifier la situation, nous considérerons que le gaz injecté est de l'argon pur. Soient donc N_0 ions Ar^+ traversant, suivant la direction (Ox), le gaz de l'enceinte, constitué de molécules "immobiles" (Fig. A.1).

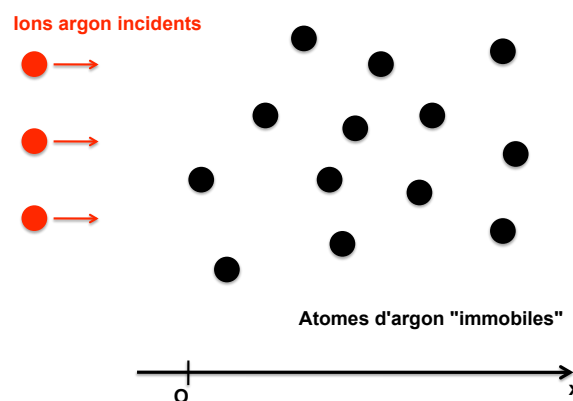


Fig. A.1 Modèle de la situation étudiée

On notera :

σ la section efficace de collision des atomes d'argon. La section efficace de collision désigne en fait la surface à l'intérieur de laquelle doit se trouver le centre de l'ion pour que celui-ci percute effectivement un atome. Nous y reviendrons dans le troisième paragraphe de cette annexe.

n_v la densité volumique des atomes d'argon.

$N(x)$ le nombre d'ions ayant atteint l'abscisse x sans avoir subi aucune collision.

dP la probabilité pour un ion de subir un choc sur un petit parcours élémentaire dx .

Notons que dP ne dépend pas de x , puisque nous considérerons le phénomène de collision comme parfaitement aléatoire.

p la pression du gaz d'argon injecté dans l'enceinte

T sa température

k est la constante de Boltzmann ($k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)

r est le rayon des atomes d'argon ($r \approx 1,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}$)

II Loi de décroissance des ions "intacts"

Le nombre d'ions subissant un choc sur le petit trajet entre x et $x+dx$ est :

$$-dN = dP \cdot N(x)$$

On peut facilement calculer dP par les considérations géométriques suivantes (Fig. A.2) :

le nombre d'atomes "immobiles" dans un volume défini par une surface unité et une profondeur dx est égale à $n_v dx$. Tenant compte de la section efficace de collision σ de ces atomes, ils "couvrent" donc une surface $\sigma n_v dx$. La probabilité dP d'un choc pendant le trajet de longueur dx est tout simplement égale au rapport de cette surface couverte par les atomes immobiles sur la surface unité.

On a donc finalement :

$$dP = \sigma \cdot n_v \cdot dx$$

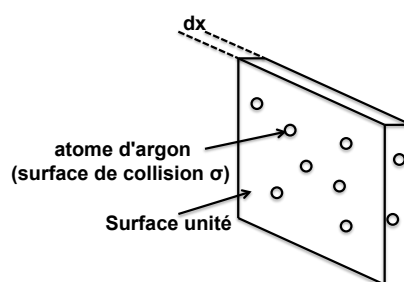


Fig. A.2 Détermination de la probabilité de choc sur un parcours élémentaire dx

Calculons maintenant la loi de décroissance de $N(x)$. En utilisant la relation précédente, on obtient :

$$dN = -dP \cdot N = -\sigma \cdot n_v \cdot N \cdot dx$$

$$\rightarrow N(x) = N_0 \cdot e^{-\sigma \cdot n_v \cdot x}$$

Le nombre d'ions "intacts" décroît donc suivant une loi exponentielle, d'autant plus vite que la section efficace des atomes immobiles est grande et leur densité importante.

Calculons maintenant **le libre parcours moyen L** de ces ions, c'est à dire la distance moyenne parcourue par les ions avant de subir un choc.

Le nombre d'ions subissant un choc entre x et $x+dx$ est égal à $-dN = \sigma n_v N_0 \cdot e^{-\sigma n_v x} dx$.

On a donc :

$$L = \frac{1}{N_0} \int_{x=0}^{\infty} x \cdot (-dN) = \frac{1}{N_0} \int_0^{\infty} x \cdot \sigma \cdot n_v \cdot N_0 \cdot e^{-\sigma \cdot n_v \cdot x} dx = \sigma \cdot n_v \int_0^{\infty} x \cdot e^{-\sigma \cdot n_v \cdot x} dx$$

On obtient alors facilement :

$$L = \frac{1}{\sigma \cdot n_v}$$

Autrement dit la loi de décroissance peut aussi s'écrire :

$$N(x) = N_0 \cdot e^{-\frac{x}{L}}$$

Applications numériques : Nous reprenons ici les valeurs numériques du chapitre 4.

Supposons que le libre parcours moyen L des ions dans le gaz soit de 4 cm (voir plus loin). Le pourcentage d'ions parcourant 7 cm sans subir de collision est donc égal à 17% ($e^{-7/4}$). Dans le cas d'un parcours de 9 cm, on passe à 11% ($e^{-9/4}$).

III Calcul du libre parcours moyen

Il nous reste maintenant à déterminer la relation reliant le libre parcours moyen L des ions et les paramètres caractéristiques du gaz injecté dans l'enceinte. Nous avons vu que :

$$L = \frac{1}{\sigma \cdot n_v}$$

D'après la loi des gaz parfaits $p = n_v kT$, on a aussi :

$$n_v = \frac{p}{kT}$$

De plus, la section efficace des atomes d'argon "immobiles", pour une collision avec un ion argon incident, vaut (Fig. A.3) :

$$\sigma = 4\pi r^2$$

On a donc finalement :

$$L = \frac{kT}{4\pi r^2 \cdot p}$$

Applications numériques : Nous reprenons à nouveau les valeurs numériques du chapitre 4.

Pour une pression de $4 \cdot 10^{-3}$ mbar, le libre parcours moyen des ions argon, dans le gaz constitué d'atomes d'argon, à une température de 300 K, est de 4 cm environ.

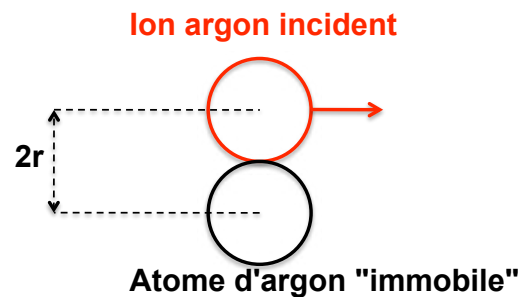


Fig. A.3 Détermination de la section efficace des atomes d'argon. Celle-ci est définie par un disque de rayon $2r$.

Annexe B. Diffraction des rayons X

L'objectif de cette partie annexe est de présenter quelques notions relatives à la diffraction des rayons X (couramment appelée XRD pour *X-Ray Diffraction*), utiles à la compréhension des analyses réalisées au cours de cette thèse, par le biais de cette technique.

I Principe

Lorsqu'un échantillon de matière est irradié par un faisceau d'ondes électromagnétiques, le cortège électronique de chaque atome est mis en mouvement par le champ électrique incident. Du fait de cette accélération, les électrons vont alors se mettre à rayonner : les atomes **diffusent** l'onde incidente dans toutes les directions.

Si, l'échantillon est cristallisé, cette diffusion entraîne **la réflexion du faisceau incident par chaque plan atomique** (du fait des interférences constructives entre les ondes diffusées par chaque atome d'un même plan).

On montre alors facilement que les faisceaux réfléchis par chaque plan atomique équivalent peuvent interférer constructivement, si une **adéquation** précise existe **entre** la distance interplanaire **d**, l'angle d'incidence du faisceau **θ** (alors appelé **angle de Bragg**), et sa longueur d'onde **λ** , traduite par la relation suivante, connue sous le nom de **relation de Bragg** (Fig. B.1) :

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (\text{avec } n \text{ entier positif})$$

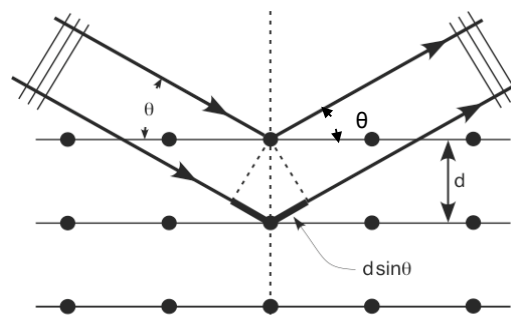


Fig. B.1 Détermination de la différence de marche entre les faisceaux réfléchis par 2 plans atomiques équivalents successifs

La relation de Bragg appelle deux remarques importantes :

- on observe tout d'abord que le phénomène de diffraction par le réseau cristallin (c'est à dire l'observation d'interférences constructives) ne peut avoir lieu que si $\lambda \leq 2d$. Ceci explique pourquoi il faut des longueurs d'onde aussi petites que celles des rayons X pour faire diffracter les cristaux, les paramètres de maille cristalline valant généralement quelques angströms.

- il existe un angle 2θ entre le faisceau incident et le faisceau diffracté (Fig. B.2).

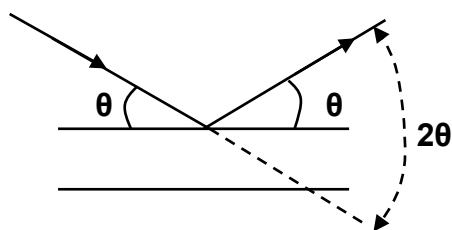


Fig. B.2 Relation géométrique entre le faisceau incident et le faisceau diffracté

Expérimentalement, la grandeur mesurée est justement cet angle de déviation 2θ , signature d'une famille de plans atomiques d'une espèce cristalline donnée (Fig. B.3).

II Mode θ - 2θ

1. Détermination de la texture d'une couche

Afin de faire diffracter une famille de plans atomiques donnée, il est nécessaire, si la longueur d'onde des rayons X est fixée, de déplacer la source (ou l'échantillon) de telle sorte que l'angle d'incidence du faisceau sur ces plans soit égal à l'angle de Bragg θ de cette famille de plans, mais également le détecteur pour que celui-ci recueille le faisceau diffracté, faisant un angle 2θ avec le faisceau incident (Fig. B.3).

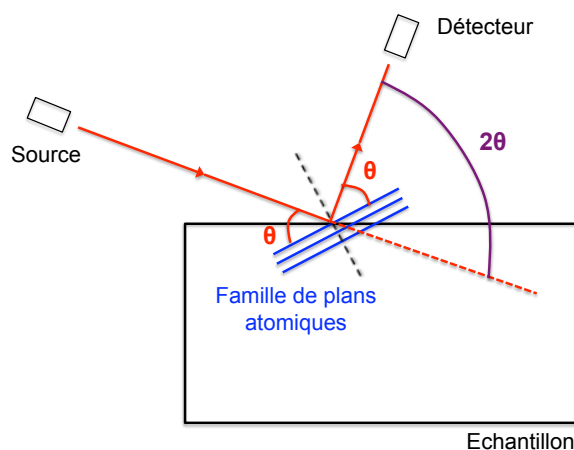


Fig. B.3 Configuration générale permettant d'obtenir le signal provenant d'une famille de plans donnée

La plupart de nos mesures ont été réalisées dans le mode θ - 2θ , dans lequel source et détecteur sont placés symétriquement par rapport à la surface du substrat (Fig. B.4). **En conséquence, il est uniquement possible, dans ce mode, de faire diffracter les familles de plans parallèles à la surface du substrat.**

Si l'échantillon est parfaitement polycristallin, c'est à dire composé de grains ayant une orientation aléatoire, aucune famille de plans n'est privilégiée, et toutes apparaissent sur le spectre obtenu (Fig. B.5).

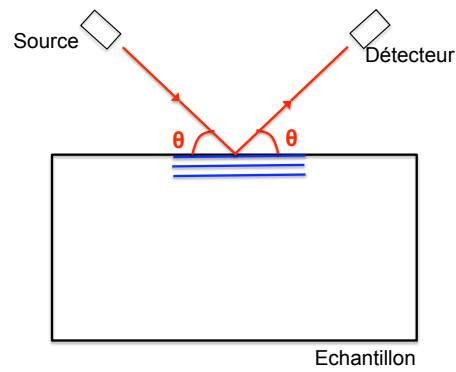


Fig. B.4 Configuration du mode θ - 2θ

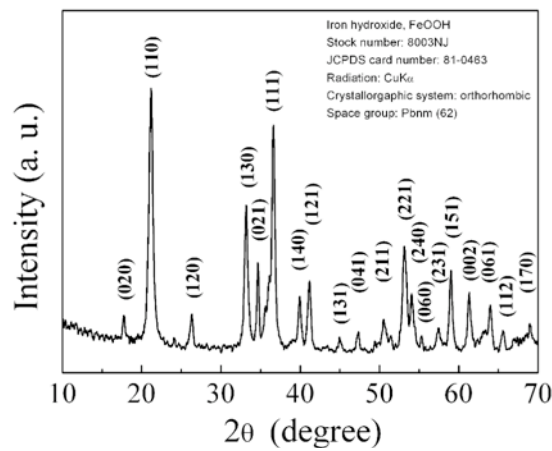


Fig. B.5 Spectre obtenu dans le mode θ - 2θ pour un échantillon polycristallin

Dans le cas des **films minces**, il est possible que ceux-ci aient une **orientation privilégiée**, c'est à dire que les grains soient orientés de telle sorte qu'une seule famille de plans atomiques soit parallèle à la surface du substrat. On parle alors de **film texturé**. Le spectre obtenu en mode θ - 2θ ne contient alors que les pics correspondant à cette famille de plans (et éventuellement ceux du substrats) (Fig. B.6).

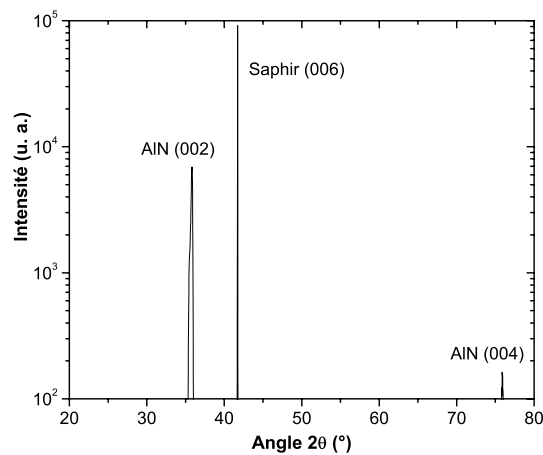


Fig. B.6 Spectre obtenu dans le mode θ - 2θ d'un film d'AlN texturé, orienté (002), déposé sur substrat de saphir (0001)

C'est ce type de microstructure qui est recherchée pour les films minces piézoélectriques d'AlN (ou de ZnO) car l'orientation privilégiée entraîne une réponse piézoélectrique commune de l'ensemble des grains. Au cours du chapitre 4 de cette thèse, nous avons ainsi cherché à déposer des films d'AlN texturés (sur substrats de saphir), orientés (002), ce qui signifie que la famille de plans (002) est parallèle à la surface du substrat de saphir, ou encore que l'axe \bar{c} des grains d'AlN est perpendiculaire à cette surface.

Notons que si les grains ont ici une orientation d'ensemble dans la direction perpendiculaire à la surface du substrat, ils sont par contre *a priori* orientés aléatoirement dans le plan du substrat (Fig. B.7).

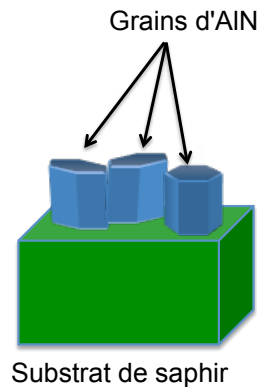


Fig. B.7 Schématisation de la microstructure d'un film d'AlN texturé, orienté (002). Les plans atomiques (002) sont parallèles à la surface du substrat de saphir. Par contre, les grains d'AlN sont, *a priori*, orientés aléatoirement dans le plan du substrat de saphir.

2. Autres informations obtenues en mode θ - 2θ

La diffraction des rayons X peut apporter plusieurs informations utiles sur la **microstructure** de l'échantillon. Dans le cas de l'analyse d'un film mince en mode θ - 2θ , la position du pic obtenu permet de calculer la distance d entre les plans atomiques parallèles à la surface du substrat, via la relation de Bragg $2d\sin\theta = n\lambda$. Dans notre cas, on déduit donc le paramètre c de la maille du film d'AlN déposé, et donc son état de contraintes (Fig. B.8).

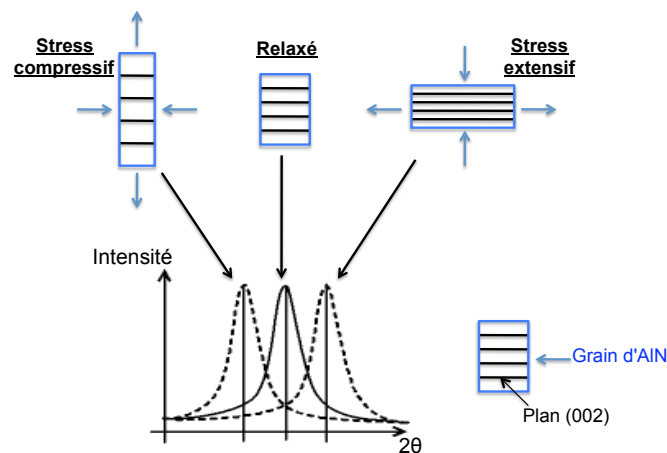


Fig. B.8 Position du pic dans le spectre XRD et état de contraintes du film

En outre, le spectre XRD, via la largeur des pics, permet également d'accéder à **la longueur de cohérence spatiale des grains** dans la direction perpendiculaire aux plans diffractant, autrement dit à **une estimation de la taille de grains G**. Celle-ci s'obtient à l'aide de la **formule de Scherrer** :

$$G = \frac{0,9 \cdot \lambda}{L \cdot \cos \theta}$$

où λ est la longueur d'onde des rayons X

L est la largeur à mi-hauteur du pic

θ est l'angle de Bragg correspondant au pic concerné

III Rocking-curve

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que seuls les films texturés peuvent être piézoélectriques. En pratique, l'orientation préférentielle de tels films n'est jamais parfaite. Ainsi, dans le cas d'un film d'AlN (002), les axes \bar{c} de tous les grains ne sont pas strictement perpendiculaires à la surface du substrat. **Il existe une certaine désorientation des grains dans un film texturé** (Fig. B.9).

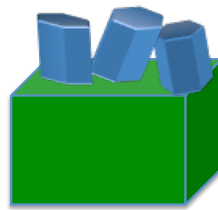


Fig. B.9 Légère désorientation des grains dans une couche texturée

Cette désorientation peut être quantifiée, par la réalisation de mesures respectant le protocole suivant :

a) la source et le détecteur sont tout d'abord positionnés de telle sorte que les plans atomiques définissant la texture diffractent (plans (002) pour l'AlN (002)).

b) on fait alors varier l'angle d'incidence ω des rayons X afin de faire diffracter les grains légèrement désorientés. Pour cela, on fait pivoter l'échantillon autour d'un axe perpendiculaire au plan d'incidence, de telle sorte que l'angle 2θ ne change pas, afin de ne pas modifier la nature des plans qui diffractent (Fig. B.10).

La courbe obtenue est appelée **rocking-curve**, et sa **la largeur à mi-hauteur** permet d'apprécier le degré de désorientation des grains d'une couche texturée (Fig. B.11).

Afin de ne pas alourdir le texte, nous avons pratiqué, dans ce manuscrit, un abus de langage consistant à appeler "rocking-curve" cette largeur à mi-hauteur.

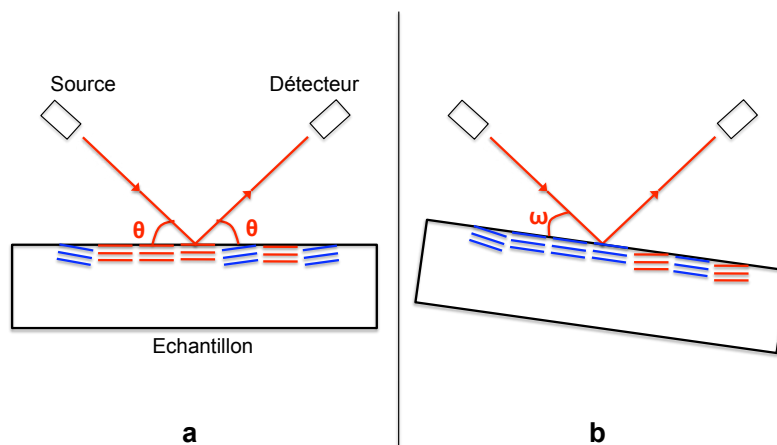


Fig. B.10 Procédure d'obtention d'une rocking-curve. Source et détecteur sont tout d'abord placés afin de faire diffracter la famille de plans atomiques choisie (a). L'échantillon pivote ensuite afin d'amener en position de diffraction certains grains "désorientés" (b). Les grains en position de diffraction sont représentés en rouge sur la figure.

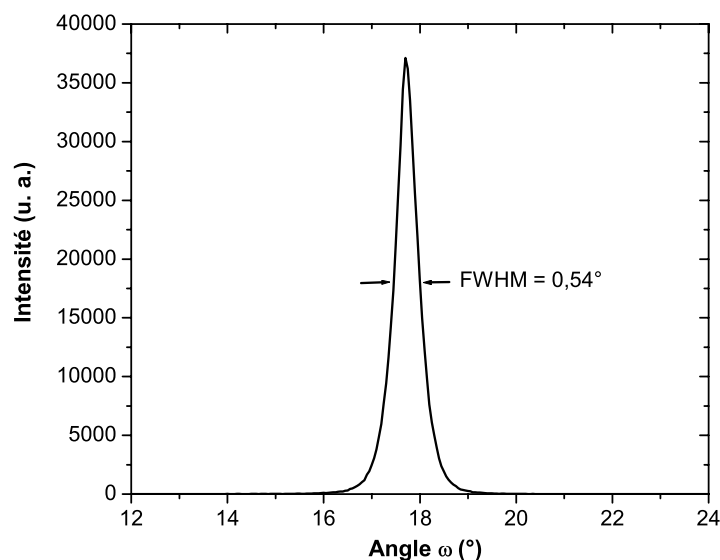


Fig. B.11 Rocking-curve d'un film d'AlN (002) obtenu dans le cadre des travaux présentés dans le chapitre 4 de ce manuscrit. Sa largeur à mi-hauteur (FWHM) est de 0,54°. Dans le manuscrit, nous aurions parlé, par abus de langage, d'une "rocking-curve de 0,54°".

IV ϕ -scan

Considérons maintenant un film texturé, tels que les films d'AlN (002) que nous avons déposés au cours de cette thèse. Il arrive parfois, qu'en plus de cette orientation normale à la surface du substrat, les grains soient orientés dans le plan du film, c'est à dire que leurs axes cristallographiques pointent dans des directions communes. Afin de mettre en évidence une telle orientation, il est nécessaire de réaliser une nouvelle étude.

Au cours de celle-ci, on va chercher à faire diffracter une famille de plans autre que celle parallèle à la surface du substrat. Puis, on va faire tourner l'échantillon autour de l'axe perpendiculaire à cette surface (axe ϕ) : on parle dès lors de ϕ -scan. Chaque grain va alors diffracter périodiquement avec

l'angle φ , en fonction de la symétrie du cristal. Si les grains sont orientés aléatoirement dans le plan du film, on aura une réponse faible quelque soit la valeur de φ . Par contre, si les grains ont effectivement une orientation privilégiée dans le plan, on observera une réponse intense commune pour certaines valeurs discrètes de φ . L'écart entre ces valeurs dépend de la symétrie cristalline de la couche étudiée. Ainsi, dans le cas d'une couche d'AlN (002), les plans (002) ayant une symétrie d'ordre 6, on observera une diffraction pour des angles φ séparés de $\frac{2\pi}{6} = 60^\circ$. Par contre, dans le cas d'un cristal cubique, l'écart serait de $\frac{2\pi}{4} = 90^\circ$ (Fig. B.12).

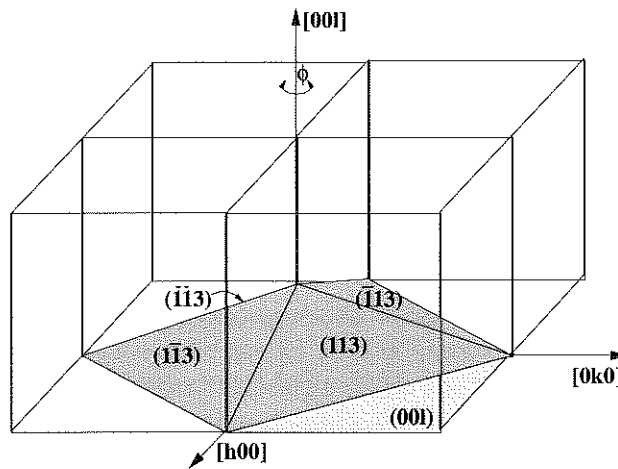


Fig. B.12 Principe du φ -scan dans le cas d'une couche texturée, formée par des cristaux de symétrie cubique. La couche est orientée de telle sorte que les plans (001) soient parallèles à la surface du substrat. Au cours du φ -scan, on va chercher à faire diffracter les plans (113) et leurs équivalents, en faisant tourner l'échantillon autour de l'axe [001] (axe φ). De par la symétrie d'ordre 4 du plan (001), on retombe sur un plan équivalent au plan (113) à chaque rotation d'un angle $\varphi = 90^\circ$.

Annexe C. Brève description des autres techniques d'analyses physico-chimiques utilisées

I Microscopie électronique

La lumière présente les propriétés générales des ondes, en particulier la **diffraction**, dont une manifestation est l'impossibilité d'isoler un rayon lumineux au moyen d'un petit trou : plus le trou est petit, plus le faisceau lumineux diverge en en sortant.

Pour le microscope optique, cette propriété de la lumière se traduit par l'impossibilité de discerner, quelle que soit la puissance du microscope utilisé, des détails inférieurs à une demi-longueur d'onde (soit $0,2 \mu\text{m}$ en lumière violette). Pour aller plus loin, il faudrait une longueur d'onde plus courte. Il existe bien des ondes électromagnétiques - des "lumières" - convenables, les rayons X par exemple, qui ont des longueurs d'onde dix mille fois plus courtes que celle de la lumière visible. Seulement, on ne peut pas les focaliser, il n'existe pas de "lentille à rayons X". Au début du siècle, cette question semblait insoluble, et le resta jusqu'en 1920.

La solution vint des travaux de Louis De Broglie sur la dualité onde-corpuscule. La relation de De Broglie permet de montrer que la longueur d'onde associée à un faisceau d'électrons accélérés sous 50 à 100 kV est du même ordre de grandeur que celle des rayons X. Cette fois, l'électron, possédant une charge électrique, peut être dévié et focalisé au moyen de lentilles magnétiques ou électrostatiques. Dès 1931, le premier microscope électronique est mis au point.

1. Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique est une enceinte sous vide secondaire, où un canon à électrons produit un faisceau électronique mis en forme par des lentilles électromagnétiques, pour exciter l'objet à étudier. Par un dispositif approprié, ce faisceau peut balayer selon deux directions la surface de l'échantillon. Le signal en chaque point de l'objet est détecté par un système adéquat, puis est transmis à un écran vidéo dont le balayage est synchrone avec celui du faisceau (Fig. C.1).

L'interaction électron-matière donne naissance à trois types de rayonnement qui transportent chacun des informations sur l'objet dont ils sont issus : il s'agit des **électrons secondaires**, des **électrons rétrodiffusés** et des **rayons X**. A chacun des phénomènes d'interaction peut correspondre un mode de fonctionnement avec formation d'image.

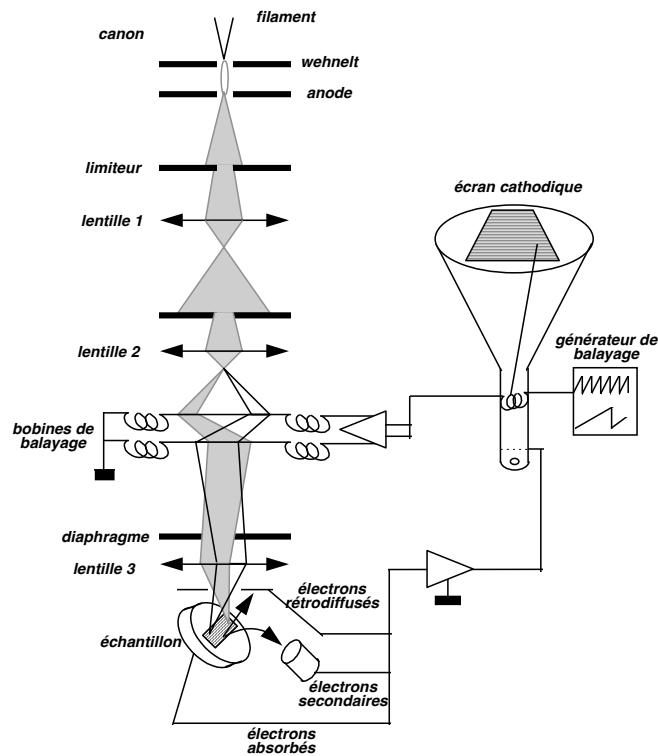


Fig. C.1 Schéma de principe du fonctionnement du microscope électronique à balayage

Au cours de cette thèse, nous avons utilisé le MEB uniquement pour étudier la topographie de surface de nos échantillons. Ce type d'imagerie est réalisé à partir des électrons secondaires collectés. En effet, la **profondeur de pénétration** de ces derniers, dont l'énergie est limitée à quelques dizaines d'électronvolts au plus, est inférieure à **10 nm**. Ils n'apportent donc d'informations que sur l'**extrême surface de l'échantillon**, contrairement aux électrons rétrodiffusés, dont la profondeur de pénétration est d'environ 300 nm (leur énergie est proche de celle du faisceau incident, et donc environ mille fois plus grande que celle des électrons secondaires), et aux rayons X (profondeur de pénétration $\approx 1 \mu\text{m}$). De plus, l'émission des électrons secondaires s'intensifie avec l'angle d'incidence du faisceau primaire (par rapport à la normale à la surface). **Autrement dit, les surfaces inclinées émettent plus d'électrons secondaires que les surfaces normales au faisceau incident** (Fig. C.2). Cette propriété entraîne une variation d'intensité du faisceau image, et donc *in fine* l'obtention d'un **contraste de topographie**.

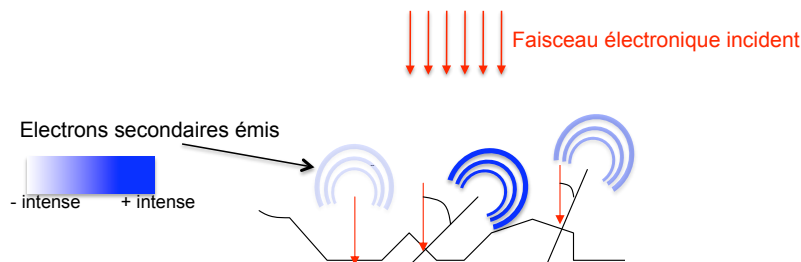


Fig. C.2 Origine du contraste de topographie lié aux électrons secondaires

2. Microscope électronique en transmission (TEM)

La structure d'un microscope électronique en transmission est semblable à celle de son pendant optique (Fig. C.3). La source électronique produit des électrons accélérés sous une centaine de kV, ce qui conduit à un faisceau incident ayant une longueur d'onde de quelques picomètres, et une résolution de quelques angströms (la résolution est en effet loin des limites théoriques du fait des faibles performances des lentilles électromagnétiques) ! Il est donc possible d'obtenir des **images à l'échelle atomique** avec ce type d'appareil (alors que dans le cas du MEB, la résolution, liée à la taille de sonde, est au mieux de quelques nm). Sa principale contrainte consiste, du fait de la très forte interaction électron-matière, dans l'utilisation d'échantillons d'**épaisseur** très réduite, allant jusqu'à **200 nm au maximum**.

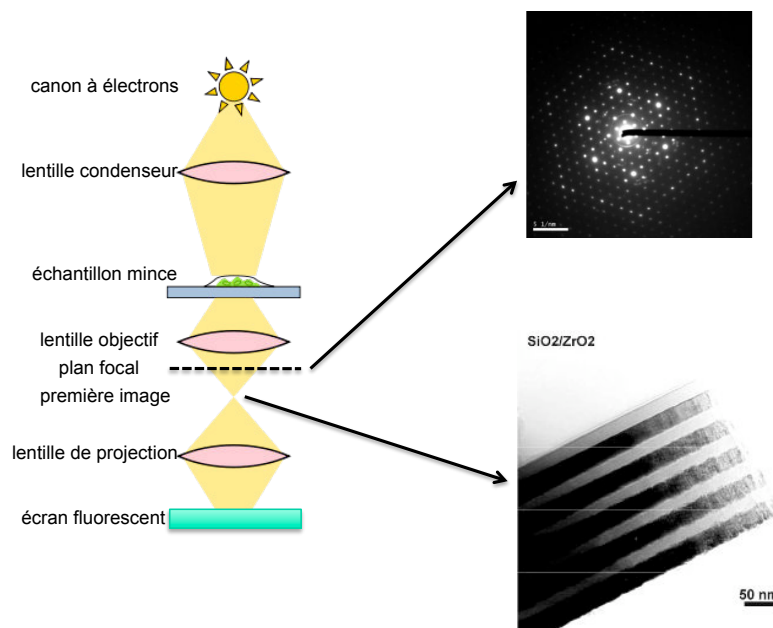


Fig. C.3 Structure d'un microscope électronique en transmission

Le **contraste** obtenu sur l'image a 2 origines :

- un contraste de **diffusion**. En effet, la diffusion des électrons incidents, par les différentes parties de l'échantillon, augmente avec :

- * le numéro atomique Z des atomes diffusants.
- * l'épaisseur de la zone concernée.
- * le nombre d'atomes diffusants (donc la densité).

L'utilisation d'un diaphragme, placé dans le plan focal image de l'objectif, permet d'arrêter ces électrons diffusés et donc de créer un contraste (Fig. C.4).

- un contraste de **diffraction**. En effet, la longueur d'onde des électrons incidents étant beaucoup plus faibles que les distances interplanaires dans les cristaux, il est tout à fait possible que

certaines parties cristallisées de l'échantillon soient en position de Bragg. En réalité, on peut montrer que cette situation est même systématique du fait d'un relâchement des contraintes de diffraction lié aux faibles longueurs d'onde utilisées, mais également à l'extrême finesse des échantillons. Comme dans le cas précédent, le diaphragme objectif peut arrêter les électrons diffractés, ce qui rendra sombres, sur l'image finale, les zones dont ils sont issus (on parle alors d'**image en fond clair**). Ainsi, sur la figure C.4, on peut très bien imaginer que la zone B est en position de Bragg, ce qui n'est pas le cas de la zone A. On peut aussi éventuellement translater le diaphragme dans son plan de telle sorte que seuls les électrons diffractés atteignent l'écran. Dans ce cas, les parties en position de Bragg apparaîtront claires à l'écran et les autres sombres (on parle alors d'**image en fond sombre**). La figure C.5 illustre cette possibilité de contraste fond sombre/fond clair.

Précisons au passage que les électrons diffractés par les échantillons cristallisés convergent dans le plan focal image de l'objectif : on obtient donc dans ce plan **le diagramme de diffraction (électronique) de l'échantillon** (Fig. C.3).

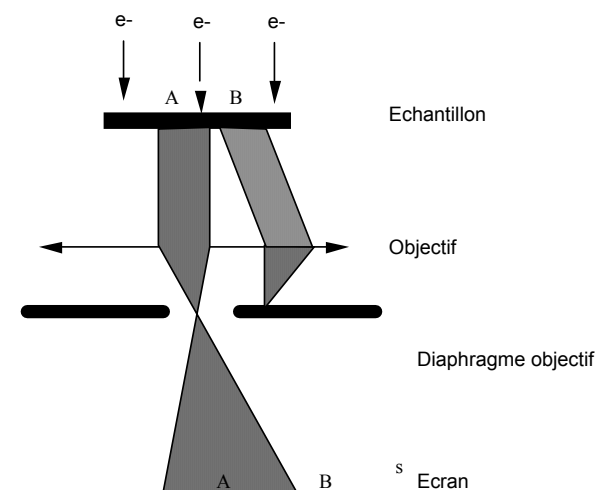


Fig. C.4 Origine du contraste de diffusion : la zone B de l'échantillon diffuse plus que la zone A. Il en résulte que l'image de la zone B est plus sombre car une grande proportion des électrons issus de cette zone a été arrêtée par le diaphragme placé dans le plan focal image de l'objectif (diaphragme objectif).

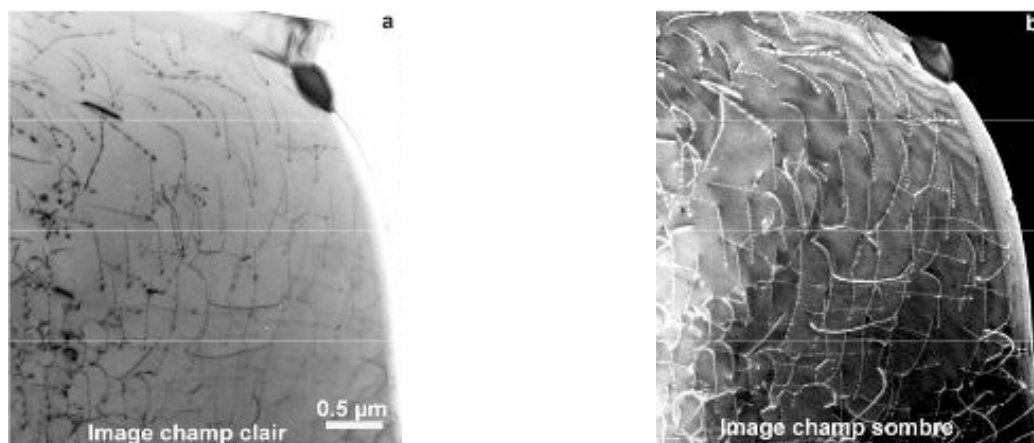


Fig. C.5 Dislocations dans un cristal d'AlN observées en fond clair (a) et en fond sombre (b)

II Spectroscopie de masse des ions et des neutres secondaires (SIMS et SNMS)

La **spectroscopie de masse des ions secondaires** est un procédé d'analyse de surface, qui consiste à **bombarder la surface de l'échantillon à analyser avec un faisceau d'ions** (en général oxygène ou césium). L'échantillon est alors pulvérisé, et une partie de la matière éjectée est ionisée. L'échantillon étant porté à haute tension, ces ions secondaires sont alors accélérés vers un **spectromètre de masse** qui permet de déterminer la nature des atomes composant la surface de l'échantillon. Ce dernier étant gravé au fur et à mesure de l'analyse, cette technique permet également la réalisation de **profils en profondeur**.

Par ailleurs, la matière pulvérisée est également constituée de **neutres**. En faisant passer une partie de ceux-ci dans une **chambre d'ionisation**, ils peuvent également permettre d'accéder à la composition atomique de la surface étudiée, via un **spectromètre de masse**. C'est le principe de la **spectroscopie de masse des neutres secondaires**.

III Spectroscopie Auger

Un spectroscope Auger est un appareil très semblable à un MEB. Comme ce dernier, il comporte un canon électronique qui bombarde l'échantillon. Sous l'effet de ces électrons incidents de forte énergie, un électron de cœur peut être arraché aux atomes-cibles. Un électron d'une couche moins profonde va alors s'approprier la place vacante. Le surplus d'énergie ainsi créé au niveau de l'atome peut être libéré de 2 façons :

- par l'émission d'un photon X (Fig. C.6).
- par l'éjection d'un électron d'une couche peu liée, appelé **électron Auger** (Fig. C.7).

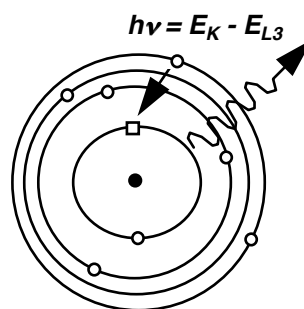


Fig. C.6 Emission d'un photon X suite à l'éjection d'un électron des couches profondes

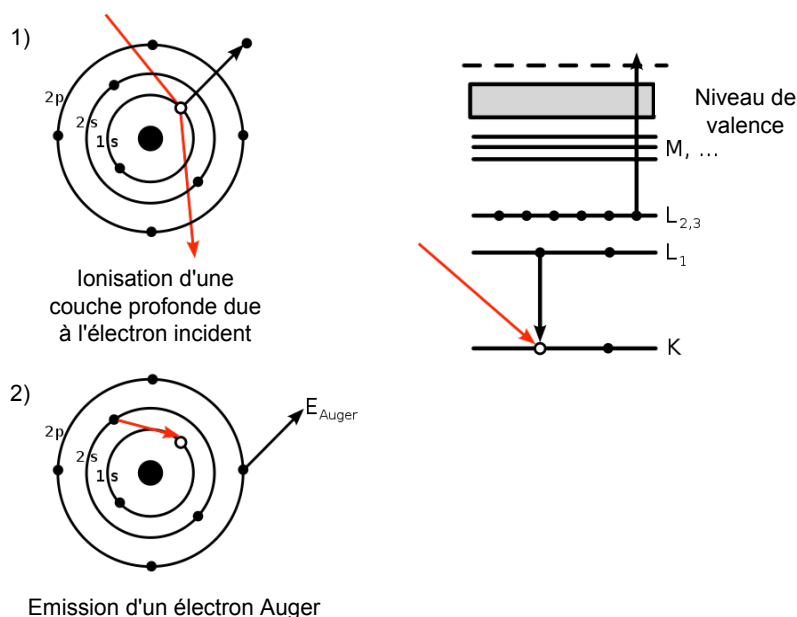


Fig. C.7 Processus d'émission des électrons Auger

Les énergies de ces deux rayonnements, dépendant directement de la structure électronique des atomes concernés, constituent une **signature caractéristique** de ces derniers. Leur détermination conduit à deux techniques d'analyse chimique :

- la spectroscopie par dispersion d'énergie des photons X (EDXS).
- la spectroscopie Auger.

Les performances de ces techniques sont cependant bien différentes :

- du fait de la profondeur de pénétration très réduite des électrons Auger (≈ 10 nm), la **spectroscopie Auger** permet une **analyse chimique de l'extrême surface** de l'échantillon. Dans le cas de l'EDXS, la profondeur explorée est bien plus importante, proche de $1\mu\text{m}$.
- le mode de désexcitation d'un atome dépend principalement de sa masse : si les éléments légers émettent volontiers des électrons Auger, ce n'est pas le cas des plus lourds qui libèrent plutôt des photons X. Autrement dit, **la spectroscopie Auger donne accès aux éléments légers** et l'EDXS aux éléments plus lourds.

IV Microscopie à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique est un type de microscope à sonde locale qui sert à visualiser la **topographie** de la surface d'un échantillon, et d'en estimer la **rugosité**. Pour cela, on utilise les interactions de type Van der Waals existant entre l'échantillon et une pointe montée sur un microlevier. **La pointe balaie (scanne) la surface à analyser, en étant placée quelques nanomètres au-dessus de cette dernière, et on agit sur sa hauteur selon un paramètre de rétroaction.** Un

ordinateur enregistre cette hauteur et peut ainsi reconstituer **une image en 3 dimensions de la surface**.

Un des modes couramment utilisé est la modulation d'amplitude, encore appelé *tapping*, qui consiste à faire vibrer le levier à sa fréquence propre de résonance (typiquement de l'ordre de la centaine de kHz), avec une certaine amplitude. Quand la pointe interagit avec la surface, l'amplitude décroît (parce que la fréquence de résonance change). La rétroaction se fait alors sur l'amplitude d'oscillation du levier.

La résolution latérale est de l'ordre de la dizaine de nanomètres, et **la résolution verticale atteint l'angström**.

V Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique optique de caractérisation et d'analyse des surfaces, fondée sur le **changement d'état de polarisation de la lumière** lorsqu'elle se réfléchit à la surface d'un échantillon. Le principal avantage de cette technique est son caractère **non-destructif**.

Parmi les nombreuses possibilités offertes par l'ellipsométrie, nous retiendrons celle consistant à **déterminer les épaisseurs des différentes composantes d'une structure multicouche**, de la gamme micrométrique à la gamme nanométrique. Cette détermination est réalisée en cherchant à faire coïncider les résultats expérimentaux obtenus (quant aux modifications de l'état de polarisation de la lumière) à ceux déduits de calculs numériques. Afin de mener à bien ces derniers, il est nécessaire de préciser initialement la structure de l'échantillon, en indiquant au programme de calcul la nature des différentes "couches", mais également l'ordre de grandeur de leur épaisseur. Les paramètres sur lesquels va jouer le programme afin de réaliser le "fit" sont précisément ces différentes épaisseurs, qui s'en trouvent ainsi, *in fine*, déduites.