

UNIVERSITE DE LIMOGES

Faculté des Sciences et Techniques

Ecole Doctorale Sciences-Technologie-Santé

Thèse n° : 57-2007

T H E S E

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Sciences des Procédés Céramiques et Traitements de Surface

Présentée et soutenue publiquement par

Christophe CIBERT

Le 19 octobre 2007

**FILMS MINCES D'OXYDE ET DE NITRURE D'ALUMINIUM
POUR APPLICATIONS HYPERFREQUENCES ;
SYNTHESE PAR PLD ET PECVD ET CARACTERISATIONS**

Thèse dirigée par A. CATHERINOT et J. DESMAISON

PRESIDENT

Dominique CROS	Professeur, XLIM	Université de Limoges
----------------	------------------	-----------------------

RAPPORTEURS

Michel JAOUEN	Professeur, LMP	Université de Poitiers
---------------	-----------------	------------------------

Eric MILLON	Professeur, GREMI	Université d'Orléans
-------------	-------------------	----------------------

EXAMINATEURS

Florent TETARD	Maître de conférence, LPMTM	Université Paris XIII
----------------	-----------------------------	-----------------------

Alain CATHERINOT	Professeur, SPCTS	Université de Limoges
------------------	-------------------	-----------------------

Christelle TIXIER	Maître de conférence, SPCTS	Université de Limoges
-------------------	-----------------------------	-----------------------

INVITES

Corinne CHAMPEAUX	Maître de conférence, SPCTS	Université de Limoges
-------------------	-----------------------------	-----------------------

Olivier MASSON	Maître de conférence, SPCTS	Université de Limoges
----------------	-----------------------------	-----------------------

Frédéric DUMAS-BOUCHIAT	Maître de conférence, LLN	Université de Grenoble 1
-------------------------	---------------------------	--------------------------

UNIVERSITE DE LIMOGES

Faculté des Sciences et Techniques

Ecole Doctorale Sciences-Technologie-Santé

Thèse n° : 57-2007

T H E S E

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Sciences des Procédés Céramiques et Traitements de Surface

Présentée et soutenue publiquement par

Christophe CIBERT

Le 19 octobre 2007

**FILMS MINCES D'OXYDE ET DE NITRURE D'ALUMINIUM
POUR APPLICATIONS HYPERFREQUENCES ;
SYNTHESE PAR PLD ET PECVD ET CARACTERISATIONS**

Thèse dirigée par A. CATHERINOT et J. DESMAISON

PRESIDENT

Dominique CROS	Professeur, XLIM	Université de Limoges
----------------	------------------	-----------------------

RAPPORTEURS

Michel JAOUEN	Professeur, LMP	Université de Poitiers
---------------	-----------------	------------------------

Eric MILLON	Professeur, GREMI	Université d'Orléans
-------------	-------------------	----------------------

EXAMINATEURS

Florent TETARD	Maître de conférence, LPMTM	Université Paris XIII
----------------	-----------------------------	-----------------------

Alain CATHERINOT	Professeur, SPCTS	Université de Limoges
------------------	-------------------	-----------------------

Christelle TIXIER	Maître de conférence, SPCTS	Université de Limoges
-------------------	-----------------------------	-----------------------

INVITES

Corinne CHAMPEAUX	Maître de conférence, SPCTS	Université de Limoges
-------------------	-----------------------------	-----------------------

Olivier MASSON	Maître de conférence, SPCTS	Université de Limoges
----------------	-----------------------------	-----------------------

Frédéric DUMAS-BOUCHIAT	Maître de conférence, LLN	Université de Grenoble 1
-------------------------	---------------------------	--------------------------

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein des équipes "Plasma - Laser - Matériau" et "PECVD" du laboratoire SPCTS de l'Université de Limoges sous la direction des Professeurs A. Catherinot et J. Desmaison. Pour m'avoir accueilli dans leurs équipes, pour tous leurs conseils et leurs compétences, et finalement pour m'avoir communiqué leur passion pour la recherche scientifique, je tiens à leur exprimer ma plus vive reconnaissance. Je regrette cependant que M. Desmaison n'ait pas pu assister à l'aboutissement de ce travail.

Je souhaite également remercier Corinne Champeaux pour tout ce qu'elle a fait pour moi pendant ces années passées ensemble, que ce soit en recherche et en enseignement, son aide précieuse, sa disponibilité et toute sa gentillesse.

Je voudrais également remercier Christelle Tixier et Pascal Tristant pour leur aide et leurs conseils dans la réalisation des dépôts PECVD.

J'adresse mes respectueux remerciements :

- à Michel Jaouen et Eric Million pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail en acceptant d'être rapporteurs,
- à Dominique Cros qui m'a fait l'honneur de faire partie de ce jury et l'avoir présidé.

Je tiens également à remercier :

- Gilles Troliard pour les précieuses analyses MET et l'enthousiasme qu'il a porté dès le départ pour l'étude des couches minces d'AIN,
- Olivier Masson pour les analyses par DRX en incidence faible et les nombreuses heures passées à me faire comprendre toutes les subtilités de l'interprétation de ces analyses,
- Florent Tétard, qui est à l'origine des travaux sur les couches d'AIN déposées à température ambiante, pour les mesures en PFM et les quelques jours passés à Villetaneuse,
- Fabrice Rossignol et Valérie Coudert pour les analyses AFM,
- toutes les personnes d'XLIM qui ont contribué à la réalisation des MEMS : Aurelian Crunteanu, Arnaud Pothier, Matthieu Chatras, Ji Fan et Benjamin Lacroix.

Bien sûr, je ne saurais oublier tous ceux avec qui j'ai pu travailler pendant ces quelques années :

- T. Delage, pour ses interminables discussions qui continuent actuellement !!!
- J.C. Orlianges, un mec super qui s'est (malheureusement) reconverti dans l'élevage des chevaux,
 - F. Dumas-Bouchiat, pour toute sa richesse, son côté musical et notre passion footballistique (à bientôt à Marseille),
 - tous les thésards avec qui j'ai partagé cette aventure : Sébastien R., Sébastien M., Gustavo, Ramuntxo, Olivier, Fabrice, Hervé, Aure, ...
 - tous les stagiaires qui sont venus au laboratoire : Salman, Elodie, Marie, Nicolas ...
 - tous les techniciens et ingénieurs du laboratoire, en particulier Nicolas Lory pour son aide précieuse en mécanique et Daniel Tétard pour la réalisation des cibles d'AIN,
 - toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à ce travail et que je ne citerai pas afin de ne pas en oublier,
 - les enseignants grâce à qui j'ai pu découvrir le monde de l'enseignement, et plus particulièrement Agnès Desfarges-Berthelemot.

Enfin, merci à mes parents et à ma sœur pour leur amour et leur soutien.

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre premier.....	7
Les nouveaux matériaux dans les applications hyperfréquences	7
A. Deux nouveaux matériaux diélectriques dans les circuits hyperfréquences	9
I. L'alumine Al_2O_3	9
I.1. Structures cristallographiques	9
I.2. Propriétés et domaines d'applications de l'alumine.....	10
II. Le nitrure d'aluminium AlN	11
II.1. Structures cristallographiques.....	11
II.2. Propriétés et domaines d'applications du nitrure d'aluminium	11
II.3. Dépôts de nitrure d'aluminium	13
B. La piézoélectricité.....	14
I. Historique	14
II. Définition de la piézoélectricité, matériaux piézoélectriques	15
III. Equations de la piézoélectricité	16
C. Applications de l'alumine et du nitrure d'aluminium dans les systèmes hyperfréquences. 19	
I. Les MEMS.....	20
II. Micro-commutateurs et varactors.....	21
II.1. Description.....	21
II.2. Avantages et inconvénients.....	24
II.3. Intégration des couches d'alumine dans les MEMS RF	24
III. Les dispositifs à ondes acoustiques.....	25
III.1. Les ondes acoustiques	25
III.2. Les dispositifs à ondes acoustiques de surface.....	27
III.2.1. Description	27
III.2.2. Modification de la fréquence de résonance des dispositifs à ondes de surface	28
III.2.2.1. Influence de la longueur d'onde	29
III.2.2.2. Influence de la vitesse des ondes acoustiques	30
III.2.3. Propagation de l'onde piézoélectrique	30
III.3. Les dispositifs à ondes acoustiques de volume BAW	31
III.3.1. Description	31
III.3.2. Fréquence de résonance d'un BAW	32
III.3.3. Paramètres fondamentaux d'un résonateur BAW.....	33

III.3.4. Représentations électriques d'un résonateur BAW.....	36
III.3.4.1. Le modèle de Mason [Rosenbaum]	36
III.3.4.2. Le modèle de Butterworth - Van Dyke [Rosenbaum]	36
III.3.4.3. Comparaison des deux modèles.....	37
III.3.5. Isolation de l'onde acoustique dans les résonateurs.....	38
III.3.5.1. Isolation par l'air ou le vide	38
III.3.5.2. Isolation par un miroir acoustique	40
III.4. Propriétés nécessaires des couches minces piézoélectriques	41
D. Conclusion.....	41
E. Bibliographie	42
Chapitre deux	47
Dispositifs expérimentaux et méthodes de caractérisation	47
A. Le dépôt par ablation par laser à impulsions	49
I. Introduction	49
II. Principe [Chrisey]	50
II.1. L'interaction faisceau laser-cible	51
II.1.1. Les phénomènes thermiques.....	51
II.1.2. Les phénomènes non thermiques.....	53
II.1.3. Ejection de particules condensées	53
II.2. L'expansion du panache	54
II.2.1. Expansion initiale	55
II.2.2. L'expansion 1D	55
II.2.3. L'expansion 3D	55
II.3. L'interaction matière éjectée-substrat.....	57
III. Dispositif expérimental de dépôt par PLD.....	58
III.1. Le laser	58
III.2. L'enceinte de dépôt	59
III.3. Le système de pompage et de contrôle de la pression de travail.....	60
III.4. Le système multicible	60
III.5. Le système porte-substrat	61
B. Les dépôts chimiques en phase vapeur assistés par plasma	63
I. Introduction	63
II. Les procédés dérivés de la CVD conventionnelle.....	64
II.1. Inconvénients de la CVD "thermique"	64

II.2. La CVD assistée par plasma	64
II.3. Géométrie des réacteurs	66
II.3.1. La PECVD en mode direct	68
II.3.2. La PECVD en mode indirect ou en bordure de plasma.....	68
II.3.3. Polarisation du porte-substrat positionné en post-décharge	68
III. Dispositif expérimental	69
III.1. Enceinte et structure excitatrice.....	69
III.2. Porte-substrat et système de chauffage.....	69
III.3. Pompes et mesure de la pression	70
III.4. Systèmes d'excitation	71
III.4.1. Excitation micro-onde	71
III.4.2. Polarisation radiofréquence du substrat	71
III.5. Distribution des gaz	71
C. Caractérisations des dépôts.....	72
I. Le profilomètre de surface DEKTAK IIA.....	73
II. La diffraction des rayons X.....	73
II.1. Analyse standard des couches minces : mesures en θ - 2θ	74
II.2. Rocking-curve.....	74
II.3. Analyse en incidence faible	75
II.3.1. Principe.....	75
II.3.2. Montage	76
III. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	76
IV. La nanoindentation	77
IV.1. Principe.....	77
IV.2. Détermination des propriétés mécaniques.....	79
IV.2.1. Mesure de la dureté	79
IV.2.2. Calcul du module d'Young	79
V. La microscopie électronique [Colliese]	80
V.1. La microscopie électronique à balayage.....	81
V.2. La microscopie électronique à transmission.....	82
VI. La microscopie à force atomique.....	85
VI.1. Principe.....	85
VI.2. Le mode piézoréponse.....	87
VI.2.1. Principe	88

VI.2.2. Précautions de manipulation	88
VI.2.3. Protocole expérimental	89
D. Bibliographie	90
Chapitre trois	93
Couches minces d'oxyde d'aluminium déposées par PLD et PECVD	93
A. Introduction	95
B. Conditions de dépôt	95
I. Dépôts par ablation laser	96
II. Dépôts par PECVD	98
C. Résultats.....	98
I. Caractérisations chimiques	98
I.1. Analyse par spectroscopie infrarouge	98
I.2. Analyse en composition : mesure du rapport O/Al.....	101
I.3. Etude de l'interface silicium-alumine	102
I.4. Mesure de la vitesse de gravure des couches d'alumine.....	104
II. Propriétés structurales	105
II.1. Structure cristallographique	105
II.2. Topologie de surface.....	107
III. Propriétés optiques et diélectriques	108
III.1. Propriétés diélectriques.....	108
III.2. Propriétés optiques	111
IV. Propriétés mécaniques	112
IV.1. Module d'Young et dureté	112
IV.2. Contraintes	114
D. Conclusion.....	117
E. Bibliographie	118
Chapitre quatre	121
Dépôts d'AlN par PLD et par PECVD.....	121
A. Introduction	123
B. Conditions de dépôt	123
I. Dépôts par ablation laser	123
I.1. Choix de la cible et fabrication	123
I.2. Paramètres de dépôt	125
II. Dépôts par PECVD	126

III. Caractérisations des substrats Si-Mo	126
III.1. Introduction	126
III.2. Caractérisation des substrats.....	128
C. Propriétés des couches d'AlN obtenues par ablation laser.....	132
I. Dépôts sur substrats silicium	132
I.1. Caractérisations structurales : diffraction de rayons X	132
I.2. Caractérisations par spectroscopie infrarouge.....	136
I.2.1. Mesures en transmittance.....	136
I.2.2. Mesures en absorption	138
I.3. Investigations par microscopie à force atomique (AFM)	141
II. Propriétés des couches d'AlN déposées sur substrats Si-Mo.....	144
II.1. Etude par diffraction des rayons X de couches déposées sur substrats Si-Mo	145
II.2. Investigations par microscopie à force atomique.....	150
D. Propriétés des couches d'AlN déposées par PECVD.....	154
I. Dépôts d'AlN sur silicium.....	154
I.1. Analyses par diffraction des rayons X	154
I.2. Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR).....	157
I.2.1. Mesures infrarouges en transmission.....	158
I.2.2. Mesures infrarouges en absorption	160
I.3. Analyses par microscopie à force atomique.....	162
II. Dépôts d'AlN sur substrat Si-Mo.....	164
II.1. Analyse par diffraction des rayons X.....	164
II.2. Analyses par AFM	167
E. Comparaison des propriétés des couches déposées par PLD et par PECVD et conclusion	168
I. Propriétés cristallographiques.....	169
II. Caractérisations par spectroscopie infrarouge.....	170
III. Etat de surface des couches.....	170
IV. Conclusion	170
F. Bibliographie.....	171
Chapitre cinq	175
Optimisation des propriétés des couches d'AlN déposées par PLD; application à la réalisation de composants FBAR.....	175
A. Introduction	177

B. Couches d'AlN déposées à température ambiante	177
I. Caractérisations par microscopie électronique à transmission.....	177
I.1. Préparation des échantillons.....	177
I.2. Résultats pour des couches réalisées à 3 J.cm^{-2}	178
I.3. Effet de la fluence	181
I.3.1. Couches réalisées à 6 J.cm^{-2}	181
I.3.2. Couches réalisées à 9 J.cm^{-2}	186
I.4. Discussion	188
I.5. Comparaison avec la littérature.....	188
II. Analyses par diffraction des rayons X en incidence faible	189
II.1. Analyse microstructurale par diffraction des rayons X	189
II.2. Procédure expérimentale.....	192
II.3. Résultats.....	194
C. Optimisation des paramètres de dépôt d'AlN.....	197
I. Fluence de 6 J.cm^{-2}	198
II. Fluence de 9 J.cm^{-2}	199
III. Influences du paramètre de dépôt fluence sur les propriétés structurales des couches d'AlN.....	200
D. Propriétés piézoélectriques : mesure du coefficient d_{33}	200
I. Mesures.....	201
II. Mesures et discussion.....	202
II.1. Couches d'AlN déposées en température	202
II.2. Couches déposées à température ambiante.....	205
E. Intégration des couches d'AlN par PLD dans des dispositifs à ondes acoustiques.....	206
I. Fabrication de dispositifs FBAR	206
II. Etude des propriétés des couches de molybdène servant d'électrodes inférieures en fonction des conditions de dépôt.....	209
II.1. Caractérisation par diffraction des rayons X	210
II.2. Mesure de résistivité	213
F. Conclusion	215
G. Bibliographie	216
Conclusion générale	219
Liste des publications	227
ANNEXES	231

Introduction générale

L'évolution de la demande en appareils électroniques de consommation quotidienne (téléphones portables, ordinateurs portables, baladeurs MP3, PDA, GPS ...) a nécessité, de la part des fabricants, de très gros efforts de recherche afin que ces appareils puissent intégrer un nombre croissant de nouvelles fonctionnalités dans un volume modéré. Une course s'est donc engagée pour réduire au maximum la taille des composants tout en améliorant leurs propriétés et leurs performances.

La diminution en taille des composants a été rendue possible par l'utilisation de couches minces de matériaux, diélectriques notamment, d'épaisseur comprise entre quelques nanomètres et quelques microns, et possédant les propriétés requises par les cahiers des charges.

L'augmentation du nombre de consommateurs et de services disponibles nécessite, de son côté, l'augmentation des fréquences d'utilisation. Pour travailler à des fréquences de plus en plus élevées, électroniciens et "hommes des matériaux" se sont attachés à concevoir des filtres à la topologie nouvelle et basés sur des matériaux utilisant des propriétés très particulières. Ainsi sont apparus les dispositifs à ondes acoustiques, basés sur l'utilisation de matériaux piézoélectriques. Le développement des matériaux en couches minces permet maintenant de travailler à des fréquences supérieures au GHz.

Ainsi, tous les fabricants sont passés par l'étape de développement de procédés de dépôt de couches minces et d'optimisation des paramètres de dépôt en fonction des propriétés recherchées pour les matériaux. Ces méthodes de dépôt sont nombreuses et variées, nous pouvons citer parmi les principales le dépôt chimique en phase vapeur (CVD, Chemical Vapor Deposition) et tous ses dérivés, l'épitaxie par jet moléculaire (MBE, Molecular Beam Epitaxy), ainsi que les procédés physiques de dépôt tels que l'évaporation, la pulvérisation ou encore l'ablation par laser impulsif (PLD, Pulsed Laser Deposition). La plupart de ces procédés de dépôt sont aujourd'hui arrivés à maturité et sont parfaitement intégrés ou en cours d'intégration dans les chaînes de fabrication de microélectronique.

Ces différents procédés ont permis de déposer des couches minces de l'oxyde le plus utilisé par la microélectronique : l'oxyde de silicium SiO_2 . Matériau fiable, stable, facile à obtenir et parfaitement intégré dans la technologie silicium, la silice a permis une forte diminution de la taille des composants. Cependant, sa permittivité diélectrique faible ($\epsilon_r = 3,9$) et l'augmentation des courants de fuite avec la diminution en taille des condensateurs à base de silice a obligé les fabricants à chercher de nouvelles pistes, notamment avec des matériaux possédant une permittivité diélectrique plus élevée.

En conséquence, de nouveaux matériaux diélectriques ont été développés sous forme de couches minces. Parmi eux, l'oxyde et le nitrure d'aluminium présentent des propriétés très intéressantes.

L'oxyde d'aluminium, que nous appellerons parfois, à tort selon les cristallographes, alumine, possède d'excellentes propriétés mécaniques, diélectriques et optiques. Ce matériau, déposé par toutes les méthodes de dépôt, a également été étudié au laboratoire et a notamment fait l'objet d'une collaboration avec l'institut de recherche XLIM pour l'intégrer dans des structures de type MEMS.

Le nitrure d'aluminium (AlN), matériau comparable à l'alumine de par ses propriétés mécaniques, optiques et diélectriques, possède en plus la particularité d'être piézoélectrique, ce qui lui a ouvert un champ d'applications supplémentaire comme matériau "actif" dans des dispositifs à ondes acoustiques. L'AlN a été pendant très longtemps concurrencé par l'oxyde de zinc qui présente des propriétés piézoélectriques très légèrement supérieures. Mais, du fait de sa stabilité en température et de son inertie chimique qui permet de l'utiliser dans des environnements très agressifs, des études sur les conditions de dépôt permettant l'obtention de couches d'AlN orientées (002) (orientation qui présente la meilleure réponse piézoélectrique) ont été menées pendant ces dix dernières années. Des études plus particulières ont été réalisées sur les propriétés piézoélectriques de l'AlN, grâce à l'avènement de méthodes de caractérisation qui permettent de l'étudier à l'échelle nanométrique.

C'est avec l'idée d'intégrer les couches d'alumine et d'AlN dans des dispositifs microélectroniques que nous avons envisagé l'étude des propriétés de couches minces de ces deux matériaux déposées par PECVD et par PLD. En particulier, le travail de recherche sur l'AlN a été consacré à l'optimisation des conditions de dépôt permettant la croissance de couches d'AlN orientées (002) à la température de substrat la plus basse possible.

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, je m'attacherai à présenter les propriétés générales de l'oxyde et du nitrure d'aluminium, puis je ferai une description succincte de la piézoélectricité. Enfin, une revue non exhaustive des dispositifs MEMS réalisés par l'institut XLIM, en collaboration avec le SPCTS, sera établie.

Le deuxième chapitre sera consacré à la description détaillée des procédés de dépôt qui ont permis la réalisation des couches d'alumine et d'AlN, à savoir la PLD et la PECVD. J'évoquerai également les dispositifs utilisés pour caractériser les échantillons.

Le chapitre 3 concernera l'étude de l'influence de la température du substrat sur les propriétés structurales, mécaniques, optiques et diélectriques de couches minces d'alumine

déposées par PLD et par PECVD. Le but de cette étude est de déterminer les qualités de chacune des couches afin de les utiliser dans les "bonnes" applications.

Dans le chapitre 4, une étude sera menée sur les propriétés de couches minces d'AlN déposées par PLD et par PECVD. Le but de cette étude est principalement basé sur la recherche des conditions de dépôt qui permettent d'obtenir des couches d'AlN orientées (002) à la température de substrat la plus basse possible. Nous verrons que le procédé PLD est le mieux adapté pour remplir cette condition

Enfin, le chapitre 5 sera consacré à l'optimisation de couches minces d'AlN piézoélectriques dans le but d'intégrer ces couches dans des dispositifs à ondes acoustiques de volume de type FBAR (pour Film Bulk Acoustic wave Resonator).

Chapitre premier

Les nouveaux matériaux dans les applications hyperfréquences

Parmi tous les matériaux diélectriques qui peuvent être utilisés dans les applications hyperfréquences, que ce soit comme couche diélectrique "passive" ou comme matériau "actif", les composés à base d'aluminium nous sont apparus très attractifs. Tout d'abord comme couche diélectrique, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'alumine Al_2O_3 . C'est un oxyde facile à synthétiser qui possède de bonnes propriétés, diélectriques notamment, y compris pour des films réalisés à température ambiante, compatibles avec les technologies de microélectronique.

Concernant l'utilisation de matériaux "actifs", la réalisation de composants à ondes acoustiques nécessite l'emploi de matériaux dits piézoélectriques. Les composés III-V sont favorisés pour ces applications, notamment le nitrure d'aluminium (AlN) qui a été retenu pour notre étude. L'AlN est en effet un matériau totalement intégrable dans la technologie silicium, contrairement au PZT et au ZnO, dont les éléments sont peu compatibles avec la microélectronique (Zn) ou complètement interdits (Pb).

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord décrire les propriétés de l'alumine et du nitrure d'aluminium, puis nous définirons la piézoélectricité. Enfin, dans une dernière partie, nous donnerons quelques exemples d'applications de ces matériaux en microélectronique.

A. Deux nouveaux matériaux diélectriques dans les circuits hyperfréquences

I. L'alumine Al_2O_3

I.1. Structures cristallographiques

Trois grandes familles d'alumine peuvent être distinguées :

- les hydrates : trihydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$, oxyhydroxyde d'aluminium AlOOH ;
- les alumines de transition : elles sont le résultat de la décomposition des hydrates (phases β , γ , δ , ...);
- l'alumine α : correspondant à la phase ultime de la décomposition thermique de l'alumine, elle est la phase thermodynamiquement stable de l'alumine. Le saphir (ou corindon) est la forme monocristalline de l'alumine α .

La structure de l'alumine α est définie comme un sous-réseau d'ions oxygène de structure hexagonale dans laquelle les cations Al^{3+} occupent 2/3 des sites octaédriques. La

maille élémentaire est rhomboédrique, de paramètres de maille $a = 4,758 \text{ \AA}$ et $c = 12,991 \text{ \AA}$ (fiche JCPDS 10-0173).

La structure de l'alumine γ est quant à elle basée sur une structure spinelle de type AB_2O_4 (paramètre de maille $a = 7,939 \text{ \AA}$, fiche JCPDS 50-471) dans laquelle :

- 32 ions O^{2-} occupent tous les sites dédiés aux oxygènes de la structure spinelle;
- les ions Al^{3+} sont répartis sur deux types de couche : sur une première couche, l'ensemble des sites octaédriques est occupé tandis que sur la deuxième, les ions Al^{3+} occupent les sites tétraédriques et octaédriques;
- les lacunes sont distribuées aléatoirement dans les sites tétraédriques.

I.2. Propriétés et domaines d'applications de l'alumine

L'alumine est une très bonne alternative à la silice SiO_2 de par ses propriétés supérieures. Une température de fusion plus élevée ainsi qu'un coefficient de dilatation plus proche de celui des aciers ($\alpha_a \sim 16.10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et une conductivité thermique plus importante permettent l'utilisation de l'alumine à haute température. Elle présente de plus une dureté beaucoup plus élevée que la silice (30 GPa pour l'alumine α contre 7 GPa pour la silice fondue), conduisant à son introduction comme abrasif ou comme revêtement protecteur pour outils de coupe et composants optiques [Gottmann]. Elle possède également un module d'Young très élevé, de 400-440 GPa pour l'alumine α [De Renzo].

L'alumine est transparente dans le visible, son indice de réfraction (1,76 pour la phase α à 632,8 nm, 1,7 pour la phase γ), supérieur à celui de la silice, permet de l'utiliser comme guide d'onde, notamment en dopant les couches avec des métaux (Ti, Cr) ou des terres rares (Er, Eu par exemple) [Haanappel, Pillonnet].

La permittivité relative de l'alumine, comprise entre 9 et 10, autorise son utilisation comme couche mince diélectrique et permet de réduire la taille des composants MOS (Metal-Oxyde-Semiconducteur) et MEMS (Micro-ElectroMechanical Systems) dans lesquels elle est intégrée, en comparaison à la permittivité de la silice ($\epsilon_r = 3,9$). La permittivité peut être fortement augmentée, selon la fréquence de fonctionnement, grâce à un dopage par des agrégats métalliques de taille nanométrique [Dumas]. L'alumine peut également être utilisée comme matériau de structure pour les MEMS grâce à ses excellentes propriétés mécaniques (module d'Young de 130 GPa pour une couche déposée par ablation laser à température ambiante) [Orlianges].

Généralement, les propriétés des couches minces d'alumine sont inférieures à celles de l'alumine massive et dépendent du procédé de dépôt ainsi que des conditions expérimentales.

Par exemple, l'indice de réfraction dépend des contraintes présentes dans le film et de sa densité [Gottmann, Drüsedau, Lin_1]. Les dépôts d'alumine sont tout de même de bonne qualité pour permettre leur industrialisation pour différentes applications.

II. Le nitrure d'aluminium AlN

II.1. Structures cristallographiques

Le nitrure d'aluminium est un composé III-V très stable sous sa forme stœchiométrique, même à haute température, cette stabilité étant obtenue grâce à une forte énergie de liaison (11,5 eV).

L'AlN possède deux structures cristallographiques :

- une structure hexagonale thermodynamiquement stable de type wurtzite (figure 1.1), de paramètres de maille $a = 3,1114 \text{ \AA}$ et $c = 4,9792 \text{ \AA}$ (fiche JCPDS 25-1133);

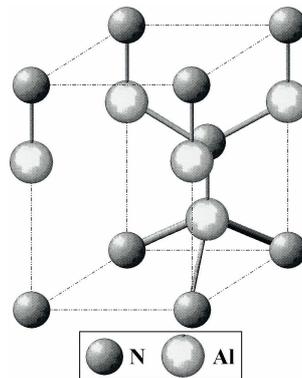


Figure 1.1 : Maille hexagonale de la structure wurtzite du nitrure d'aluminium.

- une structure cubique métastable de type zinc blende, de paramètre de maille $a = 4,0450 \text{ \AA}$ (fiche JCPDS 46-1200).

La structure cubique semble posséder des propriétés relativement intéressantes, notamment une moins grande diffusion des phonons, une conductivité thermique ainsi qu'une vitesse de propagation des ondes acoustiques plus élevées que celles de la structure wurtzite, grâce à son degré de symétrie plus élevé. Cette structure a pu être synthétisée par épitaxie par jet moléculaire assistée par plasma [Thompson] ou par ablation laser [Lin, Wang], mais les publications relatives à cette structure restent très largement minoritaires par rapport à celles concernant la synthèse de la phase hexagonale.

II.2. Propriétés et domaines d'applications du nitrure d'aluminium

Le nitrure d'aluminium est un matériau semi-conducteur possédant une énergie de bande interdite élevée (5 à 6,2 eV [Loughin, Strassburg, Vispute]), permettant son

introduction comme matériau de base pour la fabrication de détecteurs UV sous forme de solution solide avec le nitrure de gallium ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$) [Razeghi]. Il sert également de couche tampon pour la croissance de films minces de nitrure de gallium pour la fabrication de diodes laser UV [Wang_1, Zhang].

L'AlN possède globalement des propriétés très proches de celles de l'alumine : nous pouvons citer par exemple son module d'Young (300 GPa) et sa dureté (15 GPa), sa permittivité diélectrique ($\sim 8-10$ selon son orientation cristallographique) ainsi que sa résistivité (de l'ordre de $10^{13} \Omega\cdot\text{cm}$). C'est pourquoi le nitrure d'aluminium pourra être utilisé dans les mêmes domaines d'applications que l'alumine. Il possède cependant un indice de réfraction plus élevé que celui de l'alumine (entre 1,8 et 2,2 à 632,8 nm selon sa nature cristalline) ainsi qu'une très grande transparence dans le visible et dans le proche infrarouge de 400 nm à 3 μm . Il sera donc couramment utilisé en tant que matériau de protection pour l'optique ou comme fenêtre infrarouge [Zhang_1].

Le nitrure d'aluminium possède également des propriétés qui en font un matériau "à part". En effet, sa conductivité thermique est comparable à celle des métaux (de 200 à 300 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ suivant sa nature mono ou polycristalline) alors que, d'un point de vue électrique, il se comporte comme un isolant. Cette caractéristique en fait un substrat très intéressant pour des applications en électronique de puissance (très bon dissipateur de chaleur).

Enfin, ce matériau présente de bonnes propriétés piézoélectriques (coefficient piézoélectrique d_{33} compris entre 5 et 7 $\text{pm}\cdot\text{V}^{-1}$ [Tsubouchi, Kamiya, Lueng], coefficient de couplage électromécanique de l'ordre de 6-7 %). Il possède également les vitesses de propagation des ondes acoustiques les plus élevées parmi tous les matériaux piézoélectriques :

- vitesse des ondes acoustiques de surface : 5500 à 6000 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$;
- vitesse des ondes acoustiques de volume : $\sim 11000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Ces propriétés font du nitrure d'aluminium un excellent candidat pour des dispositifs à ondes acoustiques de surface (SAW, Surface Acoustic Wave) et de volume (BAW, Bulk Acoustic Wave). Il entre toutefois en concurrence avec l'oxyde de zinc (ZnO), premier matériau utilisé dans ce genre de dispositifs, qui possède un coefficient piézoélectrique d_{33} beaucoup plus élevé ($\sim 11-15 \text{ pm}\cdot\text{V}^{-1}$ [Kamiya, Wang_2]) et un coefficient de couplage électromécanique légèrement supérieur (7-8 %), ou bien avec le PZT, très bon matériau piézoélectrique. Mais l'AlN leur est souvent préféré du fait de sa meilleure compatibilité dans la technologie des circuits intégrés.

II.3. Dépôts de nitrure d'aluminium

Toutes les méthodes de dépôt de couches minces (CVD (pour Chemical Vapor Deposition) et dérivés, pulvérisation, évaporation et ablation laser) ont été utilisées pour réaliser des films d'AlN, le plus souvent pour des applications comme résonateurs à ondes acoustiques. Dans ce cas, l'orientation telle que l'axe *c* soit perpendiculaire au substrat (ou encore que les plans (*00l*) soient parallèles au substrat) a été recherchée.

Cette orientation a été obtenue par CVD à des températures élevées (1000-1200°C) [Dollet, Dollet_1, Gorodetsky] et par MOCVD et PECVD à des températures sensiblement inférieures (~ 400 à 1100°C) [Joo, Hu, Suetsugu]. Cependant, ces températures de dépôt sont peu compatibles avec les technologies de fabrication en microélectronique, et de plus, ces procédés emploient des précurseurs gazeux à base de carbone et d'hydrogène, voire de chlore, qui se retrouvent en quantités plus ou moins importantes dans les dépôts, ce qui peut modifier les propriétés du matériau déposé.

Pour diminuer les quantités d'impuretés dans les couches minces d'AlN, l'utilisation de la PVD (pour Physical Vapor Deposition) a été favorisée, notamment la pulvérisation cathodique (DC et RF) de cibles d'aluminium sous atmosphère d'azote ou d'un mélange d'azote et d'argon [Hwang, Ishihara, Kusaka]. Actuellement, cette méthode reste la plus employée pour le dépôt d'AlN comme couche piézoélectrique, car des films minces déposés "à température ambiante" présentent déjà l'orientation adéquate [Clemente, Randriamora] (en fait, le substrat est chauffé indirectement par bombardement ionique et électronique, la température de dépôt est alors comprise entre 100°C et 200°C). De plus, la pulvérisation est largement implantée dans le domaine industriel, le passage de la R&D à la production se fait donc aisément.

Cependant, l'argon utilisé pour la pulvérisation des cibles d'aluminium contamine lui aussi les dépôts d'AlN, ce qui crée des défauts dans les dépôts (contraintes résiduelles en compression importantes) et en modifie les propriétés cristallographiques et structurales [Vergara].

L'ablation laser (ou PLD : Pulsed Laser Deposition) apparaît comme un nouveau moyen d'obtenir des dépôts de qualité proche de ceux réalisés par pulvérisation, avec une quantité moindre d'impuretés, mais à une température de dépôt sensiblement supérieure à celle utilisée en PVD. De nombreuses études ont ainsi porté sur le dépôt de nitrure d'aluminium par PLD à la fin des années 1990 et le début des années 2000, sur des substrats très simples comme le silicium (100) et (111) [Kumar_1, Meinschien, Tabbal, Liu, An, Ristoscu] ou encore l'alumine saphir [Vispute, Feiler, Six, Okamoto, Meinschien_1, Keckes],

avant de connaître un ralentissement. Depuis environ deux ans, l'ablation laser est à nouveau employée pour le dépôt d'AlN sur des substrats moins utilisés comme le ruthénium [Inoue] ou le cuivre [Inoue_1], mais d'un intérêt évident pour la réalisation de composants à ondes acoustiques car conducteurs électriques.

B. La piézoélectricité

I. Historique

La piézoélectricité, la pyroélectricité et la ferroélectricité sont des phénomènes connus depuis un peu plus d'un siècle. L'apparition de charges par l'application d'une contrainte mécanique sur un cristal fut observée pour la première fois par l'Abbé R. J. Haüy sur certains cristaux : c'est l'effet piézoélectrique direct. Cet effet fut étudié de manière plus rigoureuse par les frères Pierre et Jacques Curie en 1880 sur des cristaux de quartz. Lippmann prédit l'existence de l'effet piézoélectrique inverse : l'application d'un champ électrique dans un cristal provoque la déformation mécanique de ce cristal. L'effet inverse fut observé pour la première fois par les frères Curie en 1881.

La première application de cette propriété, toujours due aux frères Curie, est encore utilisée aujourd'hui dans les réacteurs de dépôt de couches minces : la balance à quartz. La fréquence de vibration d'un cristal est modifiée par l'effet de charge (ou effet d'inertie) d'une masse déposée à sa surface, et permet donc de mesurer cette masse directement.

Les premières véritables utilisations de composants piézoélectriques n'eurent lieu qu'à partir de la Première Guerre Mondiale. Paul Langevin, sur une idée de Chilowsky, mit au point un générateur d'ondes ultrasonores pour la détection sous-marine basé sur l'emploi du quartz : c'est l'invention du Sonar (fréquence de résonance : 40 kHz). Le principe du Sonar a ensuite été étendu aux ondes électromagnétiques : invention du Radar dans les années 30. Aujourd'hui, ce principe est appliqué à l'échographie (médecine, métallurgie).

Les céramiques piézoélectriques de synthèse apparaissent dans les années 40 (Seconde Guerre Mondiale) et permettent un net élargissement des applications de l'effet piézoélectrique, avec des céramiques telles que le titanate de baryum (BaTiO_3) ou les solutions solides de zircono-titanate de plomb (PZT) qui sont utilisées dans les microscopes à pointes, comme cales d'épaisseurs variables dans les interféromètres ou comme allumeurs dans des cuisinières à gaz ... Leur fréquence de fonctionnement étant limitée par les pertes importantes dont elles sont le siège, de nouveaux matériaux piézoélectriques sont apparus : niobate de lithium LiNbO_3 , tantalate de lithium LiTaO_3 ... L'augmentation des fréquences de

fonctionnement (au-delà du GHz) impose l'introduction de couches minces piézoélectriques sur des substrats atténuant peu les ondes acoustiques (film mince de ZnO sur alumine saphir par exemple).

Actuellement, les matériaux piézoélectriques s'ouvrent à de nouvelles applications, comme par exemple dans les injecteurs haute pression de moteurs diesel. Le matériau piézoélectrique le plus utilisé aujourd'hui reste le quartz, sous forme de résonateur, grâce à sa très bonne stabilité en température (la fréquence de résonance d'un résonateur à quartz reste la même quelle que soit la température d'utilisation) et dans le temps. Une de ses nombreuses applications concerne les horloges à quartz.

II. Définition de la piézoélectricité, matériaux piézoélectriques

La piézoélectricité correspond à la polarisation électrique induite par une déformation mécanique dans des cristaux appartenant à certaines classes cristallines. Cette polarisation induite est proportionnelle à la déformation appliquée et change de signe avec elle (figure 1.2.a). Ce phénomène, appelé effet piézoélectrique direct, est réversible : l'application d'un champ électrique externe induit une déformation mécanique du cristal : c'est l'effet piézoélectrique inverse (figure 1.2.b).

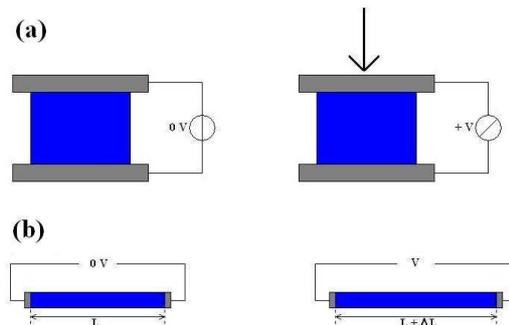


Figure 1.2 : Effet piézoélectrique direct (a) et effet piézoélectrique inverse (b).

L'origine de la piézoélectricité est liée à la structure cristalline du matériau : le phénomène ne s'observe que dans certains solides non-conducteurs possédant une anisotropie cristalline caractéristique (figure 1.3). Il existe alors un axe privilégié d'apparition des charges électriques : l'axe de polarisation.

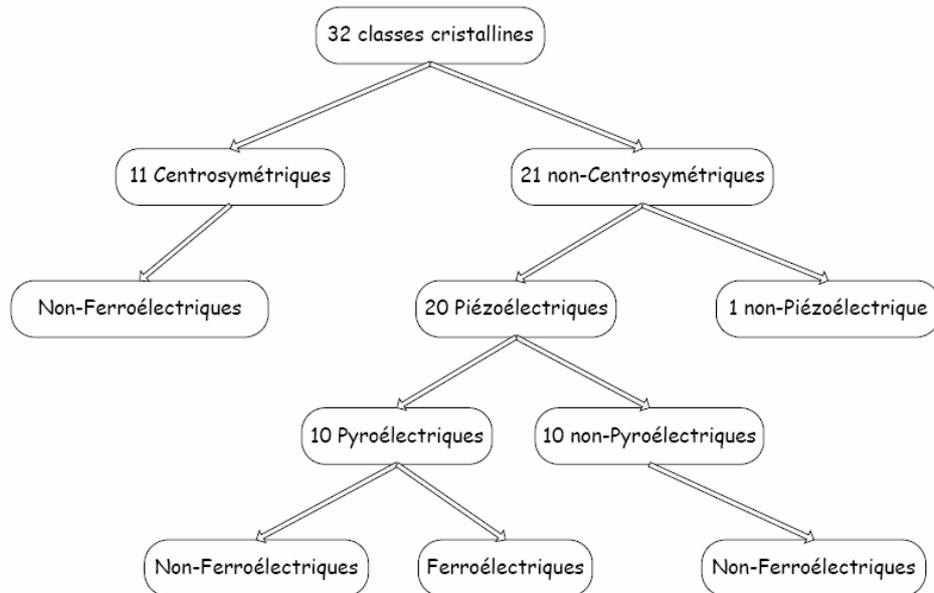


Figure 1.3 : Organigramme des classes cristallines.

Dans les solides cristallins, la piézoélectricité est directement liée à la symétrie des cristaux et se manifeste par une polarisation de la maille. Ce moment dipolaire est créé par la séparation du barycentre des charges positives de celui des charges négatives au niveau de chaque maille du réseau cristallin sous l'action d'une contrainte externe.

Pour être piézoélectrique, la structure cristalline doit être non centro-symétrique (absence de centre de symétrie). Sur les 32 classes cristallines, 21 présentent cette caractéristique parmi lesquelles 20 sont piézoélectriques. La classe cristalline 432, bien que non centro-symétrique, n'est pas piézoélectrique car tous ses coefficients sont nuls. Parmi les 20 classes piézoélectriques, 10 présentent une polarisation spontanée en l'absence d'un champ extérieur : elles sont dites pyroélectriques et polaires en raison de la variation de la polarisation spontanée en fonction de la température. Dans cette dernière classe vient se ranger le groupe des cristaux ferroélectriques pour lesquels l'axe polaire, support d'un dipôle permanent, est mobile dans le réseau cristallin sous l'influence d'un champ électrique extérieur.

Dans le cas du nitrure d'aluminium, seule sa phase hexagonale de type wurtzite présente la propriété de piézoélectricité.

III. Equations de la piézoélectricité

La piézoélectricité est le point de croisement de deux domaines totalement indépendants : la mécanique du solide et l'électromagnétisme. La résolution d'un problème relatif à la piézoélectricité fait intervenir quatre grandeurs : contrainte T (unité : Pa) et

déformation S (sans unité) qui définissent l'état mécanique du solide, champ électrique \vec{E} et induction électrique \vec{D} pour définir l'état d'un solide piézoélectrique. En fait, dans un solide piézoélectrique, le champ élastique (défini par les contraintes et les déformations) est couplé au champ électromagnétique. La vitesse de propagation des ondes élastiques étant beaucoup plus petite que celle des ondes électromagnétiques (rapport de 10^4 à 10^5), seule la propagation du champ électrique qui accompagne les ondes élastiques est à considérer. Le champ magnétique associé aux ondes mécaniques ne joue aucun rôle.

Ce couplage entre champ élastique et champ électrique introduit des termes électriques dans les équations de la dynamique, et des termes mécaniques dans les équations de Maxwell. Comme le champ électromagnétique associé au champ élastique est quasi-statique, les équations de Maxwell se réduisent à :

$$\vec{\text{rot}} \vec{E} = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (1)$$

Dans le cas d'un solide élastique, déformations et contraintes sont liées par une relation linéaire : la loi de Hooke. Par exemple, dans le cas d'une contrainte uniaxiale, cette loi s'écrit :

$$T_1 = cS_1 \quad (2)$$

où la constante c , appelée constante élastique ou constante de rigidité (unité : Pa) est équivalente à la constante de raideur d'un ressort (par analogie avec la relation $F = -kx$). Contraintes et déformations étant représentées par des tenseurs de rang 2, le tenseur qui les relie, appelé tenseur des rigidités, est de rang 4 ($3^4 = 81$ composantes). La loi de Hooke devient :

$$T_{ij} = \sum_{k,l=1}^3 c_{ijkl} S_{kl} \quad (3)$$

avec $i, j, k, l = 1$ à 3 .

Comme les tenseurs T_{ij} et S_{kl} sont symétriques, les constantes élastiques ne changent pas lors d'une permutation des deux premiers indices ou des deux derniers :

$$c_{ijkl} = c_{jikl} \quad \text{et} \quad c_{ijkl} = c_{ijlk} \quad (4)$$

Ceci ramène le nombre de constantes élastiques indépendantes de 81 à 36 composantes. Pour simplifier l'écriture tensorielle, il est courant d'utiliser une notation remplaçant les couples (i,j) et (k,l) à un seul indice chacun :

$$\begin{aligned}
11 &\rightarrow 1 \\
22 &\rightarrow 2 \\
33 &\rightarrow 3 \\
23 \text{ et } 32 &\rightarrow 4 \\
13 \text{ et } 31 &\rightarrow 5 \\
12 \text{ et } 21 &\rightarrow 6
\end{aligned} \quad (5)$$

De plus, la variation d'énergie interne d'un solide élastique, par applications de forces extérieures, permet de montrer que la matrice des coefficients c_{ij} est symétrique par rapport à la diagonale :

$$c_{ij} = c_{ji} \quad (6)$$

Sous forme matricielle, la loi de Hooke s'écrit donc après simplification [Royer] :

$$\begin{bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{12} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{13} & c_{23} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{14} & c_{24} & c_{34} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{15} & c_{25} & c_{35} & c_{45} & c_{55} & c_{56} \\ c_{16} & c_{26} & c_{36} & c_{46} & c_{56} & c_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{bmatrix} \quad (7)$$

Ainsi, sur les 36 coefficients du tenseur des rigidités, seuls 21 sont réellement indépendants. De plus, selon les classes cristallines considérées, des considérations de symétrie peuvent réduire à nouveau le nombre de coefficients indépendants.

Dans le cas d'un solide piézoélectrique, la loi de Hooke se généralise en introduisant les termes relatifs à la polarisation du solide. De même, l'induction électrique se généralise à un matériau piézoélectrique en introduisant des termes de déformation. Ces deux équations traduisent l'effet direct et indirect de la piézoélectricité :

$$\begin{aligned}
D_i &= \varepsilon_{ij} E_j + e_{ijk} S_{jk} \\
T_{jk} &= c_{jklm} S_{lm} - e_{ijk} E_i
\end{aligned} \quad (8)$$

avec $i, j, k, l, m = 1$ à 3 et où :

- T_{jk} et S_{jk} sont les termes des tenseurs des contraintes et déformations;
- D_i et E_i sont les composantes des vecteurs induction électrique et champ électrique;
- ε_{ij} (unités : $F.m^{-1}$) et e_{ijk} (unités : $C.m^{-2}$) représentent les différents termes des tenseurs de permittivité et des constantes piézoélectriques.

Il est possible d'exprimer différents couples de variables indépendantes à partir de considérations thermodynamiques. Par exemple, on peut obtenir les deux relations suivantes :

$$\begin{aligned} S_{jk} &= s_{jklm} T_{lm} + d_{ijk} E_i \\ D_i &= \varepsilon_{ij} E_j + d_{ijk} T_{jk} \end{aligned} \quad (9)$$

avec $i, j, k = 1, 2, 3$ et où s_{jklm} (unités : Pa^{-1} ou $\text{m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$) et d_{ijk} (unités : $\text{m} \cdot \text{V}^{-1}$) représentent les composantes du tenseur des flexibilités et du tenseur des constantes de charge.

Ces deux dernières équations font apparaître le coefficient d , qui est représenté par un tenseur d'ordre 3 à 27 composantes. En notation matricielle, une simplification apparaît en supposant que la contrainte est nulle :

$$S_j = d_{ij} E_i \quad (10)$$

avec $i = 1, 2, 3$ et $j = 1, 2, 3, 4, 5, 6$, ce qui ramène le tenseur à 18 composantes. Dans ce cas, le tenseur des constantes de charge s'écrit :

$$d_{ij} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{21} & d_{31} \\ d_{12} & d_{22} & d_{32} \\ d_{13} & d_{23} & d_{33} \\ d_{14} & d_{24} & d_{34} \\ d_{15} & d_{25} & d_{35} \\ d_{16} & d_{26} & d_{36} \end{bmatrix} \quad (11)$$

Pour le nitrure d'aluminium (système hexagonal), de classe cristalline $6mm$, la présence d'un axe de symétrie d'ordre 2, parallèle à l'axe c , permet de réduire le nombre de composantes non nulles à 5, dont 3 sont indépendantes. Le tenseur devient :

$$d_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & d_{31} \\ 0 & 0 & d_{32} \\ 0 & 0 & d_{33} \\ 0 & d_{24} & 0 \\ d_{15} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (12)$$

Deux composantes de ce coefficient sont plus particulièrement retenues : d_{31} et d_{33} . Le coefficient d_{33} est très souvent mesuré par différentes méthodes et utilisé comme facteur de qualité de l'activité piézoélectrique du matériau. Ces coefficients interviennent de plus dans le calcul des coefficients de couplage électromécanique.

C. Applications de l'alumine et du nitrure d'aluminium dans les systèmes hyperfréquences

Le laboratoire SPCTS a développé depuis une vingtaine d'années de nombreuses méthodes de dépôt (sol-gel, PECVD, pulvérisation, ablation laser ...) de couches minces,

possédant de bonnes propriétés, pour des applications aussi variées que des revêtements de protection, guides d'ondes, couches diélectriques et ferroélectriques ... Le laboratoire de recherche en télécommunications XLIM s'est appuyé sur la forte expérience acquise par les équipes PECVD et ablation laser du SPCTS pour développer des dispositifs miniatures MEMS utilisant la technologie des couches minces. Une collaboration a alors été lancée entre les deux laboratoires, qui a donné lieu à de nombreux travaux pour la conception, le développement, la fabrication et l'amélioration des dispositifs hyperfréquences.

I. Les MEMS

En 1959, R. Feynman introduit, dans un discours devant l'American Physical Society, le concept de micromachines, mais il faut attendre la fin des années 1990 pour voir les premiers succès de ces micromachines MEMS (capteur d'accélération pour le déclenchement d'airbags...).

Le terme MEMS (acronyme pour Micro Electro Mechanical Systems) regroupe un ensemble de dispositifs électroniques mécaniquement déformables. De façon plus générale, il désigne les dispositifs qui utilisent les procédés de fabrication de la microélectronique (lithographie, gravure de surface ou en volume), pour réaliser des composants déformables mécaniquement de quelques dizaines de micromètres en taille. Ces composants utilisent pour leur fabrication, les technologies de dépôts et de gravure de couches minces, ceci afin de les miniaturiser au maximum, diminuer leur poids et leur coût de fabrication, et les rendre plus performants.

Les MEMS sont utilisés dans de nombreux domaines, comme l'électronique, l'optique, la biologie (éléments interrupteurs pour la transmission-réception, circuits de contrôle d'antennes, capteur de gaz, de température ou de pression ...).

Le terme MEMS englobe un vaste nombre de catégories de composants électroniques. Nous pouvons citer notamment :

- les micro-commutateurs;
- les capacités variables (aussi appelés varactors);
- les dispositifs à ondes acoustiques;
- les circuits sur membrane diélectrique ...

Ces dispositifs, très compacts et très performants, possèdent un potentiel de développement très élevé, permettant un accroissement des performances des circuits dans lesquels ils sont intégrés.

II. Micro-commutateurs et varactors

II.1. Description

Les micro-commutateurs et les varactors sont composés d'une poutre suspendue mobile ancrée à au moins une de ses extrémités. La poutre peut être à encastrement simple (on parle de structure type cantilever) ou à double encastrement (on parle de structure de type pont), comme le montre la figure 1.4. La structure se déforme par application d'une tension entre la poutre et une électrode fixe placée en dessous, mais l'actionnement peut également résulter d'un phénomène thermique [Blondy], piézoélectrique [Park] ou magnétique [Ruan].

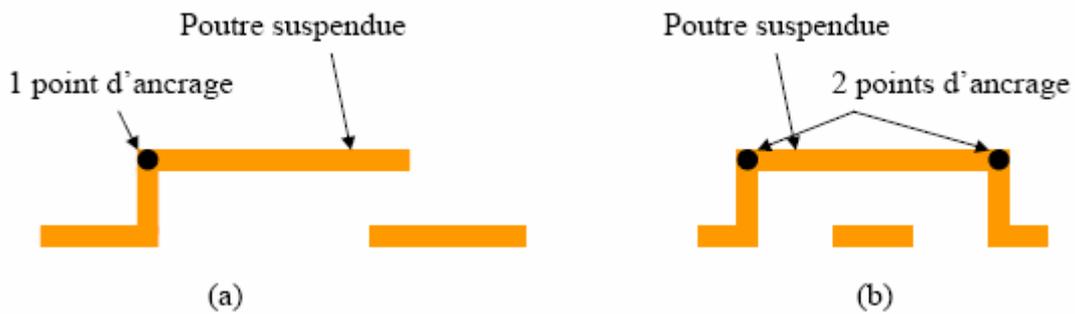


Figure 1.4 : Poutre à ancrage simple (a) et poutre à double ancrage (b) (d'après [Mercier]).

Lorsque la partie mobile est actionnée (figure 1.5), elle vient au voisinage, voire au contact, de l'électrode disposée à la surface du substrat.

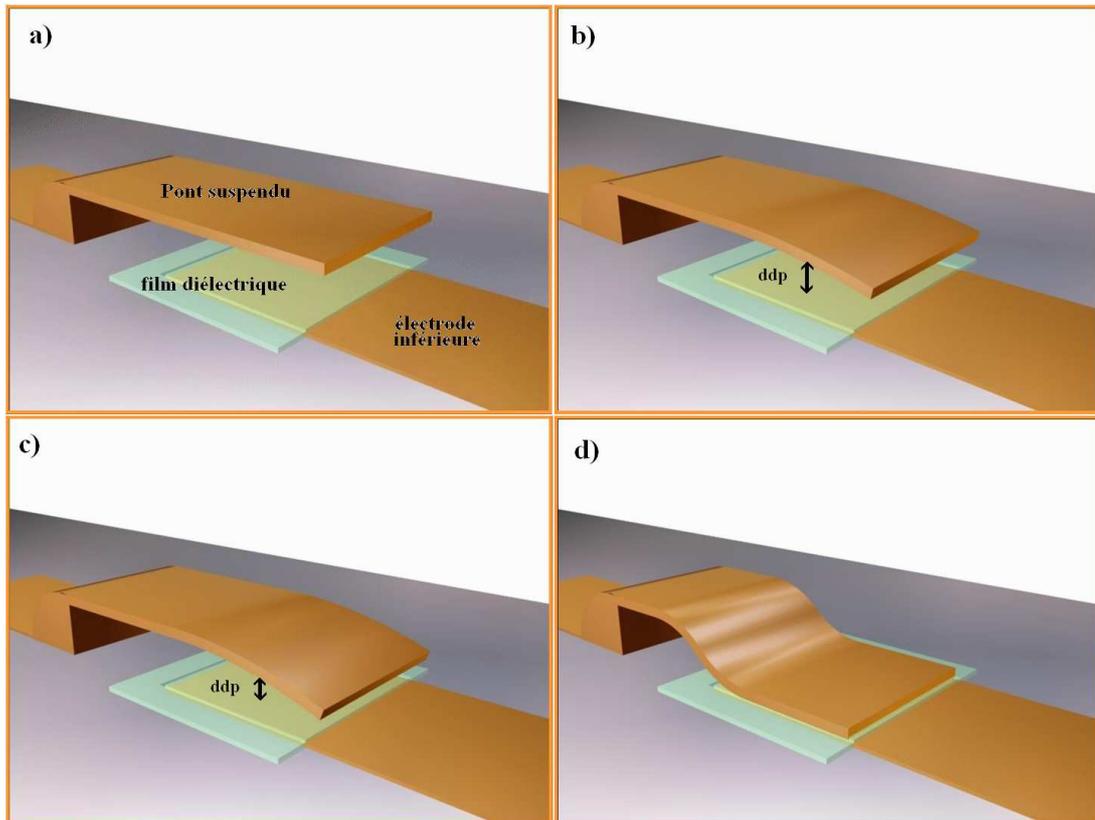


Figure 1.5 : Principe de fonctionnement d'un microsystème MEMS : a) composant au repos - état haut (aucune tension n'est appliquée), b) et c) application de la tension d'actionnement : la poutre s'affaisse, d) la poutre est totalement affaissée - état bas.

Selon le type de structure utilisé, la transmission du signal se produit dans deux états opposés :

- pour une structure de type pont (figure 1.6.a), la poutre est ancrée dans les lignes de masse et se retrouve suspendue au-dessus de la ligne transmettant le signal. A l'état haut, le signal est transmis (état passant). Lorsque la poutre s'affaisse sur la ligne de transmission, elle vient court-circuiter la ligne centrale avec les lignes de masse de la ligne coplanaire : le dispositif est à l'état bloqué.

- pour une structure de type cantilever (figure 1.6.b), celle-ci est à l'état bloqué lorsque la poutre est levée. Lorsque la poutre est actionnée, l'électrode métallique vient fermer le conducteur central de la ligne coplanaire, la structure est à l'état passant.

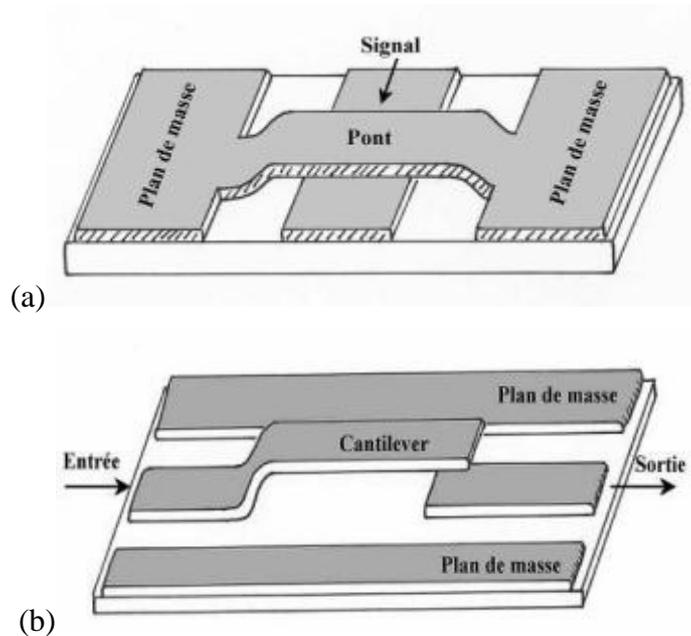


Figure 1.6 : Structures de type pont à l'état passant (a) et cantilever à l'état bloqué (b).

Les composants qui n'auront que deux positions fixes (poutre à l'état haut et poutre à l'état bas) seront appelés micro-commutateurs, tandis que les composants dont la poutre aura une variation continue sur une distance définie seront dits varactors. Dans le cas idéal, un varactor est une capacité variable; dans le cas d'un micro-commutateur, c'est un circuit ouvert, ou un court-circuit selon la position de la poutre.

La structure de type cantilever est très souvent choisie du fait de sa simplicité de fabrication, de sa moindre sensibilité à la dilatation des matériaux induite par des changements de température (un seul ancrage, une extrémité libre), et à la compacité des structures obtenues.

Plusieurs dispositifs MEMS ont été développés à XLIM : des micro-commutateurs avec une structure du type cantilever [Pothier], ainsi que des varactors à structure de type pont [Mercier]. La technologie des couches minces intervient à différents niveaux dans la fabrication de ces dispositifs :

- évaporation des électrodes métalliques (généralement en or) réalisée à XLIM;
- dépôt par ablation laser ou par PECVD de couches diélectriques (alumine, BST), de structures à base d'alumine, ou de résistances électriques réalisées à partir de carbone ta-C dopé par des éléments métalliques [Orlianges, Delage]. Ces dépôts sont réalisés au SPCTS.

Les couches diélectriques déposées entre les deux électrodes, permettent d'éviter tout court-circuit entre les électrodes, et ainsi leur collage. Les couches doivent être le plus uniforme possible et doivent pouvoir supporter des champs électriques très élevés pour offrir une protection maximale aux systèmes.

II.2. Avantages et inconvénients

Par rapport aux composants utilisant des semi-conducteurs, les composants micro électromécaniques présentent :

- une très faible consommation;
- de faibles pertes d'insertion;
- une fabrication simple et souple, utilisant les technologies conventionnelles de microfabrication sur des substrats variés (quartz, alumine, silicium ...).

A l'inverse, ils sont limités par :

- leur faible vitesse de commutation (supérieure à la microseconde);
- des tensions de commutation élevées (10 à 80 V);
- leur fiabilité en cyclage;
- leur tenue en puissance.

L'amélioration des performances des composants passe par une réduction de leur taille et par une optimisation des propriétés des couches minces, avec des contraintes quant aux conditions de réalisation de ces couches : le travail avec des résines de lithographie par exemple limite nécessairement la température de dépôt à la centaine de degrés Celsius.

La collaboration entre la plate-forme Platinom du laboratoire XLIM et le SPCTS a permis d'introduire de nouveaux matériaux en couches minces déposés par ablation laser et/ou par PECVD : l'alumine [Orlianges, Hidalgo], le BST [Delage], et le ta-C [Orlianges] par exemple.

II.3. Intégration des couches d'alumine dans les MEMS RF

Les matériaux diélectriques les plus utilisés aujourd'hui sont l'oxyde de silicium SiO_2 , de permittivité diélectrique $\epsilon_r = 3,9$, et le nitrure de silicium, de permittivité $\epsilon_r \sim 10$. Ces matériaux sont souvent déposés à des températures élevées afin qu'ils possèdent de bonnes propriétés diélectriques. Comme l'ont montré J.C. Orlianges et H. Hidalgo durant leur thèse [Orlianges, Hidalgo], l'alumine déposée par ablation laser à température ambiante et par PECVD possède des propriétés diélectriques et mécaniques intéressantes.

Ainsi, des couches d'alumine ont été utilisées comme couche de protection de l'électrode inférieure dans des capacités variables et dans des micro-commutateurs.

Les couches d'alumine servent également de diélectrique dans les micro-commutateurs. Pour ce genre de dispositifs, le paramètre fondamental est le rapport $C_{\text{on}}/C_{\text{off}}$ des capacités (C_{off}) à l'état haut et (C_{on}) à l'état bas. Ainsi, des valeurs de $C_{\text{on}}/C_{\text{off}}$ de 26 ont été obtenues [Delage]. Pour améliorer ces valeurs de rapport, une épaisseur de couche

diélectrique de plus en plus faible est nécessaire. Une autre façon d'améliorer ce rapport est l'introduction de couches diélectriques à forte permittivité diélectrique, comme le BST. Malgré des propriétés cristallines qui ne sont pas optimales (les dépôts étant réalisés par PLD à des températures très faibles, $\sim 150^\circ\text{C}$), un rapport $C_{\text{on}}/C_{\text{off}}$ de 166 a tout de même été obtenu [Delage].

Grâce à ses excellentes propriétés mécaniques, l'alumine peut remplacer l'or comme matériau de structure, métal qui possède des propriétés mécaniques relativement mauvaises (module d'Young de 80 GPa), limitant les temps de commutation. L'utilisation de couches d'alumine a permis de faire passer les temps de commutation de quelques microsecondes à 250 ns [Orlianges].

III. Les dispositifs à ondes acoustiques

Dans ce paragraphe, nous allons faire une description des dispositifs basés sur la propagation d'ondes acoustiques générées par effet piézoélectrique inverse : les dispositifs à ondes acoustiques de surface et les dispositifs à ondes acoustiques de volume.

III.1. Les ondes acoustiques

Les ondes acoustiques (ou élastiques) ont été pendant très longtemps connues sous la seule forme de secousses telluriques. Elles étaient étudiées par des géophysiciens qui s'étaient rendus compte qu'elles se propageaient en volume (BAW pour Bulk Acoustic Wave), sous la forme d'ondes longitudinales (de vitesse de propagation v_L) et d'ondes transversales (de vitesse $v_T < v_L$). A la fin du XIX^{ème} siècle, Lord Rayleigh [Rayleigh] démontra que les secousses sismiques se propageaient également sous la forme d'ondes de surface (SAW pour Surface Acoustic Wave), à une vitesse inférieure à celle des ondes de volume transversales. Aussi ces ondes de surface sont-elles couramment appelées ondes de Rayleigh.

Une onde acoustique correspond à une déformation du milieu dans lequel elle se propage. En particulier un solide se déforme lorsqu'il est soumis à des forces extérieures. Ces forces pouvant être d'origines très diverses, il existe différentes façons de produire des ondes acoustiques. L'exemple le plus immédiat concerne la déformation d'un corps lorsqu'il est chauffé : c'est le phénomène de dilatation. Il est ainsi possible de produire des ondes acoustiques à l'aide de sources lumineuses, notamment avec des lasers impulsionsnels [Royer_2].

De même, une déformation se produit dans un solide lorsqu'on lui applique un champ électrique (ou magnétique). La déformation est alors proportionnelle au carré du champ, on

parle de couplage électrostrictif (magnétostrictif). Ces effets sont peu marqués pour de très faibles champs appliqués, du fait du caractère quadratique de ces couplages. Il est donc plus intéressant d'utiliser des matériaux dont l'effet est proportionnel au champ appliqué pour créer des ondes acoustiques : l'effet piézoélectrique (piézomagnétique).

Deux types d'ondes acoustiques sont distinguées selon le déplacement des atomes par rapport à la direction de propagation de l'onde : les ondes longitudinales, dont la déformation se produit dans le même sens que le sens de propagation de l'onde, et les ondes transversales, pour lesquelles la déformation mécanique a lieu dans un plan perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde (figure 1.7).

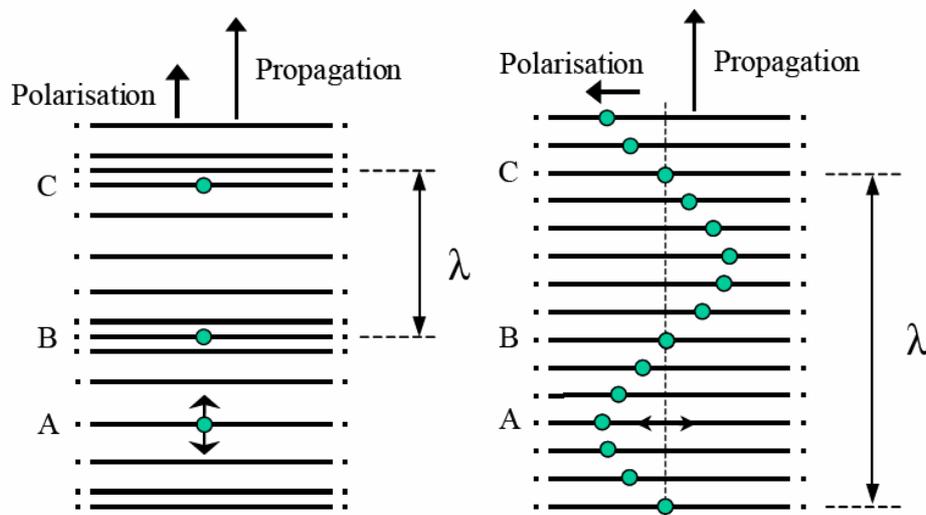


Figure 1.7 : Onde longitudinale (a) et onde transversale (b).

Le principal avantage de l'emploi des ondes acoustiques en électronique provient de leur faible vitesse de propagation : se déplaçant à une vitesse environ 100000 fois inférieure à celle de la lumière, leur utilisation permet une forte réduction en taille des dispositifs utilisant ces ondes (lignes à retard, résonateurs, filtres) comparés à ceux basés sur l'utilisation des ondes électromagnétiques.

Les ondes acoustiques générées par effet piézoélectrique, sont utilisées depuis environ un siècle dans des dispositifs électroniques. Elles sont à la base de deux types de dispositifs qui utilisent les deux types d'ondes acoustiques :

- les dispositifs à ondes acoustiques de surface,
- les dispositifs à ondes acoustiques de volume.

III.2. Les dispositifs à ondes acoustiques de surface

III.2.1. Description

Les ondes acoustiques de surface sont des ondes de type 2D qui se propagent à la surface des matériaux et dont l'énergie reste confinée sur une profondeur comprise entre une et deux fois la longueur d'onde de l'onde acoustique (figure 1.8).

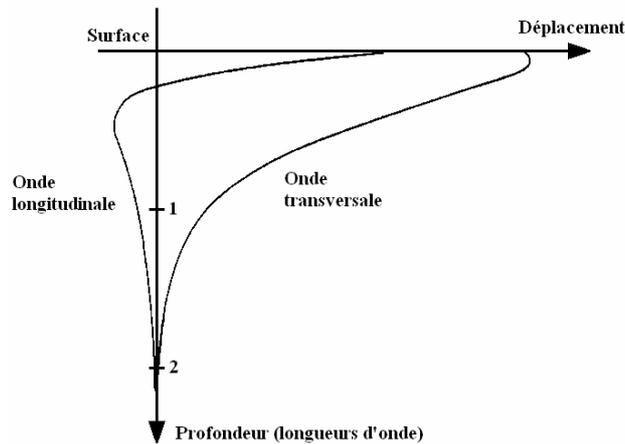


Figure 1.8 : Pénétration des ondes acoustiques de surface dans un solide isotrope semi-infini (d'après [Royer]).

La génération des ondes acoustiques de surface est très souvent basée sur l'utilisation de l'effet piézoélectrique inverse. Une électrode métallique interdigitée (ou IDT pour Inter-Digital Transducer), déposée généralement à la surface du matériau piézoélectrique, crée une onde acoustique par effet piézoélectrique inverse lorsqu'une différence de potentiel lui est appliquée. L'onde acoustique se propage à la surface du matériau piézoélectrique. Si une deuxième électrode interdigitée est placée en vis-à-vis de la première, elle pourra recueillir l'onde acoustique qui générera, par effet piézoélectrique direct, une différence de potentiel aux bornes de cette électrode. Cet ensemble (substrat piézoélectrique et électrodes) constitue un dispositif à ondes acoustiques de surface (figure 1.9).

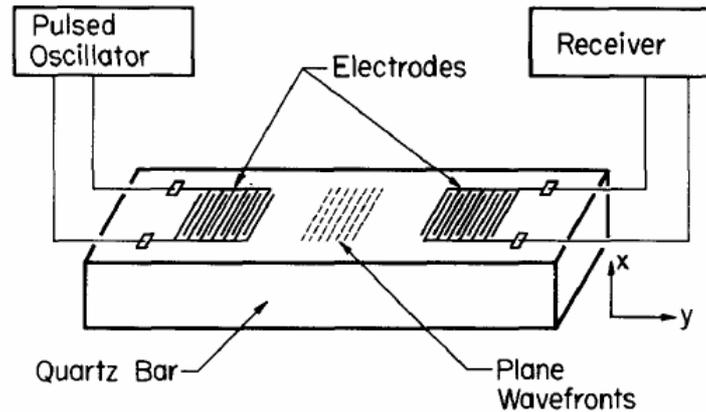


Figure 1.9 : Schéma de principe d'un résonateur à ondes acoustiques de surface (d'après [White]).

La longueur d'onde de l'onde acoustique est définie par l'électrode d'entrée elle-même. En effet, celle-ci est interdigitée, c'est-à-dire qu'elle est constituée de deux peignes qui s'interpénètrent. La largeur d'un doigt (ou la distance entre deux doigts consécutifs) est égale au quart de la longueur d'onde. Il s'ensuit que la fréquence centrale f_0 du dispositif SAW dépend à la fois de la longueur d'onde λ de l'onde acoustique, mais aussi du matériau piézoélectrique employé par sa vitesse d'onde acoustique de surface v , par la relation :

$$f_0 = \frac{v}{\lambda} = \frac{v}{4d} \quad (13)$$

où d correspond à la distance entre deux doigts consécutifs d'un peigne.

Aujourd'hui encore, pour des dispositifs fonctionnant à des fréquences de quelques centaines de MHz, le matériau piézoélectrique est employé sous forme de substrat massif. Dans la mesure où les industriels visent à miniaturiser au maximum leurs produits et à les faire fonctionner à des fréquences de plus en plus élevées, l'utilisation de couches minces piézoélectriques (quelques microns d'épaisseur, voire moins) à la place de substrats massifs va fortement influencer les fréquences de fonctionnement, l'onde acoustique se propageant à la fois dans le matériau piézoélectrique, mais aussi dans le substrat non piézoélectrique (silicium ou arséniure de gallium). Le choix du couple substrat - matériau piézoélectrique déterminera les caractéristiques du dispositif fabriqué.

III.2.2. Modification de la fréquence de résonance des dispositifs à ondes de surface

La fréquence centrale du dispositif n'est influencée que par la vitesse acoustique du matériau piézoélectrique et la longueur d'onde de l'onde acoustique (cf. relation 13).

III.2.2.1. Influence de la longueur d'onde

Nous avons vu que la longueur d'onde est définie par la distance entre les branches interdigitées de l'électrode d'entrée. Cette distance est limitée par la technologie car les électrodes interdigitées sont fabriquées par des procédés de lithographie. En lithographie standard, la largeur minimale des doigts est de $0,5 \mu\text{m}$, d'où une longueur d'onde minimale théorique de $2 \mu\text{m}$. La gamme de fréquences atteinte par ces dispositifs est de l'ordre de 1 à 3 GHz maximum. La technique la plus précise utilise la gravure par faisceau d'électrons, pour laquelle la longueur d'onde minimale est inférieure à $1 \mu\text{m}$. Dans ce cas, des fréquences centrales supérieures à 20 GHz ont pu être atteintes [Takagaki, Lehtonen].

Une deuxième approche pour diminuer la longueur d'onde de l'onde acoustique consiste à utiliser comme électrode génératrice de l'onde acoustique et milieu propagateur un matériau ferroélectrique (PZT par exemple). Ici, les électrodes interdigitées (IDT) sont remplacées par des transducteurs interdigités piézoélectriques (ou PIT pour Piezoelectric Interdigital Transducer), constitués de domaines ferroélectriques polarisés par microscopie à force atomique [Manep]. Deux électrodes (une pour le signal d'entrée, la seconde pour le signal de sortie) de forme simple sont déposées à la surface des PIT, le substrat étant conducteur (figure 1.10).

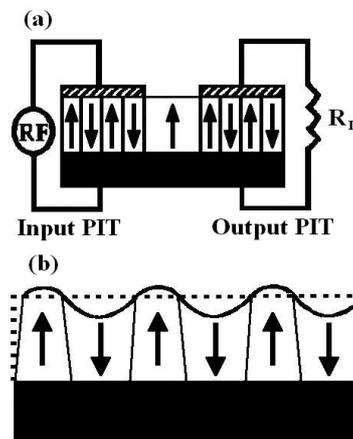


Figure 1.10 : (a) SAW basé sur l'utilisation d'électrodes ferroélectriques,
(b) principe de fonctionnement des PIT (d'après [Kumar]).

La tension RF est appliquée entre l'électrode supérieure et le substrat. Comme le signe du coefficient piézoélectrique dépend de la direction de polarisation des grains, la tension RF engendre une déformation du film piézoélectrique (contraction ou élongation) des domaines, entraînant la naissance d'une onde acoustique. La longueur d'onde est définie par la distance entre deux domaines de même état de polarisation. Pour l'instant, des longueurs d'onde de $0,8 \mu\text{m}$ ont pu être atteintes [Kumar], mais des longueurs d'ondes beaucoup plus petites sont

attendues dans la mesure où celles-ci sont données par la taille des domaines, dont la largeur est définie par AFM.

III.2.2.2. Influence de la vitesse des ondes acoustiques

III.2.2.2.1. Influence du matériau piézoélectrique

Une autre façon d'augmenter la fréquence de résonance consiste à augmenter la vitesse de propagation des ondes acoustiques. Pour cela, il est possible de choisir des matériaux possédant une vitesse de propagation élevée, comme l'oxyde de zinc ZnO avec une vitesse de l'ordre de 2800 m.s^{-1} . Aujourd'hui, le nitrure d'aluminium AlN vient remplacer ZnO grâce à sa vitesse de propagation plus élevée ($\sim 5600 \text{ m.s}^{-1}$) [Levinstein].

III.2.2.2.2. Influence du substrat

Nous avons vu précédemment (figure 1.8) que l'énergie de l'onde acoustique est confinée sur une profondeur de matériau comprise entre une et deux longueurs d'onde. Or, dans le cas des dispositifs SAW fonctionnant avec des couches minces, l'onde acoustique (de longueur d'onde égale au minimum à plusieurs microns) va se propager à la fois dans le matériau piézoélectrique et dans le substrat. La propagation de l'onde sera donc affectée à la fois par le type de matériau piézoélectrique utilisé, mais également par le type de substrat.

Par exemple, la vitesse de propagation de l'onde acoustique sera relativement peu affectée dans le cas d'une couche mince d'AlN déposée sur de l'alumine saphir (vitesse acoustique du saphir: $\sim 5500 \text{ m.s}^{-1}$) ou sur silicium [Ko, Clement], tandis que la propagation d'une onde acoustique dans un couple AlN - diamant sera fortement améliorée (vitesse de propagation d'une onde acoustique dans le diamant : $\sim 18000 \text{ m.s}^{-1}$) [Mortet, Iriarte, Mortet_1].

Il est par conséquent possible de "choisir" la fréquence de fonctionnement d'un dispositif SAW par le choix de la longueur d'onde de l'onde acoustique et du couple substrat - matériau piézoélectrique.

III.2.3. Propagation de l'onde piézoélectrique

La propagation de l'onde acoustique est très sensible à l'état de surface de la couche piézoélectrique, notamment à la rugosité de la couche guidante [Flannery] et à la présence d'impuretés sur la surface même du matériau piézoélectrique. C'est pourquoi, suivant les applications visées, il peut être nécessaire d'isoler le dispositif SAW de l'environnement ambiant [Springer]. Ce sera le cas dans les applications télécoms, pour lesquelles la fréquence

de résonance ne doit pas être perturbée; par contre, l'isolation sera moins nécessaire si l'application souhaitée est la détection d'espèces chimiques ou biologiques par exemple [Shen, Leonte]. Dans le cas où l'isolation est nécessaire, cette opération de "packaging" peut s'avérer coûteuse, ce qui pourrait compromettre l'utilisation de ces dispositifs et leur remplacement par des dispositifs moins coûteux, tels que les dispositifs à ondes acoustiques de volume, apparaît justifié.

III.3. Les dispositifs à ondes acoustiques de volume BAW

Les matériaux piézoélectriques entrent également dans la fabrication d'un nouveau type de résonateurs compatibles avec la technologie CMOS, en remplacement des résonateurs à ondes acoustiques de surface et des filtres céramiques. Contrairement aux dispositifs SAW, l'onde se propage sous la forme d'une d'onde stationnaire dans le matériau piézoélectrique lui-même : ce sont les résonateurs à ondes acoustiques de volume, ou BAW pour Bulk Acoustic wave Resonator.

III.3.1. *Description*

Le design de ces résonateurs est basé sur une structure de type condensateur : le matériau piézoélectrique est enfermé entre deux électrodes métalliques qui génèrent et recueillent l'onde acoustique. Ces dispositifs sont très compacts, possèdent de faibles pertes d'insertion et présentent une très bonne tenue en puissance.

Le principe de fonctionnement est simple : l'onde acoustique se propage dans le volume du matériau piézoélectrique et la vibration a donc lieu dans le mode longitudinal en épaisseur. Une résonance sera observée dans le dispositif lorsque l'onde acoustique est réfléchiée en phase par les parois du résonateur de manière à interférer constructivement (création d'une onde stationnaire). Cela ne se produit que si l'épaisseur du matériau piézoélectrique est égale à un nombre impair de fois la demi-longueur d'onde :

$$e_{\text{piezo}} = n \frac{\lambda_{\text{res}}}{2} \quad (14)$$

où $e_{\text{piézo}}$ représente l'épaisseur du matériau piézoélectrique, λ_{res} est la longueur d'onde de l'onde acoustique à la résonance, et n est un nombre entier positif.

Cette relation n'est cependant vraie que lorsque l'épaisseur de la couche piézoélectrique est très grande devant l'épaisseur des électrodes, c'est-à-dire pour des fréquences de fonctionnement inférieures au GHz, car l'onde acoustique se propage essentiellement dans la couche piézoélectrique (ce qui est le cas des résonateurs à quartz par

exemple). Lorsque l'épaisseur de cette couche est du même ordre de grandeur que l'épaisseur des électrodes (quelques centaines de nanomètres), l'onde acoustique se propage à la fois dans le matériau piézoélectrique, mais aussi dans les électrodes, ce qui modifie la fréquence de résonance.

Pour obtenir des filtres ayant de très bonnes performances, il faut que l'onde élastique reste confinée dans la partie résonante (électrodes et matériau piézoélectrique) et il est par conséquent nécessaire d'isoler de manière acoustique le résonateur vis-à-vis du substrat. Il existe ainsi deux types d'isolation acoustique.

III.3.2. Fréquence de résonance d'un BAW

La fréquence de résonance f_{res} d'un résonateur BAW dépend de plusieurs paramètres. Comme dans le cas d'un résonateur SAW, elle dépend de l'épaisseur du matériau piézoélectrique, mais aussi de l'épaisseur des électrodes et de la membrane (dans le cas d'un résonateur de type FBAR ou à gap d'air). En effet, pour une couche piézoélectrique de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur, même une très fine couche de métal (quelques dizaines de nanomètres) présente une épaisseur non négligeable en comparaison. Il a ainsi été montré que la fréquence de résonance augmentait lorsque l'épaisseur totale de la partie résonante diminuait [Lakin, Reinhardt]. Lorsque l'épaisseur des électrodes approche celle de la couche piézoélectrique, la fréquence de résonance diminue fortement, par effet d'inertie des électrodes [Tiersten]. Ceci est valable pour de faibles épaisseurs de métallisation (quelques pourcents par rapport à l'épaisseur de la couche piézoélectrique). Pour de plus fortes épaisseurs, il faut également tenir compte de la rigidité des couches métalliques qui contrebalance les effets d'inertie et augmente la fréquence de résonance [Yang].

De même, il est possible de choisir le matériau piézoélectrique le mieux adapté suivant la gamme de fréquence dans laquelle le résonateur doit travailler. En effet, la fréquence de résonance obéit à la relation :

$$f_{\text{res}} \approx \frac{v}{2e_{\text{piezo}}} \quad (15)$$

dans laquelle v est la vitesse de propagation des ondes acoustiques de volume. En choisissant un matériau possédant une vitesse acoustique plus ou moins élevée, il est possible d'adapter la fréquence de résonance. Par exemple, l'oxyde de zinc possède une vitesse de propagation des ondes acoustiques de volume de 6330 m.s^{-1} tandis que le nitrure d'aluminium possède une vitesse beaucoup plus élevée, de l'ordre de 11000 m.s^{-1} [Levinstein].

Lorsqu'un signal électrique est introduit dans un matériau piézoélectrique, il excite non seulement le mode résonant fondamental, mais aussi des harmoniques de ce mode. Ces harmoniques apparaissent à des fréquences beaucoup plus élevées que celle du mode fondamental, ce qui permet un fonctionnement du résonateur à des fréquences plus élevées.

Comme dans le cas des résonateurs à ondes de surface, la fréquence de résonance varie en fonction de la température de fonctionnement. Pour pallier ces fluctuations, une couche mince constituée d'un matériau possédant un coefficient de dérive en température opposé à celui de la couche piézoélectrique permet d'obtenir des résonateurs très stables sur une certaine gamme de température [Dubois, Lakin_1]. Cette couche est généralement constituée de silice SiO_2 , ou de nitrure de silicium Si_3N_4 , voire d'un empilement des deux.

III.3.3. Paramètres fondamentaux d'un résonateur BAW

La réponse électrique d'un résonateur piézoélectrique, représentée sur la figure 1.11, comporte deux fréquences qui permettent de définir certaines grandeurs caractérisant les résonateurs. Ces fréquences sont :

- la fréquence de résonance f_r correspondant au maximum du module de l'impédance;
- la fréquence d'antirésonance f_a correspondant au minimum du module de l'impédance.

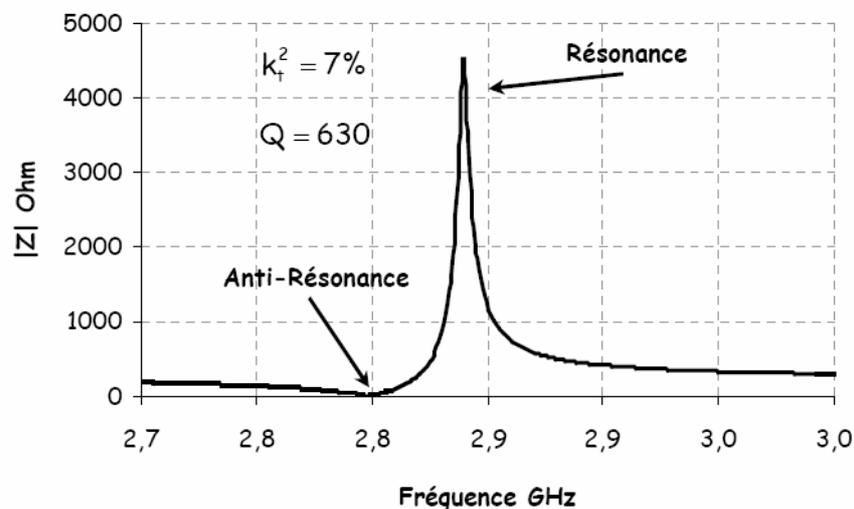


Figure 1.11 : Simulation du module de l'impédance d'un résonateur piézoélectrique en fonction de la fréquence (d'après [Gaboriaud]).

Pour caractériser les performances des dispositifs à ondes acoustiques de volume, les électroniciens ont introduit des grandeurs essentielles, qui dépendent entièrement des matériaux utilisés pour réaliser les dispositifs :

- coefficient de couplage électromécanique k_t^2 : il détermine le degré d'énergie mécanique transformée en énergie électrique et vice versa, pour une vibration en épaisseur. Il

est possible de calculer ce coefficient à partir de la mesure en fréquence de l'impédance du résonateur :

$$k_t^2 = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{f_r}{f_a} \cdot \tan\left(\frac{\pi}{2} \frac{f_a - f_r}{f_a}\right) \quad (16)$$

Un résonateur utilisant un matériau piézoélectrique à faible coefficient de couplage électromécanique possèdera une largeur de bande très élevée, ce qui nuira à la fonction de filtrage. Il est parfois défini un second coefficient de couplage effectif :

$$k_t^2 = \frac{\pi^2}{4} \cdot \frac{f_a - f_r}{f_a} \quad (17)$$

Le coefficient de couplage électromécanique est proportionnel au carré du coefficient d_{33} ; on comprend de suite l'intérêt d'obtenir des matériaux possédant de bonnes propriétés piézoélectriques.

- coefficient de qualité Q : ce coefficient permet de mesurer l'influence des différentes pertes présentes dans le résonateur. Il s'obtient à partir de la dérivée de la phase de l'impédance à la fréquence de résonance. Comme il existe deux fréquences de résonance dans un résonateur piézoélectrique, il existe deux définitions du facteur de qualité :

$$\text{à la fréquence de résonance : } Q_r = \left. \frac{f_r}{2} \frac{\partial \varphi}{\partial f} \right)_{f_r} \quad (18)$$

$$\text{à la fréquence d'antirésonance : } Q_a = \left. \frac{f_a}{2} \frac{\partial \varphi}{\partial f} \right)_{f_a} \quad (19)$$

- constante diélectrique ϵ : l'impédance d'un résonateur est déterminée par la surface des électrodes, et par l'épaisseur et la constante diélectrique du matériau piézoélectrique. Une constante diélectrique élevée permet de réduire la taille des résonateurs.

- pertes intrinsèques : les matériaux piézoélectriques utilisés dans les dispositifs à ondes acoustiques sont avant tout des diélectriques, dans lesquels les ondes électromagnétiques s'atténuent. Cette atténuation est caractérisée par la tangente de pertes, et la permittivité diélectrique est un nombre complexe $\bar{\epsilon}$ dont la partie imaginaire est fonction de la tangente de l'angle de pertes:

$$\bar{\epsilon} = \epsilon(1 - j \tan \delta_e) \quad (20)$$

Les matériaux piézoélectriques utilisés servent aussi à la propagation d'ondes acoustiques qui s'atténuent également dans ces matériaux. Cette atténuation acoustique, due à

la viscoélasticité des matériaux, est caractérisée par un coefficient de rigidité complexe \bar{c} dont l'expression dépend de la viscosité η du matériau :

$$\bar{c} = c(1 + j\frac{\omega\eta}{c}) = c(1 - j\tan\delta_m) \quad (21)$$

Par analogie avec les pertes diélectriques, $\tan\delta_m$ est la tangente de l'angle de pertes mécaniques.

- coefficient de dérive en température : les propriétés physiques des matériaux sont fonction de la température. Le fonctionnement des dispositifs à des températures plus ou moins élevées (ou plus ou moins basses), et a fortiori dans un environnement où la température n'est pas constante, viendra influencer les propriétés des matériaux, jusqu'à la fréquence de résonance du dispositif.

Ces différentes grandeurs permettent de choisir le matériau souhaitable pour le résonateur envisagé. Trois matériaux sont généralement en concurrence pour les dispositifs à ondes acoustiques de volume : le nitrure d'aluminium AlN, l'oxyde de zinc ZnO et le zirconate de plomb PZT. Les différentes caractéristiques de ces matériaux sont réunies dans le tableau 1.1.

	AlN	ZnO	PZT
Coefficient de couplage k_t^2 (%)	5,8	7,3	26,1
Constante diélectrique ϵ	9,5	9,2	80-400
Vitesse des ondes acoustiques de volume (m.s ⁻¹)	11600	6300	4600
Pertes intrinsèques	Très faibles	Faibles	Elevées, augmentent avec la fréquence
Compatibilité CMOS	Oui	Non	Non

Tableau 1.1 : Comparaison des paramètres de l'AlN, du ZnO et du PZT.

D'après ce tableau, le PZT possède les meilleures caractéristiques pour rentrer dans la fabrication des dispositifs BAW, l'AlN et le ZnO présentant des propriétés néanmoins intéressantes. Malheureusement, le PZT contient du plomb, élément qui est aujourd'hui interdit dans les procédés de fabrication en microélectronique, et le zinc présent dans ZnO limite la durée de vie des porteurs libres. C'est pourquoi le nitrure d'aluminium est de plus en plus utilisé, car il offre un bon compromis entre propriétés (piézoélectriques, diélectriques...) et compatibilité CMOS.

III.3.4. Représentations électriques d'un résonateur BAW

Différents modèles permettent de décrire le comportement des résonateurs à ondes acoustiques de volume. Ces modèles sont basés sur une modélisation unidimensionnelle de la piézoélectricité. Les deux modèles les plus utilisés, le modèle de Mason et celui de Butterworth - Van Dyke qui sont décrits ci-dessous, permettent d'analyser les résultats des mesures. Ils ne permettent pas de simuler le comportement exact d'un résonateur, ils effectuent seulement des rétro-simulations.

III.3.4.1. Le modèle de Mason [Rosenbaum]

Le modèle de Mason est un modèle de type circuit électrique qui permet de déterminer les fréquences de résonance des résonateurs piézoélectriques. La résolution des équations couplées de la mécanique et de l'électrostatique a conduit au schéma électrique de la figure 1.12, grâce à une analogie courant - tension et force - déplacement.

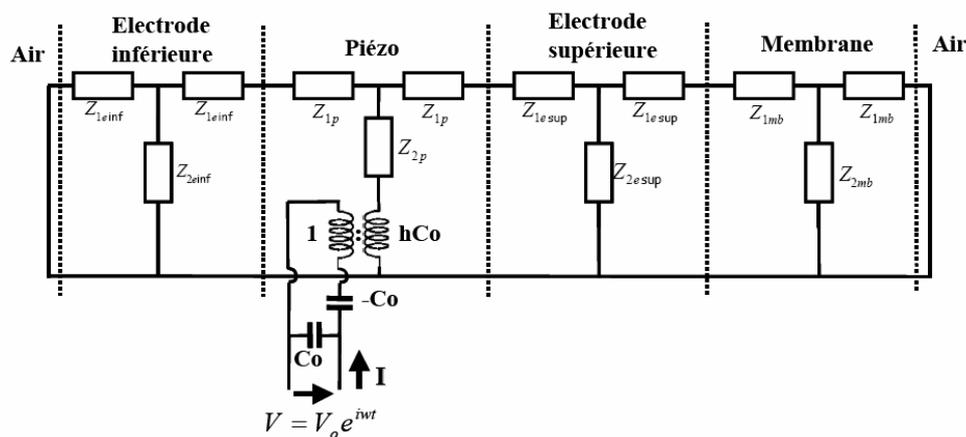


Figure 1.12 : Modèle électrique de Mason d'un BAW.

Chaque partie du résonateur est simulée par deux impédances en série et une impédance en parallèle qui représentent la propagation de l'onde acoustique dans chacune des couches. Le matériau piézoélectrique est simulé en plus par un transformateur électrique qui marque la conversion de l'énergie électrique en énergie acoustique, et vice versa.

Le modèle donné à la figure 1.12 est supposé sans perte. Pour tenir compte des pertes, il est nécessaire d'ajouter des résistances série avec chacune des impédances de la figure 1.12.

III.3.4.2. Le modèle de Butterworth - Van Dyke [Rosenbaum]

Un résonateur à ondes acoustiques de volume peut également être représenté par le modèle de Butterworth - Van Dyke (BVD) représenté figure 1.13.

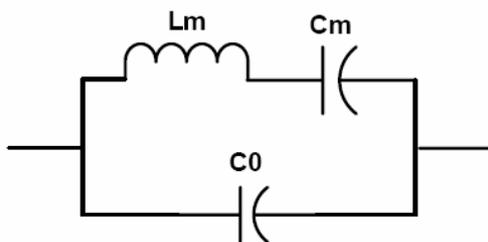


Figure 1.13 : Représentation d'un résonateur BAW selon le modèle BVD.

Dans ce modèle, la capacité C_0 représente la capacité physique définie par les deux électrodes métalliques et le matériau piézoélectrique. L'inductance L_m représente la masse de matériau résonant acoustiquement et la capacité C_m correspond à l'élasticité du matériau.

Pour tenir compte des pertes dues au matériau piézoélectrique et aux électrodes, des résistances ont été ajoutées au premier modèle (figure 1.14) : R_m , R_0 et R_s représentent respectivement la résistance mécanique du matériau à la vibration acoustique, la résistance électrique de la couche piézoélectrique et la résistance électrique des électrodes.

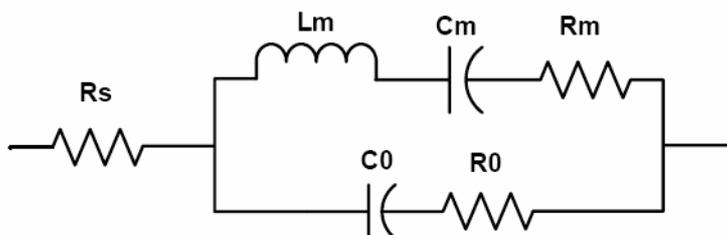


Figure 1.14 : Modèle BVD modifié.

Ce modèle n'est valable qu'autour de la fréquence de résonance du résonateur piézoélectrique. A partir de l'impédance du modèle BVD simple, il est possible d'extraire le coefficient de couplage électromécanique k_t^2 du matériau piézoélectrique qui entre en compte dans les expressions de L_m et C_m .

III.3.4.3. Comparaison des deux modèles

Les deux modèles présentent l'avantage d'être facilement exploitables. Le modèle BVD est de plus très facile à mettre en œuvre car il suffit juste de connaître l'expression de l'impédance du résonateur pour remonter à ses caractéristiques (notamment le coefficient de couplage électromécanique). Malheureusement, il ne s'applique qu'autour de la fréquence de résonance du résonateur, contrairement au modèle de Mason qui s'applique sur une bande de fréquences beaucoup plus large. Le modèle de Mason décrit en plus chacune des parties du résonateur, et s'applique très bien au cas des SMR. Seule sa mise en application est un peu

plus délicate. La caractéristique principale de ces deux modèles est qu'ils ne décrivent qu'un comportement électrique des résonateurs.

Pour obtenir une description plus mécanique des résonateurs, Eric Gaboriaud a développé pendant sa thèse un modèle permettant d'avoir accès aux amplitudes des vibrations acoustiques à partir d'une résolution bidimensionnelle des équations de la piézoélectricité par la méthode des différences finies [Gaboriaud].

III.3.5. Isolation de l'onde acoustique dans les résonateurs

III.3.5.1. Isolation par l'air ou le vide

L'un des meilleurs isolants acoustiques est l'air (ou le vide). L'idée pour isoler le résonateur du substrat consiste à créer une cavité sous l'électrode inférieure du résonateur. L'onde ne peut pas se propager dans l'air et reste donc emprisonnée dans le résonateur.

III.3.5.1.1. Création d'une cavité dans le substrat

Ce type de dispositif constitue la base même des résonateurs à ondes de volume et est communément appelé FBAR (pour Film Bulk Acoustic (Wave) Resonator).

L'idée originale a consisté en la création d'une cavité dans un substrat massif piézoélectrique, par un amincissement local, ce qui a permis d'augmenter sensiblement la fréquence de résonance. Avec l'introduction des technologies de couches minces et de la microélectronique, cette idée a été reprise pour réaliser des résonateurs composés de films minces piézoélectriques supportés par une membrane de silicium usiné localement.

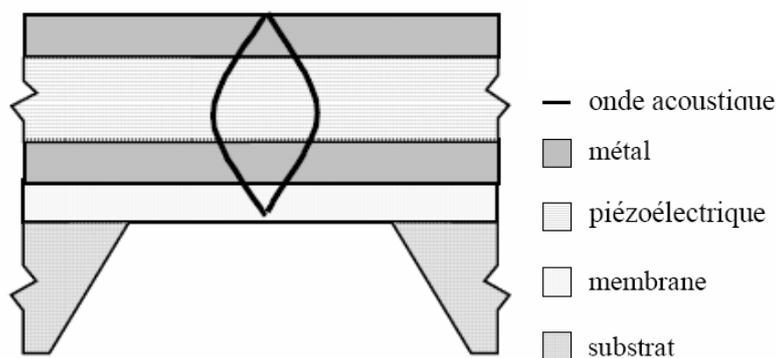


Figure 1.15 : Schéma de principe d'un FBAR (d'après [Weigel]).

La cavité est ainsi créée à travers l'épaisseur entière du substrat et la membrane est généralement constituée d'un bicouche silicium et silice amorphe ou nitrure de silicium (figure 1.15). Ces deux matériaux sont fréquemment utilisés car ils possèdent un coefficient de fréquence en température (TCF pour Temperature Coefficient of Frequency) de signe

opposé à celui du nitrure d'aluminium, ce qui permet d'obtenir des dispositifs très stables en température.

La principale difficulté du procédé concerne la fabrication de la cavité. Généralement, celle-ci est créée par gravure à partir de la face arrière du substrat. Il est donc impératif de contrôler le plus précisément possible la vitesse de gravure du substrat afin d'avoir l'épaisseur de membrane désirée (par exemple par dopage de la membrane de silicium et gravure sélective). De plus, il apparaît des contraintes lors de la libération de la membrane, ces contraintes peuvent intervenir dans le contrôle de la fréquence de résonance du résonateur. Enfin, la gravure par voie humide produit des flancs inclinés, ce qui oblige à réaliser des ouvertures très larges en face arrière, et limite la densité de composants intégrables sur des wafers. La gravure par voie sèche permet de réaliser des flancs droits, ce qui permet d'augmenter le nombre de composants réalisables sur un même substrat.

Ce type de résonateur a été retenu dans le cadre de la collaboration entre XLIM et le SPCTS.

III.3.5.1.2. Création d'une lame d'air

Les dispositifs de type FBAR nécessitent, pour créer la cavité, de graver avec précision (largeur et profondeur) le substrat en face arrière. Cette opération pouvant s'avérer très délicate, la cavité isolante a été reportée à la surface du substrat. Dans ce cas, une couche sacrificielle (résine ou matériau pouvant être facilement gravé) est déposée à la surface du substrat. Les électrodes et le matériau piézoélectrique sont ensuite déposés sur la couche sacrificielle, puis sont gravés. Finalement, la couche sacrificielle est éliminée à l'aide d'une solution aqueuse, créant ainsi la cavité isolante, comme le montre la figure 1.16. Le résonateur se trouve supporté par lui-même [Seabury].

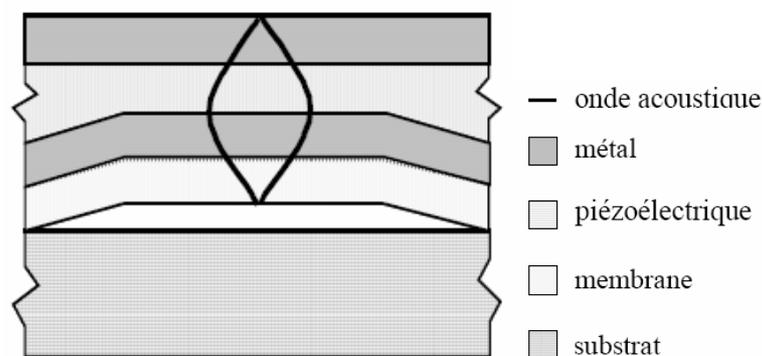


Figure 1.16 : Schéma de principe d'un résonateur à gap d'air (d'après [Weigel]).

Ce type de structure est cependant très sensible aux modes parasites produits par la génération de modes de plaque dans la membrane suspendue. Une solution pour limiter ces

modes consiste à réaliser des électrodes présentant des géométries irrégulières, de façon à ne pas présenter des bords parallèles. Cette structure est également sensible aux contraintes résiduelles présentes dans le film piézoélectrique ainsi que dans les électrodes. Ces contraintes peuvent introduire des déformations dans la membrane, ce qui modifie la fréquence de résonance et même provoquer sa rupture si les contraintes sont trop élevées.

III.3.5.2. Isolation par un miroir acoustique

La difficulté de fabrication de la cavité d'air a conduit à repenser le système d'isolation. Ici, les résonateurs sont liés au substrat, qui n'est plus gravé, d'où leur nom de Solidly Mounted Resonator, ou SMR (figure 1.17).

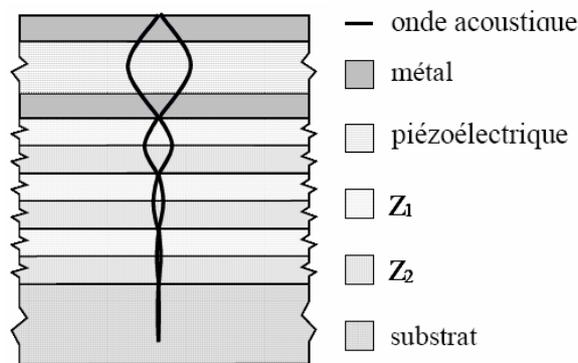


Figure 1.17 : Schéma de principe d'un résonateur type SMR (d'après [Weigel]).

L'idée consiste à modifier l'impédance acoustique du substrat jusqu'à la rapprocher de celle de l'air. Cette modification est assurée par l'introduction d'un réflecteur de Bragg, constitué par une alternance de couches d'un matériau possédant une impédance acoustique élevée et d'un matériau possédant une impédance acoustique très faible. L'onde acoustique perd de l'énergie au fur et à mesure de sa progression dans le réflecteur et ne se propage pas dans le substrat. Pour que l'isolation soit optimale, l'épaisseur des différentes couches isolantes doit être égale au quart de la longueur d'onde à la résonance.

Cette superposition de couches a l'avantage de rigidifier le film piézoélectrique, ce qui atténue la génération de modes de plaque. De plus, comme le résonateur est complètement isolé acoustiquement du substrat, sa réponse est indépendante de la nature du substrat : il est donc possible de réaliser des SMR sur n'importe quel type de substrat. Enfin, l'évacuation de la chaleur générée par le film piézoélectrique durant son fonctionnement est plus facilement assurée par une structure solide que par l'air ou par les ancrages mécaniques d'une membrane.

La difficulté majeure dans ce type d'isolation concerne la fabrication du réflecteur. Il est en effet impératif de maîtriser le dépôt des différentes couches qui composent le réflecteur,

aussi bien au niveau de leur épaisseur que de leurs propriétés, et ceci de manière reproductible.

III.4. Propriétés nécessaires des couches minces piézoélectriques

Pour que les résonateurs à ondes acoustiques (de surface et de volume) présentent les meilleures caractéristiques possibles dans une configuration de vibration longitudinale en épaisseur, il est nécessaire que la couche piézoélectrique présente les caractéristiques suivantes :

- une orientation cristallographique telle que l'axe c du film soit perpendiculaire à la surface du substrat, ceci afin d'obtenir le meilleur couplage électromécanique et éviter l'apparition de modes parasites (ondes transverses) comme l'a montré A. Reinhardt [Reinhardt];

- une résistivité la plus élevée possible afin de minimiser les pertes diélectriques;
- une rugosité la plus faible possible afin de minimiser les pertes en énergie de l'onde acoustique.

En jouant sur les différents paramètres de dépôt, il est possible d'obtenir des couches piézoélectriques possédant ces propriétés, ou à défaut un compromis de ces propriétés.

Le principal paramètre concerne évidemment la qualité de la cristallisation du film piézoélectrique. Sanz-Hervas *et al.* [Sanz-Hervas] ont montré que la couche piézoélectrique (de l'AlN dans leur cas) devait présenter uniquement l'orientation $(00l)$. L'existence d'autres orientations implique forcément une dégradation des propriétés piézoélectriques du matériau, et par conséquent des performances des résonateurs. Cette dégradation est probablement liée à une inversion de polarisation des domaines piézoélectriques.

D. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord fait une description des propriétés structurales, mécaniques, optiques et diélectriques des deux matériaux qui vont être étudiés durant ce travail, à savoir l'oxyde et le nitrure d'aluminium, Al_2O_3 et AlN respectivement.

Puis nous avons introduit les notions principales de la piézoélectricité, une des principales propriétés de l'AlN qui permettra d'utiliser ce matériau dans des dispositifs hyperfréquences.

Enfin, nous avons fait un état des lieux des dispositifs MEMS qui utilisent des couches minces diélectriques d'alumine et de nitrure d'aluminium.

Concernant les couches minces d'alumine, ces dispositifs concernent des varactors et des micro-commutateurs. Les couches d'alumine servent dans ce cas de couches de protection pour l'électrode inférieure, pour éviter le collage entre les deux électrodes. Du fait de sa permittivité diélectrique plus élevée que celle de la silice (10 contre 4), l'alumine permet également de réduire la taille des composants de type capacitifs. Enfin, du fait de ses propriétés mécaniques excellentes, l'alumine peut également servir de matériau de structure à la place de l'or qui présente un module d'Young très inférieur à celui de l'alumine.

Le nitrure d'aluminium quant à lui, peut être intégré dans des dispositifs à ondes acoustiques. En effet, son caractère piézoélectrique va permettre de générer des ondes acoustiques qui selon le cas, se propageront à la surface ou dans le cœur même du matériau piézoélectrique. On parlera alors de dispositif à ondes acoustiques de surface (SAW) ou de volume (BAW).

E. Bibliographie

- [An] Z. An, C. Men, J. Yu, P.K.Chu, C. Lin, J. Appl. Phys. vol 94, n°3 (2003) 1934.
- [Blondy] P. Blondy, D. Mercier, D. Cros, P. Guillon, P. Rey, P. Charvet, B. Diem, C. Zanchi, L. Lapiere, J. Somb, IEEE International MTT-S, Workshop, Seattle, USA, June 2002.
- [Clement] M. Clement, L. Vergara, J. Sangrador, E. Iborra, A. Sanz-Hervas, Ultrasonics 42 (2004) 403.
- [Clement_1] M. Clement, E. Iborra, J. Sangrador, A. Sanz-Hervas, L. Vergara, M. Aguilar, J. Appl. Phys. vol. 94 n°3 (2003) 1495.
- [De Renzo] D.J. De Renzo, Ceramic Raw Materials, Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, 1987.
- [Delage] T. Delage, Thèse de doctorat, *Optimisation du dépôt de films minces de BSTO et de tricouches YBCO/BSTO/YBCO ; phénomènes de croissance et d'interfaces, application à la réalisation de composants hyperfréquences accordables*, Université de Limoges (2003) n°44-2003.
- [Dollet] A. Dollet, Y. Casaux, G. Chaix, C. Dupuy, Thin Solid Films 406 (2002) 1.
- [Dollet_1] A. Dollet, Y. Casaux, M. Matecki, R. Rodriguez-Clemente, Thin Solid Films 406 (2002) 118.
- [Drüsedau] T.P. Drüsedau, T. Neubert, A.N. Panckow, Surf. Coat. Technol. 163-164 (2003) 164.
- [Dubois] A. Dubois, P. Muralt, Appl. Phys. Lett. vol. 74 n°20 (1999) 3032.

- [Dumas] F. Dumas-Bouchiat, Thèse de doctorat, *Agrégats nanométriques métalliques : mise au point et optimisation d'un générateur par ablation laser ; élaboration et caractérisation d'empilements d'agrégats et de composites nanostructurés*, Université de Limoges (2005) n°41-2005.
- [Feiler] D. Feiler, R.S. Williams, A.A Talin, H. Yoon, M.S. Goorsky, J. Cryst. Growth 171 (1997) 12.
- [Flannery] C.M. Flannery, H. von Kiedrowski, Ultrasonics 40 (2002) 83.
- [Gaboriaud] E. Gaboriaud, Thèse de doctorat, *Etude des résonateurs piézoélectriques dans le domaine micro-ondes : application au filtrage*, Université de Limoges (2004) n°22-2004.
- [Gorodetsky] A.E. Gorodetsky, R.K. Zalavutdinov, A. P. Zakharov, W. L. Hsu, B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov and V. P. Stoyan, Diamond Relat. Mater. 8 (1999) 1267.
- [Gottmann] J. Gottmann, E.W. Kreutz, Surf. Coat. Technol. 116-119 (1999) 1189.
- [Haanappel] V.A.C. Haanappel, H.D. van Corbach, T. Fransen, P.J. Gellings, Surf. Coat. Technol. 72 (1995) 13.
- [Hidalgo] H. Hidalgo, Thèse de Doctorat, *Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde*, Université de Limoges (2003) n°23-2003.
- [Hu] W.G. Hu, X.L. Liu, P.F. Zhang, F.A. Zhao, C.M. Jiao, H.Y. Wei, R.Q. Zhang, J.J. Wu, G.W. Cong, Y. Pan, Chin. Phys. Lett. vol. 24 n°2 (2007) 516.
- [Hwang] B.H. Hwang, C.S. Chen, H.Y. Lu, T.C Hsu, Mater. Sci. Engin. A 325 (2002) 380.
- [Inoue] S. Inoue, K. Okamoto, T. Nakano, H. Fujioka, J. Cryst. Growth 297 (2006) 317.
- [Inoue_1] S. Inoue, K. Okamoto, N. Matsuki, T.W. Kim, H. Fujioka, J. Cryst. Growth 289 (2006) 574.
- [Iriarte] G.F. Iriarte, J. Appl. Phys. vol. 93 n°12 (2003) 9604.
- [Ishihara] M. Ishihara, S.J. Li, H. Yumoto, K. Akashi, Y. Ide, Thin Solid Films 316 (1998) 152-157.
- [Joo] O.-S. Joo, K.-D. Jung, S.-H. Cho, J.-H. Kyoung, C.-K. Ahn, S.-C. Choi, Y. Dong, H. Yun, S.-H. Han, Chem. Vap. Deposition vol. 8 n°6 (2002) 273.
- [Kamiya] T. Kamiya, Jpn J. Appl. Phys. vol. 35 n°8 (1996) 4421.
- [Keckes] J. Keckes, S. Six, W. Tesch, R. Resel, B. Rauschenbach, J. Cryst. Growth 240 (2004) 80.
- [Ko] B.C. Ko, S.B. Jun, C.W. Nam, K.C. Lee, Proceedings of the 7th Korea-Russia International Symposium KORUS (2003) 216.
- [Kumar] A.K. Sarin Kumar, P. Paruch, J.M. Triscone, W. Daniau, S. Ballandras, L. Pellegrino, D. Marré, T. Tybell, Appl. Phys. Lett. vol. 85 n°10 (2004) 1757.

- [Kumar_1] A. Kumar, H.L. Chan, J.J. Weimer, L. Sanderson, *Thin Solid Films* 308-309 (1997) 406.
- [Kusaka] K. Kusaka, D. Taniguchi, T. Hanabusa, K. Tominaga, *Vacuum* 66 (2002) 441.
- [Lakin] K.M. Lakin, J.F. McDonald, K.T. McCarron, *IEEE Ultrasonics Symp. Proc.* (2001) 827.
- [Lakin_1] K.M. Lakin, K.T. McCarron, J.F. McDonald, *IEEE Ultrasonics Symp. Proc.* (2000) 855.
- [Lehtonen] S. Lehtonen, J. Koskela, M.M. Salomaa, V.P. Plessky, M. Honkanen, J. Turunen, *Appl. Phys. Lett.* vol. 75 n°1 (1999) 142.
- [Leonte] I.I. Leonte, G. Sehra, M. Cole, P. Hesketh, J.W. Gardner, *Sensors and Actuators B* 118 (2006) 349.
- [Levinstein] M.E. Levinstein, S.L. Rumyantsev, M.S. Shur, *Properties of Advanced Semiconductors Materials*, John Wiley & Sons Ed. (New York, 2001).
- [Lin] W.T. Lin, L.C. Meng, G.J. Chen, H.S. Liu, *Appl. Phys. Lett.* vol. 66 n°16 (1995) 2066.
- [Lin_1] C.H. Lin, H.L. Wang, M.H. Hon, *Surf. Coat. Technol.* 90 (1997) 102.
- [Liu] J.M. Liu, N. Chong, H.L.W. Chan, K.H. Wong, C.L. Choy, *Appl. Phys. A* 76 (2003) 93.
- [Loughin] S. Loughin R.H. French, W.Y. Ching, Y.N. Xu, G.A. Slack, *Appl. Phys. Lett.* vol. 63 n°9 (1993) 1182.
- [Lueng] C.M. Lueng, H.L.W. Chan, C. Surya, C.L. Choy, *J. Appl. Phys.* vol. 88 n°9 (2000) 5360.
- [Manep] Manep, Annual Report July 2001-March 2002, Materials with Novel Electronic Properties.
- [Meinschien] J. Meinschien, F. Falk, H. Hobert, H. Stafast, *Appl. Surf. Sci.* 138-139 (1999) 543.
- [Meinschien_1] J. Meinschien, F. Falk, R. Hergt, H. Stafast, *Appl. Phys. A* 70 (2000) 215.
- [Mercier] D. Mercier, Thèse de doctorat, *Conception, modélisation, fabrication et caractérisation de composants MEMS RF*, Université de Limoges (2003) n°70-2003.
- [Mortet] V. Mortet, M. Nesladek, J. d'Haen, G. Vanhoyland, O. Elmazria, M.B. Assouar, P. Alnot, M. d'Olieslaeger, *Phys. Stat. Sol.* 193-3 (2002) 482.
- [Mortet_1] V. Mortet, A. Vasin, P.Y. Jouan, O. Elmazria, M.A. Djouadi, *Surf. Coat. Technol.* 176 (2003) 88.
- [Okamoto] M. Okamoto, M. Yamaoka, Y.K. Yap, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, *Diam. Rel. Mat.* 9 (2000) 516.

- [Orlianges] J.C. Orlianges, Thèse de Doctorat, *Optimisation du dépôt par ablation laser de films minces d'alumine et de carbone tétraédrique amorphe pur et dopé; propriétés des couches et intégration dans la fabrication de composants MEMS RF*, Université de Limoges (2003) n°69-2003.
- [Park] J.Y. Park, Y.J. Yee, H.J. Nam, J.U. Bu, IEEE International MTT-S, Phoenix, AZ, USA, May 2001.
- [Pillonnet] A. Pillonnet, C. Garapon, C. Champeaux, C. Bovier, R. Brenier, H. Jaffrezic, J. Mugnier, Appl. Phys. A 69 [Suppl.], (1999) 735.
- [Randriamora] F. Randriamora, J.C. Bruyère, A. Deneuille, Mater. Sci. Engin. B 50 (1997) 272.
- [Rayleigh] Lord Rayleigh, Proc. Lond. Math. Soc. 17 (1885) 4.
- [Razeghi] M. Razeghi, A. Rogalski, Applied Physics Reviews J. Appl. Phys. vol .79 n°10, (1996) 7433.
- [Reinhardt] A. Reinhardt, Thèse de doctorat, *Simulation, conception et réalisation de filtres à ondes de volume dans des couches minces piézoélectriques*, Université de Franche- Comté (2005) n°1074.
- [Ristoscu] C. Ristoscu, C. Ducu, G. Socol, F. Craciunoiu, I.N. Mihailescu, Appl. Surf. Sci. 248 (2005) 411.
- [Royer] D. Royer, E. Dieulesaint, *Ondes élastiques dans les solides, Tome 1 Propagation libre et guidée*, Masson, Paris, 1996.
- [Royer_2] D. Royer, E. Dieulesaint, *Ondes élastiques dans les solides, Tome 2 Génération, interaction acousto-optique, applications*, Masson, Paris, 1999.
- [Rosenbaum] J.F. Rosenbaum, *Bulk acoustic wave theory and devices*, Boston: Artech House, 1988.
- [Ruan] M. Ruan, J. Shen, C.B. Wheeler, IEEE J. Microelectromechanical Systems 10 (2001) 511.
- [Sanz-Hervas] A. Sanz-Hervas, M. Clement, E. Iborra, L. Vergara, J. Olivares, J. Sangrador, Appl. Phys. Lett. vol. 88 (2006) 161915-1.
- [Seabury] C.W. Seabury, J.T. Cheung, P.H. Kobrin, R. Addison, IEEE Ultrasonics Symposium (1995) 909.
- [Shen] C.Y. Shen, C.L. Hsu, R.C. Hwang, J.S. Jeng, Sensors and Actuators B 122 (2007) 457.
- [Six] S. Six, J.W. Gerlach, B. Rauschenbach, Thin Solid Films 370 (2000) 1.
- [Springer] A. Springer, R. Weigel, A. Pohl, F. Seifert, Mechatronics 9 (1999) 745.

- [Strassburg] M. Strassburg, J. Senawiratne, N. Dietz, U. Haboeck A. Hoffmann, V. Noveski, R. Dalmau, R. Schlessler, Z. Sitar, J. Appl. Phys. vol. 96 n°10 (2004) 5870.
- [Suetsugu] T. Suetsugu, T. Yamazaki, S. Tomabechi, K. Wada, K. Masu, K. Tsubouchi, Appl. Surf. Sci. 117-118 (1997) 540.
- [Tabbal] M. Tabbal, P. Mérel, M. Chaker, H. Pépin, Eur. Phys. J. AP 14 (2001) 115.
- [Takagaki] Y. Takagaki, P.V. Sanots, E. Wiebicke, O. Brandt, H.P. Schönherr, K.H. Ploog, Appl. Phys. Lett. vol. 81 (2002) 2538.
- [Thompson] M.P. Thompson, G.W. Auner, T.S. Zheleva, K.A. Jones, S.J. Simko, J.N. Hilfiker, Jour. of Appl. Phys. vol. 89 n°6 (2001) 3331.
- [Tiersten] H.F. Tiersten, Plenum, New York, 1969.
- [Tsubouchi] K. Tsubouchi, K. Sugai, N. Mikoshiba, Proceedings of the IEEE Ultrasonics Symposium (IEEE, New York, 1982) 340.
- [Vergara] L. Vergara, M. Clement, E. Iborra, A. Sanz-Hervás, J. García López, Y. Morilla, J. Sangrador, M.A. Respaldiza, Diam. Rel. Mat. 13 (2004) 839.
- [Vispute] R.D. Vispute, J. Narayan, J.D. Budai, Thin Solid Films 299 (1997) 94.
- [Wang] L.D. Wang, H.S. Kwok, Appl. Surf. Sci. 154-155 (2000) 439.
- [Wang_1] X.L. Wang, D.G. Zhao, X.Y. Li, H.M. Gong, H. Yang, J.W. Liang, Materials Letters 60 (2006) 3693.
- [Wang_2] X.B. Wang, C. Song, D.M. Li, K.W. Geng, F. Zeng, F. Pan, Appl. Surf. Sci. 253 (2006) 1639.
- [Weigel] R. Weigel, D.P. Morgan, J.M. Owens, A. Ballato, K.M. Lakin, K.Y. Hashimoto, C.C.W. Ruppel, IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, vol. 50 n°3 (2002) 738.
- [White] R.M. White, F.W. Voltmer, Appl. Phys. Lett. vol. 7 (1965) 314.
- [Yang] J. Yang, IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control (à paraître)
- [Zhang] J.X. Zhang, Y. Qu, Y.Z. Chen, A. Uddin, P. Chen, S.J. Chua, Thin Solid Films 515 (2007) 4397.
- [Zhang_1] H. Zhang, J.M. Liu, F.X. Lu, App. Surf. Sci. 253 (2007) 3571.

Chapitre deux

Dispositifs expérimentaux et méthodes de caractérisation

Dans ce chapitre, nous allons décrire en détail les deux méthodes d'élaboration qui ont été utilisées pour réaliser des couches minces d'alumine et de nitrure d'aluminium. Il s'agit des procédés d'ablation par laser à impulsions et de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma, le plus souvent désignés par leurs acronymes anglo-saxons, respectivement par PLD pour *Pulsed Laser Deposition* et par PECVD pour *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*. Les dispositifs expérimentaux qui leur sont associés seront présentés, puis nous décrirons les principales techniques de caractérisation qui ont été mises en œuvre pour analyser les échantillons.

A. Le dépôt par ablation par laser à impulsions

I. Introduction

C'est en 1965 que les premiers dépôts par ablation par laser pulsé (PLD) ont été réalisés par Smith et Turner [Smith]. Le principe en est simple : il s'agit de focaliser le faisceau d'un laser à impulsions, généralement brèves (nano-, pico-, voire femto-secondes) sur une cible massive du matériau que l'on veut déposer et de placer un substrat, chauffé ou non, en vis à vis de la cible irradiée comme indiqué sur la figure 2.1. Lors de l'interaction, une certaine quantité de matière de la cible va brutalement passer de l'état solide à l'état vapeur, conduisant à la formation d'un nuage le plus souvent ionisé appelé panache plasma. Cette "bulle" de matière qui se déplace à grande vitesse ($\approx 10 \text{ km.s}^{-1}$) dans une direction perpendiculaire à la surface de la cible, vient se déposer sur le substrat et conduit à la croissance de la couche. Si le principe du procédé est simple, les mécanismes mis en jeu sont extrêmement complexes faisant intervenir différentes interactions laser-cible, laser-panache et matière éjectée-substrat interdépendantes.

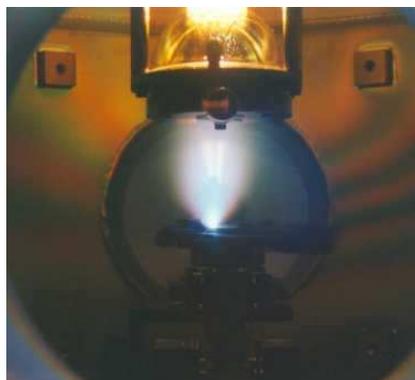


Figure 2.1 : Principe de l'ablation laser : photographie de l'ablation d'une cible d'YBaCuO sous atmosphère d'O₂.

Malgré ses qualités, la PLD a longtemps été délaissée à cause de l'inefficacité des premiers lasers. Ce n'est qu'à la fin des années 80 et la découverte des qualités exceptionnelles de certains oxydes complexes, comme la supraconductivité dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, qu'un renouveau d'intérêt est apparu pour cette méthode dans la mesure où elle a démontré sa capacité à réaliser des films minces de ce type de matériaux présentant d'excellentes qualités. Ceci découle des caractéristiques particulières de la PLD qui présente de nombreux avantages pour le dépôt de films minces par rapport aux autres techniques de dépôt, tels que :

- procédé hors équilibre thermodynamique qui permet de déposer tous types de matériaux, mêmes les plus réfractaires;
- possibilité d'obtenir une composition du film identique à celle de la cible;
- flux instantané d'espèces très élevé lié à une énergie cinétique des particules dans le panache très élevée (1 à 100 eV) qui conduit à une vitesse de dépôt instantanée très élevée;
- contrôle de la stoechiométrie du film possible par la nature du gaz ambiant;
- faible tendance à la contamination par des impuretés;
- obtention de films denses possédant de très bonnes propriétés cristallines, y compris à basse température (avantage non négligeable dans le cas de dépôt de films minces devant s'insérer dans une chaîne de fabrication microélectronique);
- possibilité de réalisation de multicouches et de "mélange de composés" par PLD multicibles dans une même enceinte;
- etc...

Elle présente cependant certains inconvénients tels que la difficulté de réaliser des dépôts conformes du fait de la directionnalité des espèces incidentes, la difficulté d'obtenir des dépôts uniformes sur de grandes dimensions et la fréquente présence de pollution par des particules microniques éjectées lors de l'interaction. Ces deux derniers points ont maintenant trouvé des solutions et la PLD commence désormais à pénétrer le monde industriel du fait de la demande croissante d'intégration de matériaux "nouveaux" dans de nombreux dispositifs allant des capteurs aux microsystèmes électromécaniques en passant par les composants optroniques, afin d'en améliorer les performances.

II. Principe [Chrissey]

Les phénomènes mis en jeu dans le processus de PLD sont extrêmement complexes et le plus souvent interdépendants et il n'existe pas, à ma connaissance, de modèles complets le décrivant correctement dans son ensemble. On peut cependant regrouper les phénomènes en quatre grandes étapes :

- l'interaction faisceau laser - cible;
- la formation du panache plasma;
- l'expansion du panache;
- l'interaction panache plasma - substrat.

Une très abondante littérature a été publiée dans ce domaine et, plus particulièrement, d'importants travaux expérimentaux ainsi que des modélisations physiques et numériques ont été menées au laboratoire sur ces sujets depuis plus de quinze ans notamment dans les thèses de doctorat (F. Garrélie, B. Angleraud et J.C. Orlianges [Garrélie, Angleraud, Orlianges]). Dans ce qui suit, je me contenterai donc de rappeler rapidement quelques points essentiels et utiles à la compréhension pour la suite.

II.1. L'interaction faisceau laser-cible

L'interaction d'un faisceau laser avec un matériau est complexe car elle dépend de différents paramètres comme :

- la nature, les caractéristiques physico-chimiques et l'état de surface de la cible;
- la longueur d'onde, la durée d'impulsion et la fluence du rayonnement laser. La

fluence est définie par le rapport $F = \frac{E}{S}$ où E (en Joules) est l'énergie reçue par la cible au point d'impact de surface S (en cm²);

- la nature et la pression de l'atmosphère dans laquelle s'effectue l'ablation.

En PLD on utilise généralement des lasers à impulsions nanosecondes travaillant dans l'UV (excimères ou Nd:YAG à 3 ω ou 4 ω), des lasers femtosecondes (titane saphir) ou plus rarement des lasers picosecondes. Dans notre cas, il s'agit de lasers KrF fonctionnant à 248nm et de durée d'impulsion de l'ordre de 15 ns. La description de l'interaction est souvent délicate car peuvent intervenir et souvent de façon simultanée deux types de phénomènes : ceux dits "thermiques" qui conduisent à une élévation de la température de la cible jusqu'à sa vaporisation, et ceux dits "non thermiques" qui entraînent une éjection de la matière par des processus photochimiques et/ou mécaniques.

II.1.1. *Les phénomènes thermiques*

Dans le cas d'un métal bon conducteur de l'électricité et de la chaleur, les électrons de conduction jouent un rôle dominant en absorbant l'énergie des photons par Bremsstrahlung Inverse (B.I.) puis en la redistribuant par collisions avec le réseau d'atomes, ce qui conduit à son échauffement.

Dans le cas des semi-conducteurs, les quelques électrons présents dans la bande de conduction vont également absorber les photons incidents et collisionner avec le réseau. De plus, si l'énergie du photon est supérieure à celle de la bande interdite, les électrons de la bande de valence vont eux aussi absorber les photons incidents et vont pouvoir passer de la bande de valence à la bande de conduction (transition inter-bandes). Il y a création de paires électrons-trous. Les nouveaux électrons créés vont être accélérés par B.I.. Lors de collisions avec le réseau, ils vont créer à leur tour de nouvelles paires électrons-trous, dont les électrons vont être à leur tour accélérés par B.I., et ainsi de suite : il y a avalanche d'ionisation. Ce type d'interaction devient donc rapidement de type "thermique".

Dans le cas des isolants, qui n'ont pas d'électrons libres, deux cas peuvent se présenter. Si l'énergie des photons incidents est supérieure à la bande interdite (U.V. lointain), des transitions inter-bandes peuvent se produire et placer des électrons dans la bande de conduction, la suite des événements est ensuite identique à ce que nous avons vu pour les semi-conducteurs. Si par contre l'énergie des photons incidents est inférieure au gap optique, une transition inter-bande directe est alors impossible. Des porteurs libres peuvent être créés par absorption multiphotonique ou par la présence d'impuretés et/ou de défauts dans le matériau qui viennent créer des niveaux intermédiaires "relais" dans la bande interdite. Notons que ces défauts peuvent être générés par le champ électromagnétique lui-même (phénomènes d'incubation). Dans tous les cas, les porteurs libres ainsi produits pourront ensuite gagner de l'énergie par absorption de photons et la redistribuer au réseau.

Par la suite, la chaleur s'évacue à l'intérieur du solide en accord avec l'équation de transfert de chaleur qui peut souvent être considérée sous sa forme monodimensionnelle :

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa_{th} \frac{\partial T}{\partial z} \right) + (1 - R) \alpha I(t) \exp(-\alpha z) = \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1)$$

avec κ_{th} conductivité thermique, α et R coefficients d'absorption et de réflexion optiques, ρ densité et C_p capacité calorifique. Le terme $((1-R) \alpha I(t) \exp(-\alpha z))$ correspond au terme source qui est l'énergie absorbée par le matériau sur la profondeur z .

Il y a lieu maintenant d'examiner l'effet de la durée d'irradiation. En effet, lors de l'interaction, le rayonnement laser pénètre dans le matériau sur une profondeur δ_a dite longueur de pénétration, liée au coefficient d'absorption α de la loi de Beer-Lambert par la relation :

$$\delta_a = \frac{1}{\alpha} \quad (2)$$

Pendant la durée t de l'interaction, l'énergie reçue va se dissiper dans le matériau sur une distance δ_{th} dépendante de t , dite longueur de diffusion thermique, suivant l'équation de la chaleur :

$$\delta_{th} = 2\sqrt{\chi t} \quad (3)$$

avec χ la diffusivité thermique :

$$\chi = \frac{\kappa_{th}}{\rho C_p} \quad (4)$$

Deux cas peuvent se présenter. Si $\delta_{th} > \delta_a$, l'énergie se dissipe dans un volume de dimension supérieure au volume d'absorption; par contre si $\delta_{th} < \delta_a$, l'énergie déposée reste confinée dans le volume d'absorption, ce qui peut entraîner une augmentation considérable de sa température conduisant à une vaporisation brutale de la matière contenue dans le volume de profondeur δ_a . Notons que dans ce cas (impulsion brèves) la pression de vapeur au dessus de la cible peut atteindre des valeurs très élevées ce qui a pour effet d'augmenter fortement la température d'ébullition du matériau dans certains cas jusqu'à des températures voisines du point triple. Ce phénomène peut avoir des conséquences importantes sur lesquelles nous reviendrons ultérieurement.

II.1.2. Les phénomènes non thermiques

D'autres processus, de type photochimique, peuvent intervenir lors de l'ablation de semi-conducteurs ou d'isolants. Dans ce cas, l'absorption d'un photon fait passer d'une orbitale liante à une orbitale anti-liante du matériau, rompant ainsi des liaisons chimiques dans le matériau. Ceci implique que les photons aient une énergie supérieure à l'énergie de liaison dans le solide ce qui correspond généralement à des photons dans l'U.V. lointain. Notons qu'à des densités de puissance élevées, de tels phénomènes peuvent résulter d'absorptions multiphotoniques. Lorsque la proportion de liaisons brisées est suffisante, une partie du matériau est éjecté, sans pour cela qu'il se produise un échauffement significatif de la cible. L'exemple le plus connu est l'ablation de polymères où le rayonnement laser (U.V.) casse les liaisons entre les monomères, conduisant à une gravure non thermique du matériau. Dans le cas général de semi-conducteurs ou d'isolants (céramiques par exemple), ce phénomène est souvent associé à une composante thermique.

II.1.3. Ejection de particules condensées

Lors de la synthèse de films minces par PLD, on observe fréquemment le dépôt de "particules" de taille micrométrique sur le substrat. On cherche généralement à éviter ce type de pollution mais leurs origines peuvent être variées et ne sont pas toujours bien connues. Des

études détaillées du problème ont été menées antérieurement au laboratoire [Orlianges, Orlianges_1, Orlianges_2, Angleraud_1] qui mettent en évidence deux contributions majeures, l'état de surface de la cible lors de l'interaction et l'explosion de phase, l'une et l'autre conduisant à l'explosion de la matière sous forme de particules condensées avec un temps de relaxation bien supérieur à l'éjection du panache de particules élémentaires. S'il est aisé de comprendre le rôle de l'état de surface de la cible et d'y remédier, ce n'est pas le cas de l'explosion de phase. En effet, juste après la fin de l'impulsion laser (15 ns), la matière vaporisée située juste au-dessus de la surface de la cible et qui n'a pas encore eu le temps de subir une expansion significative, est à une pression extrêmement élevée (voisine de la pression du solide), ce qui peut conduire la surface de cible "liquide" à une température proche de la température thermodynamique critique. Lorsque la matière éjectée commence son expansion, la pression de vapeur au dessus de cette surface chute fortement et la phase liquide va brutalement entrer en ébullition de façon explosive, éjectant des gouttelettes susceptibles de se déposer sur le substrat. Un exemple est donné sur la figure 2.2 où on observe par camera ultra-rapide l'éjection de particules lumineuses ("escarbilles") d'une cible de B_4C . L'apparition de ce phénomène dépend des caractéristiques notamment thermiques du matériau cible et est inévitable au-delà d'une certaine fluence.

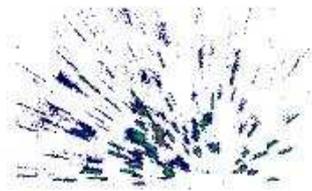


Figure 2.2 : Ejection de matière sous forme d'escarbilles lors de l'ablation de B_4C .

II.2. L'expansion du panache

Juste après l'impact du faisceau laser sur la cible, une "bulle" lumineuse de matière, fréquemment nommée panache plasma, est éjectée perpendiculairement à la surface de cible. Cette bulle va se transporter jusqu'au substrat éventuellement en interagissant avec le gaz ambiant. L'hydrodynamique de ce transport ainsi que les processus réactionnels qui s'y produisent, déterminent les flux d'espèces et donc la croissance du film. On décrit généralement l'expansion suivant trois étapes :

- les premiers instants de l'éjection de matière (la couche de Knudsen);
- l'expansion 1D de la matière et l'interaction des molécules avec la fin de l'impulsion;
- la détente adiabatique du nuage plasma en 3D.

Ces différentes étapes ont été largement décrits dans la littérature et de nombreux travaux ont été menés sur ces sujets au laboratoire aussi bien d'un point de vue théorique [Garrélie] qu'expérimental [Angleraud], je me contenterai donc de rappeler quelques éléments de façon phénoménologique.

II.2.1. Expansion initiale

Les molécules éjectées au voisinage immédiat de la surface, ayant toutes une composante de vitesse positive dans la direction perpendiculaire à la surface, ne sont pas en équilibre translationnel, la fonction de distribution des vitesses des particules n'étant pas maxwellienne mais seulement semi-maxwellienne. La couche de Knudsen est l'épaisseur (≈ 3 libres parcours moyens) à travers laquelle les molécules vont, après collisions, établir cet état d'équilibre translationnel conduisant à une distribution isotropique des vitesses dans le centre de masse de la bulle de vapeur éjectée. Sous faible pression, on considère que la vitesse moyenne des particules en sortie de la couche atteint la vitesse du son.

II.2.2. L'expansion 1D

L'expansion s'effectue évidemment dans la direction des gradients de pression les plus élevés. Dans les premiers instants de l'expansion, les dimensions du spot laser sont beaucoup plus grandes que l'épaisseur initiale de la bulle de matière éjectée, ce qui favorise initialement une expansion anisotrope dans la direction orthogonale à la surface de la cible (figure 2.3).

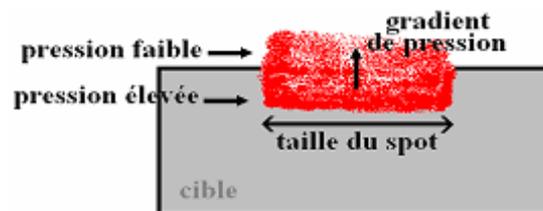


Figure 2.3 : Expansion 1D du panache plasma.

II.2.3. L'expansion 3D

Avec l'expansion du panache, les gradients de pression vont s'équilibrer dans toutes les directions. Au bout d'une expansion 1D suffisante (~ 300 ns), il va s'ensuivre une expansion 3D du panache (figure 2.4). Dans la mesure où il n'y a plus apport d'énergie, l'expansion peut être considérée comme adiabatique. En outre, la température est supposée uniforme dans le plasma en chaque instant.

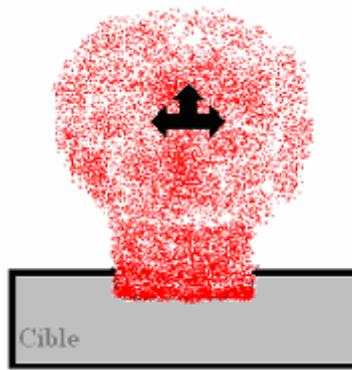


Figure 2.4 : Expansion 3D du panache plasma.

A titre d'exemple, l'image (figure 2.5) fournie par une caméra ultra rapide, 400 ns après le tir laser (temps d'ouverture = 10 ns), montre l'expansion 3D du panache d'ablation d'une cible d'AlN en fausses couleurs.

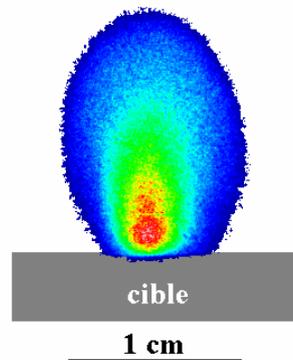


Figure 2.5 : Ejection de matière sous forme de panache de vapeur lors de l'ablation d'une cible d'AlN sous vide, à une fluence de 3 J.cm^{-2} (image CCD en fausses couleurs prise 400 ns après l'impulsion laser).

Lorsque l'expansion du panache s'effectue dans un gaz ambiant, l'évolution de la taille du panache est différente de celle de l'évolution sous vide. Deux types de modèles physiques permettent, en première approche, de décrire cette évolution :

- la propagation d'une onde de choc créée par la libération d'une importante quantité d'énergie dans un petit volume (explosion dans l'atmosphère ambiante);
- un modèle de force de viscosité qui prend en compte la force de frottement exercée par les atomes du gaz ambiant sur les particules vaporisées (pression du gaz ambiant non négligeable devant celle du panache).

Le problème est relativement complexe et des études détaillées peuvent être trouvées dans les manuscrits de thèse de B. Angleraud et F. Garrélie [Angleraud, Garrélie].

II.3. L'interaction matière éjectée-substrat

Dans la plupart des procédés conventionnels de dépôt de couches minces tels que l'évaporation, la CVD ou la pulvérisation, l'énergie cinétique des particules incidentes sur le substrat est faible (inférieure à 1 eV), et le flux instantané de particules est lui aussi faible. Dans ces conditions, trois modes de croissance des films sont considérés en se basant sur des considérations purement thermodynamiques :

- le modèle de Volmer Weber qui considère que les particules vont se condenser sous forme d'îlots 3D (figure 2.6.a). Ce type de croissance ne permet pas d'obtenir, en général, de bonnes hétéroépitaxies des films.

- le modèle de Frank Van Der Merwe qui prédit que les monomères vont se condenser pour former une superposition de monocouches uniformes (figure 2.6.b). C'est le cas idéal pour permettre une excellente croissance de films, rencontré par exemple en homoépitaxie.

- le modèle de Stranski Krastanov qui combine les deux modes précédents en considérant que sur quelques monocouches croissent des îlots (figure 2.6.c).

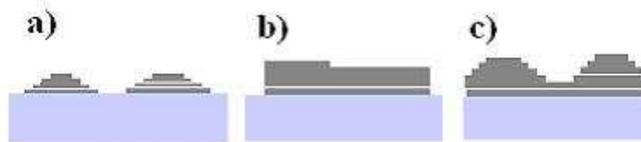


Figure 2.6 : Modes de croissance de film sur substrat : modèle de Volmer Weber (a), modèle de Frank Van Der Merwe (b) et modèle de Stranski Krastanov (c).

Le cas du dépôt par l'ablation laser est assez particulier. En effet, lors de l'interaction, les particules sont éjectées sous forme de panaches saturés (ou sursaturés) et arrivent sur le substrat en un temps extrêmement bref (environ une microseconde). Ce panache peut atteindre des taux d'ionisation $> 50\%$ et une énergie cinétique moyenne supérieure à 1000 eV. Dans le cas général, ce procédé fournit des particules incidentes d'énergie cinétique très élevée et un flux instantané de particules lui aussi très élevé. Ceci peut modifier et rendre l'interaction entre les atomes incidents et le film en croissance nettement plus complexe que dans les cas précédemment cités et difficile à décrire par des approches d'équilibre thermodynamique. Comme l'ont montré certains auteurs tels que Blank *et al.* [Blank], il est par exemple possible de passer, pour un même couple de matériaux substrat-film, d'une croissance en îlot à une croissance couche par couche simplement en faisant varier le taux de récurrence du laser, les autres paramètres étant maintenus constants.

Toutes ces particularités, jointe à la possibilité qui lui est spécifique de transférer une composition chimique complexe de la cible au substrat, contribuent au fait que la PLD est

reconnue comme permettant de déposer des films présentant des propriétés particulières (phases notamment) de matériaux difficiles voire impossibles à obtenir autrement.

III. Dispositif expérimental de dépôt par PLD

Il est composé de deux principaux éléments, le laser et l'enceinte accompagnée de tous ces accessoires. Initialement installé au laboratoire en 1989, il a subi depuis un certain nombre de modifications et améliorations.

III.1. Le laser

Durant ce travail, deux lasers à gaz excimères KrF (krypton fluor, longueur d'onde : 248 nm), ont été utilisés.

Le laser utilisé pour les études sur cibles d'alumine est un laser EMG 101 MSC Lambda Physik fonctionnant en cavité stable. Il délivre des impulsions de 15 ns avec une énergie maximale de 250 mJ. Son taux de répétition maximal est de 50 Hz et la divergence du faisceau est de 3 mrad pour une largeur spectrale de 1 nm.

Le faisceau laser est acheminé vers l'enceinte à travers un diaphragme, permettant de garder une section de faisceau de 1 cm de diamètre (75 mJ d'énergie en aval du diaphragme) et d'un miroir multicouches diélectriques UV 248 nm (coefficient de réflexion de 95% pour un renvoi à 90°) renvoyant le faisceau laser en direction de la cible. Il est ensuite focalisé sur la cible à l'aide d'une lentille UV (silice fondue Tetrasil A) équipée d'un système de translation permettant de régler la dimension du spot, et donc la fluence, sur la cible. Un hublot (Tetrasil A), permet l'entrée du rayonnement dans l'enceinte en garantissant son étanchéité. Pour déterminer la fluence sur la cible, des mesures de dimension d'impacts sont effectuées sur silicium recouvert de PMMA en fonction de la position de la lentille. A titre d'exemple, un spot d'environ 2 mm² permet d'obtenir, une fluence de 3 J.cm⁻² (en tenant compte des pertes de l'ordre de 10% sur les différentes optiques).

Pour les travaux relatifs aux films d'AlN, le laser utilisé est un Thin Film Star TFS 100 de Tui Laser. Il délivre des impulsions de durée 20 ns à une fréquence maximale de 100 Hz. Il peut fonctionner suivant deux modes, le passage d'un mode à l'autre se faisant par le remplacement d'un jeu d'optique en sorties avant et arrière de la cavité résonante :

- en cavité stable : le faisceau en sortie a une section rectangulaire de 0,7 x 1,4 cm², et une énergie maximale de 250 mJ par impulsion avec une divergence de 1 x 2 mrad;

- en cavité instable : le faisceau a également une section rectangulaire d'environ 0,7 x 1,4 cm², et une énergie maximale de 250 mJ par impulsion avec une divergence de 0,25 x 0,5

mrad. La particularité du faisceau en sortie du laser est la présence d'un "trou" dans le faisceau qui correspond à la présence du miroir dans la cavité instable.

Un miroir de renvoi UV 248 nm réfléchissant à 95% à 90° peut être placé sur l'axe optique du laser 101 MSC et permet au faisceau du laser Tui d'avoir le même chemin optique que celui du laser 101 MSC. Un atténuateur de faisceau Optec AT4020, placé dans le chemin optique du laser permet d'ajuster l'énergie en sortie de diaphragme afin, notamment, de retrouver les paramètres standards utilisés avec le laser 101 MSC (75 mJ). De même que précédemment des mesures d'impacts ont été réalisées pour différentes positions de la lentille.

III.2. L'enceinte de dépôt

L'enceinte réalisée en technologie ultra-vide (vide limite de 10^{-10} mbar) est schématisée sur la figure 2.7. Elle a été conçue au laboratoire et réalisée par la Société Meca2000. Elle est de forme cylindrique (23 cm de diamètre interne) et fermée à ses extrémités par deux calottes hémisphériques. Elle est équipée d'un sas d'introduction des échantillons et de diverses brides permettant la visée optique et la fixation des jauges de pression et des amenées de gaz. Le porte-substrat chauffant et la fenêtre d'entrée du faisceau laser sont placés sur la partie hémisphérique supérieure alors que le manipulateur porte-cible est porté par la partie hémisphérique inférieure.

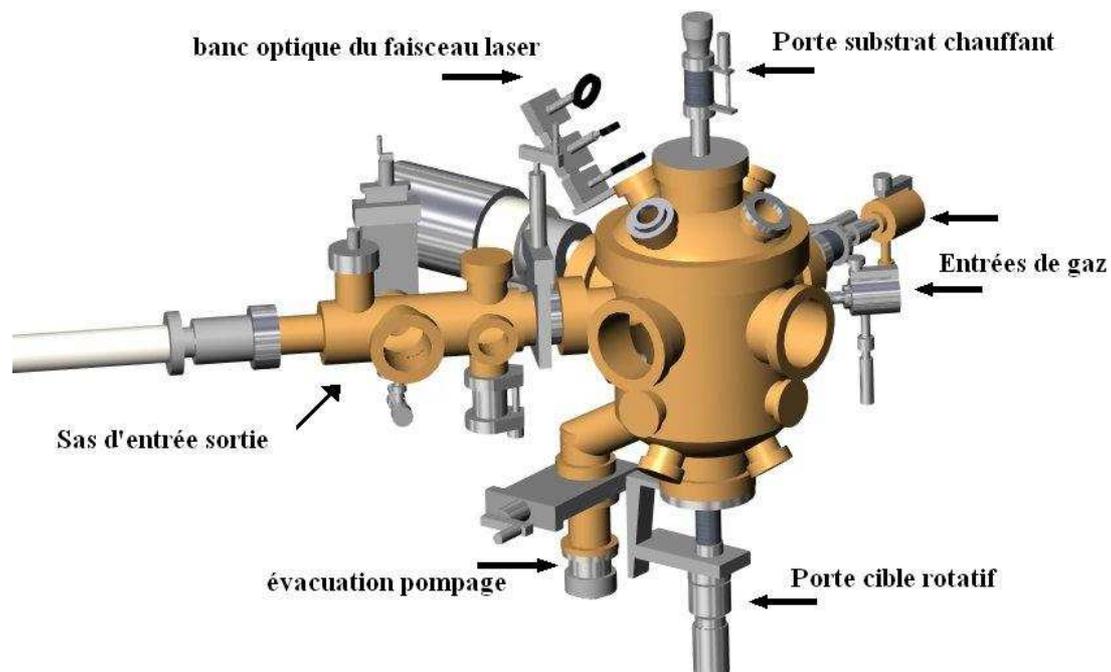


Figure 2.7 : Représentation du dispositif de dépôt par ablation laser.

Le sas, monté sur le corps cylindrique de l'enceinte, est équipé de son propre système de pompage et d'une canne de transfert qui permet le positionnement des échantillons à

l'intérieur de l'enceinte sur le porte-cible ou le porte-substrat. Il est isolé de l'enceinte par l'intermédiaire d'une vanne-tiroir, évitant la remise à l'air de l'enceinte après chaque dépôt.

III.3. Le système de pompage et de contrôle de la pression de travail

Sur l'enceinte, une pompe secondaire turbomoléculaire BALZERS TPU 240 est couplée à une pompe primaire à palettes BALZERS DUO 016B, ce qui permet d'atteindre des pressions de l'ordre de 10^{-8} mbar avant les manipulations.

Le pompage dans le sas est assuré par une pompe turbomoléculaire BALZERS TPU 062 en série avec une pompe primaire à palettes BALZERS DUO 004B.

Comme les dépôts sont réalisés dans de larges gammes de pression (de 10^{-7} à 10^{-2} mbar), il est nécessaire d'utiliser plusieurs types de jauges. Deux jauges primaires de type Pirani permettent les mesures de pressions dans le sas et l'enceinte de 10^3 à 10^{-3} mbar. Une jauge secondaire de type Penning prend le relais pour les pressions de $5 \cdot 10^{-3}$ à 10^{-11} mbar dans l'enceinte. Enfin, une jauge à capacitance MKS BARATRON, principalement utilisée lors des refroidissements des échantillons après dépôt, réalise les mesures de pressions dans une gamme de 10^3 à 1 mbar.

Les flux de gaz sont assurés par une microfuite et une vanne de réglage de débit de pompage, permettant le travail dans des gammes de pressions de 10^{-7} à 10^{-2} mbar.

III.4. Le système multicible

De nombreuses applications nécessitent l'ablation de plusieurs cibles au cours de la même expérience comme par exemple la chimie combinatoire, le dopage d'un matériau par un autre ou la réalisation de multicouches. Par conséquent, le dispositif est équipé d'un système permettant la rotation simultanée de quatre cibles. Ce système multi-cibles a été réalisé au laboratoire par Mr J.F. Goujaud et son fonctionnement mis au point par J.C. Orlianges et T. Delage. Il se compose de deux micromoteurs ultrarapides (MUVMO), dont l'un permet la rotation de la cible sur elle-même et l'autre la rotation du barillet supportant les quatre cibles.

Les micromoteurs sont contrôlés par le biais d'un boîtier de contrôle connecté sur une interface Windows. Les commandes sont effectuées sur PC grâce au logiciel WINTCX32 fourni avec les cartes de commande du boîtier. Les cartes et le logiciel de commande sont fournis par la société ADRES. Le schéma de la figure 2.8 représente le système de contrôle du multicible.

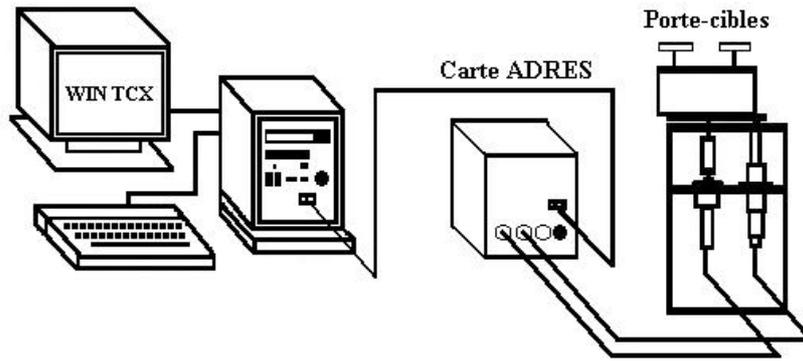


Figure 2.8 : Représentation du système multicible et de son système de contrôle.

Pour éviter une dégradation trop rapide de la surface de la cible, la simple rotation de la cible sur elle-même, qui conduit à la formation d'un sillon, a été remplacée par un mouvement plus complexe, combinant une rotation de la cible sur elle-même et la rotation du barillet supportant les quatre cibles. Dans ce cas, la trajectoire du faisceau laser sur la cible devient une spirale (figure 2.9), permettant une usure uniforme de la cible au cours du temps.

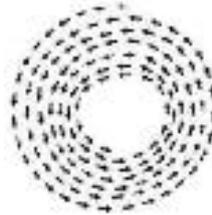


Figure 2.9 : Trajectoire des impacts laser sur la cible.

III.5. Le système porte-substrat

Le système porte-substrat possède un degré de liberté constitué par un déplacement vertical d'amplitude maximale égale à 40 mm, qui permet de faire varier la distance entre la cible et le substrat.

L'élaboration de couches minces cristallisées nécessite dans la plupart des cas le chauffage du substrat, ceci quel que soit le type de matériau déposé. C'est pourquoi le manipulateur porte-substrats est équipé d'un système de chauffage par lampe halogène d'une puissance maximale 150 W, reliée à une alimentation continue Sodilec. Il permet le chauffage homogène des échantillons jusqu'à 800°C sur une surface de l'ordre de 2 cm². La mesure de la température est effectuée avec un thermocouple chromel-alumel soudé sur une fixation servant à maintenir au plus près de la lampe les pelles en inox qui supportent les échantillons. L'inconvénient majeur de ce système est le vieillissement de la lampe qui peut être rapide quand les conditions de dépôt (température et pression) sont maximales. Il permet pourtant une montée relativement rapide en température des échantillons. La figure 2.10 donne

l'évolution des températures mesurées par le thermocouple placé sur la fixation et par un thermocouple monté sur un échantillon de MgO fixé sur une pelle inox. La température maximale relevée par le thermocouple de l'échantillon est de 630°C, ce qui correspond à une température réelle de 800°C suivant l'étalonnage réalisé ultérieurement.

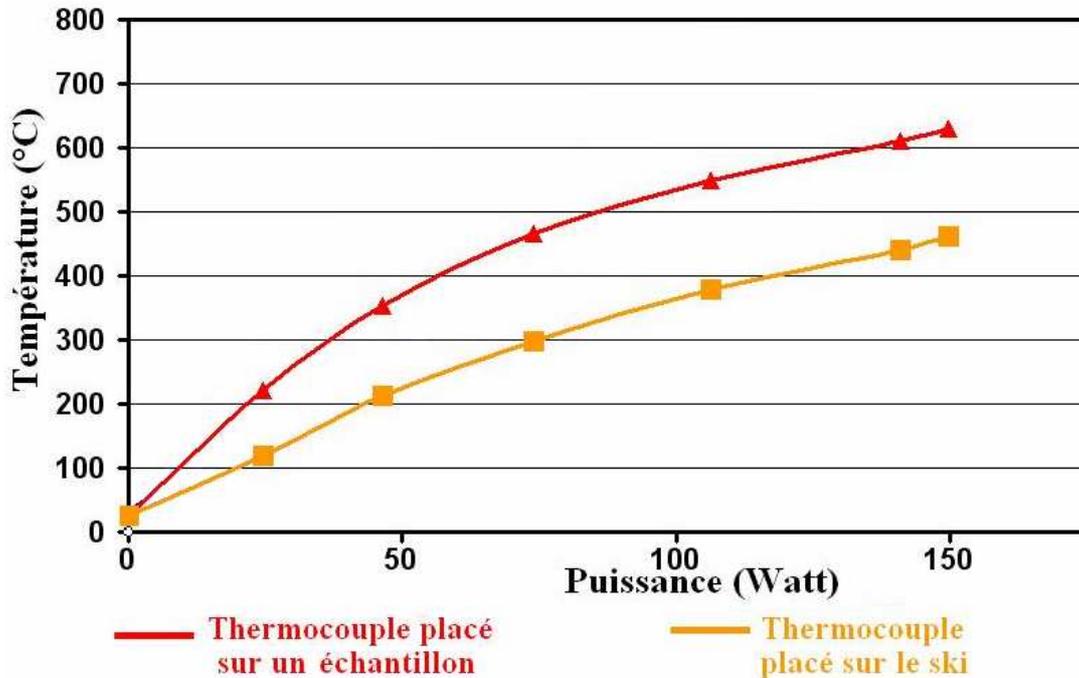


Figure 2.10 : Mesures comparatives permettant l'étalonnage des systèmes de chauffage.

Deux méthodes sont connues pour permettre le dépôt de films homogènes en épaisseur sur des surfaces de grandes dimensions (jusqu'à 8") :

- le déplacement du spot laser sur la cible (généralement barreau dans ce cas) est contrôlé de façon à ce que le panache créé balaie la totalité de la surface d'un substrat qui reste fixe;
- le déplacement du substrat suivant une cinématique bien définie par rapport au panache immobile. Cette deuxième approche a été développée à Limoges pour des dimensions jusqu'à 6" [Orlianges].

Dans notre cas, où ni le substrat ni le spot laser sont mobiles, le substrat a été placé le plus loin possible de la cible (soit une distance cible-substrat d'environ 5 cm) afin d'assurer une homogénéité en épaisseur sur une surface maximale ($\sim 1 \text{ cm}^2$).

B. Les dépôts chimiques en phase vapeur assistés par plasma

I. Introduction

Contrairement aux différentes techniques de dépôt par PVD et à l'ablation laser qui utilisent un (ou des) matériau(x) solide(s) pour réaliser des films minces, le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD pour Chemical Vapor Deposition) utilise des précurseurs gazeux. La première utilisation de ce procédé date de 1893 (dépôt de tungstène pour la réalisation de lampe à incandescence).

Le principe consiste à mettre en contact un composé volatil du matériau à déposer (précurseur) avec la surface à recouvrir, en présence ou non d'autres gaz [Choy]. Il se produit alors une ou plusieurs réactions chimiques donnant au moins un produit solide au niveau du substrat. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur.

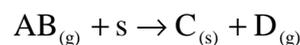
Le procédé de dépôt peut se résumer en 5 phases :

- transport du (ou des) espèces réactives gazeuses vers le substrat;
- adsorption des réactifs sur la surface;
- réaction en phase adsorbée et croissance du film;
- désorption des produits secondaires volatils;
- transport et évacuation des produits gazeux.

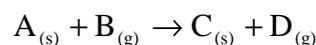
Cependant, la création du dépôt ne peut se faire que dans des conditions thermodynamiquement favorables à la réaction et, en CVD conventionnelle, l'énergie nécessaire à la réaction est apportée sous forme thermique en chauffant l'intégralité de l'enceinte (four à parois chaudes) ou seulement le porte-substrat (four à parois froides).

La réaction conduisant au dépôt peut provenir :

- de la décomposition d'un précurseur AB directement adsorbé à la surface suivant la réaction :



- de la réaction entre un précurseur A adsorbé sur un site s et un autre précurseur qui peut être soit en phase gazeuse soit adsorbé sur un autre site :



Différents régimes peuvent être observés en fonction de l'étape limitant la réaction. Si la réaction consomme l'intégralité des réactifs apportés par diffusion, c'est cette dernière étape qui limite la croissance, le régime est dit limité par la diffusion (en général hautes

températures). Si l'apport de matière réactive est au contraire supérieur à sa consommation par la réaction, c'est alors cette dernière étape qui limite la croissance : le régime est dit limité par la réaction (en général basses températures).

II. Les procédés dérivés de la CVD conventionnelle

II.1. Inconvénients de la CVD "thermique"

L'un des inconvénients majeurs de la CVD est la température nécessaire à l'activation de la réaction en surface, qui peut dépasser 1000°C et entraîner des modifications des propriétés du substrat. Afin de diminuer la température du substrat, plusieurs approches ont été développées telles que, l'utilisation de réactifs se décomposant à basse température (Metal Organic CVD - MOCVD), la CVD à basse pression (Low Pressure CVD - LPCVD) ou encore le chauffage très localisé par laser (Laser assisted CVD - LCVD). Un autre procédé, utilisé durant cette thèse, consiste à utiliser une décharge électrique pour fabriquer les espèces réactives à basse température, on parle alors de CVD assistée par plasma (Plasma Enhanced CVD - PECVD).

II.2. La CVD assistée par plasma

Le rôle du plasma est de mettre en jeu des espèces chimiquement actives, telles que des ions et des radicaux libres. Ces espèces sont produites dans la phase gazeuse par collisions électron-molécule. Les plasmas basse pression, partiellement ionisés, sont entretenus par les collisions inélastiques électrons-lourds, ce qui assure le renouvellement des espèces recombinées au niveau des parois ou dans le volume du plasma. Or, à basse pression, les collisions sont peu nombreuses, ce qui ne permet pas un bon transfert d'énergie entre les électrons et les lourds.

Si un plasma est soumis à une perturbation électrique, une séparation des charges apparaît, créant au sein du plasma des forces de rappel qui tendent à le ramener à sa position d'équilibre. Ceci provoque l'oscillation des espèces chargées, les électrons, beaucoup plus légers que les ions, répondant en premier à la perturbation. Les électrons et les ions oscillent donc à des fréquences très différentes :

- fréquence plasma des électrons f_{pe} telle que $f_{pe} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}}$ (5);

- fréquence plasma des ions f_{pi} telle que $f_{pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{n_i q_i^2}{m_i \epsilon_0}}$ (6);

où n_i et n_e représentent les densités d'ions (de charge q_i et de masse m_i) et d'électrons (de charge e et de masse m_e). Le positionnement de la fréquence d'excitation f_{ex} par rapport aux fréquences caractéristiques du plasma (f_{pe} , f_{pi}) permet de différencier les techniques de dépôt CVD assistée par plasma.

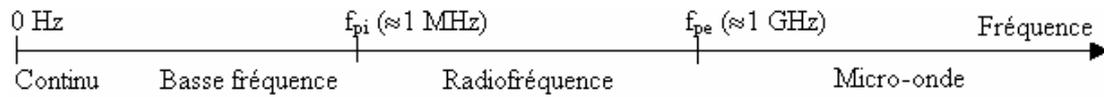


Figure 2.11 : Fréquences d'excitation en fonction des fréquences caractéristiques du plasma.

Seules quelques fréquences peuvent être utilisées comme fréquence d'excitation : 13,56 MHz, 27,12 MHz, 40,68 MHz et 433 MHz en radiofréquence, 915 MHz et 2,45 GHz en micro-ondes.

Dans la suite de cette partie, nous allons nous intéresser au cas où la fréquence d'excitation est située dans la gamme des micro-ondes, cas qui correspond à notre montage expérimental ($f_{exc} = 2,45$ GHz).

Lorsque la fréquence d'excitation devient supérieure aux fréquences plasma caractéristiques, les électrons et les ions sont "gelés" par rapport au champ. La distribution des espèces n'est plus gouvernée que par leur processus de création (impact électronique) et de perte (recombinaison aux parois). Bien que l'énergie des électrons soit inférieure à celle observée pour les plasmas radiofréquence à puissance identique, la densité électronique beaucoup plus élevée ($n_e > 10^{11} \text{ cm}^{-3}$) permet d'obtenir un taux de dissociation qui peut atteindre plus de 10%. La densité des espèces actives (ions, électrons) étant plus élevée que pour les autres types de décharge, de fortes vitesses de dépôt peuvent être obtenues (jusqu'à 2 nm.s^{-1}) par ce type de plasma avec un taux de contamination réduit.

Bien que d'autres technologies existent (comme les structures à fentes résonnantes type SLAN), l'utilisation des ondes de surface est la plus développée pour générer un plasma micro-onde. Une onde électromagnétique est dite de surface si elle présente un maximum de champ électrique au niveau de la paroi du diélectrique utilisé (le plus souvent un tube de quartz) et un minimum au centre du plasma. Il existe deux types d'applicateur micro-onde à onde de surface : le surfatron et le surfaguide. L'applicateur de type surfatron consiste en un câble coaxial qui plonge dans le plasma. Cependant, ce système ne peut être utilisé qu'à faible puissance. Pour pallier ces problèmes, les applicateurs du type surfaguide ont été développés (figure 2.12).

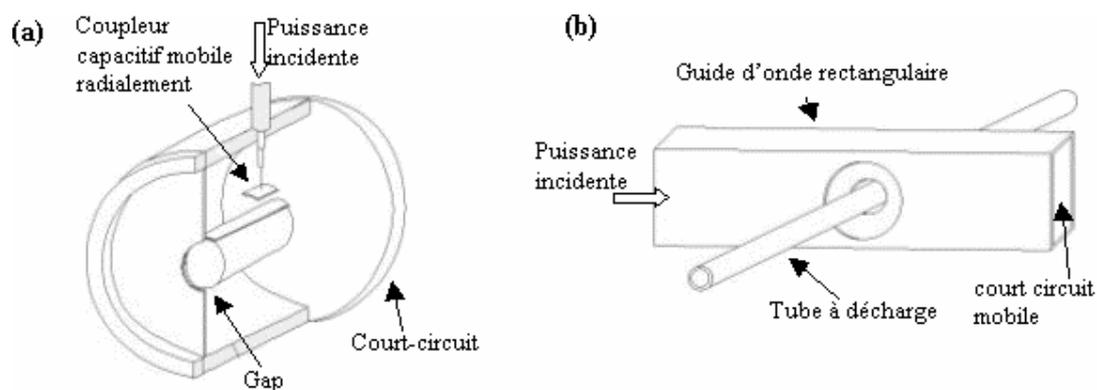


Figure 2.12 : Applicateurs micro-ondes type surfatron (a) et surfaguide (b).

La structure surfaguide est composée d'un tube diélectrique (quartz) qui sépare le milieu ambiant du milieu plasma. Cette structure permet de générer un plasma stable et reproductible dans une cavité de grand diamètre (jusqu'à quelques dizaines de centimètres de diamètre) avec un bon transfert d'énergie source - plasma (~ 90%) et de travailler sur une gamme de pression assez étendue (pouvant aller jusqu'à la pression atmosphérique) en réduisant la pollution du dépôt par l'absence d'électrodes internes.

Le couplage micro-onde peut être amélioré en appliquant un champ magnétique en plus du champ micro-onde dans des conditions résonnantes (pour une excitation micro-onde à 2,45 GHz, un champ magnétique de 875 G doit être appliqué). Ce dispositif se nomme ECR (Electron Cyclotron Resonance) et peut être couplé à des antennes pour encore augmenter la densité électronique (technologie DECR : résonance cyclotronique électronique répartie).

II.3. Géométrie des réacteurs

Les plasmas sont limités non seulement par les parois du réacteur mais aussi par le transfert énergétique entre l'onde excitatrice et le gaz. Si l'on se trouve à une distance de la zone de génération du plasma pour laquelle le transfert énergétique est trop faible, le nombre d'électrons créés par l'onde électromagnétique est insuffisant pour compenser les pertes aux parois et le plasma n'est plus entretenu : on est alors en bordure de plasma puis en post-décharge.

L'excitation électromagnétique est généralement appliquée à travers un tube de petit diamètre; cette configuration permet l'utilisation d'une chambre de dépôt ayant un diamètre important, le plasma étant considéré alors comme une source locale d'espèces actives. Un coude piégeant les photons issus du plasma peut permettre de protéger un substrat sensible à des rayonnements néfastes (ultraviolet notamment).

Les notions de décharge - post-décharge peuvent être définies à partir de différents critères : Schiller et Kulisch [Schiller] introduisent une différence en tant qu'énergie des ions (>65 eV en décharge et 4 eV en post-décharge) tandis que Supiot *et al.* [Supiot] définissent une proche post-décharge (SLA) contenant encore des ions puis une post-décharge lointaine (FRA) n'en contenant plus. A partir de ces définitions, Ganashev et Sugai [Ganashev] ont affiné cette définition par l'identification de 4 zones représentées sur la figure 2.13 :

- zone de transfert de l'énergie des micro-ondes aux électrons (I): à basse pression, elle est indépendante de la pression car elle est gouvernée par les oscillations des électrons en fonction du champ électrique;
- zone d'ionisation (II): les électrons énergétiques créés dans la première zone ionisent les neutres : c'est la zone la plus commune du plasma (*PLASMA*),
- zone de pénétration des ions (III): le transfert énergétique de l'onde au plasma ne permet plus la création d'électrons énergétiques : les densités électronique et ionique chutent fortement (*BORDURE DE PLASMA*);
- zone de gaz activée chimiquement (IV): la zone est trop éloignée de la source d'énergie pour pouvoir contenir des électrons et des ions (*POST-DECHARGE*) : dans cette zone subsistent uniquement les espèces à longue durée de vie (radicaux et métastables).

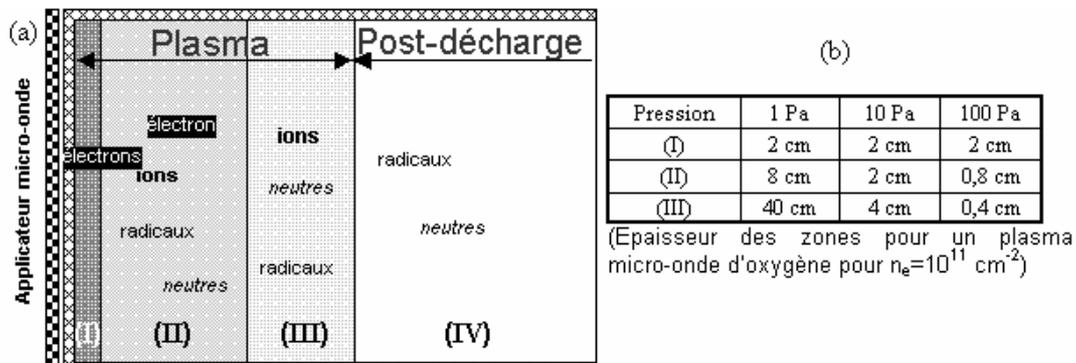


Figure 2.13 : Différentes zones énergétiques d'un plasma micro-onde (a) et épaisseur des zones pour différentes pressions (b).

Les dimensions des zones (II) et (III) sont très sensibles à la pression dans l'enceinte car elles sont gouvernées par les collisions entre particules. Pour un plasma d'oxygène à 10 Pa, la zone comportant des ions (I+II+III) est relativement limitée (8 cm). A 10^{-2} mbar elle atteint plus de 40 cm nécessitant des réacteurs de grandes tailles pour travailler en configuration post-décharge.

II.3.1. La PECVD en mode direct

Dans le mode direct, le substrat est directement placé dans le plasma. Tous les précurseurs sont injectés dans la décharge, les espèces réactives sont donc très nombreuses (ions, neutres, radicaux, électrons...), ce qui rend difficile la compréhension de tous les phénomènes qui se déroulent non seulement en phase gazeuse mais aussi ceux conduisant au dépôt. Dans la majorité des cas, avec une excitation radiofréquence, le porte-substrat servant de cathode, les espèces accélérées par le phénomène de gaine conduisent à un bombardement important de la surface du dépôt en construction (néfaste dans certaines applications).

II.3.2. La PECVD en mode indirect ou en bordure de plasma

Les sources d'excitation utilisées pour les réacteurs en post-décharge sont principalement basées sur des couplages inductifs en radiofréquence [Park]. En micro-onde, le choix du type de couplage est plus large : onde de surface [Meikle], cavité résonnante [Butcher], SLAN [Bayer], ECR [Hatanaka].

Dans ce cas, le substrat ne reçoit plus d'électrons énergétiques mais seulement les espèces à longue durée de vie (neutres, radicaux...) ainsi que des photons. Le contrôle des espèces réactives arrivant au niveau du substrat permet de mieux contrôler les réactions pour améliorer les propriétés des films [Korzec] tout en ayant la possibilité de réaliser des dépôts sur des surfaces de grandes dimensions.

Il est aussi possible de séparer l'injection de précurseurs : en configuration indirecte, le précurseur peut être introduit proche du substrat (en bordure de plasma) et réagir avec les espèces actives provenant du plasma d'un gaz réactif (O_2 , N_2) ou non (Ar). L'injection d'un précurseur organométallique complexe conduit à la présence d'un grand nombre d'espèces énergétiques carbonées créées par le plasma néfastes à la croissance et à la pureté du dépôt.

II.3.3. Polarisation du porte-substrat positionné en post-décharge

En configuration post-décharge (ou en bordure de plasma), le bombardement que subit le substrat est limité car l'énergie des ions est très faible. Une différence de potentiel continue ou alternative (le plus souvent radiofréquence) peut être appliquée au niveau du porte-substrat. Cette polarisation permet de contrôler le bombardement ionique de la surface du substrat afin d'améliorer les propriétés des films [Braca, Etemadi].

III. Dispositif expérimental

III.1. Enceinte et structure excitatrice

L'enceinte (figure 2.14) en acier inoxydable est un cylindre (255 mm de diamètre pour une hauteur de 200 mm) surmonté d'un quartz de même diamètre; ce dernier est entouré d'un applicateur micro-onde, de 280 mm de diamètre, rempli d'air fourni par la société MES (Micro-onde Energie Service) et optimisé pour obtenir un bon couplage entre les micro-ondes et le plasma à travers un tube en quartz.

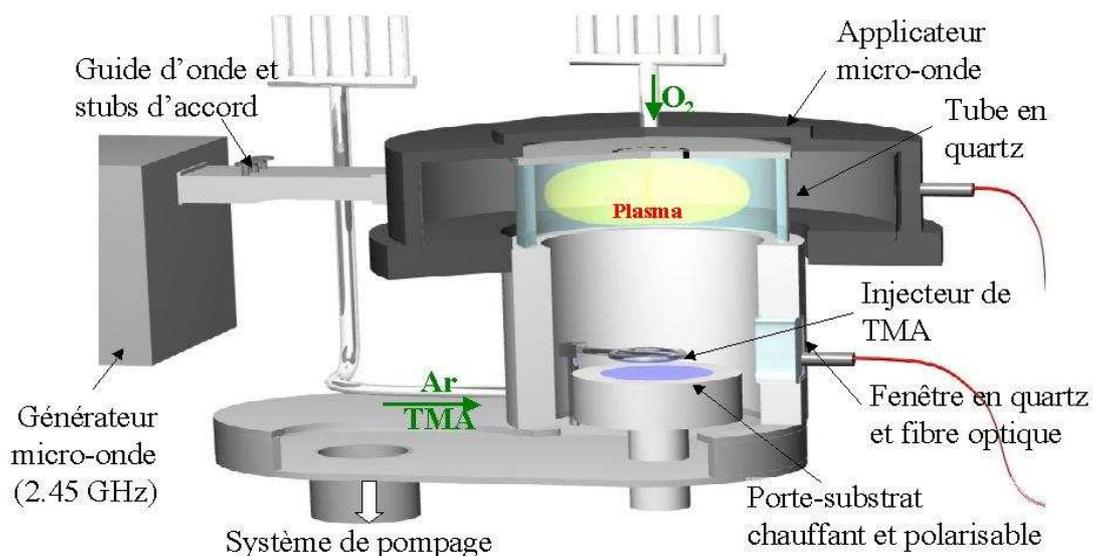


Figure 2.14 : Réacteur de dépôt PECVD.

Les parois et la porte d'accès conservent la symétrie cylindrique par la pose de doubles parois. Le haut du réacteur ainsi que la partie basse de l'applicateur sont refroidis par circulation d'eau.

La particularité de ce montage est que le diamètre du tube de quartz est égal au double de la longueur d'onde de la fréquence d'excitation ($f_{exc} = 2,45$ GHz, $\lambda_{exc} = 127,5$ mm), ce qui permet de le qualifier de système à plasma de grande taille. La réalisation de dix-huit orifices dans l'excitateur ainsi que la présence d'une fenêtre en quartz dans la partie basse de l'enceinte offre la possibilité de réaliser des analyses par spectrométrie d'émission optique.

III.2. Porte-substrat et système de chauffage

Le porte-substrat est constitué d'une plaque d'inconel de 110 mm de diamètre utile. Une résistance thermoaxiale chauffante permet d'atteindre une température de consigne de 780°C; il est polarisable en radiofréquence et sa distance au tube de quartz peut être modifiée.

Compte tenu de la conduction thermique, la température de surface de l'échantillon (T_s) est différente de celle mesurée par le thermocouple de régulation (T_c).

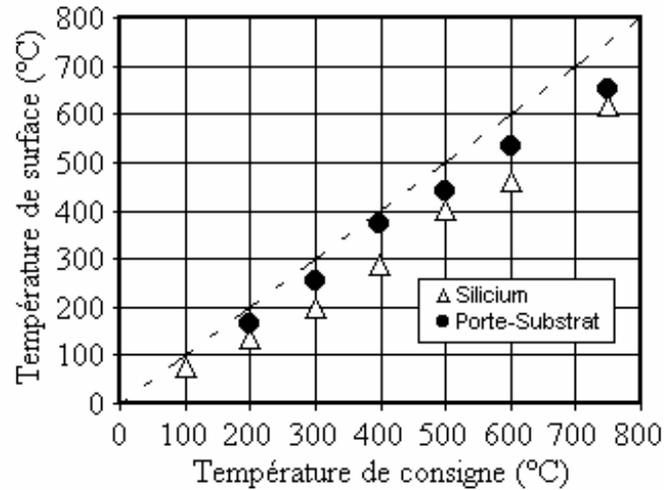


Figure 2.15 : Température de surface de l'échantillon (silicium, porte-substrat) déterminée par thermocouple.

Comme le montre la figure 2.15, la surface du porte-substrat a une température inférieure d'environ 30°C par rapport à la température de consigne pour des valeurs inférieures à 400°C. Le décalage atteint 100°C pour une température de consigne de 750°C. La température de surface d'un substrat de silicium (500 µm d'épaisseur) induit en plus une diminution de température de l'ordre de 50°C provoquée par le mauvais contact entre la plaque porte-substrat et le silicium. Cette calibration permet de pouvoir estimer la température "réelle" de la surface du substrat lors du dépôt, sans prendre en compte l'échauffement lié au bombardement ionique dans le cas d'une polarisation du porte-substrat lors du dépôt.

III.3. Pompes et mesure de la pression

Un vide résiduel maximum de 10^{-7} mbar peut être obtenu à l'aide d'un système VARIAN composé d'une pompe turbomoléculaire à vitesse variable Turbo-V 700 ICE MacroTorr (permettant de contrôler la pression dans l'enceinte) couplée à une pompe primaire à palettes SD700.

La pression résiduelle est mesurée par une jauge à cathode froide Penning (10^{-3} - 10^{-8} mbar) tandis qu'une jauge capacitive Baratron CDG VCMH-11 (10^1 - 10^{-3} mbar) indique la pression de travail.

III.4. Systèmes d'excitation

III.4.1. *Excitation micro-onde*

L'énergie micro-onde est délivrée par un générateur SAIREM 2000 W. Les micro-ondes se propagent dans un guide rectangulaire standard (WR 34) suivant le mode TE₁₀. L'applicateur cylindrique a été optimisé par MES de façon à ce que, à partir de ce mode unique de propagation, l'apparition de nombreux modes à l'intérieur du quartz entraîne la création d'un plasma le plus homogène possible dans l'ensemble du volume du quartz.

La puissance réfléchie, absorbée par la charge à eau, est minimisée grâce à des stubs d'accord qui pénètrent plus ou moins dans le guide d'onde.

III.4.2. *Polarisation radiofréquence du substrat*

Un générateur radiofréquence ENI OEM-12A (1200W-1000V) permet de créer une polarisation au niveau de l'électrode porte-substrat. Une boîte d'accord capacitive en T est positionnée entre ce générateur et le porte-substrat, ce qui permet de minimiser la puissance réfléchie.

III.5. Distribution des gaz

Des débitmètres massiques permettent de contrôler les débits des gaz plasmagènes tels que l'oxygène O₂, l'azote N₂ ou l'argon Ar. Ces gaz sont introduits en haut du réacteur au moyen de seize orifices (diamètre : 1 mm) disposés sur une couronne (diamètre : 10 mm) tandis que le gaz précurseur (mélange argon/TriMéthylAluminium,...) est introduit en partie basse par un injecteur annulaire de 60 mm possédant 14 orifices (diamètre : 0,3 mm) orientés vers le substrat (figure 2.16).

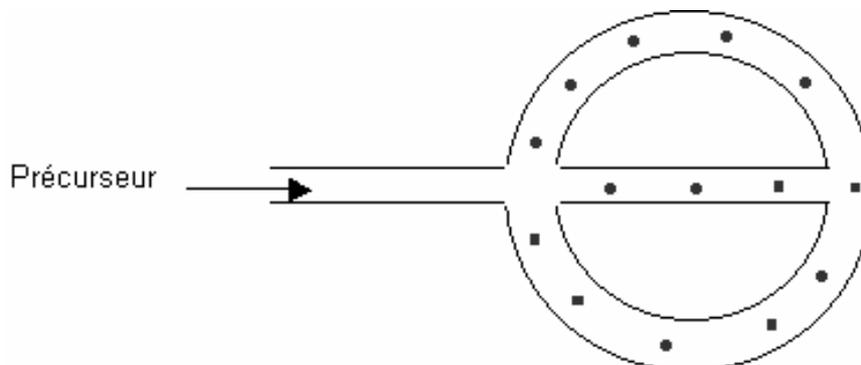


Figure 2.16 : Vue de dessous de l'injecteur de précurseur.

Le TriMéthylAluminium (TMA), liquide à température ambiante, doit être entraîné dans le réacteur par un gaz porteur à l'aide du dispositif représenté sur la figure 2.17. Le

conteneur de TMA est parcouru par un flux d'argon. La pression dans le conteneur est mesurée à l'aide d'une jauge capacitive (BARATRON) asservissant une microvanne électromagnétique à pointe. Si le débit de bullage est faible, le gaz porteur est saturé en TMA à la sortie du conteneur.

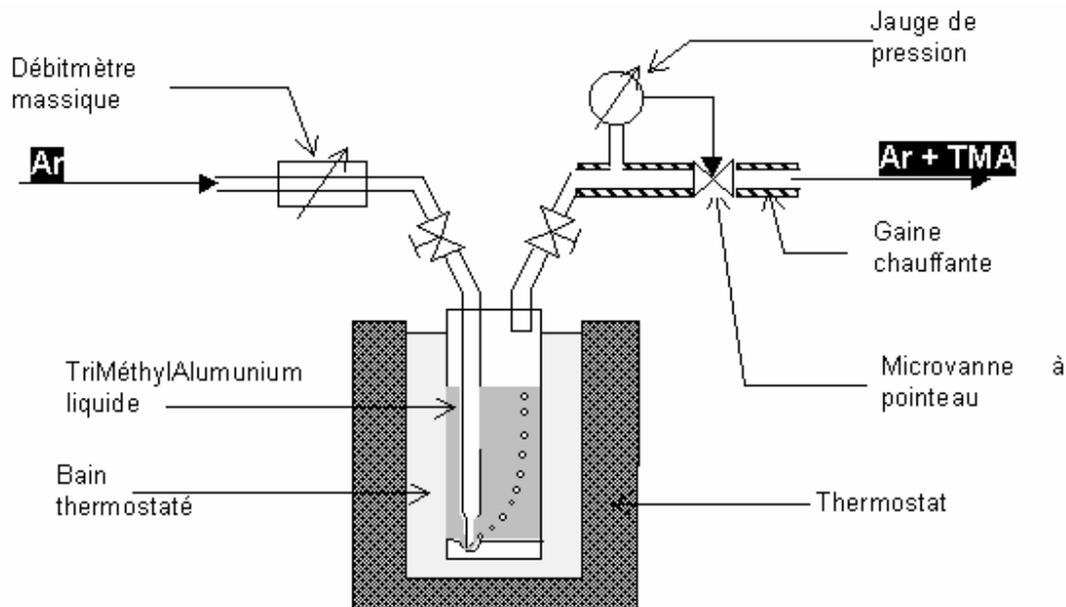


Figure 2.17 : Le système d'entraînement du TMA par l'argon.

Le débit de TMA peut alors être calculé par la relation 5, la pression de vapeur saturante P_v (en Pa) du TriMéthylAluminium étant donnée pour une température T (en K) par la relation 6 déterminée par Bamford [Bamford] :

$$D_{TMA} = \frac{P_v}{P - P_v} \cdot D_{Ar} \quad (7) \quad \text{avec} \quad \log(P_v) = 10,403 - \frac{2148}{T} \quad (8)$$

avec P_v : pression de vapeur saturante du TMA (Pa) P : pression de consigne (Pa)

D_{Ar} : débit d'argon (sccm) D_{TMA} : débit de TMA (sccm).

Pour éviter la condensation du TMA sur un point froid de la ligne d'alimentation, celle-ci est chauffée 20°C au dessus de la température du bain (environ 55°C).

C. Caractérisations des dépôts

Dans ce paragraphe, nous allons procéder à la description des principaux outils que nous avons utilisés pour déterminer les propriétés des couches minces d'alumine et d'AlN déposées par PLD et par PECVD.

I. Le profilomètre de surface DEKTAK IIA

Les mesures d'épaisseurs sont réalisées avec un profilomètre DEKTAK IIA. La pointe de l'appareil se déplace sur la surface de l'échantillon et en révèle toutes les dénivellations. Si l'on prend soin de masquer une partie du substrat pendant le dépôt, le profilomètre peut mesurer la différence de marche entre la surface du dépôt et celle du substrat. Il donne alors la valeur de l'épaisseur du film sur le bord de celui-ci.

Cet appareil fonctionne dans des gammes d'épaisseurs de 20 nm à 60 μm avec une précision de 5 nm. Cependant il faut tenir compte du fait que l'épaisseur des couches déposées par PLD est différente suivant que l'on analyse le bord ou le centre du dépôt.

II. La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X ($\theta, 2\theta$) est l'outil le plus utilisé pour analyser la structure cristalline des films. Elle peut être utilisée pour caractériser les phases en présence dans les poudres, les matériaux massifs et les films minces.

Un matériau cristallin est composé d'un empilement tripériodique de mailles élémentaires, répétées par le réseau cristallin. Le solide idéal décrit figure 2.18 comporte des plans réticulaires notés (hkl) .

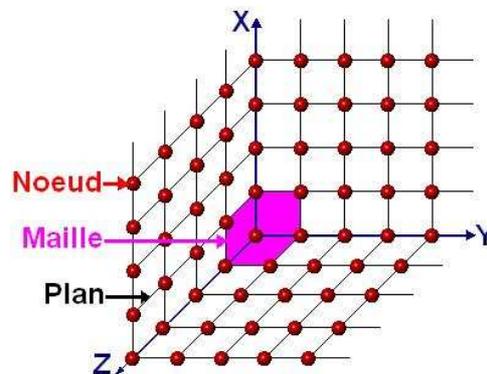


Figure 2.18 : Représentation de l'organisation d'un solide idéal.

Irradiés par le rayonnement X, une famille de plans (hkl) diffracte le rayonnement si l'angle entre le faisceau incident et la surface des plans (hkl) est égal à l'angle de Bragg θ_B défini par la loi de Bragg :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta_{B(hkl)} = \lambda \quad (9)$$

avec d_{hkl} : distance inter réticulaire et λ : longueur d'onde du rayonnement X.

II.1. Analyse standard des couches minces : mesures en θ - 2θ

La configuration que nous avons utilisée de manière systématique est du type Bragg - Brentano ($\theta, 2\theta$) classique (figure 2.19). Quand l'échantillon fait un angle $\theta_{B(hkl)}$ par rapport au faisceau incident, les cristallites dont les plans (hkl) sont parallèles à la surface vont vérifier la loi de Bragg et la diffraction va s'opérer dans la direction $2\theta_{B(hkl)}$. L'exploration d'une gamme d'angles incidents $\Delta\theta$ par rapport au substrat donne la contribution des familles de plans (hkl) en condition de Bragg sous l'angle $2\Delta\theta$. Le détecteur placé en 2θ permet de relever l'intensité du rayonnement diffracté par le matériau et de déterminer la position angulaire pour laquelle un plan vérifie la loi de Bragg. Le résultat est représenté sous la forme d'un diagramme de diffraction où l'évolution de l'intensité diffractée en fonction de la position angulaire est donnée.

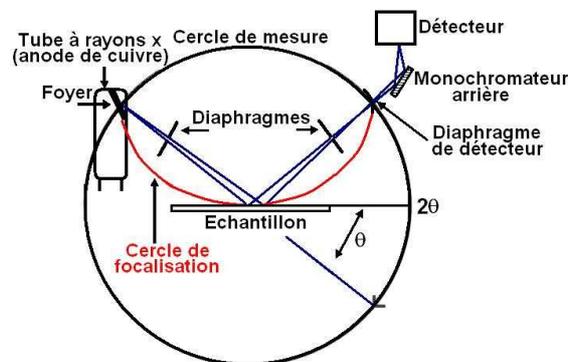


Figure 2.19 : Schéma du principe du montage Bragg-Brentano ($\theta, 2\theta$).

Les diagrammes de diffraction ont été acquis dans une gamme d'angles 2θ comprise entre 15° et 80° , avec un pas de $0,05^\circ$ (2s par pas). Des fentes de 2 mm d'ouverture ont été placées en amont (limitation de l'ouverture du faisceau incident) et en aval (limitation de la diffraction par un faisceau non monochromatique) de l'échantillon.

II.2. Rocking-curve

Considérons une couche mince polycristalline déposée sur un substrat. Lorsque cette couche est irradiée sous un angle permettant qu'une famille de plans (hkl) diffracte, chaque cristal constitutif de la couche diffracte et contribue à l'intensité de la raie située à l'angle $2\theta_{B(hkl)}$ donné par la loi de Bragg.

La sélectivité de la loi de Bragg étant très élevée, seuls les plans (hkl) strictement en position de Bragg diffractent pour une valeur donnée de l'angle d'incidence. Si l'on fait varier l'angle d'incidence sur une petite plage angulaire, avec la position du détecteur fixe, d'autres cristaux légèrement désorientés par rapport aux précédents, diffractent. La largeur de la plage

angulaire pour laquelle on observe une intensité diffractée à l'angle $2\theta_{B(hkl)}$ traduit directement la désorientation des cristaux constitutifs de la couche. La mesure de la largeur à mi-hauteur de l'intensité du pic, constitue une mesure en rocking-curve et permet d'obtenir des informations sur la croissance de la couche, la désorientation des cristaux qui constituent la couche.

II.3. Analyse en incidence faible

II.3.1. Principe

Le troisième type de configuration que nous avons utilisé est un montage de diffraction en incidence faible. Dans cette géométrie, l'angle d'incidence α du faisceau sur l'échantillon est constant et petit, c'est-à-dire que l'échantillon analysé reste dans une position fixe. Les rayons diffractés par des familles de plans qui ne sont pas parallèles à la surface de l'échantillon, sont recueillis par un détecteur courbe qui couvre une plage d'environ 90° .

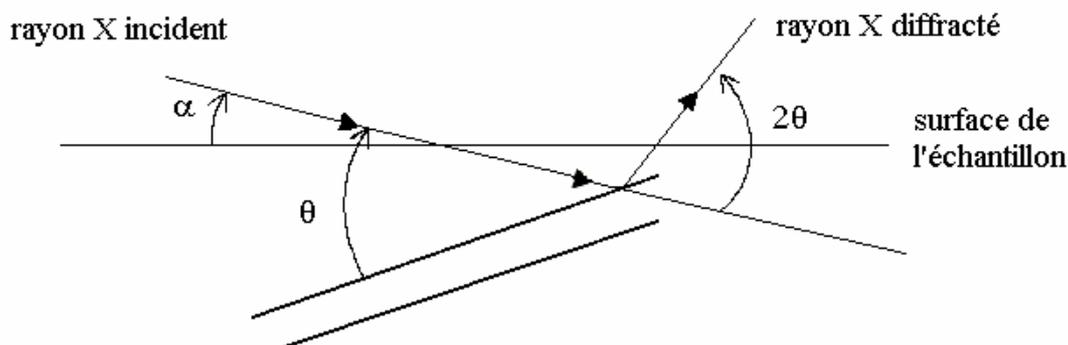


Figure 2.20 : Diffraction des rayons en incidence faible.

Cette configuration convient bien à l'analyse des couches minces. En effet, en géométrie Bragg-Brentano, l'analyse fait intervenir une profondeur de pénétration des rayons X de plusieurs microns et le signal du substrat apparaît dans le diffractogramme final. En incidence faible par contre, la profondeur irradiée diminue lorsque l'angle d'incidence du faisceau de rayons X diminue. Cette diminution est liée d'une part à la géométrie du montage et d'autre part à l'effet de réflexion totale du rayonnement. Cette particularité permet de s'affranchir de la contribution du substrat. En contrepartie, plus l'angle d'incidence est faible, plus la surface projetée du faisceau sur l'échantillon est grande, ce qui peut obliger à déposer sur des dimensions assez importantes.

Ce type de montage permet également l'étude de cristaux de très petite taille (quelques nanomètres).

II.3.2. Montage

Le montage utilisé dérive d'une géométrie du type Debye-Scherrer. Le faisceau incident de rayons X est fourni par un tube scellé en cuivre (puissance maximale : 2 kW, tension d'accélération : 50 kV, intensité : 40 mA). Il est rendu quasi-parallèle et monochromatique $K\alpha_1$ grâce à un monochromateur à une réflexion constitué d'un cristal parfait de germanium (220) et à un jeu de fentes.

L'échantillon plan, placé au centre du cercle de détection, est étudié en réflexion. Les faisceaux diffractés sont recueillis par un détecteur courbe à localisation CPS 590 INEL, fonctionnant en mode 8192 canaux et monté sur un bras porte-détecteur qui permet sa rotation.

III. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau étudié. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer la recherche des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque l'énergie apportée par le faisceau lumineux est proche de l'énergie de vibration de la molécule, celle-ci va absorber le rayonnement et une diminution de l'intensité transmise va être enregistrée. Le domaine infrarouge utilisé (de 4000 à 400 cm^{-1} , soit de 2,5 à 25 μm) correspond au domaine des énergies de vibration des molécules.

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est basée sur la création d'un système d'interférences par un interféromètre de Michelson (figure 2.21), à partir d'un rayonnement polychromatique dans la gamme des infrarouges. Le spectre de transmission de l'échantillon est ensuite reconstruit en appliquant une transformée de Fourier au spectre d'interférences.

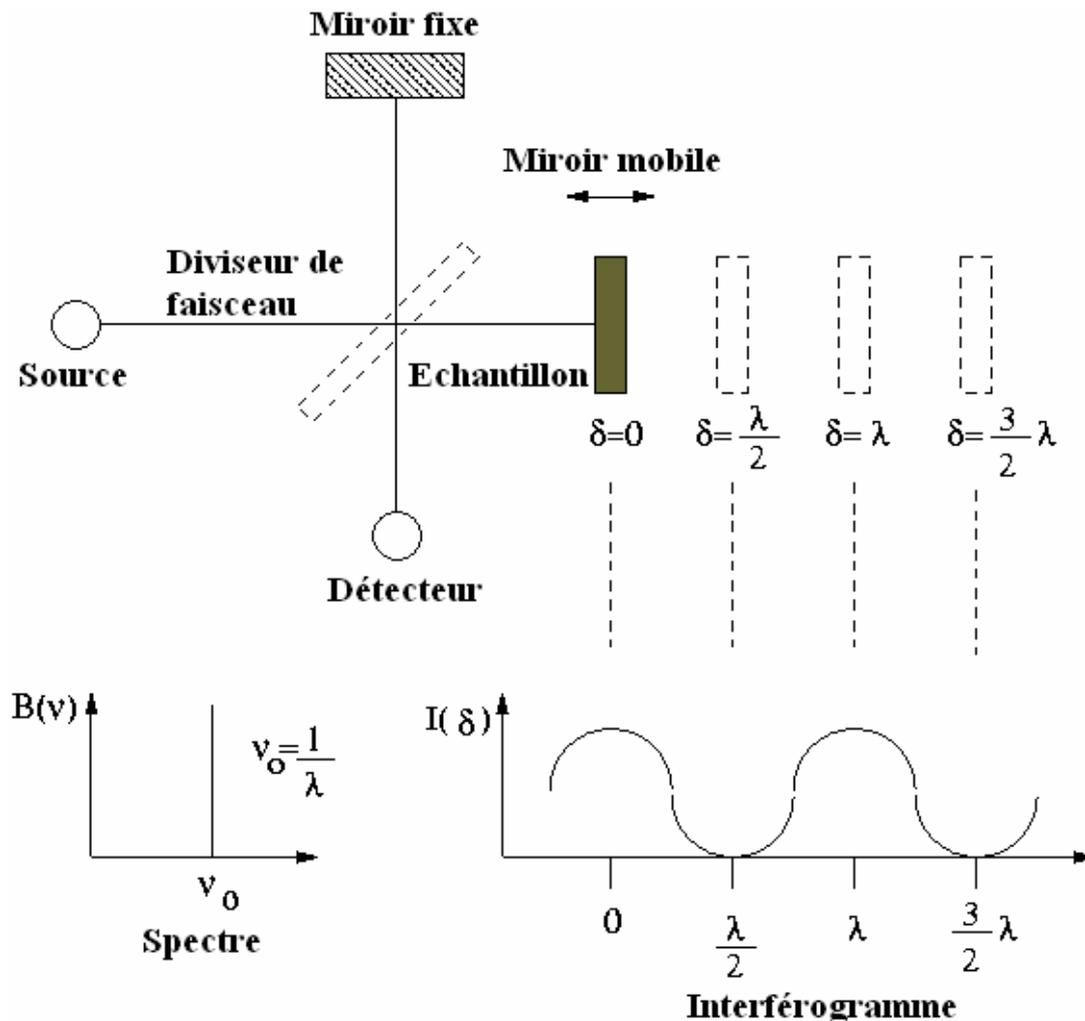


Figure 2.21 : Principe de la spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier.

Il est alors possible de déterminer, à partir du spectre obtenu, la nature des liaisons présentes dans le film, et donc la présence ou non d'impuretés et d'estimer la concentration en liaisons à l'aide de la loi de Beer-Lambert (la concentration en liaisons est proportionnelle à l'aire de la bande d'absorption). Il est également possible de connaître l'état de cristallisation et de contrainte du film en se basant sur la largeur et la position de la bande, respectivement.

Nous avons réalisé nos analyses en incidence normale, dans une gamme de nombre d'ondes compris entre 400 et 400 cm^{-1} (25 à $2,5\text{ }\mu\text{m}$ de longueur d'onde), avec une résolution de 2 cm^{-1} . Chaque spectre présenté correspond à la moyenne de 10 acquisitions.

IV. La nanoindentation

IV.1. Principe

La technique d'indentation est basée sur l'application d'une force à la surface d'un matériau à l'aide d'une pointe en diamant de forme connue. L'analyse de la forme de

l’empreinte laissée par la pointe permet de déterminer certaines propriétés du matériau étudié, notamment sa dureté.

Dans les années 1970, il a été montré qu’il était possible de déduire le module d’Young à partir de la courbe de charge-décharge d’une courbe d’indentation. La visualisation de l’empreinte n’étant plus nécessaire, il est assez facile de comprendre l’intérêt suscité par la technique de nanoindentation, notamment pour l’analyse des couches minces (épaisseur inférieure à 1µm), cas dans lequel l’indentation n’est pas adaptée (la profondeur de l’indent étant largement supérieure à l’épaisseur de la couche). Cette technique permet donc d’atteindre les propriétés mécaniques locales de petits volumes de matériaux.

Le principe réside dans l’application d’une charge réalisée par l’intermédiaire d’une bobine insérée dans un aimant (C). Une force correspondant à la charge appliquée est générée dans l’axe de la colonne (B) assurant ainsi son déplacement (figure 2.22).

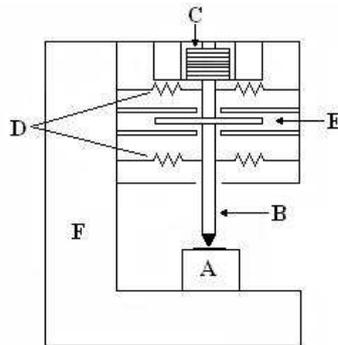


Figure 2.22 : Schéma de principe du nanoindenteur XP.

Cette force est contrôlée par l’intensité du courant qui circule dans la bobine. Des ressorts de rappel et de maintien (D) permettent d’assurer le guidage de la colonne perpendiculairement à la surface de l’échantillon (A). Le déplacement est mesuré par la variation des capacités (E). L’ensemble est monté sur un bâti fermé (F) qui possède une rigidité très élevée afin d’isoler les mesures des vibrations parasites.

L’appareillage utilisé dans cette étude est un nanoindenteur XP MTS équipé d’un module de mesure particulier appelé CSM (Continuous Stiffness Measurement).

Ce module permet, par l’application d’une légère oscillation dynamique, de mesurer la raideur de contact en continu pendant la charge de l’indenteur au lieu de s’intéresser uniquement au point de décharge [Oliver_1, Xiaodong].

L’installation comprend un porte-substrat, un microscope (x40) permettant de visualiser les échantillons et un système de fixation de la pointe (la pointe utilisée est en diamant et de type Berkovich). L’appareillage est placé sur une table anti-vibrations à

l'intérieur d'un caisson afin de l'isoler au maximum des vibrations mécaniques transmises par le sol.

IV.2. Détermination des propriétés mécaniques

Les deux propriétés mécaniques les plus couramment étudiées sont le module d'Young (E) et la dureté (H). Elles sont déterminées par l'étude de la courbe d'un cycle de charge et décharge d'un essai d'indentation représenté figure 2.23.

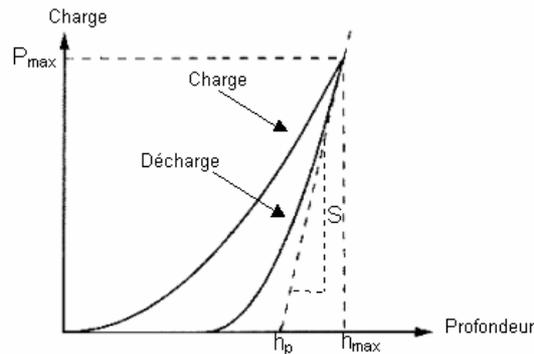


Figure 2.23 : Courbe de charge-décharge d'un essai de nanoindentation.

IV.2.1. Mesure de la dureté

La dureté mesurée par nanoindentation est définie par la charge maximale appliquée (P_{\max}) divisée par la surface horizontale projetée (quand $h = h_{\max}$) :

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (10)$$

Elle diffère de la dureté conventionnelle qui correspond à la charge maximale appliquée rapportée à la surface projetée résiduelle (quand $h = h_p$), ce qui conduit à des différences notables lorsque le retour élastique de la partie décharge est très important.

IV.2.2. Calcul du module d'Young

Le module d'Young est calculé à partir de la raideur de contact (pente S) en début de décharge, grâce à l'utilisation de la méthode d'analyse d'Oliver et Pharr [Oliver]. La raideur de contact est reliée à la géométrie du contact par :

$$S = \frac{dP}{dh} = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (11)$$

où A est l'aire de contact projetée, E_r est le module élastique réduit et β est un facteur correctif appelé facteur de forme, qui dépend de la géométrie de l'indenteur. De nombreuses

études ont porté sur la détermination de cette constante, généralement prise égale à 1,034 pour un indenteur de type Berkovich [Martinez].

Le module élastique réduit E_r prend en compte les déformations élastiques apparaissant à la fois dans l'échantillon et dans l'indenteur. Il est défini par la formule suivante :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-v^2}{E} + \frac{1-v_i^2}{E_i} \quad (12)$$

avec E et v respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson de l'échantillon, E_i et v_i ceux de l'indenteur. En général pour un indenteur en diamant, $E_i = 1141$ GPa et $v_i = 0,07$.

L'aire de contact A correspond à la surface projetée résiduelle quand $h = h_p$ avec :

$$h_p = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad (13)$$

avec $\varepsilon = 0,75$ pour un indenteur de type Berkovich.

L'aire de contact est alors définie par l'expression :

$$A(h_p) = 24,56h_p^2 + C_1h_p^1 + C_2h_p^{1/2} + C_3h_p^{1/4} + \dots + C_8h_p^{1/128} \quad (14)$$

dans laquelle les termes $C_1 \dots C_8$ sont des termes correctifs employés en raison de l'usure de la pointe.

Il est donc nécessaire de procéder à une calibration. Pour cela, une série d'indents est réalisée sur un matériau (généralement de la silice fondue) dont le module réduit E_r est parfaitement connu. En utilisant l'équation 11, il est possible de remonter à l'aire de contact A .

Cette méthode, qui reste aujourd'hui la plus répandue, n'est valable que dans le cas d'un système élastiquement homogène et atteint ses limites dans l'analyse d'un système ne respectant pas cette condition. En effet, dans le cas d'un film mince déposé sur un substrat présentant un module d'Young très différent, il faut veiller à ce que la zone modifiée par l'indentation n'atteigne pas le second matériau afin de ne pas fausser l'évaluation de l'aire de contact A . Pour cela, il est nécessaire que la profondeur de pénétration de l'indenteur reste largement inférieure à l'épaisseur du film et cette condition est parfois difficile à respecter dans le cas de couches très fines ($< 1\mu\text{m}$).

V. La microscopie électronique [Colliese]

La microscopie électronique a permis des progrès considérables dans l'étude des microstructures des matériaux, des interfaces, du fait de la faible longueur d'onde des

électrons (liée à la relation de de Broglie : $\lambda = \frac{h}{mv}$), synonyme d'une résolution avoisinant l'échelle atomique.

L'interaction électrons-matière est multiple et plusieurs phénomènes d'interaction ont lieu, conduisant aux différentes techniques de microscopie électronique.

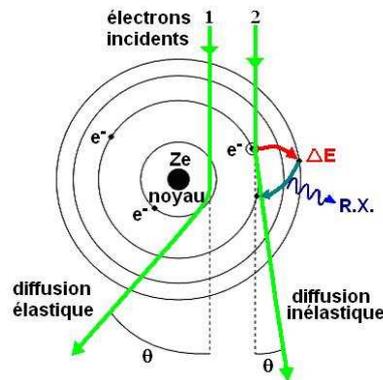


Figure 2.24 : Interaction électron - atome.

Les différents phénomènes d'interaction électron - atome sont décrits sur la figure 2.24. Les électrons peuvent interagir élastiquement avec la matière en traversant les atomes mais leur direction s'en trouve déviée d'un angle θ . Ils peuvent aussi entrer en collision avec les électrons des atomes et diffuser inélastiquement en émettant un rayonnement X. Les deux paragraphes suivants vont décrire les deux techniques de microscopie électronique utilisées au cours de nos études.

V.1. La microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage utilise un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. La synchronisation du balayage du faisceau avec le signal reçu par le détecteur permet de décrire une image sur un écran. La figure 2.25 représente les différents phénomènes d'interaction électron - matière.

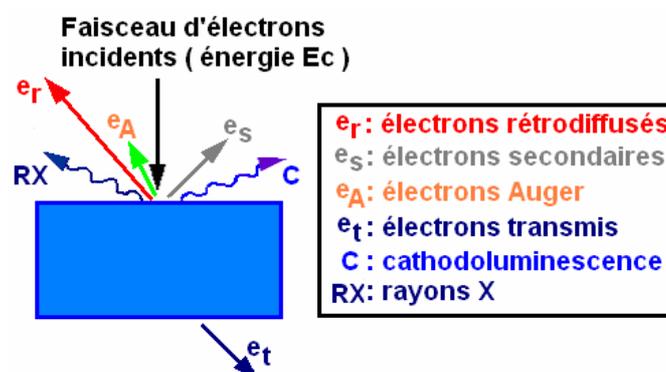


Figure 2.25 : Interaction électron - matière.

L'information reçue des électrons secondaires ou rétrodiffusés permet d'obtenir des images avec une résolution de l'ordre de la dizaine de nanomètres. L'étude des émissions X permet l'analyse de la composition de l'échantillon.

Cette technique est très utilisée car elle est rapide et non destructive si la surface de l'échantillon est conductrice. Si cette surface n'est pas suffisamment conductrice, il est nécessaire de métalliser la surface en la recouvrant d'un film de 30 nm d'or environ. Cette métallisation permet l'évacuation des charges créées par le bombardement électronique.

V.2. La microscopie électronique à transmission

La microscopie électronique à transmission nécessite un traitement spécial des échantillons de façon à ce qu'ils soient assez fins pour permettre la transmission des électrons incidents (figure 2.26). Suivant la direction de l'amincissement, il est possible d'étudier l'échantillon dans le sens de l'épaisseur ou dans le plan de la surface.

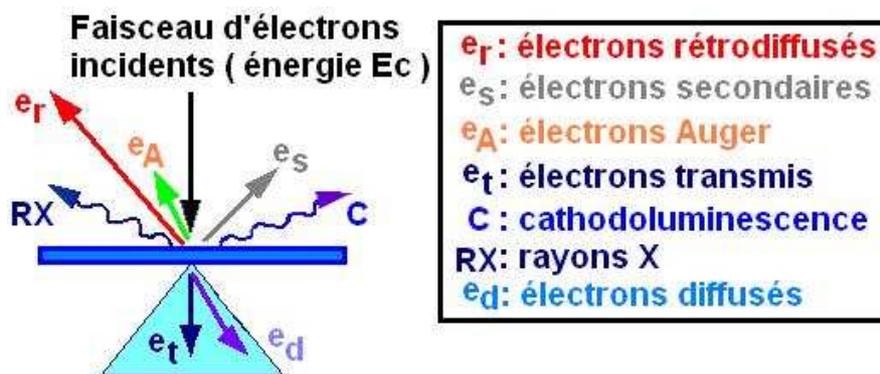


Figure 2.26 : Principe de la microscopie électronique en transmission.

La microscopie électronique à transmission est la seule technique capable de détailler à l'échelle atomique la structure même de la matière : détails aux niveaux des interfaces, défauts structuraux, observation d'agrégats de taille nanométriques [Dumas] ...

Le principe de fonctionnement d'un microscope électronique à transmission est représenté sur la figure 2.27. Les électrons, produits par la source (canon à électrons) puis accélérés par une différence de potentiel, sont focalisés sur l'échantillon à l'aide de lentilles condenseurs. Il arrive alors sur l'échantillon un faisceau quasi-parallèle d'électrons monocinétiques. Après interaction électron-matière, il apparaît à la sortie de l'échantillon un faisceau transmis et un ou plusieurs faisceaux diffractés. Ces faisceaux traversent la lentille objective et convergent dans le plan focal image de l'objectif. Les traces des points de convergence des différents faisceaux forment dans le plan focal image un diagramme de diffraction de l'échantillon.

Les électrons traversent ensuite un système de lentilles qui permet d'agrandir les images. La variation des courants d'excitation de ce système de lentilles d'agrandissement permet de visualiser, sur un écran fluorescent situé à l'intérieur du microscope, l'image de la première image intermédiaire (mode image), ou l'image du plan focal image de l'objectif, c'est-à-dire le diagramme de diffraction de l'objet (mode diffraction). Il est par conséquent possible d'associer à chaque image de l'échantillon, son diagramme de diffraction.

Le microscope utilisé pour nos études est un microscope de type JEOL 2010. La longueur d'onde associée aux électrons est de 0,00251 nm pour une tension d'accélération de 200 kV.

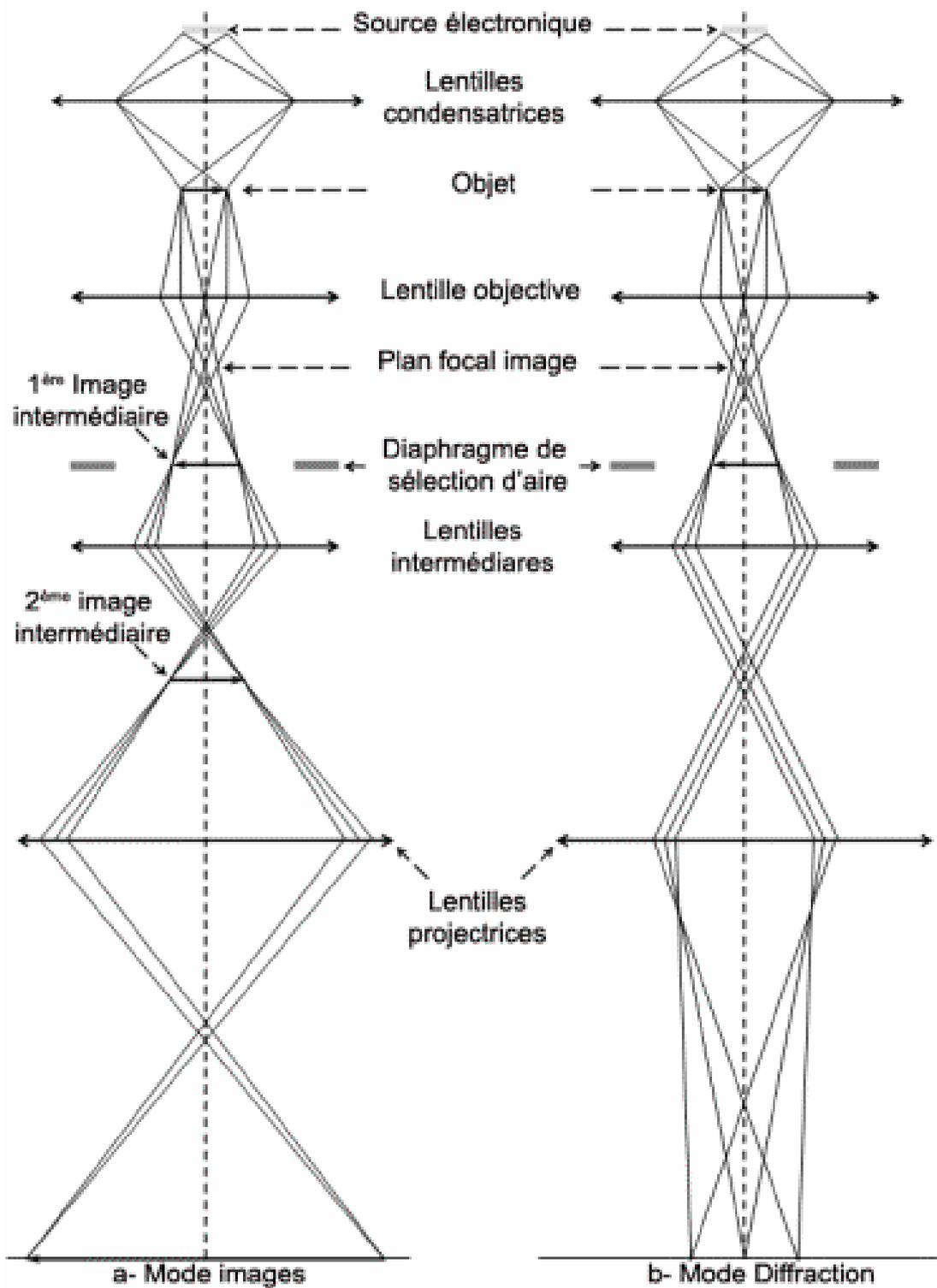


Figure 2.27 : Principe de fonctionnement d'un microscope électronique à transmission en mode image (a) et en mode diffraction (b) (les traits représentent le trajet des électrons).

VI. La microscopie à force atomique

VI.1. Principe

Le principe de la microscopie à force atomique (ou AFM, pour Atomic Force Microscopy) repose sur l'utilisation des différentes forces d'interaction entre les atomes d'une pointe de rayon de courbure très faible (typiquement 5 à 20 nm) et les atomes de la surface d'un substrat (forces d'origine quantique et électromagnétique, forces de capillarité, forces de déformation élastique, forces d'adhésion, forces de Van der Waals ...).

Ces forces sont fonctions des paramètres physico-chimiques liés aux matériaux et à leur environnement et de la distance pointe-échantillon. Dans tous les cas, leur variation engendre un mouvement de la pointe, cette dernière étant fixée à l'extrémité d'un bras de levier appelé cantilever. Le mouvement de la pointe est mesuré en utilisant un faisceau laser focalisé à l'extrémité du cantilever, à la verticale de la pointe, et réfléchi sur un détecteur de position constitué d'un système de photodiodes (figure 2.28).

La pointe montée sur son cantilever est solidaire d'un dispositif de déplacement utilisant des transducteurs piézoélectriques. Elle peut être ainsi positionnée et déplacée dans le plan de l'échantillon (x , y) ou perpendiculairement à celui-ci (z), le tout avec une précision allant jusqu'à l'échelle atomique.

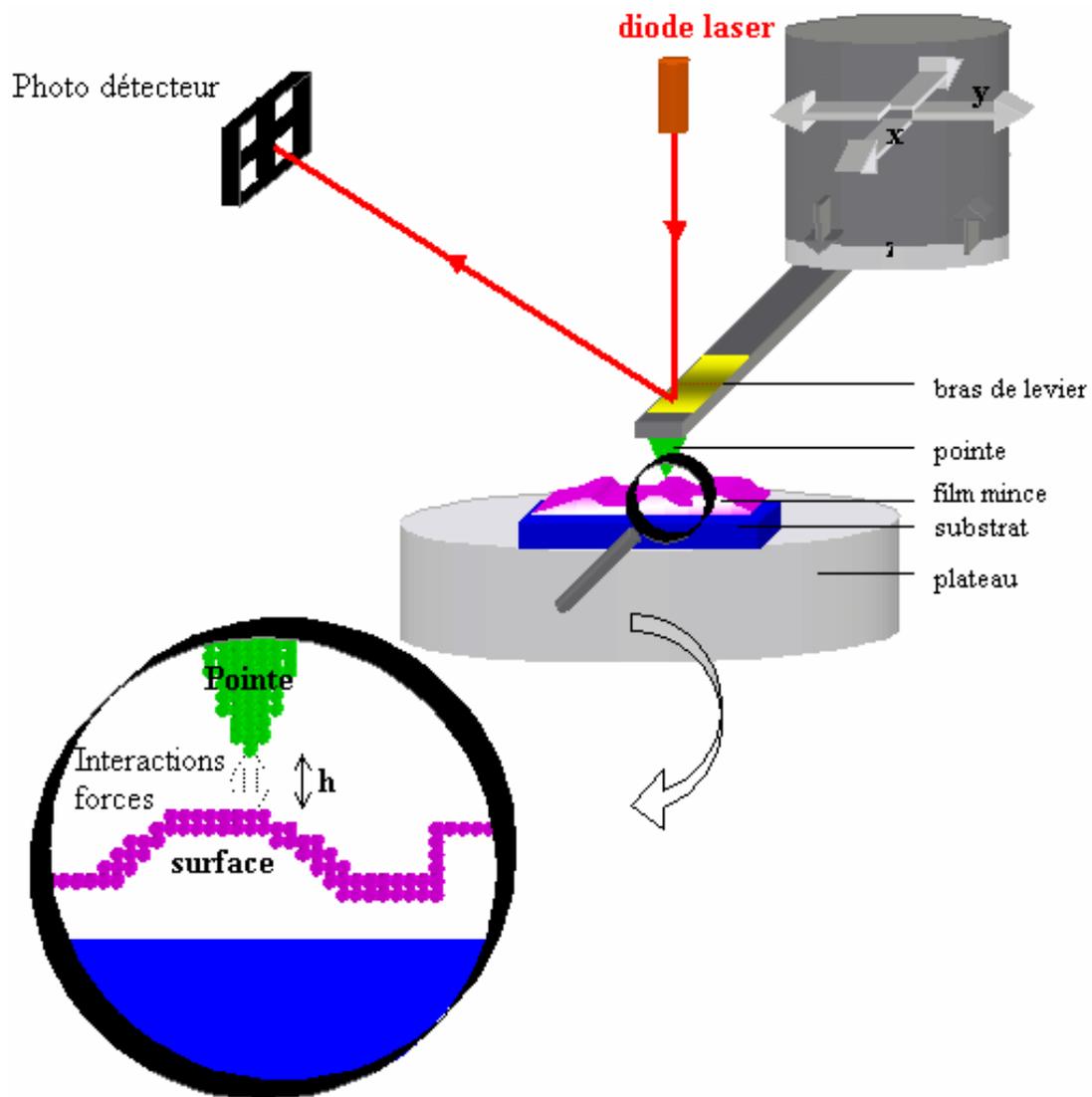


Figure 2.28 : Schéma de principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique.

Nous avons utilisé deux modes de fonctionnement de l'AFM (figure 2.29), tous les deux permettent de relever la topographie de l'échantillon analysé.

En mode contact, les principales forces en jeu entre la pointe et la surface sont des forces répulsives, à très courte portée (quelques nanomètres au maximum). Deux modes d'imagerie sont possibles :

- le mode hauteur (force constante) : la déflexion du bras de levier est maintenue constante (spot laser fixe) par une boucle d'asservissement en z qui pilote une céramique piézoélectrique située sur la pointe. Le contraste de l'image est dû aux variations de tension appliquées à la céramique pour asservir le système en z .
- le mode force (hauteur constante) : la hauteur de l'échantillon est maintenue constante et les mouvements du bras de levier sont enregistrés. L'échantillon doit être très peu rugueux

de manière à ce que la pointe puisse suivre la surface sans être endommagée. Le contraste de l'image est dû aux variations locales de forces.

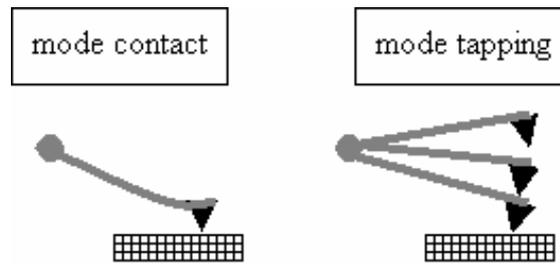


Figure 2.29 : Les 3 modes de fonctionnement de la pointe.

En mode Tapping, la pointe vibre à une fréquence proche de sa fréquence de résonance (~200-400 kHz), au-dessus de l'échantillon et l'endommagement beaucoup moins qu'en mode contact. La pointe ne vient que périodiquement en contact avec l'échantillon et les forces de friction sont ainsi évitées. Ce mode est utilisé pour sonder la surface d'échantillons fragiles. En effet, la force exercée sur celle-ci n'est que de quelques piconewtons. La variation de l'amplitude d'oscillation est utilisée comme signal d'asservissement afin de corriger le déplacement en z, pour conserver l'amplitude constante et ainsi suivre la morphologie de surface. La résolution est un peu moins bonne que dans le mode contact mais l'échelle moléculaire peut tout de même être parfois obtenue.

Pour les analyses par microscopie à force atomique, nous avons utilisé un AFM PicoScan (Molecular Imaging) en mode "Tapping". Cet appareil permet de réaliser des cartographies de l'échantillon sur une surface d'au maximum $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. La résolution nominale du scanner est de 1 Å RMS en x et y et 0,1 Å RMS en z. Cependant, du fait du bruit de l'électronique qui asservit le scanner, la résolution chute à 5 Å en x et y, et à 0,5 Å en z.

VI.2. Le mode piézoréponse

L'émergence des matériaux piézoélectriques en couches minces a nécessité le développement de nouvelles méthodes pour caractériser leurs propriétés piézoélectriques. L'une de ces techniques de mesure est l'interférométrie optique, par l'utilisation d'un interféromètre de Michelson ou de Mach-Zender. Cette méthode a donné de très bons résultats pour des matériaux piézoélectriques tels que le PZT [Burianová, Lian] et l'AlN [Lueng, Tonisch] par exemple. Une technique apparue il y a une dizaine d'années, utilise le principe de l'AFM : la Piezoresponse Force Microscopy (PFM).

VI.2.1. Principe

Dans ce dispositif, la pointe de l'AFM est en contact avec la surface du film piézoélectrique qui doit être déposé sur un substrat métallique (électrode inférieure), la pointe constituant l'électrode supérieure. En appliquant une tension variable, de fréquence f , entre la pointe et le substrat, la surface du film piézoélectrique va "bouger" verticalement par effet piézoélectrique inverse. La pointe de l'AFM suit alors précisément le mouvement de la surface de l'échantillon. La tension V appliquée à travers l'épaisseur du film génère un champ électrique E_3 parallèle à l'axe c , ce qui contraint le film piézoélectrique (variation d'épaisseur Δe). Le coefficient piézoélectrique d_{33} dépend directement de la tension appliquée (équations de la piézoélectricité) :

$$d_{33} = \frac{\Delta S_3}{E_3} = \frac{\Delta e}{V} \quad (15)$$

avec : $E_3 = \frac{V}{e}$ et $\Delta S_3 = \frac{\Delta e}{e}$.

La relation précédente suppose que le film piézoélectrique adhère parfaitement au substrat, et qu'il soit libre de se déplacer verticalement (contrainte nulle verticalement : $T_3 = 0$ GPa). Dans la réalité, la valeur du coefficient d_{33} est forcément minimisée, tout d'abord parce que le film piézoélectrique est lié au substrat. Une valeur plus juste est alors donnée par la relation [Lefki] :

$$d_{33\text{eff}} = d_{33} - 2d_{31} \frac{s_{13}}{s_{11} + s_{12}} \quad (16)$$

où d_{33} et d_{31} sont les coefficients piézoélectriques d'un matériau non lié. Pour le calcul, on suppose que le rapport $-\frac{d_{33}}{d_{31}}$ est compris entre 2 et 2,5 [Bernardini].

VI.2.2. Précautions de manipulation

D'autres facteurs viennent minimiser la valeur du coefficient d_{33} :

- la force électrostatique entre la pointe et les charges à la surface du film, force qui peut être minimisée en utilisant des pointes conductrices à constante de force élevée [Christman];
- un mauvais contact électrique entre la pointe et le film, conduisant à une excitation électrique non homogène, à un effet de charge et à des forces électrostatiques;
- la surface de l'échantillon n'est pas libre de se déplacer verticalement par la simple présence de la pointe de l'AFM ;

- l'axe c du matériau piézoélectrique n'est pas parfaitement vertical et parallèle au champ électrique E_3 .

Une solution pour améliorer le contact électrique est de déposer une fine électrode, de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur, à la surface du matériau piézoélectrique. Cette solution présente des avantages certains :

- le champ électrique est parfaitement défini (c'est le champ électrique dans un condensateur);
- la surface du matériau piézoélectrique excité est très grande devant le rayon de la pointe AFM;
- le contact électrique entre la pointe et l'électrode supérieure est reproductible.

L'inconvénient de cette solution réside dans le fait qu'il n'est pas possible d'acquérir une image de topographie avec l'image piézoélectrique, et donc de corréler l'activité piézoélectrique avec la surface du film.

VI.2.3. Protocole expérimental

Les mesures du coefficient piézoélectrique d_{33} ont été réalisées au Laboratoire des Propriétés Mécaniques et Thermodynamiques des Matériaux (U.P.R. 9001 CNRS - Université Paris XIII) à Villetaneuse, en collaboration avec F. Tétard.

Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 2.30.

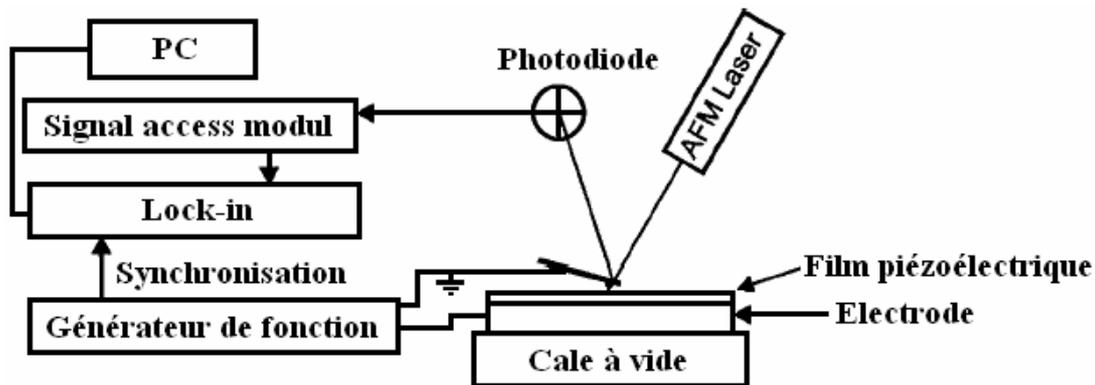


Figure 2.30 : Schéma du dispositif utilisé pour les mesures du coefficient piézoélectrique.

Il est constitué d'un AFM VEECO Digital Instruments Dimension D3100, équipé d'une pointe conductrice. Une tension sinusoïdale, de fréquence 10 kHz et de tension variable (1-10 V), est appliquée à l'électrode inférieure. La pointe AFM, reliée à la masse comme l'ensemble de l'appareil, est directement en contact avec la surface de l'échantillon et suit le mouvement de la surface généré par effet piézoélectrique, ce qui modifie la position de la

réflexion du laser sur la photodiode. La tension de la photodiode est ensuite envoyée au lock-in qui est synchronisé avec la tension sinusoïdale appliquée.

La mesure consiste alors à relever la tension de la photodiode en fonction de la tension alternative appliquée à l'échantillon, puis d'en tracer l'évolution. Celle-ci doit être linéaire. La pente de cette droite permet de remonter à la valeur du coefficient piézoélectrique après avoir établi la relation entre la tension à la photodiode et le déplacement vertical de la pointe.

D. Bibliographie

- [Angleraud] B. Angleraud, Thèse de doctorat, *Etude de l'ablation par laser U.V. de cibles de nitrure de bore; application à la réalisation de couches minces*, Université de Limoges (1995) n° -1995.
- [Angleraud_1] B. Angleraud, F. Garrélie, F. Tétard, A. Catherinot, Appl. Surf. Sci. 138-139 (1999) 507.
- [Bayer] C. Bayer, E. Bapin, P.R. von Rohr, Surf. Coat. Technol. 116-119 (1999) 874.
- [Bamford] C.H. Bamford, D.L. Devi, D.M. Newitt, J. Chem. Soc. (1946) 468.
- [Bernardini] F. Bernardini, V. Fiorentini, Appl. Phys. Lett. vol. 80 n°22 (2002) 4145.
- [Blank] D.H.A. Blank, G. Koster, G.A.J.H.M. Rijnders, E. van Sette, P. Slycke, H. Rogalla, J. Cryst. Growth 211 (2000) 98.
- [Braca] E. Braca, J.M. Kenny, D. Korzec, J. Engemann, Thin Solid Films 394 (2001) 30.
- [Burianova] L. Burianová, M. Šulc, M. Propaková, J. Eur. Ceram. Soc. 21 (2001) 1387.
- [Butcher] K.S. Butcher, T.L Tansley, X. Li, B. Zhou, Sol. Sta. Elec. 41 (1997) 605.
- [Choy] K.L. Choy, Prog. in Mat. Sci. 48 (2003) 57.
- [Chrissey] D.B. Chrissey, G.K. Hubler, *Pulsed laser deposition of thin films*, Wiley Interscience 1994.
- [Christman] J.A. Christman, R.R. Woolcott Jr., A.I. Kingon, R.J. Nemanich, Appl. Phys. Lett. vol. 73 n°26 (1998) 3851.
- [Colliese] C. Colliese, La microscopie électronique, 1998.
- [Dumas] F. Dumas-Bouchiat, Thèse de doctorat, *Agrégats nanométriques métalliques : mise au point et optimisation d'un générateur par ablation laser ; élaboration et caractérisation d'empilements d'agrégats et de composites nanostructurés*, Université de Limoges (2005) n°41-2005.
- [Etemadi] R. Etemadi, C. Godet, J. Perrin, A. Seignac, D. Ballutaud, J. Vac. Sci. Technol. A 15 (1997) 1.
- [Ganashev] I. Ganashev, H. Sugai, Surf. Coat. Technol. 174-175 (2003) 15.

- [Garrélie] F. Garrélie, Thèse de doctorat, *Simulation Monte Carlo de l'expansion d'un panache plasma créé par ablation laser – Comparaison avec l'expérience*, Université de Limoges (1998) n° -1998.
- [Hatanaka] Y. Hatanaka, K. Sano, T. Aoki, A.M. Wrobel, *Thin Solid Films* 368 (2000) 287.
- [Korzec] D. Korzec, D. Theirich, F. Werner, K. Traub, J. Engemann, *Surf. Coat. Technol.* 74-75 (1995) 67.
- [Lefki] K. Lefki, G.J.M. Dormans, *J. Appl. Phys.* vol. 76 n°3 (1994) 1764.
- [Lian] L. Lian, N.R. Sottos, *J. Appl. Phys.* vol. 87 n°8 (2000) 3941.
- [Lueng] C.M. Lueng, H.L.W. Chan, C. Surya, C.L. Choy, *J. Appl. Phys.* vol. 88 n°9 (2000) 5360.
- [Martinez] E. Martinez, J.L. Andujar, M.C. Polo, J. Esteve, J. Robertson, W.I. Milne, *Diam. Relat. Mater.* 10 (2001) 145.
- [Meikle] S. Meikle, H. Nomura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, *J. Appl. Phys.* 67 (1990) 483.
- [Oliver] W.C. Oliver, G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* 7 (1996) 1564.
- [Oliver_1] W.C. Oliver, G.M. Pharr, *Mater. Res. Soc.* 19 (2004) 3.
- [Orlianges] J.C. Orlianges, Thèse de Doctorat, *Optimisation du dépôt par ablation laser de films minces d'alumine et de carbone tétraédrique amorphe pur et dopé; propriétés des couches et intégration dans la fabrication de composants MEMS RF*, Université de Limoges (2003) n°69-2003.
- [Orlianges_1] J.C. Orlianges, C. Champeaux, A. Catherinot, T. Merle, B. Angleraud, *Thin Solid Films* 453-454 (2004) 285.
- [Orlianges_2] J.C. Orlianges, C. Champeaux, A. Catherinot, P. Blondy, *J. Phys. IV* 108 (2003) 67.
- [Park] Y.B. Park, J.K. Kang, S.H. Ree, *Thin Solid Films* 280 (1996) 43.
- [Schiller] M. Schiller, W. Kulisch, *Surf. Coat. Technol.* 98 (1998) 1590.
- [Smith] H.M. Smith, A.F. Turner, *Appl. Opt.* 4 (1965) 147.
- [Supiot] P. Supiot, O. Dessaux, P. Goudmand, *J. Phys. D : Appl. Phys.* 28 (1995) 1826.
- [Tonisch] K. Tonisch, V. Cimalla, C. Foerster, H. Romanus, O. Ambacher, D. Dontsov, *Sens. Actuat. A* 132 (2006) 658.
- [Xiaodong] L. Xiaodong, B. Bharat, *Mater. Charac.* 48 (2002) 11.

Chapitre trois

Couches minces d'oxyde d'aluminium déposées
par PLD et PECVD

A. Introduction

L'oxyde d'aluminium est un matériau qui a été synthétisé depuis quelques années au laboratoire par PLD et PECVD pour diverses applications. Bien qu'il ait été constaté qualitativement des différences de caractéristiques des couches réalisées, aucune comparaison systématique de leurs propriétés n'avait encore été effectuée. Une étude des propriétés structurales, mécaniques, optiques, et diélectriques de couches minces d'alumine déposées par les deux procédés a donc été entreprise. Une des applications visées concernant la réalisation de diélectriques pour des microsystèmes électro-mécaniques (MEMS RF) qui nécessitent de déposer sur résine photosensible à une température n'excédant pas 200°C et pour lesquels d'intéressants résultats avaient été déjà obtenus, il importait d'étudier l'effet de la température de dépôt sur les propriétés des films. Nous avons choisi deux valeurs communes de température de dépôt, l'ambiante et 800°C, les paramètres de synthèse étant ceux habituellement utilisés dans chaque procédé (cf. § II).

B. Conditions de dépôt

Afin d'obtenir des informations sur les caractéristiques structurales, chimiques et mécaniques des dépôts d'alumine, les échantillons d'un μm d'épaisseur ont été réalisés sur des substrats de silicium monocristallin orienté (100), de résistivité 5 $\Omega\cdot\text{cm}$ avec une couche de faible épaisseur d'oxyde natif SiO_2 .

Pour les mesures d'indice de réfraction par la méthode de spectroscopie de lignes noires, réalisées en collaboration avec le LPCML (Lyon), des substrats de silicium (100) recouvert d'une couche d' $1\mu\text{m}$ d'épaisseur de silice ont été utilisés. Il est en effet nécessaire que l'indice de réfraction de la couche ($n_{\text{Al}_2\text{O}_3} \sim 1,5-1,8$ à 632,8 nm) soit supérieur à celui du substrat ($n_{\text{SiO}_2} \sim 1,45$) pour qu'il y ait guidage du faisceau laser dans la couche d'alumine.

Les mesures de constante diélectrique et de résistivité des couches d'alumine ont quant à elles été effectuées sur des dispositifs conçus et réalisés spécialement pour ces mesures en collaboration avec XLIM (figure 3.1). Il s'agit de huit capacités de type MIM (métal-isolant-métal) de surfaces variables (0,5 à 1 mm^2) déposées sur substrat SiO_2/Si (épaisseur de l'oxyde : $1\mu\text{m}$). Le métal est de l'or déposé par évaporation et gravé par lithographie UV, et l'isolant est la couche d'alumine. Dans ce cas, l'épaisseur de la couche d'alumine est de 200 nm; une épaisseur de plus de 400 à 500 nm sur une couche d'or entraîne le décollement du dépôt d'alumine pour les films déposés par PLD à température ambiante, à cause des contraintes en compression présentes dans le dépôt [Orlianges]. Des plots en laque d'argent (absents sur la

figure 3.1) ont été déposés aux extrémités des électrodes afin d'améliorer le contact électrique entre les pointes et les électrodes en or.

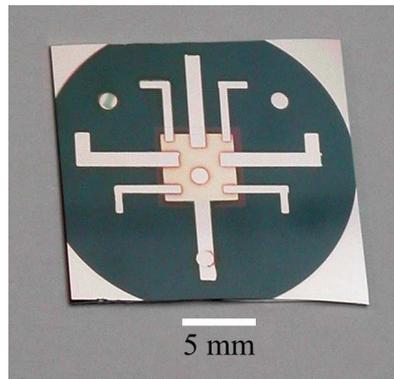


Figure 3.1 : Structure MIM utilisée pour les mesures des propriétés diélectriques des couches d'alumine.

Remarque : les trois petits disques visibles, hormis celui du centre qui constitue un condensateur, sont des motifs d'alignement pour les masques de lithographie.

Avant dépôt, les substrats sont nettoyés dans des bains à ultrasons de trichloréthylène, d'acétone et d'éthanol, puis rincés à l'eau désionisée et enfin séchés sous flux d'azote.

I. Dépôts par ablation laser

Des travaux antérieurs effectués au laboratoire [Pillonnet_1] avaient montré que l'ablation de cible massive d'alumine sous vide conduisait à des films de stoechiométrie $O/Al = 1,5$ et par conséquent qu'il était inutile de travailler sous atmosphère d'oxygène. Cependant, la présence d'une atmosphère d'oxygène durant le dépôt influence fortement les propriétés des couches, comme l'indice de réfraction par exemple [Pillonnet]. Les cibles d'alumine ont été réalisées au laboratoire par Thierry Chartier par frittage de poudre nanométrique d'alumine à $1700^{\circ}C$. Cette poudre d'alumine a été obtenue par calcination, en l'absence de minéralisant. Le résultat de ce traitement thermique permet d'obtenir des cibles denses d'alumine ultra pure (99,99%), particulièrement bien adaptées à l'ablation laser.

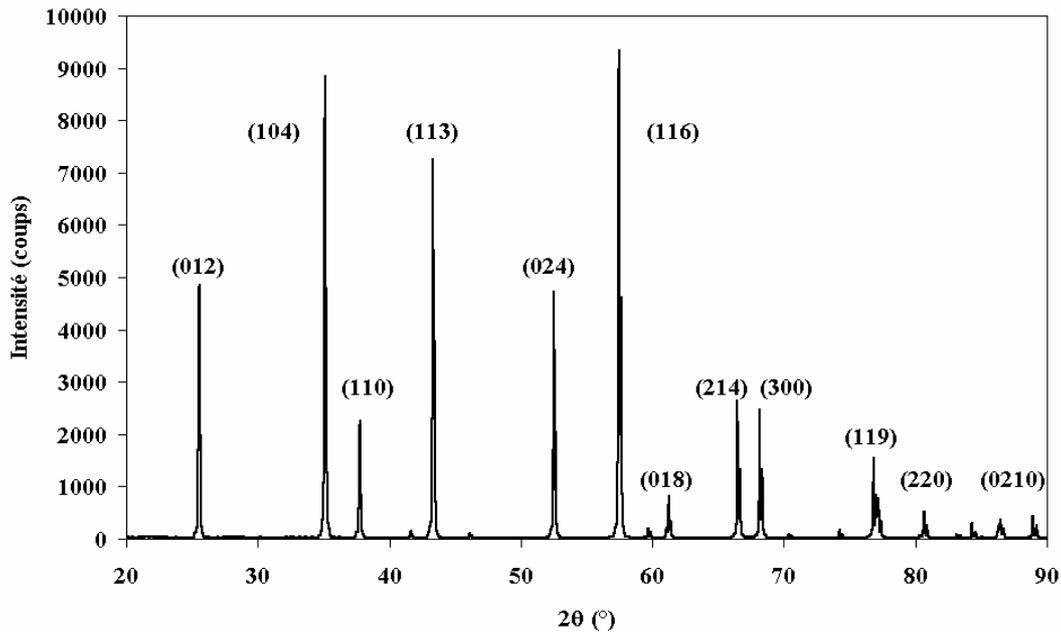


Figure 3.2 : Diagramme de diffraction des rayons X d'une cible d'alumine.

Le diagramme de diffraction des rayons X d'une cible d'alumine (figure 3.2) montre que celle-ci possède une structure cristallographique de type α , de paramètres de maille $a = 0,4745$ nm et $c = 1,2991$ nm (fiche ICDD n°10-0173). Elle correspond à la phase la plus stable de l'alumine.

Comme l'a montré J.C. Orlianges [Orlianges], un décapage de la surface de la cible par ablation laser avant dépôt (surtout lorsque la cible est neuve) est nécessaire pour éviter l'éjection "d'escarbilles" incandescentes visibles à l'œil nu et nuisibles à la qualité des films (cf. chapitre 2, § II.1.3).

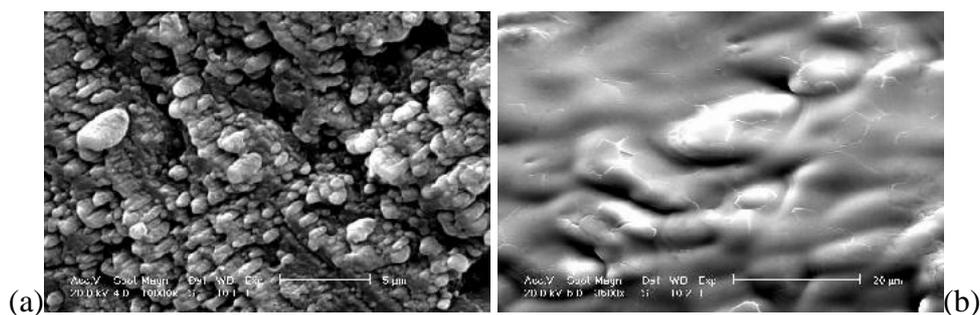


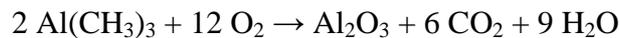
Figure 3.3 : Images MEB de la surface de la cible d'alumine avant décapage (a) et après décapage (b) (d'après [Orlianges]).

Ce décapage permet de lisser la surface de la cible (aspect fondu sur la figure 3.3 (b)) mais également d'éliminer les impuretés présentes en surface, zone la plus à même d'être polluée.

La fluence a été fixée à 3 J.cm^{-2} et le taux de répétition du laser à 10 Hz, paramètres typiques pour l'ablation des oxydes [Champeaux, Delage]. La distance cible-substrat est d'environ 4 cm.

II. Dépôts par PECVD

Les dépôts ont été réalisés à partir d'un plasma d'oxygène (débit : 125 sccm). Le gaz précurseur utilisé pour former l'alumine est le TMA. Il est introduit dans le réacteur (plus précisément en bordure de plasma) à un débit de 3 sccm à l'aide d'un gaz porteur (Ar, débit : 50 sccm). La réaction attendue est la suivante :



pour former la couche d'alumine.

La pression de travail est de 10^{-2} mbar (1 mbar = 100 Pa) et le porte-substrat est polarisé à -100 V afin d'augmenter l'énergie cinétique des ions incidents. La distance entre l'injecteur de TMA et le substrat est de 8 cm. Avant dépôt, les substrats sont soumis à un plasma d'Ar pendant 15 min afin d'éliminer les pollutions de surface. Ces paramètres correspondent à ceux optimisés lors de la thèse de H. Hidalgo [Hidalgo].

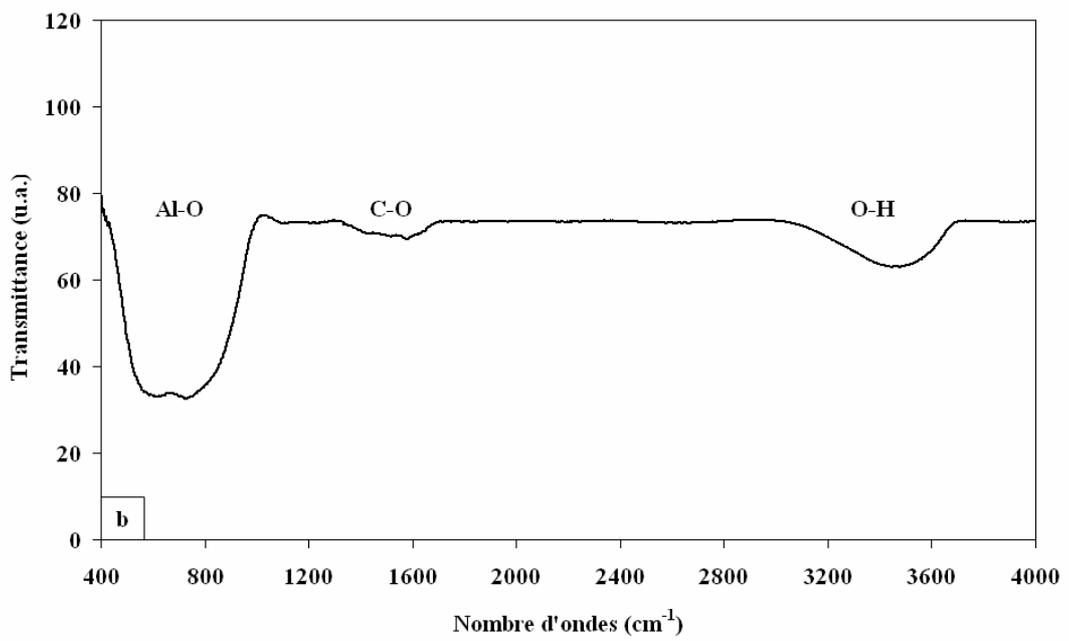
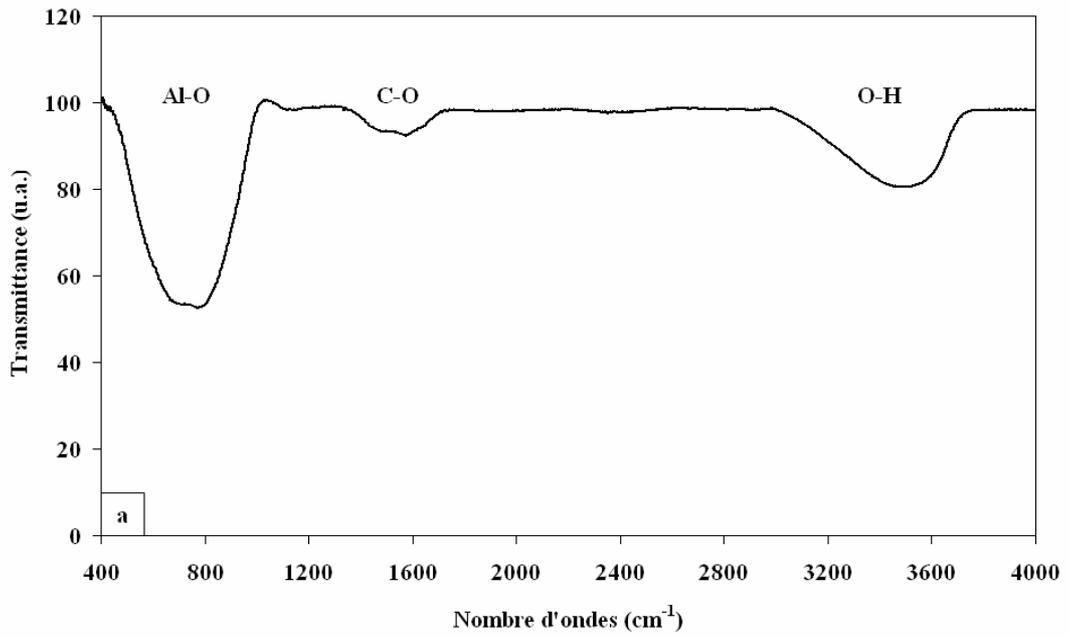
C. Résultats

I. Caractérisations chimiques

I.1. Analyse par spectroscopie infrarouge

La figure 3.4 présente les spectres de transmission en infrarouge (gamme 2,5-25 μm) des dépôts d'alumine, obtenus après soustraction du signal du substrat de silicium.

Nous pouvons tout d'abord constater que tous les spectres montrent une bande d'absorption entre 400 et 1000 cm^{-1} , attribué à la liaison Al-O. Cette bande d'absorption présente un dédoublement pour les dépôts réalisés à 800°C. Ce dédoublement peut être attribué à la présence de la phase γ dans les dépôts. En effet, ces deux bandes semblent correspondre au spectre infrarouge caractéristique des spinelles MgAl_2O_4 , pour lesquelles deux bandes situées à 690 et 530 cm^{-1} sont attribuées à la liaison Al-O [White]. Or la phase γ étant une spinelle présentant des lacunes, l'attribution de ces bandes aux liaisons Al-O de la structure spinelle est plausible.



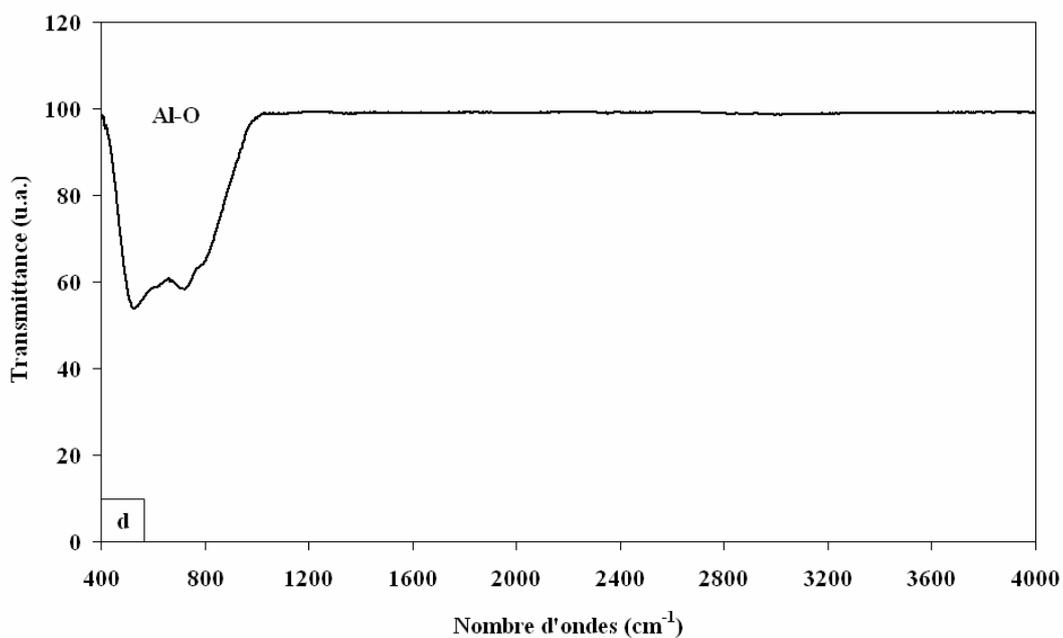
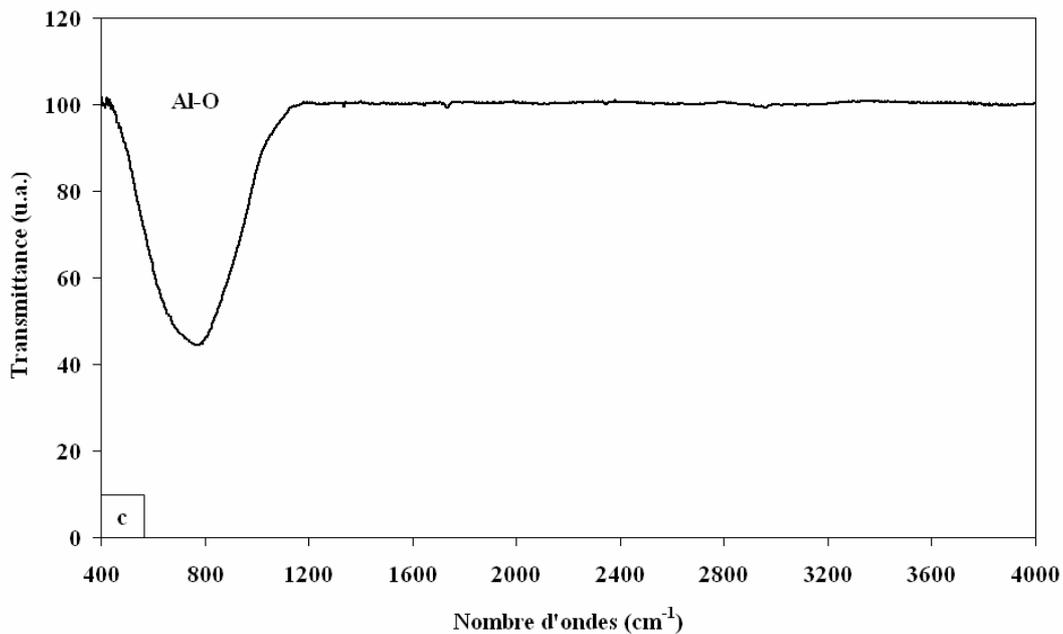


Figure 3.4 : Spectres d'absorption IR des films d'alumine déposés par PECVD ((a) : température ambiante, (b) : 800°C) et par PLD ((c) : température ambiante, (d) : 800°C) après soustraction du signal du substrat.

Cette bande constitue la seule signature détectée pour les dépôts réalisés par PLD. Aucun autre pic n'a pu être détecté dans le spectre, ce qui montre que ces dépôts contiennent très peu d'impuretés.

A l'inverse, il apparaît dans les spectres des films déposés par PECVD, deux autres bandes d'absorption. Le premier, situé entre 1400 et 1800 cm^{-1} , a été attribué à la liaison C-O,

le second situé entre 3000 et 3600 cm^{-1} , correspond à la liaison O-H. Ces deux bandes indiquent donc la présence des espèces hydrogène et carbone issues de la décomposition du précurseur gazeux (TMA).

Par ailleurs, nous pouvons observer une diminution de l'intensité des bandes d'absorption des impuretés entre les dépôts réalisés par PECVD à température ambiante et ceux réalisés à 800°C. Ceci peut être attribué à un taux de désorption des impuretés plus élevé à haute température.

I.2. Analyse en composition : mesure du rapport O/Al

Des mesures de composition ont été réalisées par spectroscopie SNMS (Secondary Neutral Mass Spectroscopy) au Laboratoire de Physique des Matériaux de l'École des Mines de Nancy par S. Weber. Il a été possible de déduire de ces mesures le rapport O/Al (égal à 1,5 dans le cas de l'alumine massive) pour les films réalisés par PLD et PECVD. Cette technique n'étant pas sensible aux éléments légers, les quantités d'impuretés d'hydrogène et de carbone présentes dans les films réalisés par PECVD n'ont pas pu être déterminées.

Comme le montrent les résultats présentés sur la figure 3.5, le rapport O/Al des couches est proche de la valeur idéale 1,5 quelle que soit la température de dépôt et quel que soit le procédé utilisé, en accord avec les résultats obtenus par d'autres équipes [Pillonnet, Lin, Hirschauer] par des techniques d'analyses différentes (RBS, EDX, XPS). Ce rapport est plus élevé pour les couches réalisées par PECVD que pour celles déposées par PLD. Il est également plus élevé pour les couches déposées à température ambiante que pour celles réalisées à 800°C. Il faut remarquer que ces résultats présentent un rapport O/Al plus proche de 1,5 que ceux obtenus pour des films d'alumine déposés par certaines autres méthodes de dépôt, notamment par pulvérisation, pour lesquels ce rapport varie de 1,3 à 1,8 [Koski, Cuff, Kuo] ou par MOCVD (1,6-1,8) [Kuo].

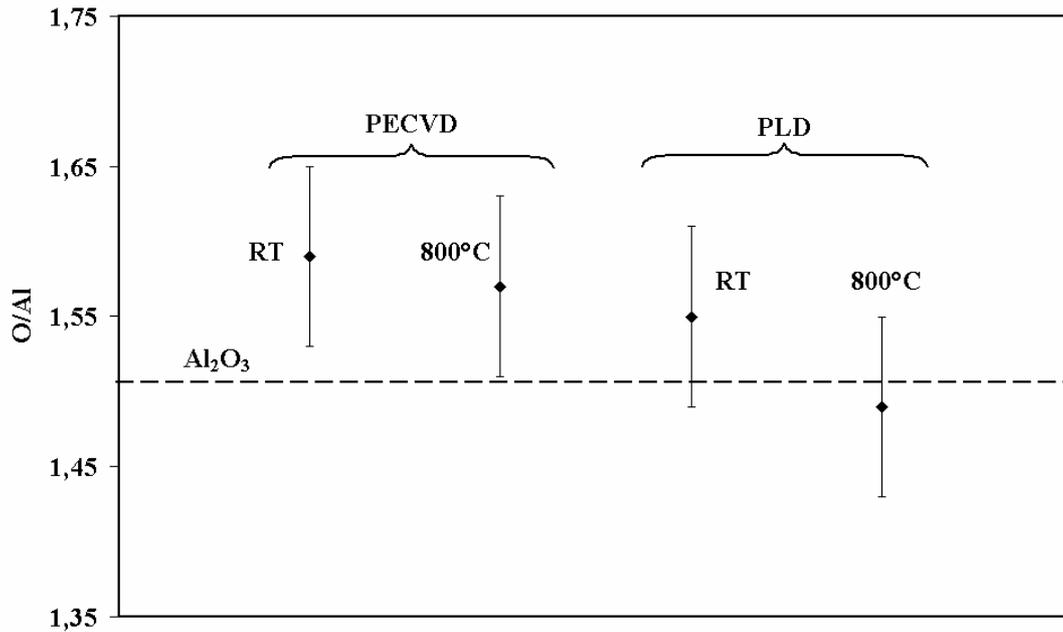


Figure 3.5 : Rapports O/Al des films d'alumine déterminés par SNMS.

Ces analyses ont également montré que la composition des films reste homogène en épaisseur, avec un rapport O/Al constant.

I.3. Etude de l'interface silicium-alumine

Des analyses par spectroscopie d'émission de rayons X induits par électrons (EXES, en collaboration avec P. Jonnard, Laboratoire de Chimie Physique, Université Pierre et Marie Curie, Paris) de couches d'alumine de faible épaisseur (30 nm dans le cas des dépôts réalisés par PLD, 50 nm pour ceux réalisés par PECVD), ont permis d'étudier l'interface entre le substrat et la couche. Un faisceau incident d'électrons de 2500 eV pour les couches déposées par PLD et de 3000 eV pour celles déposées par PECVD est utilisé pour ces analyses. L'énergie est plus élevée pour les couches déposées par PECVD car l'épaisseur des couches est plus grande. L'émission de rayons X provenant de la raie Si K β (transition Si 3p-1s), dont l'émission se situe à 1836 eV, est observée.

Cette étude a mis en évidence une couche de transition composée de silice à l'interface des échantillons Al₂O₃-Si, comme le montre la figure 3.6 pour un dépôt d'alumine réalisé par PECVD à 800°C. Deux pics sont identifiables sur le spectre : un pic situé à environ 1836 eV caractéristique du silicium amorphe ou cristallin (voir simulations des courbes sur la figure 3.6), et un épaulement situé à 1832 eV caractéristique de la silice SiO₂.

L'épaisseur de cette interface de silice est plus importante pour les dépôts réalisés par PECVD que pour ceux élaborés par PLD. Elle est également plus épaisse quand l'échantillon

est préparé à 800°C par rapport à la préparation à température ambiante, mais de façon beaucoup moins nette dans le cas des films déposés par ablation laser. L'épaisseur de cette couche de silice a été estimée à quelques dizaines d'Angströms, en accord avec Anne Pillonnet qui avait déterminé, par des mesures RBS, qu'il n'y avait pas de diffusion à l'interface de couches d'alumine déposées sur des substrats Si par PLD [Pillonnet_1].

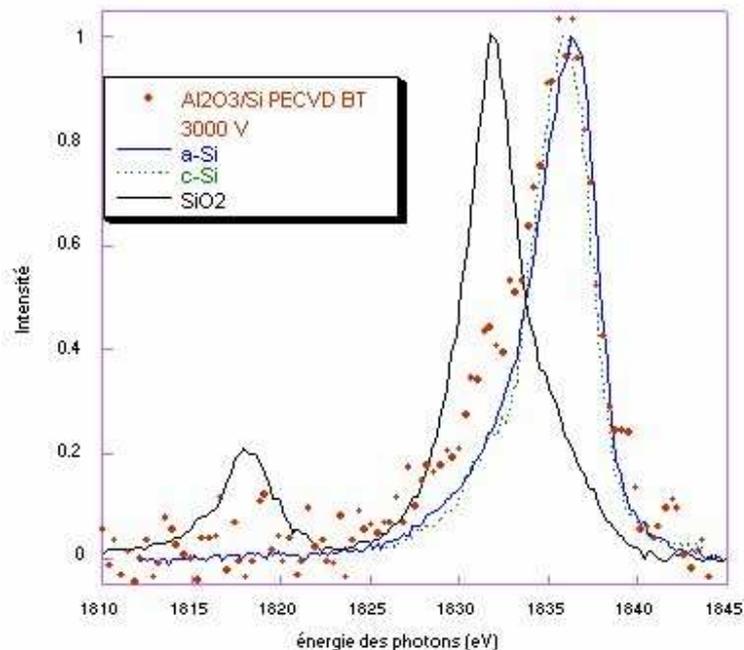


Figure 3.6 : Spectre EXES d'un échantillon d'alumine déposée par PECVD à température ambiante.

Cette couche interfaciale peut avoir deux origines :

- comme le substrat de silicium n'a pas été nettoyé à l'aide d'un acide (type acide fluorhydrique), la couche naturelle d'oxyde natif SiO_2 , de quelques nanomètres d'épaisseur, est toujours présente;
- il se produit une réaction entre le silicium et l'oxygène présent dans l'alumine ou provenant du plasma.

L'oxyde natif explique la présence de la couche interfaciale pour les dépôts réalisés à température ambiante par PLD, la réaction entre le silicium et l'oxygène du dépôt restant très limitée.

Cette couche étant plus épaisse pour les échantillons réalisés par PECVD à température ambiante, nous pouvons penser qu'il y a réaction du substrat avec le plasma d'oxygène. Pour les échantillons réalisés à 800°C, la diffusion du silicium à travers la couche d'oxyde natif est facilitée et il peut y avoir réaction entre le silicium et l'oxygène présent dans l'alumine pour former une couche de silice plus épaisse que celle observée pour les dépôts

préparés à température ambiante. Bien que les substrats de silicium aient subi un bombardement par des ions argon avant la procédure de dépôt, bombardement sensé éliminer la couche d'oxyde natif, le procédé de dépôt commence par un plasma d'oxygène seul qui précède l'injection de TMA. L'oxygène du plasma peut ainsi venir oxyder la surface du substrat de silicium avant le début du dépôt et créer cette couche de silice.

I.4. Mesure de la vitesse de gravure des couches d'alumine

La mesure de la vitesse de gravure est souvent considérée comme un bon indicateur de la qualité des films en termes de densité et de pureté. La vitesse de gravure des films d'alumine a été déduite de mesures par profilométrie de profondeur gravée après une gravure partielle à l'acide fluorhydrique dilué. Les résultats sont reportés dans le tableau 3.1.

	PECVD		PLD	
Température de dépôt	Ambiante	800°C	Ambiante	800°C
Vitesse de gravure (nm.s ⁻¹)	13,2	2,9	2,5	0,4

Tableau 3.1 : Vitesse de gravure des couches minces d'alumine déposées par PLD et PECVD.

On constate que la vitesse de gravure des films PECVD est environ 5 fois plus élevée que celle des dépôts PLD, à température de dépôt identique. Deux phénomènes peuvent expliquer cette différence :

- d'après les analyses effectuées par spectroscopie infrarouge, les couches minces réalisées par PLD contiennent peu d'impuretés, contrairement aux dépôts réalisés par PECVD, ces impuretés pouvant accélérer la gravure;
- l'énergie cinétique des particules incidentes en PLD est beaucoup plus élevée que celle des particules en PECVD, ce qui conduit à une meilleure densification du film et à une plus faible vitesse de gravure.

La diminution de la vitesse de gravure pour les dépôts PLD à 800°C, en comparaison à ceux réalisés à température ambiante, peut être reliée à l'apparition de la phase cristalline γ . Dans le cas de la PECVD, ce phénomène intervient certainement mais s'y ajoute la diminution de la quantité d'impuretés présentes dans les films réalisés à 800°C (cf. analyses FTIR) et qui contribue probablement fortement à la diminution de la vitesse de gravure.

II. Propriétés structurales

II.1. Structure cristallographique

Les premières analyses effectuées ont concerné la détermination de la structure des films en diffraction des rayons X en configuration Bragg-Brentano. Quels que soient la température de dépôt et le procédé utilisé, il n'apparaît aucun pic de diffraction propre à l'alumine. Ce résultat montre que les dépôts ne possèdent pas d'ordre à longue distance, y compris pour ceux réalisés à 800°C. Cependant, ils peuvent posséder une structuration à courte distance (nanocristallisation), non détectable par cette configuration.

Des analyses de diffraction RX ont alors été entreprises en incidence faible (angle d'incidence = 5°) au Laboratoire de Métallurgie Physique de Poitiers en collaboration avec P. Goudeau. Pour les films PLD déposés à température ambiante, aucun pic de diffraction n'est détecté, confirmant leur caractère amorphe, en accord avec F. Dumas-Bouchiat [Dumas] qui a montré, par des analyses MET, que les couches d'alumine déposées par PLD à température ambiante étaient amorphes. Le même résultat est obtenu pour les films PECVD déposés à température ambiante.

Par contre, pour les dépôts réalisés à 800°C, des pics caractéristiques d'une cristallisation des couches sont détectés dans les deux cas (figure 3.7). L'indexation des pics de diffraction montre que la structure des dépôts d'alumine est du type γ (groupe d'espace Fd-3m, paramètre de maille : 0,79390 nm, fiche ICDD n°50-741).

Pour ce qui est des films PLD, ce résultat est en accord avec ceux obtenus par Anne Pillonnet qui avait détecté la phase γ pour des dépôts d'alumine réalisés par PLD à une température de 790°C et sous une faible pression d'oxygène [Pillonnet]. Pour les films PECVD, notons que la phase γ de l'alumine a également été observée pour des dépôts réalisés sur silicium par cette méthode [Krylov], mais pour des températures de dépôt sensiblement inférieures (500°C).

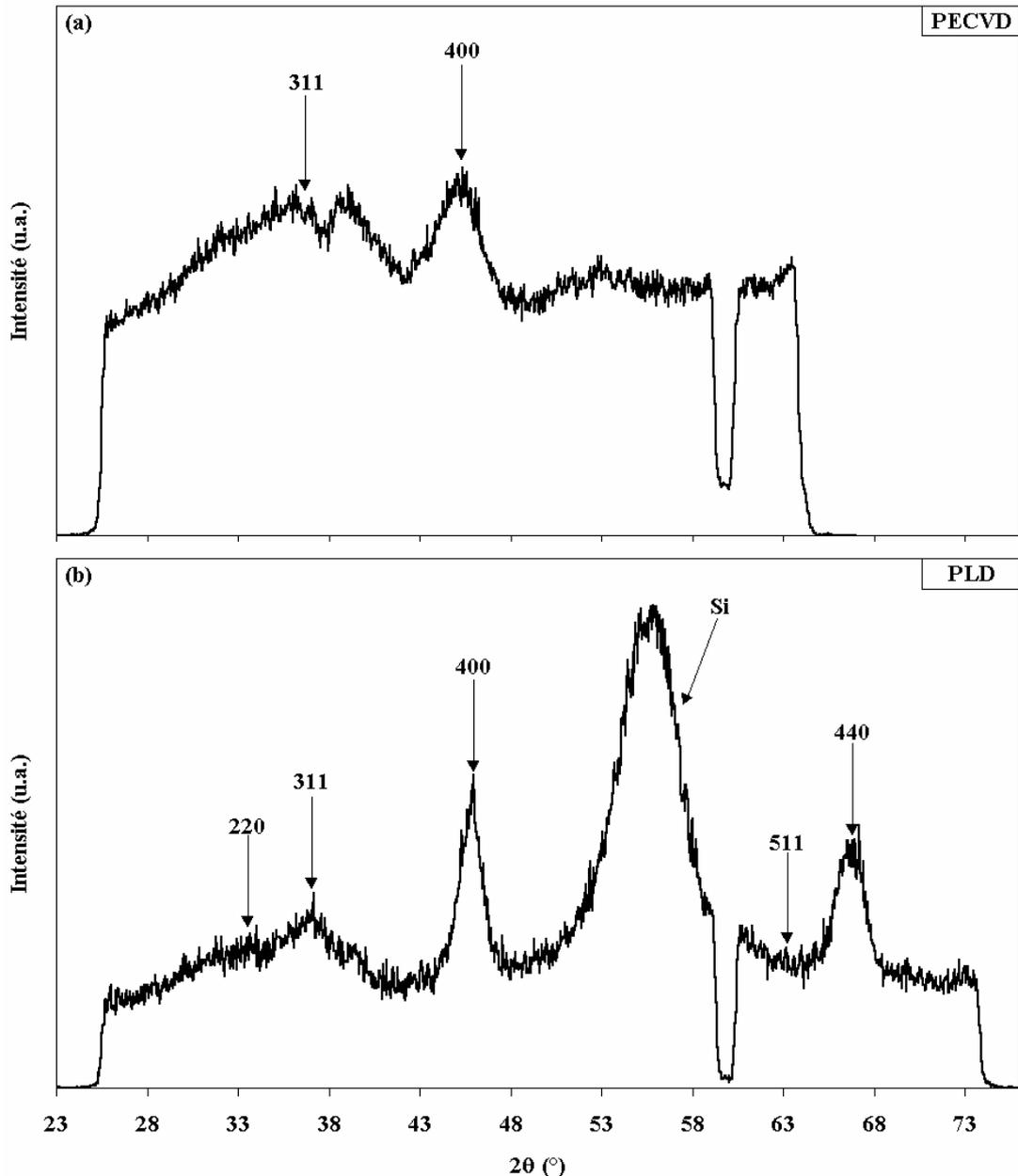


Figure 3.7 : Diagrammes de diffraction des rayons X en incidence rasante pour un film d'alumine déposé à 800°C par PECVD (a) et par PLD (b).

Remarques : Il faut noter que le "pic d'absorption" visible à $2\theta = 60^\circ$ est dû au montage utilisé (présence d'un élément absorbant dans le montage). On peut également noter la présence du pic du silicium sur le diagramme de diffraction du film réalisé par PLD. L'absence du pic du silicium pour le dépôt réalisé par PECVD est due au fait que l'échantillon a été tourné dans son plan pour éliminer la contribution du substrat, alors que cette opération n'a pas été réalisée pour le diagramme du film déposé par PLD.

Le diagramme de diffraction du film réalisé par PLD à 800°C présente des pics plus nombreux et mieux définis par rapport au dépôt réalisé par PECVD à la même température.

L'énergie cinétique des particules incidentes peut être à l'origine de ces orientations supplémentaires. En effet, l'énergie cinétique relativement élevée des particules éjectées de la cible par ablation laser (~ 20 eV pour Al [Pillonnet], en accord avec Gottmann *et al.* [Gottmann]) peut conduire à l'apparition d'orientations cristallographiques qui possèdent des énergies de liaison élevée. Ces orientations ne peuvent pas apparaître lorsque l'énergie cinétique des particules est trop faible, comme c'est le cas en PECVD ($\sim 0,1$ eV). De tels résultats ont déjà été observés pour d'autres matériaux, notamment le nitrure d'aluminium [Cheng] pour lequel l'orientation cristallographique dépend en partie de la pression de dépôt.

II.2. Topologie de surface

Des balayages AFM en mode contact (250×250 nm²), dont les images sont présentées à la figure 3.8, ont permis de déterminer l'aspect de surface et la rugosité des films d'alumine.

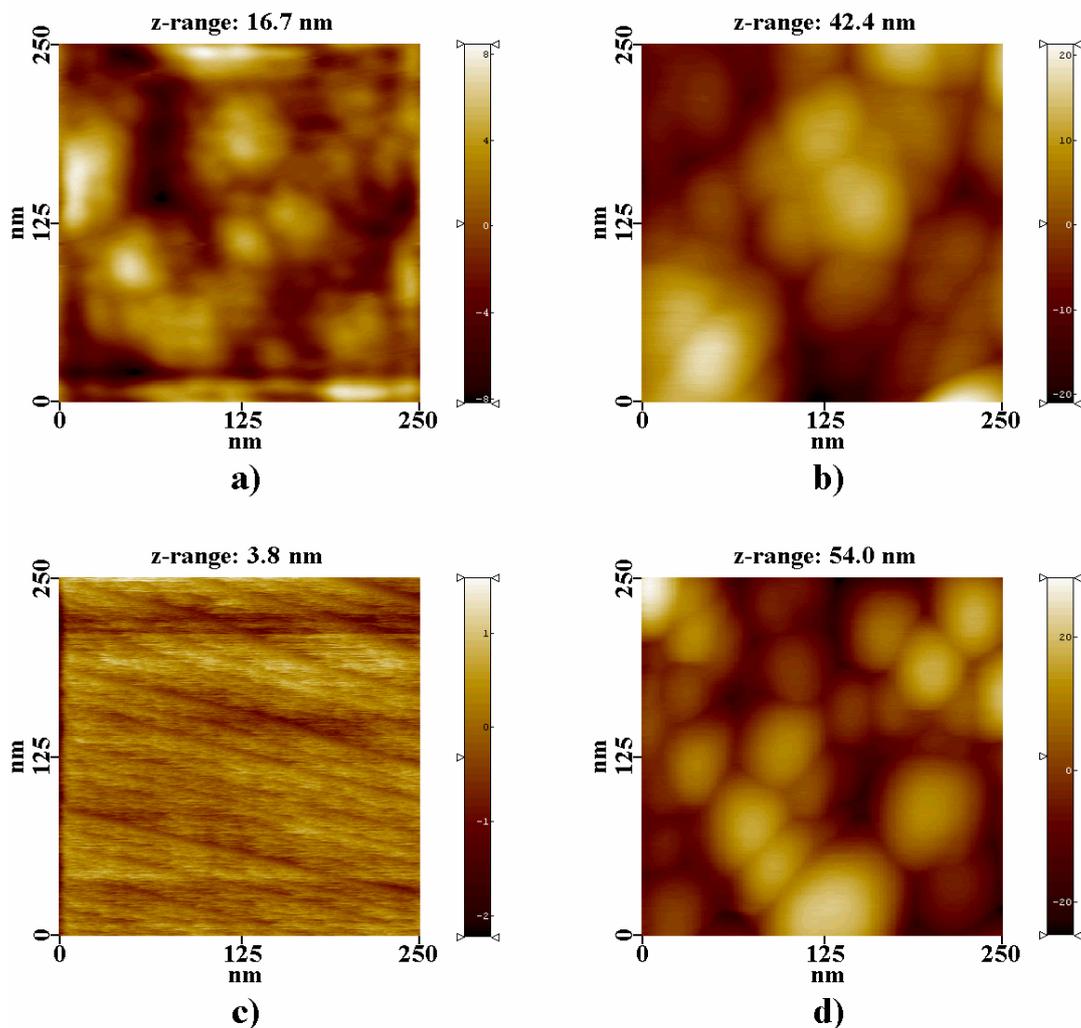


Figure 3.8 : Images AFM (250 nm x 250 nm) des dépôts d'alumine réalisés par PECVD à température ambiante (a) et 800°C (b), et par PLD à température ambiante (c) et 800°C (d).

Les films déposés par PECVD présentent des sortes de dômes à leur surface, dont la présence peut être attribuée à une croissance colonnaire. La rugosité R_a de ces dépôts est très faible : 2,4 nm pour le dépôt réalisé à température ambiante, 6,2 nm pour celui réalisé à 800°C. Le film déposé par PLD à 800°C présente lui aussi le même type de surface que les films réalisés par PECVD, avec des dômes d'une taille légèrement supérieure à celle des films réalisés par PECVD, ce qui a pour conséquence une légère augmentation de la rugosité (8,0 nm). Le mode de croissance de ces films paraît donc identique et de type colonnaire.

A l'inverse, le dépôt réalisé par ablation laser à température ambiante ne présente pas du tout le même aspect de surface. Celle-ci est très lisse, avec une rugosité de surface extrêmement faible ($R_a < 1$ nm), très proche de la rugosité du substrat de silicium. Le mode de croissance du film paraît différent des autres dépôts et ce résultat suggère une croissance de type couche par couche.

III. Propriétés optiques et diélectriques

III.1. Propriétés diélectriques

Les propriétés diélectriques ont été déterminées à partir de la structure MIM décrite à la figure 3.1. Les mesures ont été menées à partir d'un analyseur d'impédance (Solartron 1260, Schlumberger) dans la gamme de fréquence 10 Hz - 1 kHz.

L'impédance caractéristique Z d'un diélectrique inséré entre deux électrodes est généralement considérée comme correspondant à la mise en parallèle d'un condensateur de capacité C et d'une résistance R (figure 3.9).

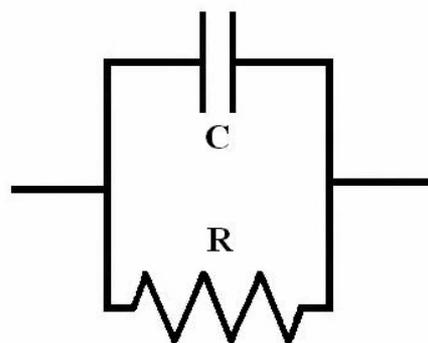


Figure 3.9 : Modèle RC parallèle.

L'impédance Z s'écrit :

$$Z(\omega) = \frac{R}{1 + R^2 C^2 \omega^2} - j \frac{R^2 C \omega}{1 + R^2 C^2 \omega^2} \quad (1)$$

où ω est la pulsation du signal ($\omega = 2\pi f$).

Les expressions de la capacité C et de la résistance R sont données par les relations :

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 S}{e} \quad (2)$$

$$R = \frac{\rho e}{S} \quad (3)$$

où ϵ_r représente la permittivité relative du diélectrique, ϵ_0 est la permittivité du vide, ρ est la résistivité du diélectrique, et S et e sont respectivement la surface du condensateur et l'épaisseur du diélectrique.

Dans le cas des hautes fréquences (cas où $R^2 C^2 \omega^2 \gg 1$), le tracé de la partie imaginaire de Z en fonction de $1/\omega$ est linéaire comme le montre la figure 3.10 pour un échantillon réalisé à 800°C par ablation laser. La pente de cette droite est alors égale à $1/C$. La relation (2) permet d'évaluer la valeur de la permittivité ϵ_r de la couche si la surface du condensateur et l'épaisseur du diélectrique sont connues.

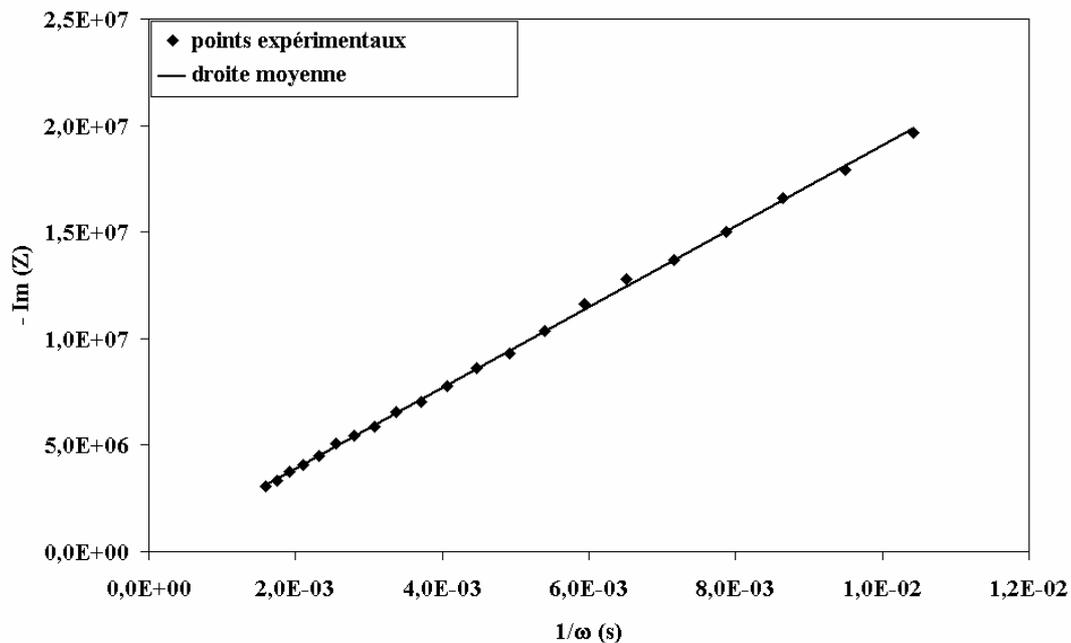


Figure 3.10 : Représentation de $-\text{Im}(Z)$ en fonction de $1/\omega$ pour un dépôt d'alumine réalisé à 800°C par PLD.

Le tracé de la partie imaginaire de Z en fonction de la partie réelle donne un demi-cercle (diagramme de Nyquist), comme sur la figure 3.11. Il est possible de simuler ce demi-cercle par le modèle $RC//$ à l'aide d'un ajustement par la méthode des moindres carrés, pour lequel la variable des parties réelle et imaginaire "théoriques" est la résistance R , la capacité C ayant été déterminée précédemment. La relation (3) permet donc de calculer la valeur de la résistivité "dynamique" des couches d'alumine.

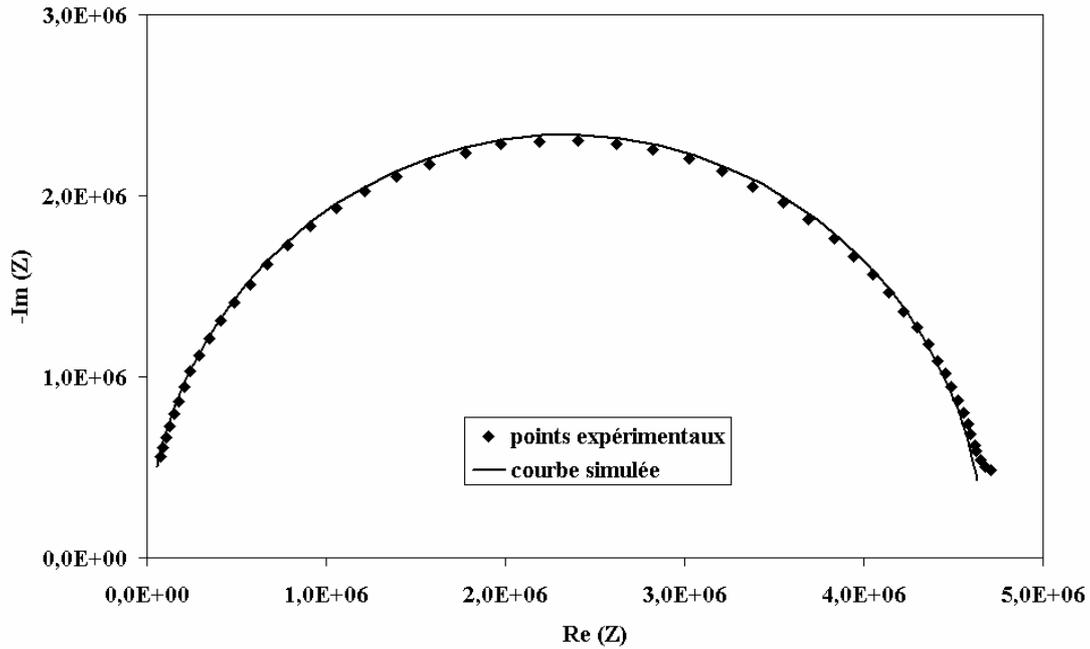


Figure 3.11 : Diagramme de Nyquist d'un échantillon d'alumine déposé par PECVD à 800°C : points expérimentaux et courbe simulée à l'aide de la relation (1).

Les résultats des mesures de résistivité "dynamique" et de permittivité diélectrique déterminées par impédancemétrie sont résumés dans le tableau 3.2 pour des films d'alumine déposés par PECVD et PLD à l'ambiante et à 800°C. Nous avons également mesuré la résistance de ces couches minces en continu à l'aide d'un multimètre et ainsi pu déterminer la valeur de la résistivité DC.

	PECVD		PLD	
	ambiante	800°C	ambiante	800°C
Température de dépôt	ambiante	800°C	ambiante	800°C
Permittivité diélectrique	9±1	11±2	9,7±0,8	13±1
Résistivité dynamique (Ω.m)	1,5.10 ⁷	3,9.10 ⁷	2,4.10 ⁶	7,1.10 ⁶
Résistivité en continu (Ω.m) mesurée au multimètre	4,7.10 ⁷	4,6.10 ⁷	5,5.10 ⁶	2,9.10 ⁷

Tableau 3.2 : Valeurs des résistivités et permittivités diélectriques des couches d'alumine déposées par PLD et PECVD à température ambiante et 800°C.

Les valeurs des constantes diélectriques des films déposés à température ambiante sont en bon accord avec ce qui est généralement admis pour de l'alumine massive et des couches minces ($\epsilon_r \sim 9-10$) [Orlianges, Dumas]. On peut noter une légère augmentation de la permittivité diélectrique avec la température de dépôt. Cette augmentation de ϵ_r peut être liée à l'apparition de la phase γ de l'alumine et/ou une augmentation de la densité des couches.

A température de dépôt identique, nous pouvons noter que la permittivité diélectrique des couches minces déposées par PLD est légèrement supérieure à celle des couches déposées par PECVD. Nous avons attribué ce résultat à la contamination par l'hydrogène et le carbone des films déposés par PECVD.

Les valeurs de résistivité mesurées sont relativement élevées pour de l'alumine en couches minces [Orlianges, Dumas], mais elles restent très inférieures à celle de l'alumine massive, qui est de l'ordre de $10^{10} \Omega.m$.

Les valeurs de résistivité DC des dépôts réalisés par PECVD sont supérieures d'un ordre de grandeur à celles de l'alumine déposée par PLD. Ce résultat peut être attribué à l'effet des impuretés et/ou d'une plus faible densification des films d'alumine, qui modifient la conduction dans ces dépôts.

III.2. Propriétés optiques

Une première observation à l'œil nu et au microscope optique à faible grossissement, montre que les films d'alumine sont transparents, ne sont pas fissurés et, pour les films déposés par PLD, ne sont pas pollués par des gouttelettes.

Des mesures d'indice de réfraction et d'épaisseur des couches ont été menées au LPCML (Lyon) par C. Garapon par spectroscopie des lignes noires (ou m-line spectroscopy) [Ulrich] en injectant le faisceau d'un laser He-Ne polarisé grâce à un prisme en verre LASF. Deux modes de propagation de la lumière (Transverse Electrique et Transverse Magnétique) ont été utilisés. Le calcul des indices effectifs de chaque mode a été effectué à partir des angles d'incidence correspondants à chaque ligne noire puis de l'indice moyen du film pour chaque polarisation en supposant un profil d'indice en marche (modèle à saut d'indice). Les résultats des mesures sont regroupés dans le tableau 3.3. Ils montrent que les films déposés par PLD possèdent un indice de réfraction plus élevé que ceux déposés par PECVD. Cette différence peut être attribuée à la présence des impuretés dans les films déposés par PECVD. Ces impuretés ont tendance à diminuer la densité des films, et par conséquent diminuent également la valeur de l'indice de réfraction. La différence de densité s'explique également par la différence d'énergie cinétique des atomes incidents sur le substrat lors de la croissance. Les particules générées par PLD possèdent une énergie élevée sous vide (~ 20 eV [Pillonnet, Gottmann]) qui permet une compaction du film en cours de croissance, d'où un indice de réfraction plus élevé.

		PECVD		PLD	
Température du substrat		ambiante	800°C	ambiante	800°C
Indice de réfraction	Mode TE	1,619±0,001	1,655±0,001	1,691±0,001	1,725±0,001
	Mode TM	1,620±0,001	1,657±0,001	1,691±0,001	1,719±0,001

Tableau 3.3 : Valeurs des indices de réfraction des films d'alumine.

Nous pouvons également voir que les films déposés à 800°C présentent un indice de réfraction plus élevé que ceux déposés à température ambiante, différence qui peut être associée à la phase γ des couches d'alumine déposées à 800°C. Ces résultats sont en bon accord avec la littérature (voir tableau 3.4).

Auteurs	Référence	Procédé de dépôt	Indice de réfraction
Gottmann	[Gottmann]	PLD, température ambiante	1,65 à 632,8 nm
Kuo	[Kuo]	MOCVD, 450-500°C	1,61-1,74 à 632,8 nm
Lin	[Lin]	PECVD, 300-500°C	1,61-1,73 à 632,8 nm
Pillonnet	[Pillonnet]	PLD, 790°C	1,68 à 632,8 nm
Saphir monocristallin			1,76 à 632,8 nm

Tableau 3.4 : Données bibliographiques de l'indice de réfraction de l'alumine.

Le modèle utilisé pour calculer l'indice de réfraction de chaque couche est bien vérifié dans la mesure où les indices des modes TE et TM sont identiques pour les films déposés par PLD à température ambiante et par PECVD. Par contre, le modèle n'est pas vérifié pour les films déposés par PLD à 800°C car les deux indices ne sont pas égaux, ce qui prouve que ces films ne sont pas isotropes. Cette anisotropie n'est pas due à la phase γ (maille cubique), mais plus probablement à la présence de fortes contraintes résiduelles dans ces dépôts.

IV. Propriétés mécaniques

IV.1. Module d'Young et dureté

Le module d'Young et la dureté des couches d'alumine ont été déterminés par nanoindentation. La profondeur de pénétration de l'indenteur dans chaque dépôt a été fixée à 90 nm (règle des 10%), de telle façon que le substrat n'influence pas (ou peu) les mesures. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 3.5.

Les valeurs de module d'Young et de dureté sont beaucoup plus élevées pour les films réalisés par PLD que pour ceux déposés par PECVD. De plus, pour chaque procédé de dépôt,

les valeurs des propriétés mécaniques sont systématiquement meilleures pour les dépôts réalisés à 800°C que pour ceux réalisés à température ambiante.

	PECVD		PLD	
	ambiante	800°C	ambiante	800°C
Température de dépôt	ambiante	800°C	ambiante	800°C
Module d'Young (GPa)	116±4	138±5	182±5	254±7
Dureté (GPa)	6,4±0,2	7,7±0,2	11,7±0,3	28,8±0,8

Tableau 3.5 : Modules d'Young et dureté des couches d'alumine mesurés par nanoindentation.

Les valeurs de module d'Young observées sont en bon accord avec la littérature [Koski, Gottmann], mais elles restent très inférieures au module d'Young de l'alumine saphir massive [De Renzo] (voir tableau 3.6).

Concernant la dureté, les valeurs obtenues pour les dépôts PLD sont en accord avec les valeurs de l'alumine amorphe pour des films déposés à température ambiante [Barbour, Ikeyama, Nakao] et avec les valeurs de l'alumine γ pour les couches déposées à 800°C [Barbour, Nakao, Schneider, Taschner] (voir tableau 3.6). Cette augmentation de la dureté avec la température de dépôt peut être donc corrélée avec l'apparition de la phase γ dans les films déposés à 800°C, phénomène déjà observé par Zywitzki [Zywitzki] pour des dépôts d'alumine réalisés par pulvérisation sur des substrats en acier : l'apparition de la phase γ entraîne une très forte augmentation de la dureté (de 10 GPa à 19 GPa) lorsque la couche passe d'une structure amorphe à la phase γ .

Dans le cas des films déposés par PECVD, la dureté est très inférieure aux valeurs couramment admises, y compris pour les dépôts réalisés à 800°C. Elles sont cependant en accord avec des valeurs obtenues pour des films minces d'alumine obtenues par le même procédé [Wang] (voir tableau 3.6). L'accent peut être mis sur le fait que le module d'Young et la dureté augmentent avec la température de dépôt et donc la densité, c'est-à-dire que la quantité d'impuretés présentes dans les films semble influencer les propriétés mécaniques de ces couches.

Auteurs	Procédé de dépôt	Structure	Module d'Young	Dureté
Gottmann	PLD	amorphe	158-187 GPa	900-1170 Hv
Barbour	Evaporation	amorphe	177-214 GPa	9,6-13,0 GPa
		γ	208-277 GPa	14,7-18,6 GPa
Zhao	Arc filtré	amorphe	140-180 GPa	8-11 GPa
Taschner	PACVD	α et γ		15-23 GPa
Wang	PECVD	amorphe		5,5-11,5 GPa
Koski	Pulvérisation DC	amorphe	177-219 GPa	12,6-20,6 GPa
Ikeyama	Pulvérisation DC	amorphe	205-235 GPa	9-10 GPa
Nakao	Pulvérisation RF	amorphe	181 GPa	11 GPa
		γ	246 GPa	25 GPa
Schneider	Pulvérisation	amorphe	110-160 GPa	5-10 GPa
		κ et θ		22 GPa
Zywitzki	Pulvérisation	amorphe		10 GPa
		γ		19 GPa
		α		22 GPa
Saphir monocristallin		α	400-440 GPa	30 GPa
Alumine γ massive		γ	280 GPa	20 GPa

Tableau 3.6 : Données bibliographiques sur le module d'Young et la dureté de l'alumine.

IV.2. Contraintes

Les contraintes résiduelles (notées σ) d'une couche mince correspondent à la somme de deux contributions:

- les contraintes thermiques (σ_{th}) qui sont dues à la différence des coefficients de dilatation du substrat et du film et à la différence entre la température d'analyse et la température de dépôt;

- les contraintes intrinsèques (σ_{int}) qui sont induites dans le dépôt durant sa croissance.

Les contraintes résiduelles sont mesurées à l'aide de la méthode du rayon de courbure (le rayon de courbure du substrat est mesuré avant et après dépôt) et de l'équation de Stoney [Stoney] :

$$\sigma = E_s \frac{e_s^2}{6e_f} \left(\frac{1}{R_{av}} - \frac{1}{R_{ap}} \right) \quad (4)$$

$$R = \frac{L_m^2}{8F} \quad (5)$$

où E_s est le module d'Young du substrat, e_s et e_f sont les épaisseurs du substrat et du film, R_{av} et R_{ap} sont les rayons de courbure du substrat avant et après dépôt, L_m est la longueur de la mesure et F est la flèche.

Dans la mesure où la flèche du substrat est très faible avant le dépôt (rayon de courbure du substrat nul), la formule de Stoney se réduit à :

$$\sigma = -\frac{4}{3} E_s \frac{e_s^2}{e_f} \frac{F_{ap}}{L_m^2} \quad (6)$$

Les contraintes thermiques sont évaluées à l'aide de la relation suivante:

$$\sigma_{th} = E_f \cdot (\alpha_s - \alpha_f) \cdot (T_a - T_d) \quad (7)$$

où E_f est le module d'Young du dépôt, α_s et α_f sont les coefficients de dilatation du substrat et du film, T_a et T_d sont la température de mesure (température ambiante) et la température de dépôt.

Remarque : les valeurs des contraintes sont négatives lorsqu'elles sont en compression, et positives lorsqu'elles sont en tension.

Les paramètres utilisés pour calculer les contraintes résiduelles et les contraintes thermiques sont résumés dans le tableau 3.7. Les valeurs de modules d'Young des films, nécessaires au calcul des contraintes thermiques, ont été prises à partir des mesures faites par nanoindentation.

Epaisseur du substrat	200 μm
Epaisseur du film	1 μm
Module d'Young du substrat	180,5 GPa
Coefficient de Poisson de l'alumine	0,25
Coefficient de dilatation du substrat de silicium	$2,6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Coefficient de dilatation de l'alumine	$8,3 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

Tableau 3.7 : Paramètres utilisés pour le calcul des contraintes résiduelles et des contraintes thermiques.

Les mesures de contraintes sont reportées dans la figure 3.12.

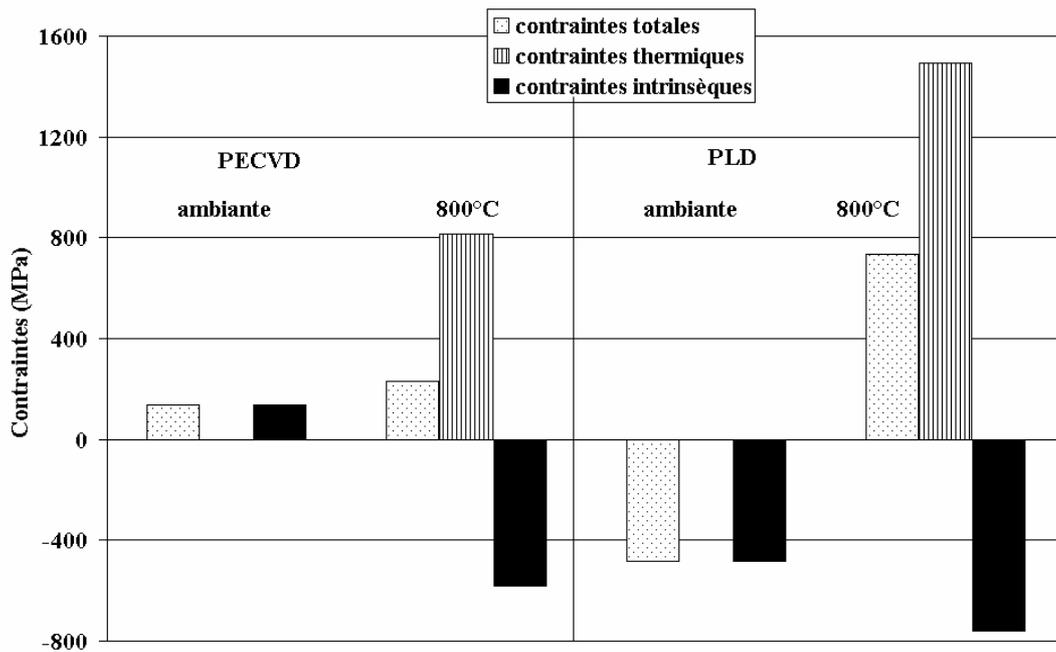


Figure 3.12 : Contraintes intrinsèques, thermiques et résiduelles de couches minces d'alumine déposées par PLD et PECVD à température ambiante et 800°C.

Les contraintes résiduelles des films réalisés par PLD à température ambiante sont en compression, tandis qu'elles sont en tension pour les autres dépôts. Les contraintes intrinsèques sont en compression, excepté pour les films réalisés par PECVD à température ambiante (contraintes en tension).

Pour les dépôts réalisés à 800°C par les deux procédés, les contraintes thermiques sont en tension car le coefficient de dilatation de l'alumine est plus élevé que celui du silicium. Elles viennent compenser les contraintes intrinsèques en compression, d'où des contraintes résiduelles en tension.

Les contraintes thermiques sont beaucoup plus importantes pour les dépôts réalisés par PLD que pour ceux réalisés par PECVD. Ceci s'explique par la différence des modules d'Young : le module d'Young des films déposés par ablation laser est quasiment deux fois plus grand que celui des films préparés par PECVD. Le bombardement pendant la croissance par des particules incidentes d'énergie cinétique élevée tend à augmenter la densité des couches PLD, et par conséquent leur module d'Young et leur dureté, ce phénomène de compaction génère de fortes contraintes en compression qui peuvent être néfastes pour certaines applications.

D. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons réalisé une étude des propriétés de couches minces d'oxyde d'aluminium déposées par ablation laser et par PECVD sur substrat silicium. Nous avons tout d'abord montré que ces couches ont un rapport O/Al proche de la valeur théorique de 1,5, avec une interface de quelques nanomètres d'épaisseur et constituée de silice. Contrairement aux films PLD qui sont pratiquement exempts d'impuretés, les couches d'alumine déposées par PECVD contiennent des groupements C-O et O-H qui influencent la densité de ces couches, et modifient leurs propriétés.

Comme nous l'avons montré par diffraction des rayons X en incidence faible, les couches d'alumine sont amorphes lorsqu'elles sont réalisées à température ambiante et possèdent une structure du type alumine γ lorsqu'elles sont déposées à 800°C, quelle que soit la méthode de dépôt utilisée. Cette phase γ influence elle aussi les propriétés des dépôts.

Pour les applications visées, c'est-à-dire une utilisation en microélectronique comme couche diélectrique, l'influence de la température reste négligeable sur la résistivité et la permittivité diélectrique des couches d'alumine. L'utilisation de la PECVD et de la PLD pour réaliser des dépôts d'alumine à température ambiante est donc largement suffisante d'un point de vue diélectrique.

Par contre, on observe une forte évolution des propriétés mécaniques des couches en fonction du procédé et en fonction de la température de dépôt. Ainsi, il est envisageable de recourir à des couches d'alumine comme matériau de structure, étant donné qu'elles possèdent en particulier un module d'Young plus élevé que celui de l'or, y compris pour des couches réalisées par PECVD à température ambiante. De même, des films très peu contraints présentant de très intéressantes caractéristiques mécaniques peuvent être obtenus par ablation laser pour de faibles températures de dépôt.

Le tableau 3.8 résume les conditions de dépôt et les propriétés des couches qui présentent les meilleures caractéristiques.

Conditions de dépôt	Procédé : PLD Température : 800°C Pression : 10^{-6} mbar sous vide Fluence : 3 J.cm^{-2} Epaisseur : $1 \mu\text{m}$
Propriétés structurales	Structure cristallographique : alumine γ Rugosité Ra : 8 nm
Propriétés optiques et diélectriques	Résistivité continue : $7,1.10^6 \Omega.\text{cm}$ Constante diélectrique : 13 Indice de réfraction : $\sim 1,72$ à 632 nm
Propriétés mécaniques	Module d'Young : 254 GPa Dureté : 28,8 GPa

Tableau 3.8 : Conditions de dépôt et propriétés des couches minces d'alumine présentant les meilleures caractéristiques.

E. Bibliographie

- [Barbour] J.C. Barbour, J.A. Knapp, D.M. Follstaedt, T.M. Mayer, K.G. Minor, D.L. Linam, Nucl. Instrum. Methods B 166-167 (2000) 140.
- [Champeaux] C. Champeaux, Thèse de doctorat, *Réalisation de films supraconducteurs YBaCuO par photoablation par laser à excimères : corrélations entre conditions de dépôt et propriétés*, Université de Limoges (1992) n°27-92.
- [Cheng] H. Cheng, Y. Sun, J.X. Zhang, Y.B. Zhang, S. Yuan, P. Hing, J. of Cryst. Growth 254 (2003) 46.
- [Cueff] R. Cueff, G. Baud, M. Benmalek, J.P. Besse, J.R. Butruille, H.M. Dunlop, M. Jacquet, Thin Solid Films 270 (1995) 230.
- [De Renzo] D.J. De Renzo, *Ceramic Raw Materials*, Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, 1987.
- [Delage] T. Delage, Thèse de doctorat, *Optimisation du dépôt de films minces de BSTO et de tricouches YBCO/BSTO/YBCO ; phénomènes de croissance et d'interfaces, application à la réalisation de composants hyperfréquences accordables*, Université de Limoges (2003) n°44-2003.
- [Dumas] F. Dumas-Bouchiat, Thèse de doctorat, *Agrégats nanométriques métalliques : mise au point et optimisation d'un générateur par ablation laser ; élaboration et caractérisation*

- d'empilements d'agrégats et de composites nanostructurés*, Université de Limoges (2005) n°41-2005.
- [Gottmann] J. Gottmann, E.W. Kreutz, Surf. Coat. Technol. 116-119 (1999) 1189.
- [Hidalgo] H. Hidalgo, Thèse de Doctorat, *Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde*, Université de Limoges (2003) n°23-2003.
- [Hirschauer] B. Hirschauer, S. Söderholm, G. Chiaia, U.O. Karlsson, Thin Solid Films 305 (1997) 243.
- [Ikeyama] M. Ikeyama, P. Jin, M. Tazawa, Nucl. Instrum. Methods B 148(1999) 735.
- [Koski] K. Koski, J. Hölsä, P. Juliet, Thin Solid Films 339 (1999) 240.
- [Kuo] D.H. Kuo, B.Y. Cheung, R.J. Wu, Thin Solid Films 398-399 (2001) 35
- [Kyrylov] O. Kyrylov, R. Cremer, D. Neuschütz, Surf. Coat. Technol. 163-164 (2003) 203.
- [Lin] C.H. Lin, H.L. Wang, M.H. Hon, Surf. Coat. Technol. 90 (1997) 102.
- [Nakao] S. Nakao, P. Jin, D. Music, U. Helmersson, M. Ikeyama, Y. Miyagawa, S. Miyagawa, Surf. Coat. Technol. 158-159 (2002) 534.
- [Orlianges] J.C. Orlianges, Thèse de Doctorat, *Optimisation du dépôt par ablation laser de films minces d'alumine et de carbone tétraédrique amorphe pur et dopé; propriétés des couches et intégration dans la fabrication de composants MEMS RF*, Université de Limoges (2003) n°69-2003.
- [Pillonnet] A. Pillonnet, C. Garapon, C. Champeaux, C. Bovier, R. Bregnier, H. Jaffrezic, J. Mugnier, Appl. Phys. A 69 [suppl.] S735 (1999).
- [Pillonnet_1] A. Pillonnet, Thèse de Doctorat, *Etude structurale et optique de guides d'ondes planaires d'alumine pure et dopée (chrome et europium) élaborés par voie sol-gel et par ablation laser*, Université de Lyon 1 – Claude Bernard (2002).
- [Schneider] J.M. Schneider, W.D. Sproul, A. Matthews, Surf. Coat. Technol. 94-95 (1997) 179.
- [Stoney] G.G. Stoney, Proc. Roy. Soc. A82 (1909) 172.
- [Taschner] C. Taschner, B. Ljungberg, I. Endler, A. Leonhardt, Surf. Coat. Technol. 116-119 (1999) 891.
- [Ulrich] R. Ulrich, R. Torge, Appl. Opt. 12 (1973) 2901.
- [Wang] H.L. Wang, C.H. Lin, M.H. Hon, Thin Solid Films 310 (1997) 260.
- [White] W.B. White, B.A. De Angelis, Spectrochem. Acta 23 A (1967) 985.
- [Zhao] Z.W. Zhao, B.K. Tay, D. Sheeja, Surf. Coat. Technol. 167 (2003) 234.
- [Zywitzki] O. Zywitzki, G. Hoetzs, F. Fietzke, K. Goedicke, Surf. Coat. Technol. 82 (1996) 169.

Chapitre quatre

Dépôts d'AlN par PLD et par PECVD

A. Introduction

L'une des dernières collaborations mises en place avec XLIM concerne la réalisation de dispositifs à ondes acoustiques de volume de type FBAR. Le matériau piézoélectrique qui permettra la génération des ondes acoustiques dans ces dispositifs est le nitrure d'aluminium AlN.

Le but de ce travail est de déposer, à la température de dépôt la plus faible possible, des couches d'AlN qui posséderont les meilleures caractéristiques cristallographiques pour les applications FBAR, à savoir l'orientation (002) de la structure hexagonale de l'AlN. Bien évidemment, la température idéale est la température ambiante afin de pouvoir facilement insérer le procédé dans une chaîne de fabrication microélectronique.

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats obtenus pour des couches minces d'AlN déposées par PLD et par PECVD. Pour mener une étude physico-chimique des dépôts, les couches d'AlN ont été réalisées sur silicium (100). Pour les applications dans les dispositifs FBAR, notre choix de substrat s'est porté sur du silicium recouvert de molybdène, choix sur lequel nous discuterons dans la partie suivante.

Remarque : dans la suite du manuscrit, et pour simplifier l'écriture, nous adopterons la notation (hkl) pour la structure hexagonale de l'AlN, au lieu de la notation $(h,k,-h-k,l)$.

B. Conditions de dépôt

I. Dépôts par ablation laser

I.1. Choix de la cible et fabrication

Diverses méthodes sont envisageables pour aboutir à la formation de films minces de nitrure d'aluminium par ablation laser :

- l'ablation d'une cible de nitrure d'aluminium sous vide, sous atmosphère d'azote ou sous plasma d'azote ou d'ammoniac;
- l'ablation d'une cible d'aluminium métal sous atmosphère d'azote ou assistée par un plasma d'azote ou d'ammoniac.

Notre choix s'est porté sur l'ablation d'une cible d'AlN sous atmosphère d'azote pour plusieurs raisons. Tout d'abord, le phénomène de vaporisation congruente (la composition chimique du matériau éjecté est identique à celle de la cible) est d'autant plus efficace que la longueur d'onde du laser utilisé est faible (248 nm dans notre cas), i.e. que l'énergie des photons est grande. Ce phénomène de vaporisation congruente permet donc le dépôt de

couches minces de nitrure d'aluminium à partir de l'ablation de cibles d'AlN, sans avoir recours à un plasma d'azote ou d'ammoniaque dont l'utilisation complique le procédé de dépôt. Ce plasma permet par contre une meilleure nitruration de l'aluminium et une meilleure stoechiométrie des couches d'AlN [Ishihara].

De plus, il a été montré que le dépôt d'AlN par ablation laser d'une cible d'aluminium conduit généralement à la croissance de couches qui ne possèdent pas l'orientation cristallographique ou la mono-orientation (002) adéquates pour les applications piézoélectriques envisagées [Giardini Guidoni, Verardi].

Enfin, au-delà d'une certaine fluence, l'ablation d'une cible métallique par un laser UV peut provoquer la génération de particules microniques et submicroniques qui viennent s'incorporer dans la couche en formation et nuisent aux propriétés des dépôts. Il est cependant possible de travailler avec des fluences plus faibles, mais ceci au détriment du taux de dépôt.

Les cibles de nitrure d'aluminium ont été réalisées au laboratoire par M. Daniel Tétard. La poudre d'AlN, pure à 99% (impuretés : C = 0,0183%, O < 1% et Cu < 0,01%) et fournie par la société NEYCO, a été frittée sans ajout dans un four à compression uniaxiale à une température de 1820°C, une pression de 35 MPa et sous atmosphère d'azote. L'épaisseur des cibles est de 2,5 mm pour un diamètre de 30 mm. La densité des cibles a été estimée à 3,26, soit la densité de l'AlN massif.

Une analyse par diffraction des rayons X montre que les cibles sont cristallisées, avec la structure wurtzite de l'AlN (figure 4.1), de paramètres de maille $a = 3,107 \pm 0,002 \text{ \AA}$ et $c = 4,969 \pm 0,003 \text{ \AA}$.

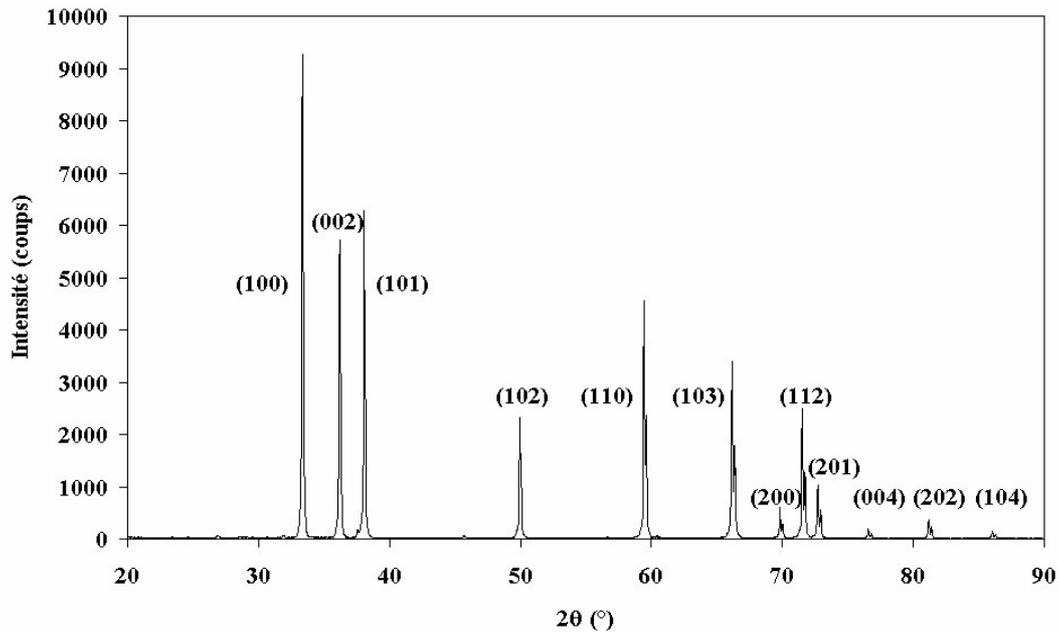


Figure 4.1 : Diagramme de diffraction des rayons X d'une cible d'AlN.

Les cibles sont fréquemment polies à sec à l'aide de papier SiC (grain 120 puis grain 600), puis décapées par ablation laser avant dépôt dans le but d'éliminer le maximum d'impuretés présentes en surface ainsi que la rugosité de surface, source de gouttelettes nuisibles à la qualité du dépôt, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent pour l'ablation de cibles d'alumine.

I.2. Paramètres de dépôt

Les films minces de nitrure d'aluminium ont été déposés sur des substrats de silicium monocristallin (100) de résistivité 5 Ω .cm avec couche d'oxyde natif, sur des substrats de silicium recouvert par des couches de Mo/AlN/SiO₂ d'épaisseurs respectives 1 μ m-15nm-150nm. Ces substrats seront notés par la suite Si-Mo.

Les échantillons ont été préparés pour des températures de substrat allant de l'ambiante (notée RT) jusqu'à 800°C et sous une pression d'azote de 10⁻⁴ mbar à 10⁻² mbar. La fluence a été fixée à 3 J.cm⁻², et le taux de récurrence laser à 10 Hz. La distance cible-substrat est d'environ 5 cm, c'est-à-dire relativement élevée, afin d'optimiser l'homogénéité en épaisseur des dépôts. Après dépôt, les échantillons sont refroidis sous atmosphère d'azote, à la même pression que celle de dépôt.

La fréquence de résonance des dispositifs à ondes acoustiques que l'on souhaite réaliser étant située aux alentours de 3-4 GHz, des simulations en fréquence de résonateurs

FBAR réalisées par J. Fan et S. Giraud (XLIM) ont montré que l'épaisseur des couches d'AlN devait être de l'ordre de 400 nm.

II. Dépôts par PECVD

Les paramètres de dépôt PECVD que nous allons utiliser ont été optimisés lors de la thèse de G. Sanchez. Le seul paramètre que l'on a fait varier pour cette étude est la température du substrat.

Les dépôts de nitrure d'aluminium par PECVD ont été réalisés à partir d'un plasma d'azote (débit : 125 sccm). Le précurseur de l'aluminium, le TriMéthylAluminium ou TMA (débit : 1 sccm), est transporté depuis son réservoir jusqu'au réacteur de dépôt par de l'argon, de débit 50 sccm, puis injecté en bordure de plasma. La puissance micro-onde générant le plasma a été fixée à 1600 W.

Les dépôts sont réalisés sur substrats de silicium monocristallin (100) et sur des substrats Si-Mo, identiques à ceux utilisés pour les dépôts d'AlN par PLD. La pression totale est de 10^{-2} mbar, pression minimale de dépôt dans le réacteur. La température du substrat varie de l'ambiante jusqu'à 800°C. La distance entre l'injecteur et le substrat est de 4 cm. Après la phase de dépôt proprement dite, les échantillons sont refroidis sous vide. A partir de ces conditions, le temps de dépôt est adapté de façon à ce que l'épaisseur des couches soit d'environ 500 nm.

Le substrat ne subit aucun décapage par plasma d'argon avant le dépôt, de façon à ne pas pulvériser le porte-substrat et polluer le substrat. De même, le porte-substrat n'est pas polarisé pendant le dépôt.

III. Caractérisations des substrats Si-Mo

III.1. Introduction

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, les dispositifs à ondes acoustiques de volume sont des composants de type capacitif, c'est-à-dire qu'une couche mince diélectrique-piézoélectrique est insérée entre deux électrodes métalliques. Pour réaliser ce genre de dispositifs, nous avons déposé des couches minces d'AlN sur du silicium recouvert de molybdène jouant le rôle d'électrode.

Plusieurs études ont montré que la croissance de la couche d'AlN était fortement influencée par la nature du métal constituant l'électrode [Akiyama, Sanz_2]. Ainsi, de nombreux métaux, essentiellement déposés par pulvérisation DC, ont été étudiés afin de

déterminer ceux qui présentent les meilleures caractéristiques pour une utilisation dans les FBAR, et qui permettent l'obtention de couches d'AlN piézoélectriques de la meilleure qualité cristalline possible (orientation (002)). Les métaux les plus indiqués pour servir d'électrode inférieure sont l'aluminium et le platine dont les plans (111) de leur structure cubique face centrée possèdent la même symétrie hexagonale que le plan (002) de l'AlN (figure 4. 2), permettant un bon accord de maille entre le substrat et le film mince. Cette caractéristique fait que des couches d'AlN possédant l'orientation (002) peuvent être déposées à des températures relativement faibles (300-500°C) [Dubois_1, Loeb].

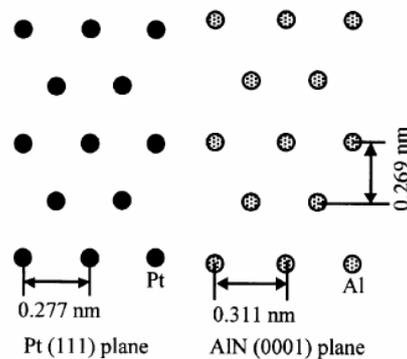


Figure 4.2 : Symétrie hexagonale des plans (111) du platine et (002) de l'AlN (d'après [Akiyama]).

Cependant, l'aluminium est très sensible à l'oxygène et à l'azote. Sanz *et al.* ont montré qu'il pouvait y avoir une réaction entre l'électrode d'Al et l'azote contenu dans le plasma (réaction directe à la surface de l'aluminium et diffusion de l'azote à travers la couche d'AlN), augmentant de façon assez significative l'épaisseur de la couche d'AlN [Sanz_2]. Cette différence entre l'épaisseur théoriquement déposée et l'épaisseur réelle de la couche d'AlN modifiera les performances du résonateur. Il existe également un problème de sélectivité de gravure entre l'AlN et l'aluminium.

Le platine, quant à lui, n'est pas totalement compatible avec la technologie silicium, du fait d'une certaine difficulté de gravure, cependant des équipes ont obtenu de bons résultats sur ce type de substrat [Dubois_1, Loeb].

Bien que les plans (110) de la structure cubique centrée du molybdène ne possèdent pas la symétrie hexagonale des plans (002) de l'AlN, le molybdène fait office de bon candidat pour son utilisation comme électrode inférieure, en regard de ses propriétés particulières :

- excellente conductivité électrique;

- faible atténuation acoustique (permettant d'obtenir des résonateurs à facteur de qualité élevé);
- bonne adhérence entre le molybdène et l'AlN;
- gravure aisée.

Des films minces d'AlN sur des électrodes de molybdène ont déjà été déposés par pulvérisation par d'autres équipes pour la fabrication de composants FBAR. Elles ont pu mettre en évidence que ces couches possédaient de bonnes propriétés morphologiques (faible rugosité de surface) et cristallographiques (orientation (002) avec une largeur à mi-hauteur de la rocking-curve du pic (002) relativement faible) [Huang, Kamohara, Sanz_2].

C'est pour cette raison que nous avons choisi des substrats de silicium recouvert de Mo/AlN/SiO₂ (notés par la suite Si-Mo) fournis par le LETI. Les couches d'AlN et de Mo ont été déposées par pulvérisation DC, la couche d'AlN servant de barrière de diffusion à l'oxygène pendant le dépôt de Mo, mais aussi de couche d'amorçage à la croissance du molybdène [Kamohara].

III.2. Caractérisation des substrats

La figure 4.3 présente le diagramme de diffraction des rayons X d'un substrat Si-Mo. Les pics qui présentent le maximum d'intensité correspondent aux plans (400) du silicium à 69° et aux plans (110) du molybdène à 40,5°, tandis que trois pics d'intensité plus faible apparaissent à 20,5° (non identifié), 33° (silicium (200)) et 36° (AlN (002)). La couche de molybdène est mono-orientée (110), orientation adéquate pour la croissance de l'orientation (002) du nitrure d'aluminium [Akiyama, Sanz_2, Lee, Jakkaraju]. Cette croissance est permise grâce à la très faible différence de paramètres de maille a , qui sont de 3,15 Å et 3,11 Å pour Mo et AlN respectivement, soit un désaccord de maille de 1,2%. Le pic situé à 20,5° peut être dû à un fond amorphe.

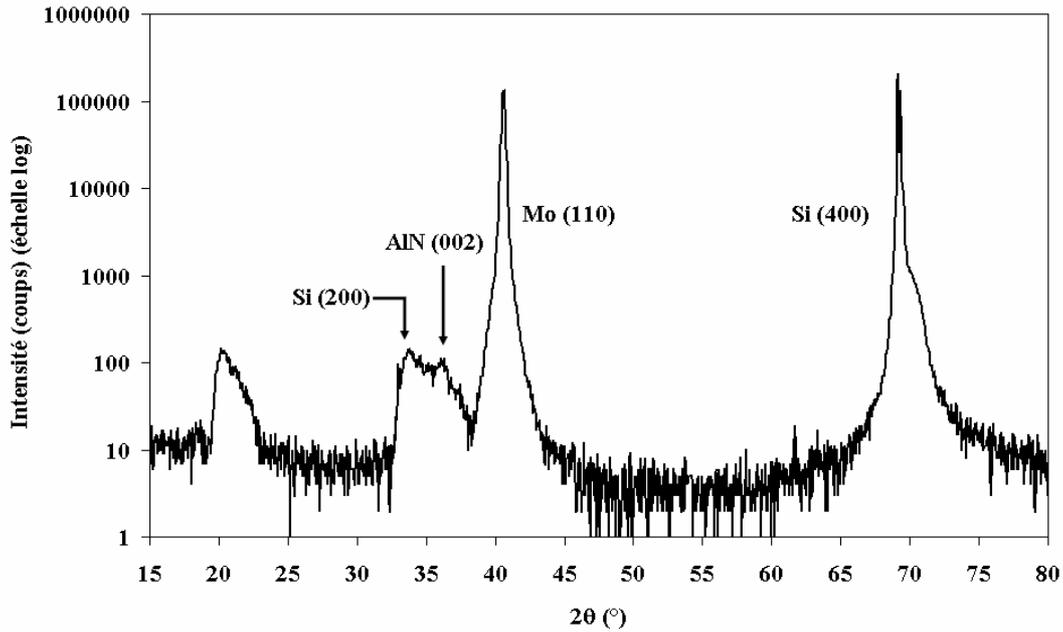


Figure 4.3 : Diagramme de diffraction des rayons X d'un substrat de silicium recouvert de 150 nm de molybdène.

La qualité de l'organisation cristalline de la couche de molybdène, ainsi que celle de la sous-couche d'AlN, a été déterminée par la mesure de la largeur à mi-hauteur du pic (110) du molybdène mesurée par rocking-curve (pic (002) dans le cas de la sous-couche d'AlN). Les courbes ont ensuite été modélisées par une fonction de type pseudo-Voigt. Nous rappelons qu'une fonction pseudo-Voigt est une combinaison linéaire d'une lorentzienne L et d'une gaussienne G :

$$pV(2\theta, H) = \eta \cdot L(2\theta, H) + (1 - \eta) \cdot G(2\theta, H) \quad (3)$$

avec

$$L(2\theta, H) = \frac{I_0}{1 + \left(\frac{2\theta - 2\theta_0}{0,5 \cdot H} \right)^2} \quad (4)$$

et

$$G(2\theta, H) = I_0 \exp\left(- \left(\frac{2\theta - 2\theta_0}{0,5 \cdot H} \right)^2 \right) \quad (5)$$

Le facteur η indique, selon sa valeur, si la fonction pseudo-Voigt a une tendance plutôt gaussienne ou lorentzienne, ce qui permet de caractériser l'état de l'alignement des cristaux avec la normale au substrat : si la valeur de η est proche de 0 (rocking-curve proche d'une gaussienne), alors plus de 90% des cristallites auront la normale à leur plans diffractant

comprises entre $-H$ et $+H$; si sa valeur est proche de 1 (rocking-curve proche d'une lorentzienne), alors il existera une proportion importante de grains qui présenteront une forte désorganisation.

L'ajustement des points calculés avec les points de la mesure est effectué par la méthode des moindres carrés, par variation de l'angle de diffraction, de l'intensité et de la largeur à mi-hauteur.

La largeur à mi-hauteur du pic (110) du molybdène mesurée par rocking-curve (figure 4.4) est assez faible ($3,4^\circ$), ce qui montre que le molybdène présente une qualité de cristallisation suffisante pour la croissance de la couche piézoélectrique d'AlN.

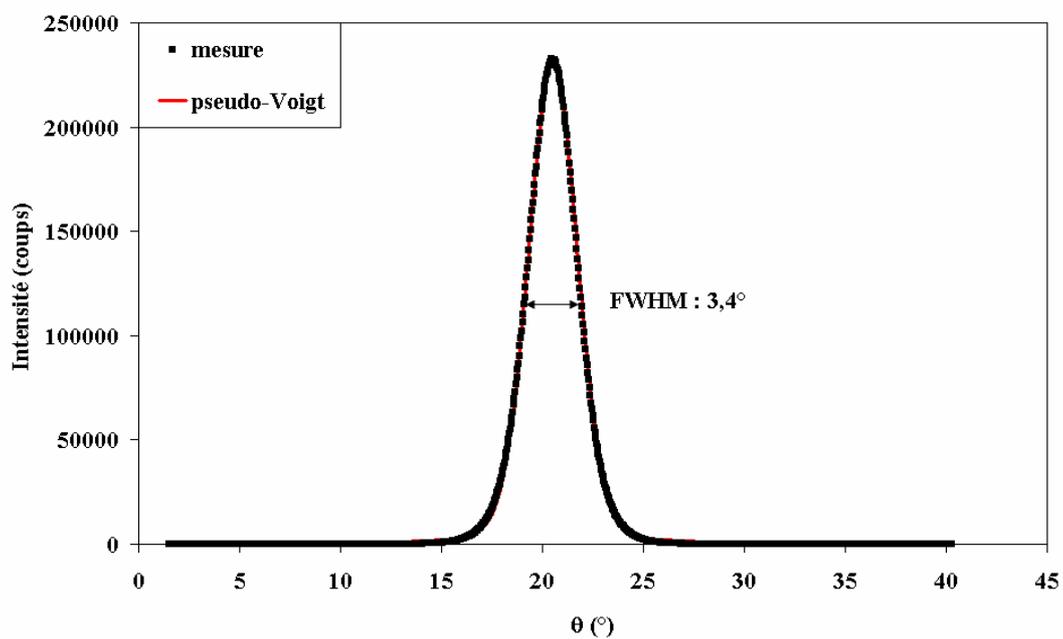


Figure 4.4 : Rocking-curve du pic (110) du molybdène.

La mesure de rocking-curve réalisée sur le pic (002) de la sous-couche d'AlN (figure 4.5) montre que son organisation cristalline selon la direction [002] est très faible, avec une largeur à mi-hauteur estimée à 8° .

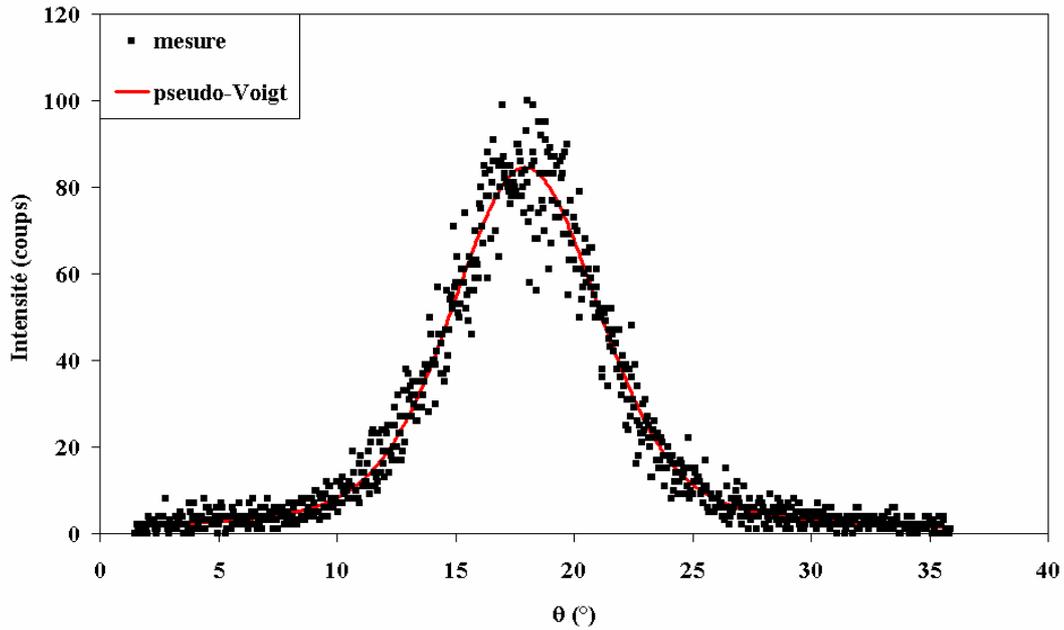


Figure 4.5 : Rocking-curve du pic (002) de la sous-couche d'AlN.

La couche de molybdène est très lisse, avec une rugosité moyenne déterminée par AFM de $1,1 \pm 0,2$ nm (figure 4.6), ce qui est favorable à une interface nette entre l'électrode inférieure et le matériau piézoélectrique et limitera les pertes acoustiques.

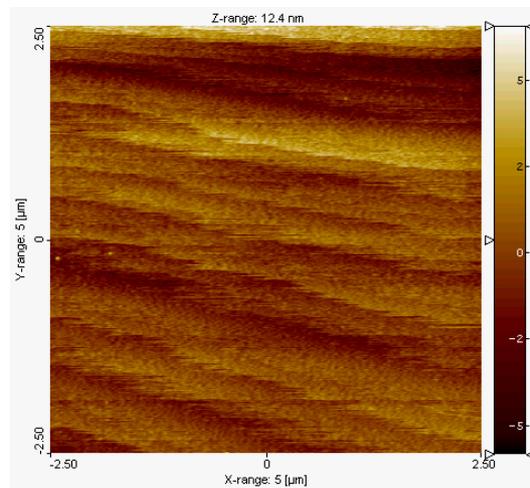


Figure 4.6 : Balayage AFM ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) d'un substrat de silicium recouvert de molybdène.

Enfin, la résistivité déterminée par la méthode des 4-pointes en ligne sur la couche de molybdène est de $7.10^{-6} \Omega.\text{cm}$, valeur proche de la résistivité du molybdène massif qui est de $5,7.10^{-6} \Omega.\text{cm}$ [Handbook].

Toutes les propriétés relevées pour les substrats Si-Mo indiquent qu'ils conviennent donc parfaitement à une utilisation comme électrode inférieure pour application FBAR, ainsi qu'à la croissance de couches d'AlN avec l'axe c perpendiculaire à la surface du substrat.

C. Propriétés des couches d'AlN obtenues par ablation laser

Dans cette partie, nous allons étudier les propriétés structurales de couches d'AlN déposées par PLD sur des substrats silicium et sur des substrats Si-Mo, en fonction de la température et de la pression d'azote pendant le dépôt.

I. Dépôts sur substrats silicium

I.1. Caractérisations structurales : diffraction de rayons X

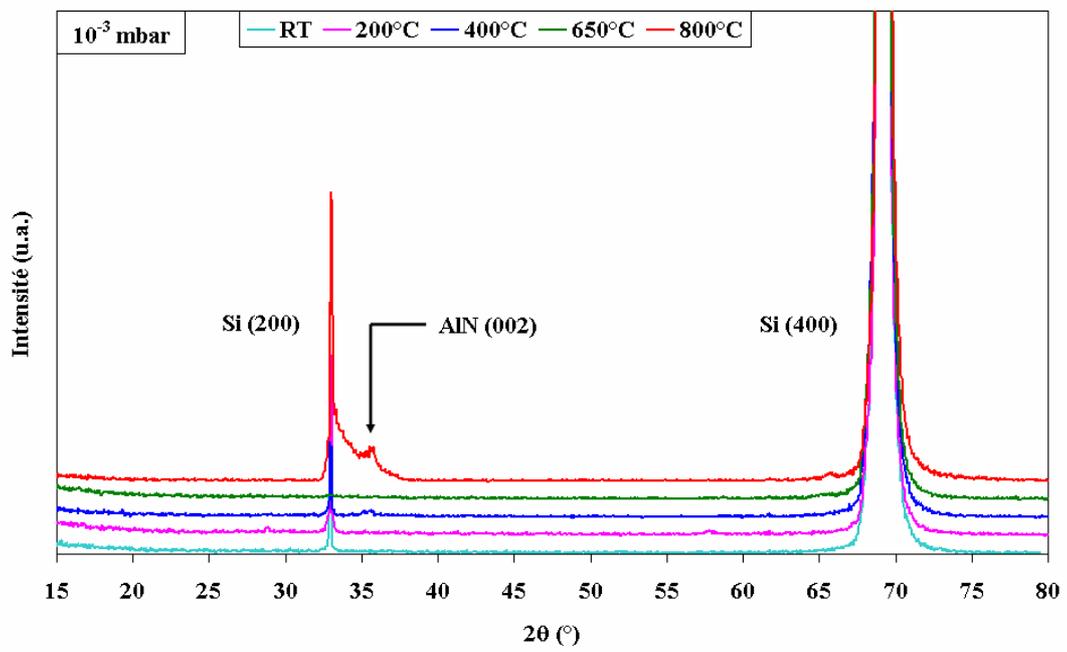
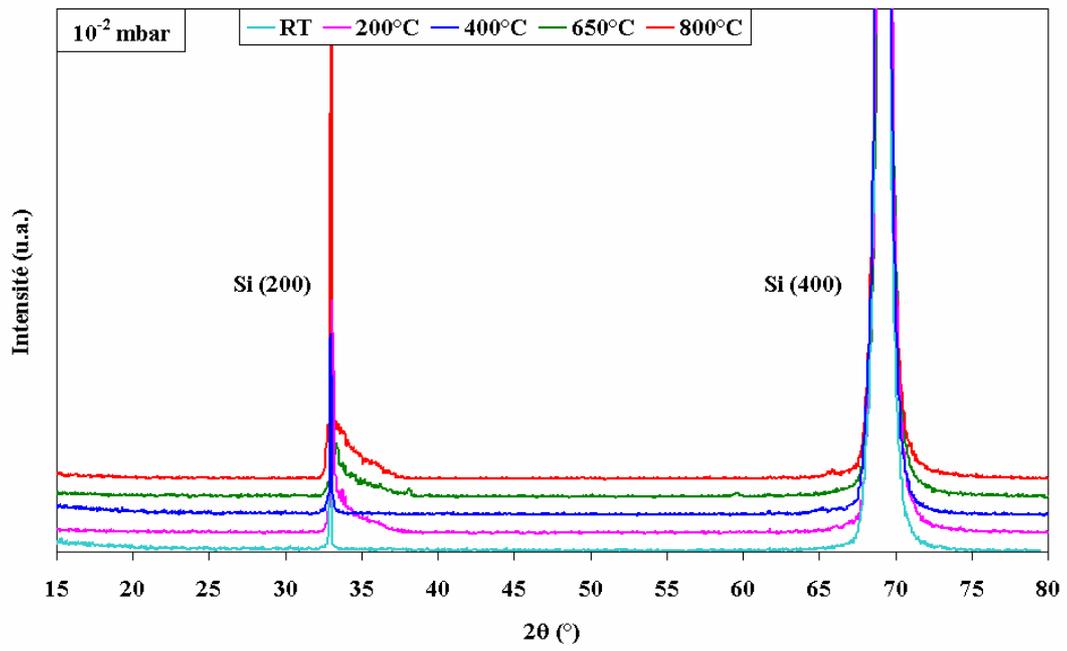
La première information nécessaire à l'optimisation des conditions de dépôt concerne l'état structural de la couche. Pour cela, une étude par diffraction de rayons X permet d'identifier la structure (hexagonale, cubique ou "amorphe"), et l'orientation cristalline des films.

Nous rappelons que pour les applications envisagées des couches d'AlN (dispositifs à ondes acoustiques), le meilleur "rendement" de conversion d'énergie électrique en énergie mécanique est obtenu lorsque les films cristallisent dans la structure hexagonale, avec l'axe c perpendiculaire à la surface du substrat. Autrement dit, l'orientation cristallographique (002) doit nécessairement apparaître dans les diagrammes de diffraction par rayons X.

Généralement, pour des couches de nitrure d'aluminium qui présentent une structure hexagonale, trois principaux pics de diffraction peuvent apparaître : le pic (100) à 33° , le pic (002) à 36° et le pic (101) à $38,5^\circ$.

La figure 4.7 présente les diagrammes de diffraction des rayons X en géométrie Bragg-Brentano de couches minces d'AlN déposées sur substrat silicium en fonction de la température et de la pression d'azote pendant le dépôt.

Dans aucun des diagrammes de diffraction n'apparaît le signe de la croissance de la structure cubique de l'AlN, que ce soit pour les couches réalisées par PLD et par PECVD, sur substrats Si et Si-Mo.



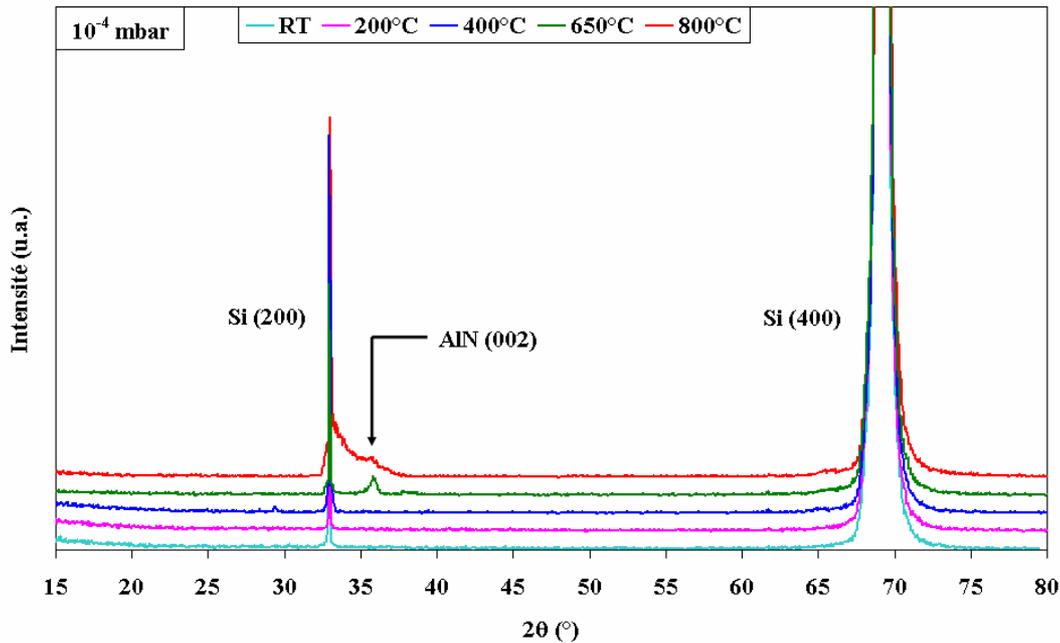


Figure 4.7 : Diagrammes de diffraction des rayons X de couches minces d'AlN déposées à différentes pressions d'azote, en fonction de la température de dépôt (de l'ambiante, notée RT, à 800°C).

Sur chacun des diagrammes de diffraction obtenus, nous pouvons clairement distinguer trois pics : un pic très intense à 69° et un pic plus ou moins intense à 33° qui correspondent respectivement aux orientations [400] et [200] du silicium, et un pic de très faible intensité à environ 36° pour les dépôts réalisés à haute température et faible pression d'azote. La présence de ce pic indique qu'il existe une très légère orientation (002) de la couche d'AlN.

Nous ne pouvons cependant pas dire si les films possèdent l'orientation cristallographique (100), ce pic étant très proche de celui du silicium (200).

Il apparaît donc que l'orientation (002) de l'AlN ne peut être obtenue qu'à des températures de dépôt supérieures à 650°C sur substrat silicium. Ceci peut être attribué à l'écart de maille très important qui existe entre les paramètres de maille du silicium et de l'AlN. En effet, l'écart f_0 entre les paramètres a d'un substrat (a_{sub}) et d'une couche (a_{film}) déposée sur ce substrat, défini par :

$$f_0 = \frac{a_{\text{sub}} - a_{\text{film}}}{a_{\text{sub}}} \quad (1)$$

vaut 42 % dans le cas où le substrat est du silicium (structure cubique face centrée, $a = 5,392$ Å) et la couche mince de l'AlN ($a = 3,111$ Å). Cet écart est beaucoup trop important pour

obtenir aisément une croissance épitaxiale de la couche d'AlN sur silicium pour de faibles températures de dépôt. Celle-ci ne pourra avoir lieu que pour de hautes températures.

Il faut de plus que la pression de dépôt soit suffisamment faible ($\sim 10^{-3}$ mbar) pour permettre une croissance de la couche d'AlN selon l'axe c . Température du substrat élevée et faible pression d'azote pendant le dépôt conduisent à une énergie totale des particules incidentes très élevée (énergie cinétique à l'impact et énergie acquise par le biais du chauffage du substrat), condition nécessaire pour l'obtention de couches d'AlN orientées (002). En effet, l'énergie de formation de la liaison Al-N selon l'axe c est beaucoup plus élevée que celle nécessaire à la formation de la liaison Al-N selon l'axe a . Ainsi, l'orientation (100) sera favorisée pour de fortes pressions de dépôt et/ou de faibles températures de substrat, tandis que l'orientation (002) apparaîtra à de faibles pressions d'azote et/ou des températures de substrat élevées [Cheng, Okamoto]. Evidemment, la notion de "température élevée" dépend fortement de la symétrie cristalline du substrat : si un substrat présente la même symétrie hexagonale que les plans (002) de l'AlN, comme le platine orienté (111) par exemple, alors cette température sera plus faible ($\sim 200^\circ\text{C}$) [Akiyama]. Si le degré de symétrie des plans cristallographiques est moins élevé ou bien s'il n'existe pas de symétrie entre le substrat et la couche d'AlN, la température minimale pour obtenir des couches d'AlN orientées (002) sera beaucoup plus élevée.

Pour des températures de dépôt plus faibles et/ou pour des pressions d'azote plus élevées, aucun pic caractéristique du nitrure d'aluminium n'apparaît dans les diagrammes de diffraction. Nous pouvons donc conclure que ces couches :

- peuvent présenter l'orientation (100), non discernable sur les diagrammes de diffraction du fait de la présence du pic (200) du silicium au même angle de diffraction;
- ne possèdent pas de structure à grande distance : il peut cependant exister une nanocristallisation que nous ne pouvons pas discerner par diffraction des rayons X en géométrie Bragg-Brentano;
- peuvent être amorphes.

A partir de la position du pic (002) observé sur les diagrammes de diffraction des échantillons réalisés à haute température, nous avons pu estimer le paramètre de maille c de l'AlN à une valeur de $5,02 \pm 0,01$ Å, légèrement supérieure à celle du matériau massif ($c = 4,979$ Å [JCPDS]), ce qui indique que les couches déposées à 800°C présentent des contraintes en compression.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Kumar *et al.* [Kumar] qui ont déposé par PLD des couches d'AlN orientées (002) à une température de l'ordre de 675°C sur

substrat de silicium (100), tandis que An *et al.* [An] ont réussi à déposer par PLD des couches minces d'AlN orientées (002) à une température de 300°C, toujours sur substrat Si (100), mais à une pression de dépôt beaucoup plus faible que dans notre cas ($6,67 \cdot 10^{-7}$ mbar), leur permettant d'avoir des particules plus énergétiques.

I.2. Caractérisations par spectroscopie infrarouge

I.2.1. *Mesures en transmittance*

Des analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en incidence normale dans la gamme 400 à 4000 cm^{-1} (2,5 à 25 μm), ont été effectuées sur les échantillons d'AlN déposés sur silicium. Cette technique permet de détecter la présence (ou non) d'oxyde d'aluminium dans les dépôts, à condition que la quantité d'oxyde soit suffisamment importante pour être détectée.

La figure 4.8 représente le spectre de transmittance infrarouge de films d'AlN déposés à température ambiante (a) et à 800°C (b) à une pression de 10^{-3} mbar d'azote, après soustraction des signaux du substrat et de l'air. Ces spectres sont typiques des dépôts d'AlN réalisés par ablation laser : nous pouvons noter la présence d'une bande d'absorption dans la région 500-800 cm^{-1} , position caractéristique de la liaison Al-N, et l'absence totale d'autre bande d'absorption, indiquant la faible proportion d'impuretés présentes dans ces dépôts. Nous pouvons en conclure que les couches déposées sont très majoritairement composées d'AlN, que ce soit à basse ou haute température.

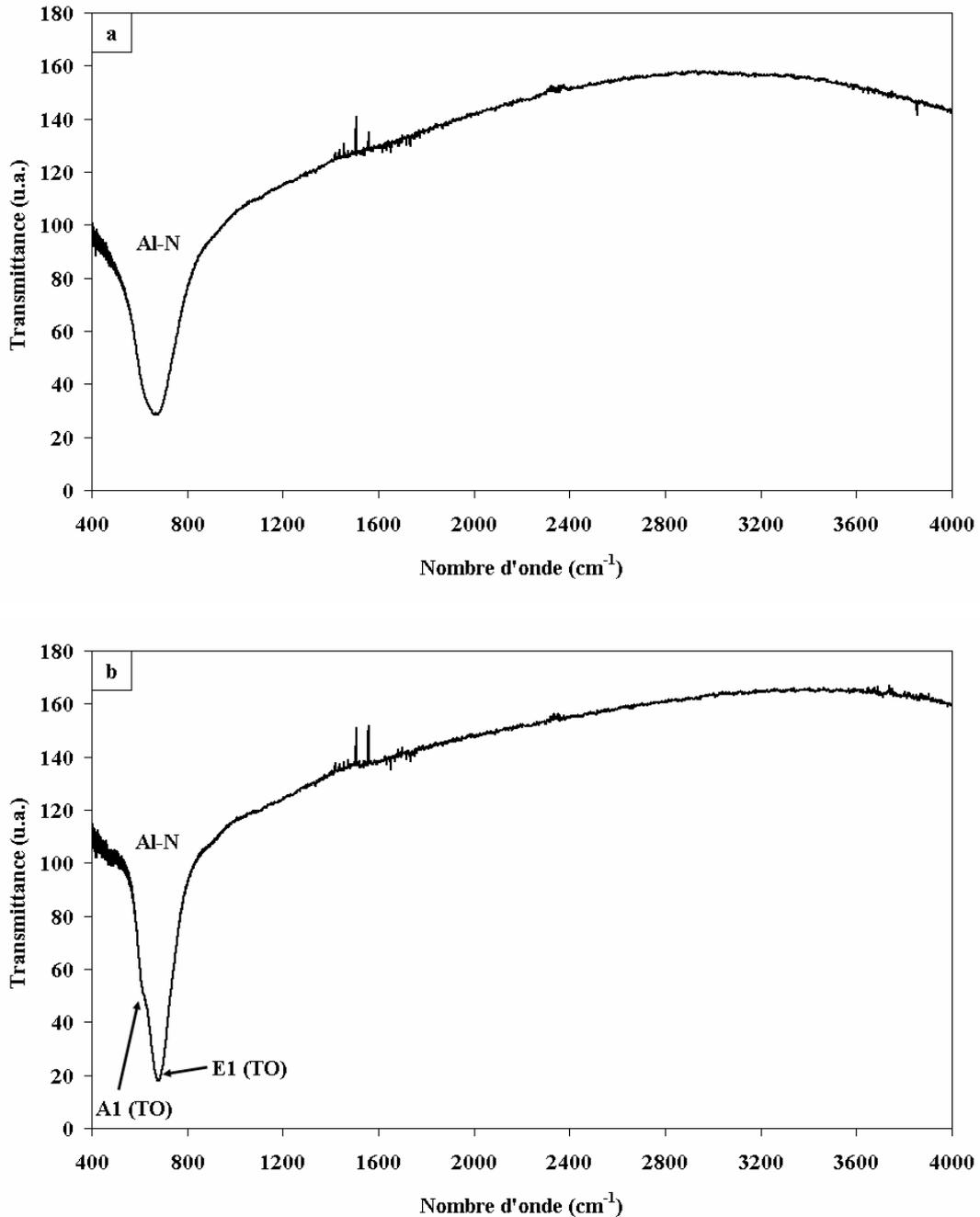


Figure 4.8 : Spectres infrarouges en incidence normale de films de nitrure d'aluminium obtenus à 3 J.cm^{-2} , à une pression de 10^{-3} mbar , à température ambiante (a) et à 800°C (b).

Remarque : les pics qui apparaissent dans la gamme $1400\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$ sont dus à des impuretés présentes dans la cellule de mesure.

De plus, nous constatons que la largeur de la bande d'absorption diminue lorsque la température de dépôt augmente, indiquant une amélioration de la cristallisation pour les couches déposées à haute température, en accord avec les résultats de diffraction des rayons X. Cet affinement provient du fait que le nombre de cristallites d'orientation (002) augmente,

faisant vibrer le mode E1 (TO) de l'AlN, tandis que le mode A1 (TO), associé à une orientation (100) des couches, vibre de moins en moins. Ce mode de vibration A1 (TO) apparaît dans le spectre d'absorption de la couche déposée à 800°C sous la forme d'un épaulement situé du côté des faibles nombres d'ondes dans la bande d'absorption et contribue au fort élargissement de la bande pour les couches déposées à basses températures.

1.2.2. Mesures en absorption

A partir des mesures en absorption, nous avons tenté de déconvoluer la bande d'absorption de l'AlN entre 400 et 1000 cm^{-1} . Pour cela, nous avons tout d'abord recherché les différents modes optiques de l'AlN qui peuvent apparaître dans la bande d'absorption : le mode A1 (TO) à $\sim 610 \text{ cm}^{-1}$ et le mode E1 (TO) à $\sim 670 \text{ cm}^{-1}$ principalement, le mode A1 (LO) à $\sim 890 \text{ cm}^{-1}$ et le mode E1 (LO) à $\sim 910 \text{ cm}^{-1}$ [Bergman, Davydov, MacMillan, Kazan, Tischler]. La bande d'absorption est simulée en sommant la contribution de chaque mode, dont l'allure est supposée de type lorentzien, puis en appliquant la méthode des moindres carrés. Un exemple de déconvolution est proposé à la figure 4.9 pour une couche d'AlN déposée à 650°C et 10^{-3} mbar d'azote.

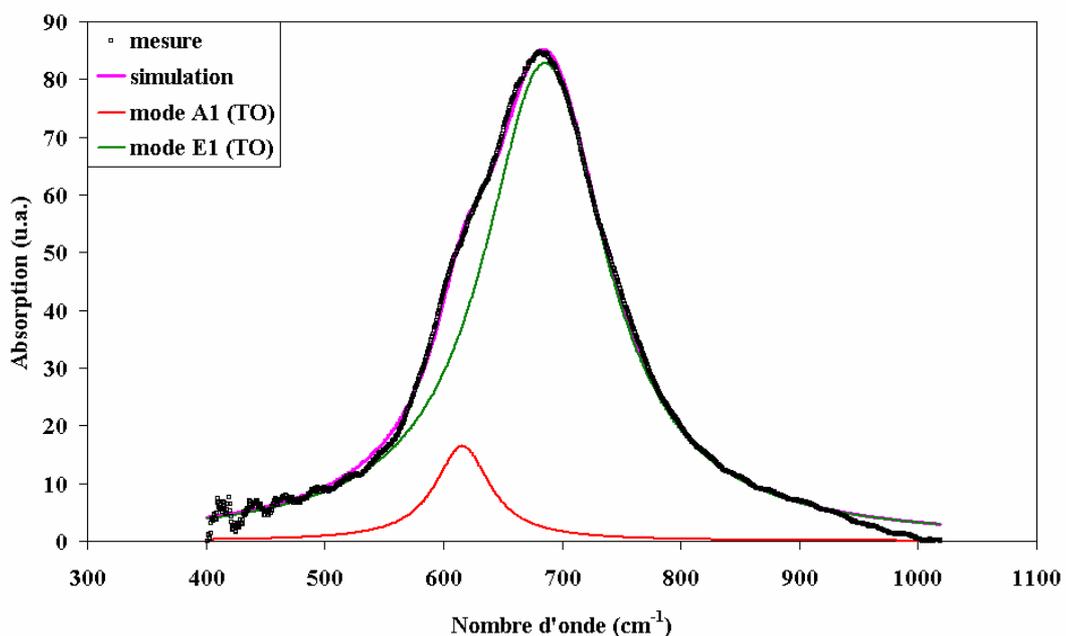


Figure 4.9 : Simulation de la bande d'absorption d'un film d'AlN déposé par ablation laser à 650°C, à une pression d'azote de 10^{-3} mbar et à une fluence de 3 J.cm^{-2} .

Nous constatons tout d'abord un bon accord entre la simulation et les résultats de mesure.

Le tableau 4.1 résume la position des modes A1 (TO) et E1 (TO) de l'AlN pour chaque température de dépôt et pour des pressions d'azote de 10^{-2} , 10^{-3} et 10^{-4} mbar.

Température	mode	RT	200°C	400°C	650°C	800°C
Pression						
10^{-2} mbar	A1	629	629	619	612	618
	E1	690	685	686	683	681
10^{-3} mbar	A1	622	628	625	616	605
	E1	677	686	683	686	678
10^{-4} mbar	A1	605	610	623	614	613
	E1	681	682	679	666	679

Tableau 4.1 : Positions des modes A1 (TO) et E1 (TO) de l'AlN (en cm^{-1}) en fonction de la température et de la pression de dépôt.

Nous pouvons voir que la position des modes A1 et E1 est peu influencée par les conditions de dépôt. Il nous est donc impossible de corréliser la position de ces modes avec l'état de contraintes par exemple, contrairement à Sanz-Hervás *et al.* [Sanz] qui ont pu l'établir sur un grand nombre d'échantillons déposés par pulvérisation.

Cependant, à partir du calcul des aires de chacune des contributions A1 (TO) et E1 (TO), nous avons pu déduire le rapport aire (A1) / aire (E1), rapport qui peut être rapproché de l'état cristallographique des dépôts [Sanz]. En effet, plus ce rapport est proche de 0, plus le degré d'orientation (002) des dépôts d'AlN augmente, comme le montre la figure 4.10 d'après [Sanz].

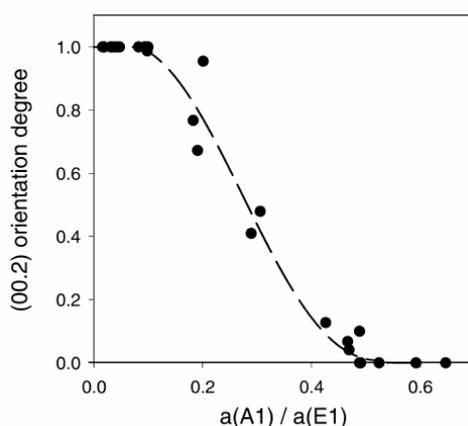


Figure 4.10 : Relation entre propriétés vibrationnelles et propriétés cristallographiques de couches minces d'AlN. $a(A1) / a(E1)$ est le rapport de l'aire du mode A1 (TO) sur l'aire du mode E1 (TO). Le degré d'orientation (002) correspond au rapport de l'aire du pic (002) sur la somme de toutes les aires de tous les pics d'AlN présents dans le diagramme de diffraction X (d'après [Sanz]).

Le rapport aire (A1) / aire (E1) en fonction de la température de dépôt et de la pression d'azote, est représenté sur la figure 4.11.

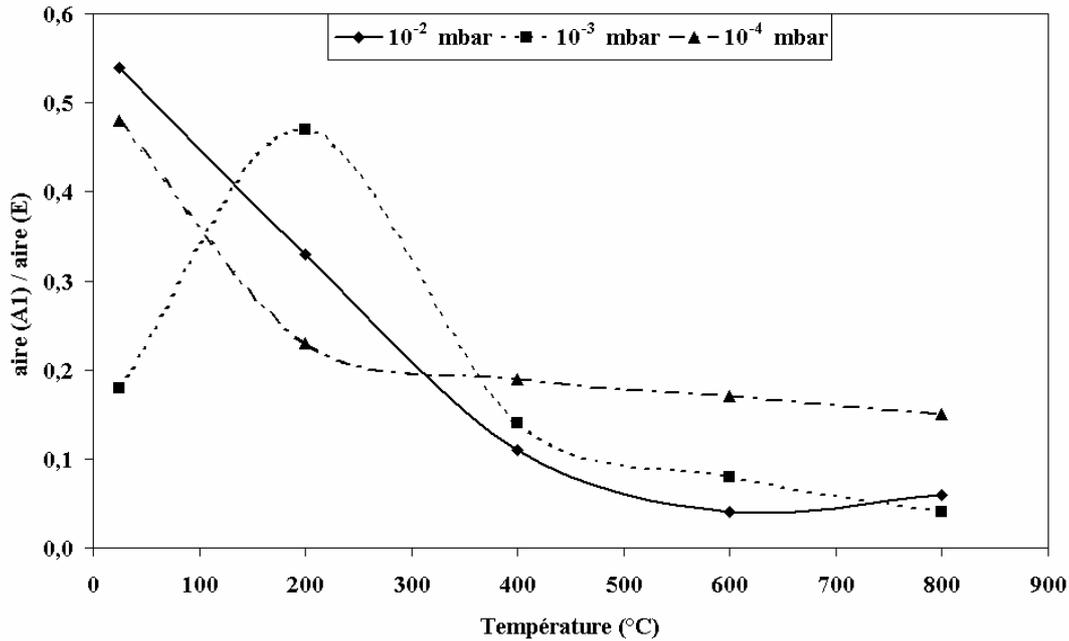


Figure 4.11 : Evolution du rapport aire (A1) / aire (E1) en fonction de la température de dépôt, pour des pressions de 10^{-2} , 10^{-3} et 10^{-4} mbar d'azote.

Le rapport diminue lorsque la température de dépôt augmente, ce qui est caractéristique d'un degré d'orientation (002) plus élevé lorsque la température augmente.

En effet, il est possible d'établir une liaison entre propriétés vibrationnelles et propriétés structurales de dépôts de nitrure d'aluminium. Le mode E1 (TO) est excité lorsqu'un champ électrique perpendiculaire à l'axe c de la structure wurtzite de l'AlN est appliqué, tandis qu'un champ électrique parallèle à l'axe c excitera le mode A1 (TO) [Davydov, Prokofyeva].

Comme nous travaillons en incidence normale, le champ électrique est parallèle à la surface de l'échantillon. Ainsi, un film d'AlN qui sera orienté (002) présentera une forte contribution du mode E1, tandis que la contribution du mode A1 sera faible étant donné que les mailles cristallines peuvent être légèrement désorientées ("tiltées") par rapport à la normale à la surface du substrat (largeur à mi-hauteur de la rocking-curve du pic (002) non nulle). Pour ces mailles tiltées, le champ électrique de l'onde incidente interagit avec les projections de l'axe c par rapport à la normale du substrat et sur la surface du substrat. Il vient par conséquent exciter les modes E1 (TO) et A1 (TO) et dans ce cas, le rapport aire (A1) / aire (E1) est proche de 0, mais non nul.

Nous avons vu précédemment, par diffraction des rayons X, que seules les couches réalisées à 800°C sous faible pression d'azote présentaient l'orientation (002). Nous pouvons supposer que les films déposés à des températures inférieures et/ou des pressions supérieures présentent une nanocristallisation, qui n'est pas détectable par diffraction des rayons X à cause d'une taille des domaines diffractant trop petite.

Le rapport des aires des modes A1 (TO) et E1 (TO) pour les couches déposées à température ambiante et une pression de 10^{-3} mbar d'azote est relativement faible, ce qui pourrait être indicateur d'une orientation avec contribution de l'axe *c*.

I.3. Investigations par microscopie à force atomique (AFM)

Les images AFM présentées à la figure 4.12 montrent l'état de surface de couches d'AlN de 400 nm d'épaisseur déposées à température ambiante et à 800°C, en fonction de la pression d'azote pendant le dépôt. Les images obtenues pour des couches déposées jusqu'à 400°C sont similaires à celles des couches déposées à température ambiante, tandis que les images obtenues pour les couches déposées à hautes températures sont similaires à celles des couches déposées à 800°C.

Les couches présentent une surface granulaire particulièrement bien visible pour les couches déposées à hautes températures. Cette structure granulaire est également visible pour les couches déposées à température ambiante, mais de manière moins claire probablement à cause d'une taille de grains plus petite.

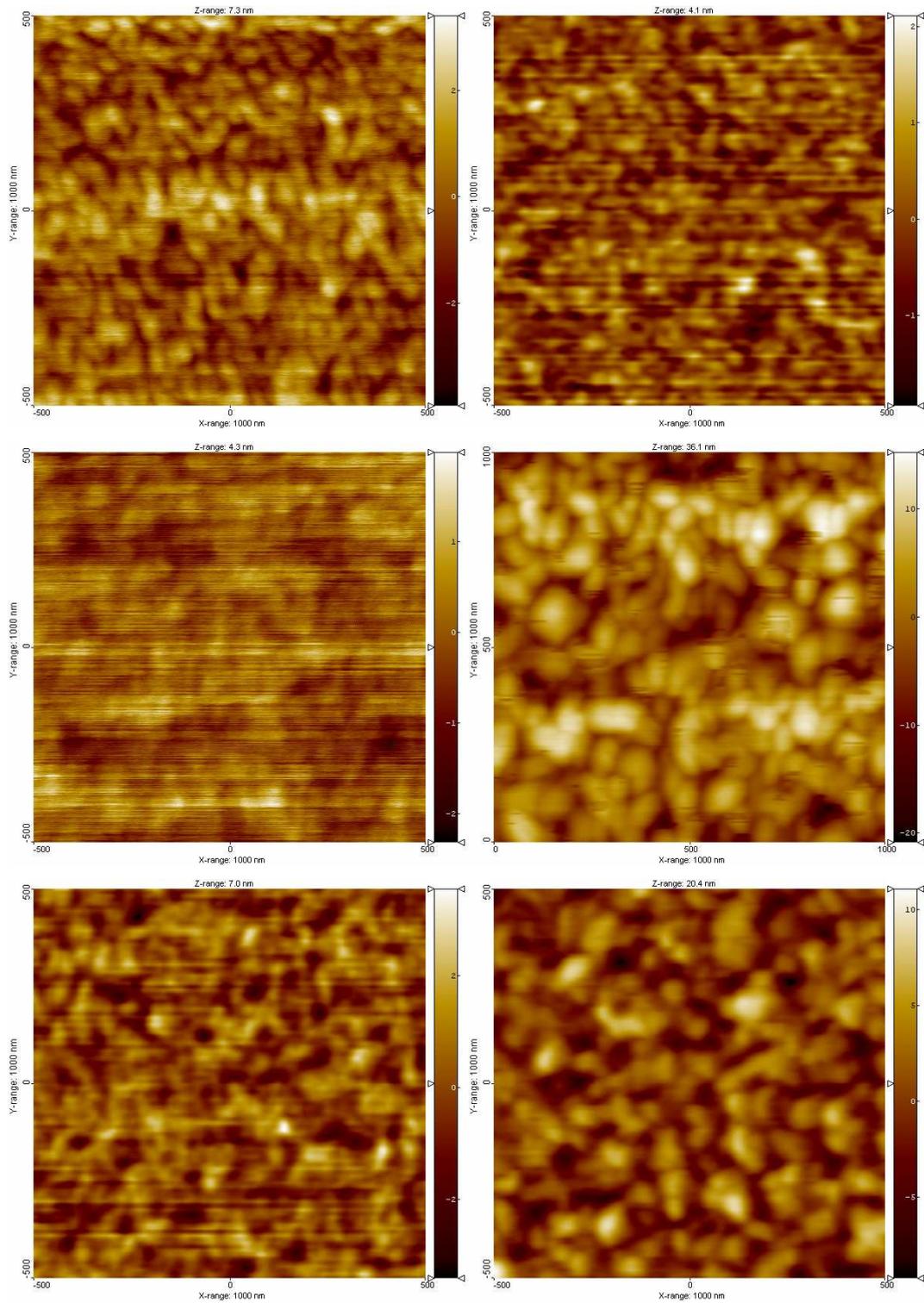


Figure 4.12 : Images AFM ($1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$) de couches minces d'AlN déposées sur silicium à température ambiante (colonne de gauche) et à 800°C (colonne de droite) à 10^{-2} , 10^{-3} et 10^{-4} mbar d'azote de haut en bas.

Comme l'ont montré d'autres auteurs [An, Cheng_1, Auger], l'état de surface granulaire laisse supposer que le mode de croissance est du type colonnaire.

Les mesures de rugosité de surface ainsi qu'une quantification de la taille des grains, présentées sur la figure 4.13, ont pu être réalisées à l'aide du logiciel SPIP.

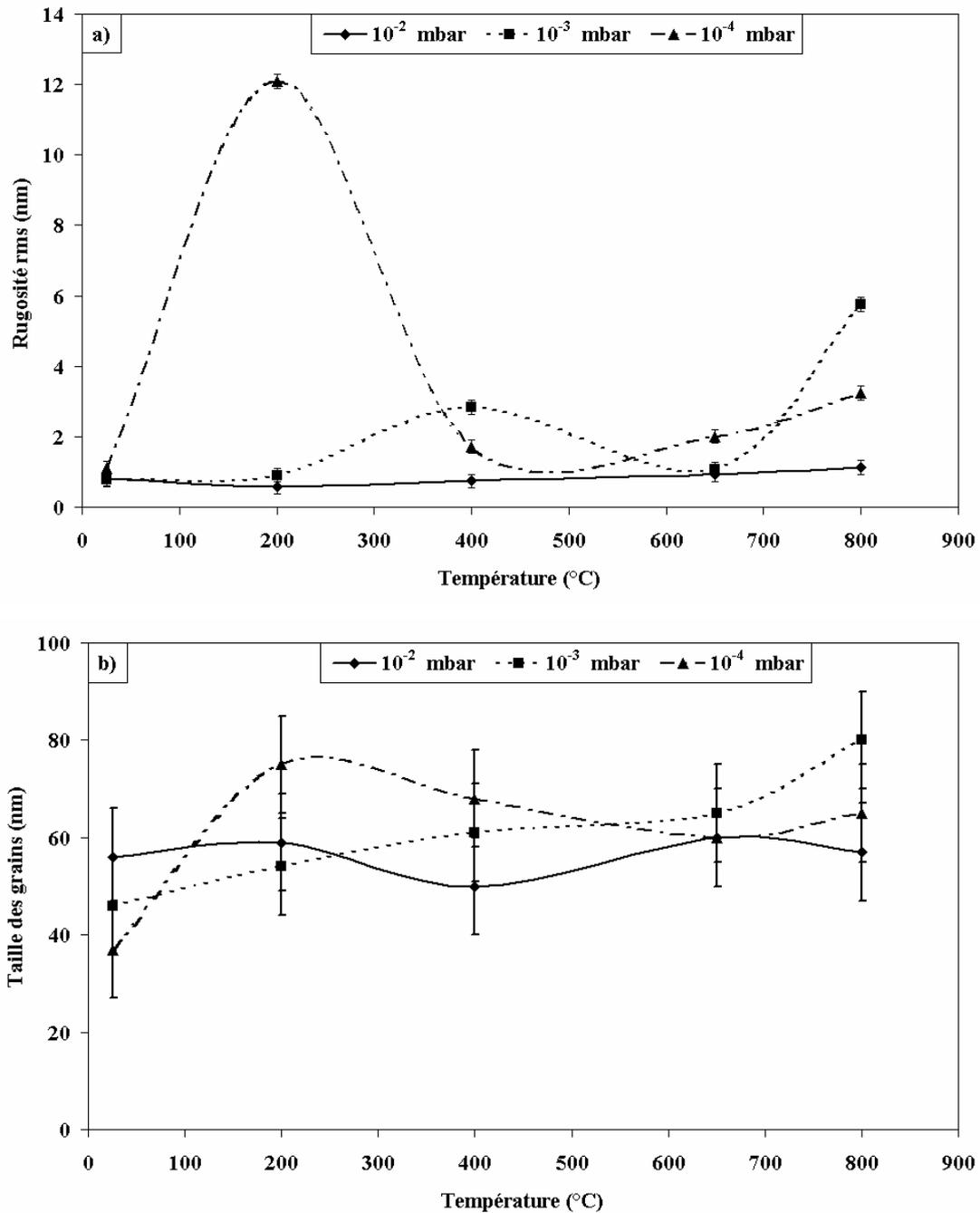


Figure 4.13 : Rugosité rms (a) et taille des grains (b) des couches d'AlN de 400 nm d'épaisseur déposées sur Si en fonction de la température et de la pression de dépôt, déterminées à l'aide du logiciel SPIP.

Globalement, la rugosité rms des couches d'AlN est relativement faible, avec des valeurs comprises entre 0,8 nm et 6 nm rms environ. Seules les couches déposées à 200°C

sous 10^{-4} mbar d'azote possèdent une rugosité plus élevée (12,0 nm rms), due à la présence de très gros grains d'environ 75 nm de diamètre.

Rugosité de surface et taille des grains augmentent avec la température de dépôt pour des pressions de 10^{-3} et 10^{-4} mbar d'azote. A l'inverse, ces deux caractéristiques restent relativement constantes à une pression de 10^{-2} mbar (~ 1 nm et ~ 50-55 nm pour la rugosité de surface et la taille des grains respectivement).

Comme l'ont montré de nombreuses études, dont celles de Blank [Blank], la croissance de couches par ablation par laser impulsif dépend de nombreux paramètres, parmi lesquels la température du substrat, la pression résiduelle de gaz dans l'enceinte pendant le dépôt, la distance cible-substrat, le taux de récurrence du laser, la nature du substrat ... Il est possible de modifier le mode de croissance des couches par changement d'un seul de ces paramètres de dépôt.

Dans notre cas, il semblerait que la pression de dépôt influence elle aussi la taille des grains et la rugosité. A 10^{-2} mbar, les atomes incidents possèdent une énergie cinétique relativement faible due aux collisions avec le gaz ambiant, ce qui entraîne une faible mobilité lors de leur arrivée à la surface du substrat et un faible taux de coalescence de petits grains pour en former de plus gros. L'augmentation de la température influence à peine ces processus de diffusion-coalescence car la taille des grains augmente très peu avec la température de dépôt.

Lorsque la pression diminue et la température augmente, ces phénomènes de diffusion-coalescence sont favorisés, ce qui permet une augmentation de la taille des grains, et par conséquent de la rugosité de surface. Cependant, lorsque la pression de dépôt devient trop faible (10^{-4} mbar), nous observons des tailles de grains plus faibles comparées à celles obtenues pour des couches déposées à 10^{-3} mbar. Il est probable que, lorsque la pression diminue, l'énergie cinétique des atomes incidents augmente suffisamment pour provoquer un bombardement de la couche en croissance, ce qui limite la taille des grains. Ce phénomène de bombardement reste cependant faible pour ne pas totalement dégrader la surface de la couche.

Les tailles des grains plus faibles des couches déposées à 10^{-4} mbar d'azote peuvent également s'expliquer par un taux de dépôt sensiblement plus élevé par rapport aux autres pressions de dépôt, ce qui limite la migration des atomes à la surface du substrat.

II. Propriétés des couches d'AlN déposées sur substrats Si-Mo

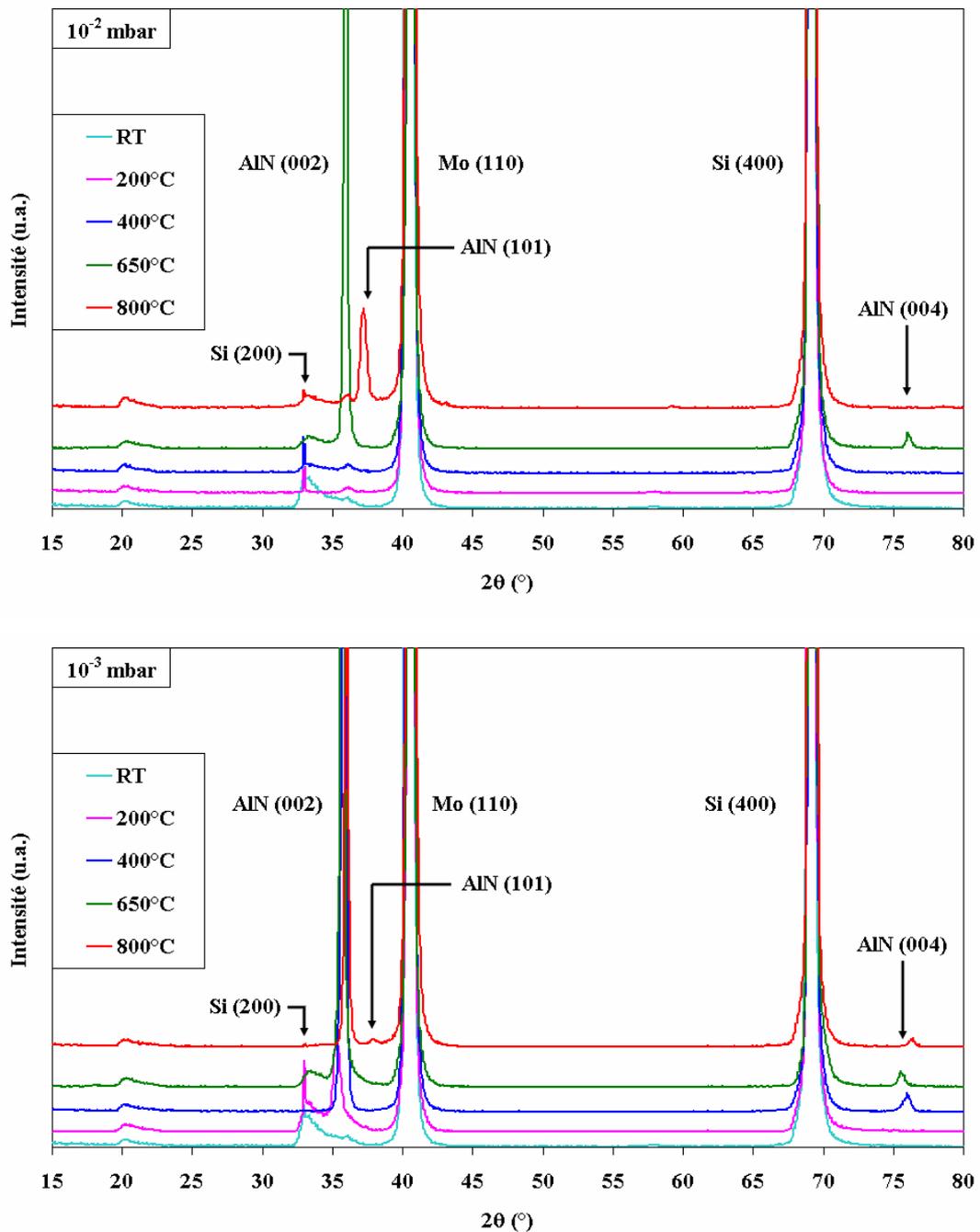
Nous allons dans ce paragraphe mener une étude sur l'influence des paramètres de dépôt (température, pression, fluence) sur les propriétés cristallines, sur la morphologie et sur

la réponse piézoélectrique des couches d'AlN réalisées sur des substrats en adéquation avec l'application FBAR visée, i.e. des substrats Si-Mo (cf. paragraphe B.III).

II.1. Etude par diffraction des rayons X de couches déposées sur substrats Si-Mo

Dans un but de comparaison de la croissance de couches d'AlN sur substrats Si-Mo et Si, nous allons décrire l'influence de la température de dépôt et de la pression d'azote sur la structure cristalline de couches d'AlN déposées à une fluence de 3 J.cm^{-2} .

La figure 4.14 présente les diagrammes de diffraction de couches minces d'AlN déposées de la température ambiante (RT) à 800°C , sous différentes pressions d'azote.



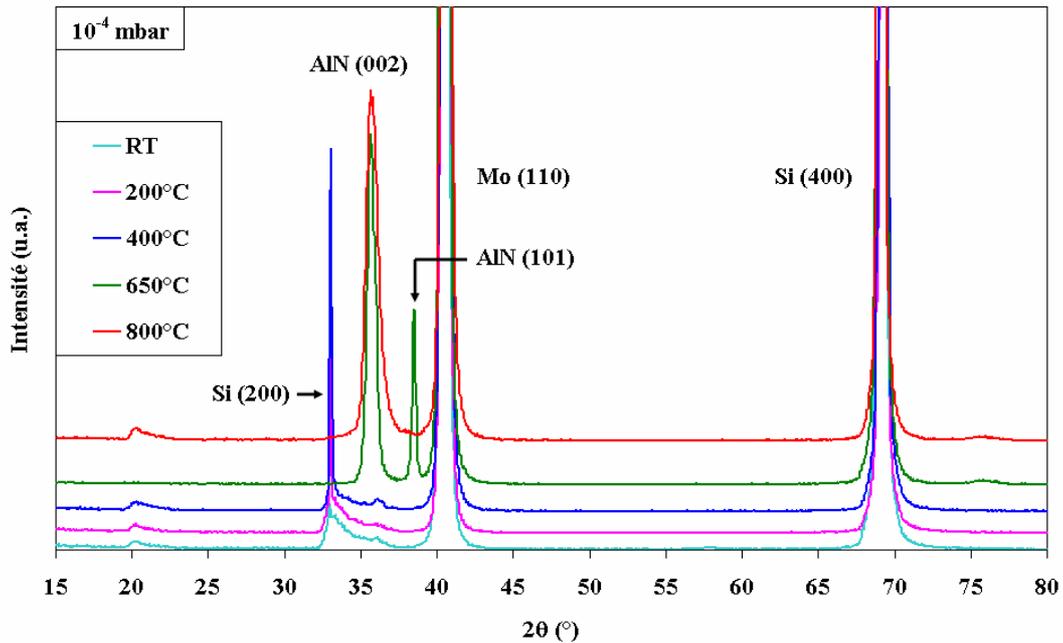


Figure 4.14 : Diagrammes de diffraction des rayons X de couches minces d'AlN déposées sous différentes pressions d'azote en fonction de la température de dépôt.

Quelle que soit la pression d'azote, les diagrammes de diffraction ne montrent pas d'orientation (002) pour les couches déposées à température ambiante (notée RT) : ces couches peuvent cependant être nanocristallisées, comme nous le verrons dans le chapitre suivant.

Pour une pression de 10^{-2} mbar, l'orientation (002) apparaît pour des températures de substrat supérieures à 650°C. A 800°C, s'amorce un changement d'orientations : la couche présente une très faible orientation (002) et une forte orientation (101).

Pour une pression de 10^{-3} mbar, l'orientation (002) apparaît à partir de 200°C; la qualité de la cristallisation s'améliore lorsque la température augmente, comme l'indique le pic (002) qui s'affine et dont l'intensité augmente. Cette seule orientation (002) existe jusqu'à une température de 650°C. Nous pouvons noter à partir d'une température de dépôt de 400°C la présence du pic (004) de l'AlN à 76°, attestant de la qualité cristalline des dépôts. A 800°C, coexistent les orientations (002), (101) et (004).

Enfin, pour une pression de 10^{-4} mbar, l'orientation (002) n'apparaît qu'à une température supérieure à 400°C et l'orientation (101) dès 650°C. Alors que nous pouvions nous attendre à obtenir l'orientation (002) à une température de dépôt plus faible par rapport aux couches réalisées à des pressions de 10^{-3} et 10^{-2} mbar (énergie cinétique des atomes incidents plus élevée), nous n'observons cette orientation qu'à de hautes températures. Peut être pouvons-nous y voir l'effet d'une énergie cinétique des particules trop élevée, qui

viennent ainsi créer des défauts, dégradant la qualité cristalline de la couche, ou bien d'un flux de particules trop élevé qui ne leur laisse pas le temps de s'organiser avant l'arrivée de l'impulsion suivante.

Si nous comparons ces résultats avec ceux obtenus sur substrats silicium, nous notons que la température de dépôt permettant d'obtenir l'orientation (002) d'AlN est plus faible sur substrats Si-Mo que sur substrats Si, à pression équivalente. Par ailleurs, l'apparition de l'orientation (101) ne semble s'effectuer, dans la gamme des paramètres de dépôt explorée, que dans le cas des substrats Si-Mo

Les paramètres de maille a et c des couches cristallisées, ainsi que la taille des domaines de diffraction sont reportés dans le tableau 4.2.

La taille des domaines de diffraction a été mesurée à l'aide de la relation de Scherrer :

$$D_{hkl} = \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos\theta_{B(hkl)}} \quad (2)$$

où D_{hkl} est la dimension apparente des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans diffractant, $\theta_{B(hkl)}$ et β sont respectivement l'angle de diffraction et la largeur du pic de diffraction des plans (hkl).

Les valeurs des paramètres de maille évoluent selon les conditions de dépôt, mais restent proches des valeurs du massif ($a = 3,11 \text{ \AA}$ et $c = 4,97 \text{ \AA}$ [JCPDS]).

Pression d'azote	Température de dépôt	a (Å)	c (Å)	Taille des domaines de diffraction (nm)	
				Orientation (002)	Orientation (101)
10^{-2} mbar	650°C		$4,99 \pm 0,01$	38 ± 8	
	800°C	$3,18 \pm 0,03$	$5,01 \pm 0,02$		17 ± 2
10^{-3} mbar	200°C		$5,08 \pm 0,02$	14 ± 2	
	400°C		$5,00 \pm 0,02$	31 ± 6	
	650°C		$5,03 \pm 0,02$	33 ± 7	
10^{-4} mbar	800°C	$3,11 \pm 0,01$	$4,99 \pm 0,01$	31 ± 6	
	650°C	$3,05 \pm 0,01$	$5,03 \pm 0,02$	10 ± 1	31 ± 6
	800°C		$5,03 \pm 0,02$	7 ± 1	

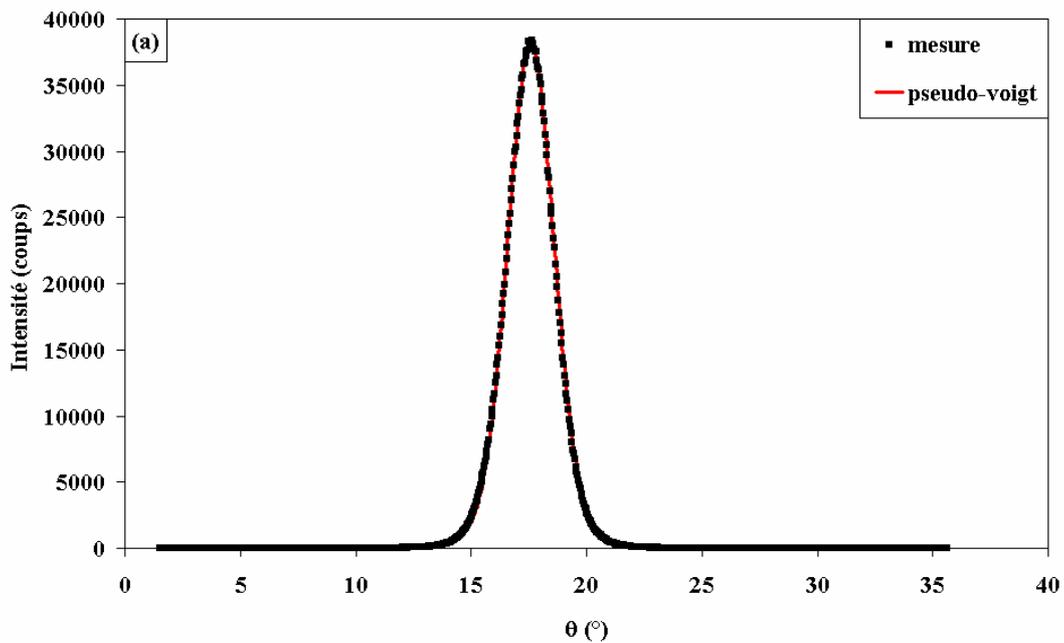
Tableau 4.2 : Estimations des paramètres de maille a et c et de la taille des domaines de diffraction, de couches minces d'AlN déposées sur substrats Si-Mo.

Il apparaît donc, d'après les études par diffraction des rayons X en géométrie θ - 2θ , qu'une pression de 10^{-3} mbar d'azote favorise la croissance de couches d'AlN qui présentent

l'orientation (002) à partir d'une température de dépôt de 200°C. L'orientation (002) peut également être obtenue à des pressions plus faibles ou plus élevées, mais à des températures très élevées, assez peu compatibles avec l'objectif de fabriquer des résonateurs à la plus basse température possible.

La qualité de l'organisation cristalline des couches a été déterminée par la mesure de la largeur à mi-hauteur du pic (002) de l'AlN mesurée par rocking-curve. Les courbes ont ensuite été modélisées par une fonction de type pseudo-Voigt.

La figure 4.15.a montre l'exemple d'une couche qui possède une très bonne qualité cristalline (largeur à mi-hauteur de la rocking-curve de 2,9°), tandis que la figure 4.15.b montre la rocking-curve d'une couche d'AlN qui possède un état de cristallisation de moins bonne qualité, avec une largeur à mi-hauteur de 7°. Les résultats des mesures des rocking-curve de couches d'AlN orientées (002) sont présentés sur la figure 4.15.c en fonction de la température et de la pression d'azote durant le dépôt.



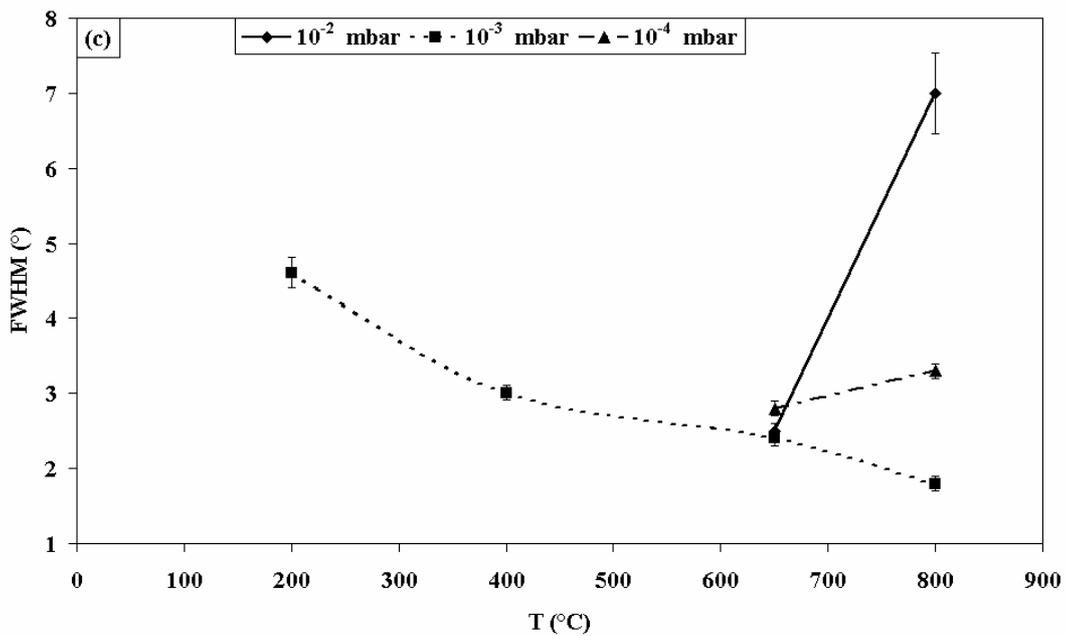
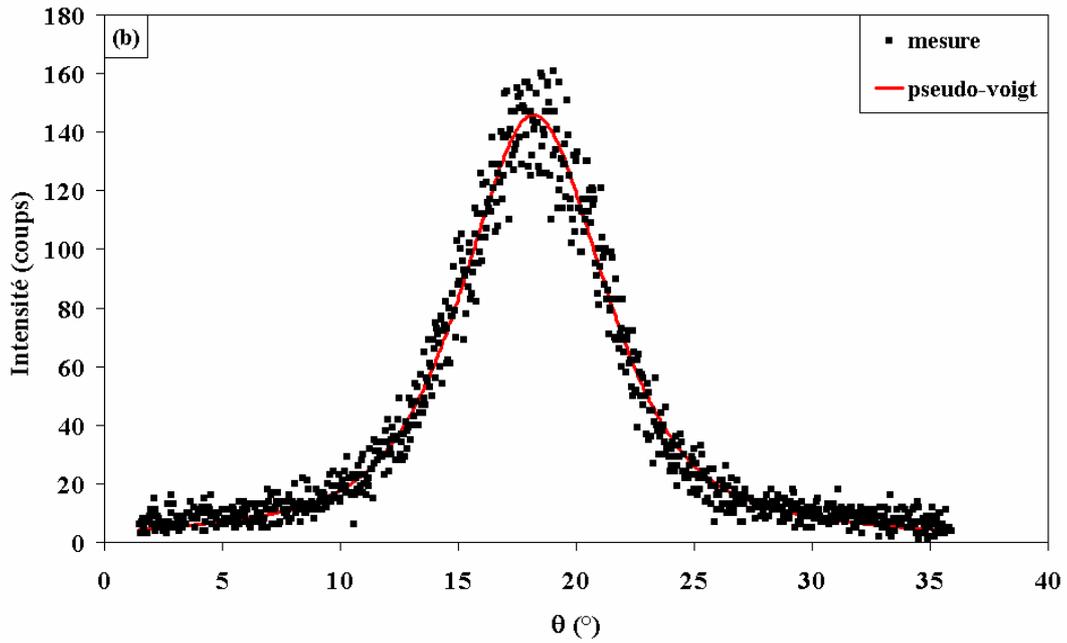


Figure 4.15 : Rocking-curves du pic (002) obtenues pour une couche d'AlN déposée à 650°C, à une pression de 10^{-3} mbar d'azote (a), et pour une couche déposée à 800°C à une pression de 10^{-2} mbar d'azote (b) avec les simulations par une fonction de type gaussienne; mesures de rocking-curve du pic (002) de l'AlN en fonction de la température et de la pression (c).

Les mesures de rocking-curve du pic (002) de l'AlN confirment ce que nous avons déjà vu en diffraction θ -2 θ . Pour une pression de 10^{-3} mbar d'azote, la largeur à mi-hauteur de la rocking-curve diminue de 4,6° à 1,8° lorsque la température de dépôt augmente de 200°C à 800°C, signe d'une meilleure cristallisation des couches.

Pour des pressions de 10^{-2} et 10^{-4} mbar d'azote, les valeurs obtenues à 800°C sont beaucoup moins bonnes, avec notamment une largeur de 7° pour la couche réalisée à 10^{-2} mbar (couche avec la deuxième orientation (101)).

II.2. Investigations par microscopie à force atomique

L'état de surface des couches d'AlN (épaisseur : 400 nm) a été analysé à partir des balayages AFM en mode tapping. La figure 4.16 montre l'état de surface de couches d'AlN déposées à température ambiante et à 800°C , en fonction de la pression d'azote pendant le dépôt. Les images obtenues pour les couches déposées à des températures jusqu'à 400°C sont similaires à celles des couches déposées à température ambiante, tandis que les images obtenues pour les couches déposées à hautes températures sont similaires à celles déposées à 800°C .

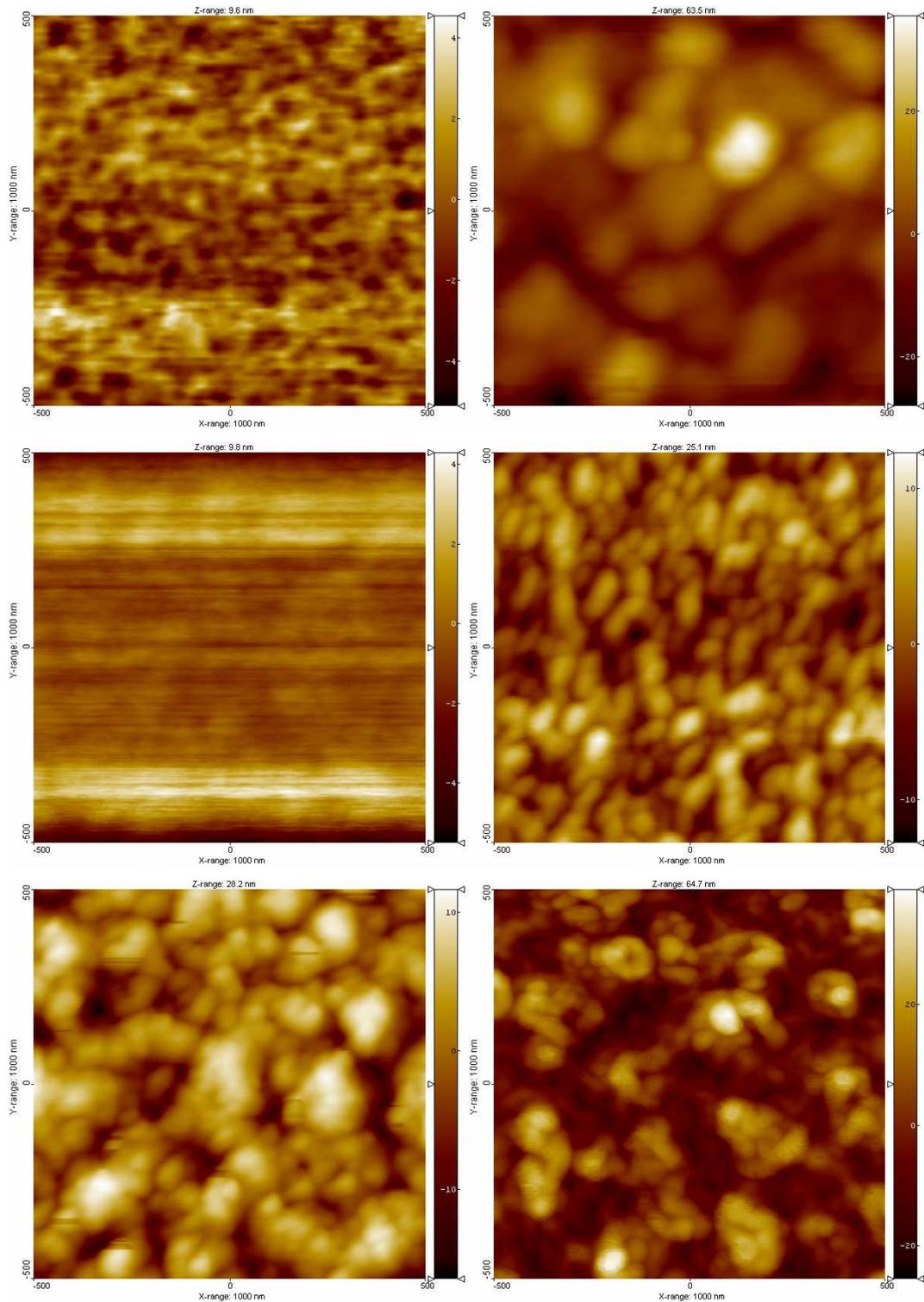


Figure 4.16 : Balayages AFM de couches minces déposées sur substrat Si-Mo à température ambiante (colonne de gauche) et 800°C (colonne de droite) à 10^{-2} , 10^{-3} et 10^{-4} mbar d'azote de haut en bas.

Pour les couches déposées à températures élevées, quelle que soit la pression, les surfaces des couches présentent encore un aspect granulaire, associé à un mode de croissance de type colonnaire. Nous observons le même type de croissance pour les couches déposées à

basses températures à des pressions d'azote de 10^{-4} et 10^{-3} mbar. Les grains sont plus difficiles à discerner pour les couches déposées à température ambiante à une pression de 10^{-3} mbar, probablement du fait de leur petite taille qui est "virtuellement" augmentée par l'effet de convolution de la pointe AFM [Dumas] ou par la présence d'une surface très lisse.

Enfin, pour les couches déposées à basses températures à une pression de 10^{-2} mbar d'azote, la taille des grains semble plus petite. Comme la pression d'azote pendant le dépôt est plus élevée que dans les autres cas, l'énergie cinétique des particules incidentes est plus faible, ce qui limite la diffusion des espèces à la surface du substrat et conduit à la croissance de grains plus petits.

Si nous comparons la croissance des couches d'AlN sur substrats Si et Si-Mo, plusieurs tendances se dégagent :

- pour une pression de dépôt de 10^{-3} mbar, les analyses AFM montrent des états de surface identiques à température de dépôt équivalente, indiquant que pour cette pression, la croissance est la même pour une même température;

- pour une pression de 10^{-2} mbar, la croissance semble identique à basses températures, tandis que les grains paraissent plus gros sur substrats Si-Mo à températures de dépôt élevées, ce qui peut être lié avec la présence de l'orientation (101) pour les couches déposées à ces températures sur substrats Si-Mo;

- enfin, pour une pression d'azote de 10^{-4} mbar, les grains élémentaires semblent se rassembler en agglomérats pour les couches déposées sur substrats Si-Mo à hautes températures, ce que montraient déjà faiblement les analyses effectuées pour les couches déposées sur substrats Si.

Nous avons également réalisé des mesures de rugosité et de taille de grains avec le logiciel SPIP (figure 4.17)

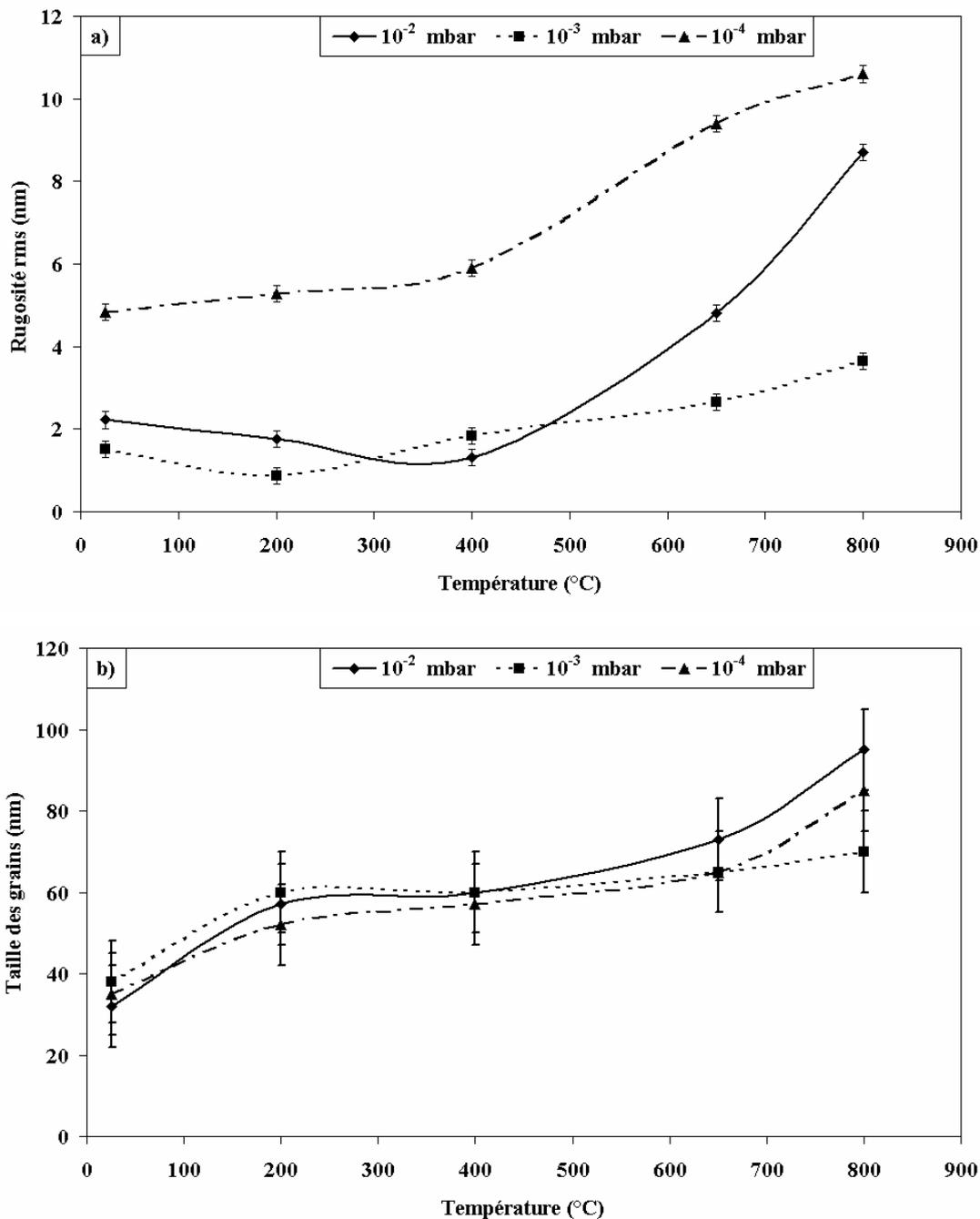


Figure 4.17 : Rugosité rms (a) et taille des grains (b) des couches d'AlN de 400 nm d'épaisseur) déposées sur substrats Si-Mo en fonction de la température et de la pression de dépôt, mesurées à l'aide du logiciel SPIP.

Rugosité et taille de grains augmentent avec la température de dépôt selon la même tendance, conformément à ce que nous avons vu pour les couches réalisées sur silicium. La rugosité est plus élevée pour les couches déposées à 10^{-4} mbar d'azote, ce qui pourrait être dû à un effet de bombardement des espèces incidentes plus énergétiques à cette pression de dépôt.

Pour les couches réalisées à une pression de 10^{-3} mbar d'azote, rugosité et taille de grains sont beaucoup plus faibles : 1,5 à 4 nm rms pour la rugosité, et 35 à 75 nm pour la taille de grains. Ces caractéristiques, et en particulier la valeur de la rugosité, sont très intéressantes pour les applications visées, dans la mesure où de faibles rugosités sont nécessaires pour minimiser les pertes acoustiques.

D. Propriétés des couches d'AlN déposées par PECVD

Nous allons dans cette partie, étudier l'évolution des propriétés structurales de couches minces d'AlN déposées par PECVD en fonction de la température de dépôt. Les couches ont été déposées sur les mêmes substrats que ceux utilisés pour les dépôts d'AlN par PLD.

I. Dépôts d'AlN sur silicium

I.1. Analyses par diffraction des rayons X

L'influence de la température de dépôt sur l'état de cristallisation des couches a été observée par diffraction de rayons X en géométrie Bragg-Brentano θ - 2θ (figure 4.18).

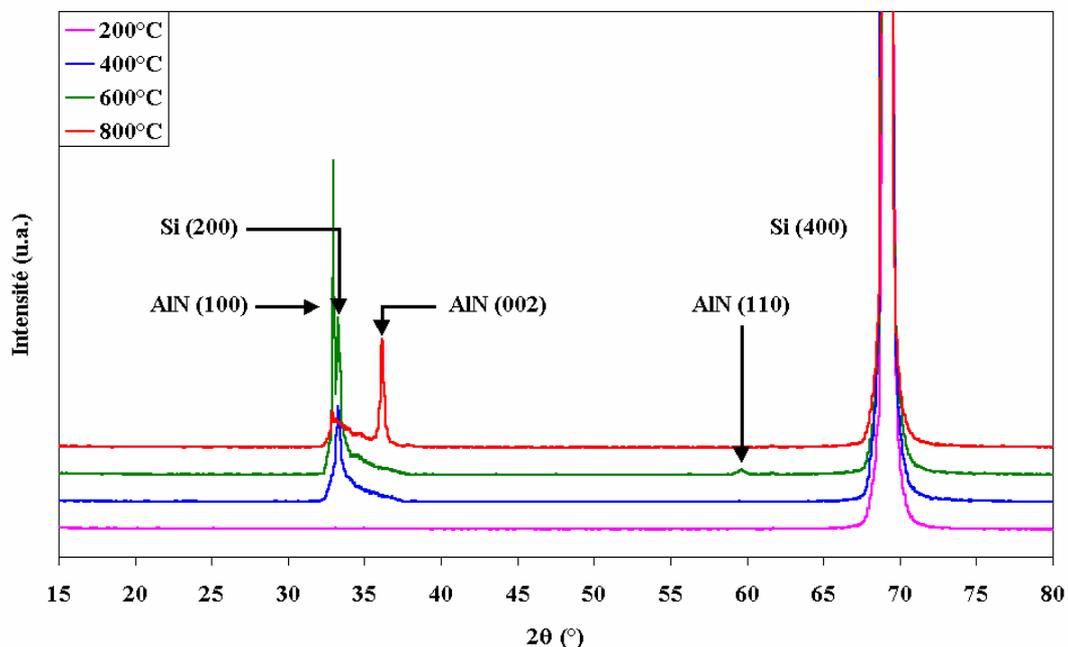


Figure 4.18 : Evolution de la structure cristalline de couches d'AlN en fonction de la température de dépôt.

Il apparaît sur la figure 4.18 que les couches déposées à une température inférieure à 600°C ne présentent pas d'organisation à grande distance : ces couches peuvent être amorphes ou nanocristallisées.

A partir de 600°C, des pics caractéristiques de la structure hexagonale de l'AlN apparaissent :

- pour une température de dépôt de 600°C : pic (100) à 33° et pic (110) à 59°;
- pour une température de dépôt de 800°C : pic (002) à 36°.

Nous observons un changement d'orientation lorsque la température du substrat augmente de 600°C à 800°C, conformément à ce qu'ont observé Liu *et al.* pour des couches d'AlN déposées par pulvérisation sur des substrats Si (100) [Liu]. Le gain en "énergie thermique" des atomes à la surface du substrat, grâce à l'augmentation de la température, favorise la mobilité des atomes ainsi que la croissance de couches qui présentent l'orientation (002).

A partir de la position et de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction, nous avons estimé la taille des domaines de diffraction et les paramètres de maille a et c :

- pour les couches réalisées à 600°C, la taille des cristaux est de l'ordre de 26 ± 4 nm selon la direction (100) et le paramètre de maille a est égal à $3,10 \pm 0,01$ Å;
- pour les films déposés à 800°C, la taille des cristaux est d'environ 29 ± 5 nm et le paramètre c vaut $4,97 \pm 0,01$ Å.

Les valeurs des paramètres de maille calculées sont, à l'erreur près, identiques à celles du matériau massif [JCPDS]. Ceci indique que les couches déposées présentent des contraintes totales relativement faibles dans un plan parallèle à la surface du substrat.

La mosaïcité des couches déposées à 600°C et 800°C a été déterminée à l'aide d'une mesure par rocking-curve des pics (100) et (002) respectivement (figure 4.19). La courbe obtenue a ensuite été simulée par une fonction du type pseudo-Voigt dont la formulation est rappelée au paragraphe précédent.

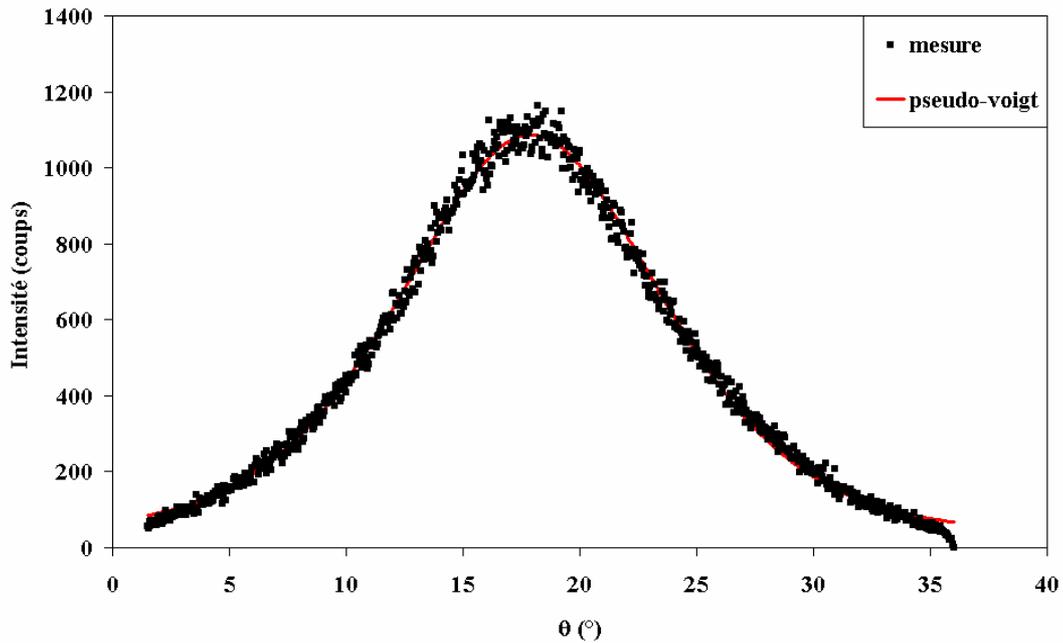


Figure 4.19 : Mesure par rocking-curve de la largeur à mi-hauteur du pic (002) de l'AlN pour des couches déposées par PECVD à 800°C.

Les largeurs à mi-hauteur des rocking-curves ont été estimées à $7,4^\circ$ pour le pic (100) et à $13,6^\circ$ pour le pic (002). Ces valeurs sont très élevées et montrent une forte désorganisation des mailles de l'AlN, l'alignement des mailles est toutefois meilleur à 600°C pour l'axe a qu'à 800°C pour l'axe c .

Deux modèles de croissance peuvent expliquer la forte désorganisation des mailles observée :

- une croissance homogène en épaisseur avec des cristallites dont les plans réticulaires sont parfaitement parallèles à la surface du substrat, et d'autres qui sont plus ou moins inclinés;
- une croissance inhomogène de la couche en épaisseur comme l'ont montré Hwang *et al.* [Hwang] pour des couches d'AlN déposées par pulvérisation RF sur substrats SiO_2/Si : une première zone proche du substrat joue le rôle de couche de transition dans laquelle les cristallites sont très désorganisées, et une deuxième zone vient croître sur la première et dont les cristallites sont beaucoup mieux orientées (figure 4.20).

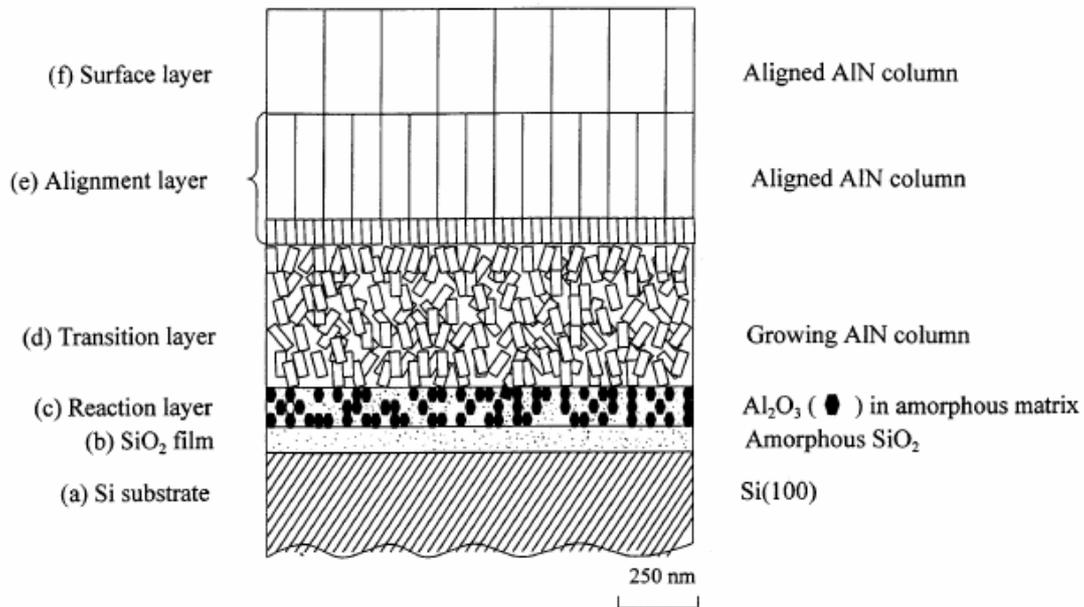


Figure 4.20 : Modèle de croissance de couches minces d'AlN déposées sur substrats SiO₂/Si par pulvérisation RF (d'après [Hwang]).

Une étude MET réalisée par G. Sanchez sur des couches d'un μm d'épaisseur déposées par PECVD a montré que ces couches sont orientées dès le début de la croissance, mais que l'organisation des cristallites s'améliore au fur et à mesure que la croissance de la couche se poursuit, nous situant plutôt dans le cas de la croissance inhomogène.

Ce genre de croissance est envisageable pour nos dépôts, à la différence par rapport aux résultats de Hwang *et al.* que nos substrats ne possèdent qu'une couche native de silice en surface, limitant l'épaisseur de la couche amorphe d'alumine à l'interface. Nous aurions ensuite la croissance de la zone d'adaptation entre le substrat et la zone présentant la croissance colonnaire.

I.2. Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR)

Les procédés de dépôts chimiques en phase vapeur, et la PECVD tout particulièrement, utilisent des précurseurs gazeux à base de carbone et d'hydrogène (parfois également à base de chlore). Dans notre cas, nous avons utilisé du TriMéthylAluminium (TMA), de composition chimique $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$. Comme la majorité des réactions chimiques se déroule à la surface du substrat ou du film en cours de croissance, certains des produits de la réaction (carbone, hydrogène et composés), autres que le matériau à déposer, peuvent se retrouver emprisonnés, en plus ou moins grandes quantités, dans la couche finale.

Afin de détecter la présence éventuelle d'impuretés dans nos couches d'AlN, et l'évolution de leur concentration en fonction de la température de dépôt, nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier.

1.2.1. Mesures infrarouges en transmission

La figure 4.21 présente l'évolution de la structure chimique des films déposés à 200°C (a) et à 800°C (b).

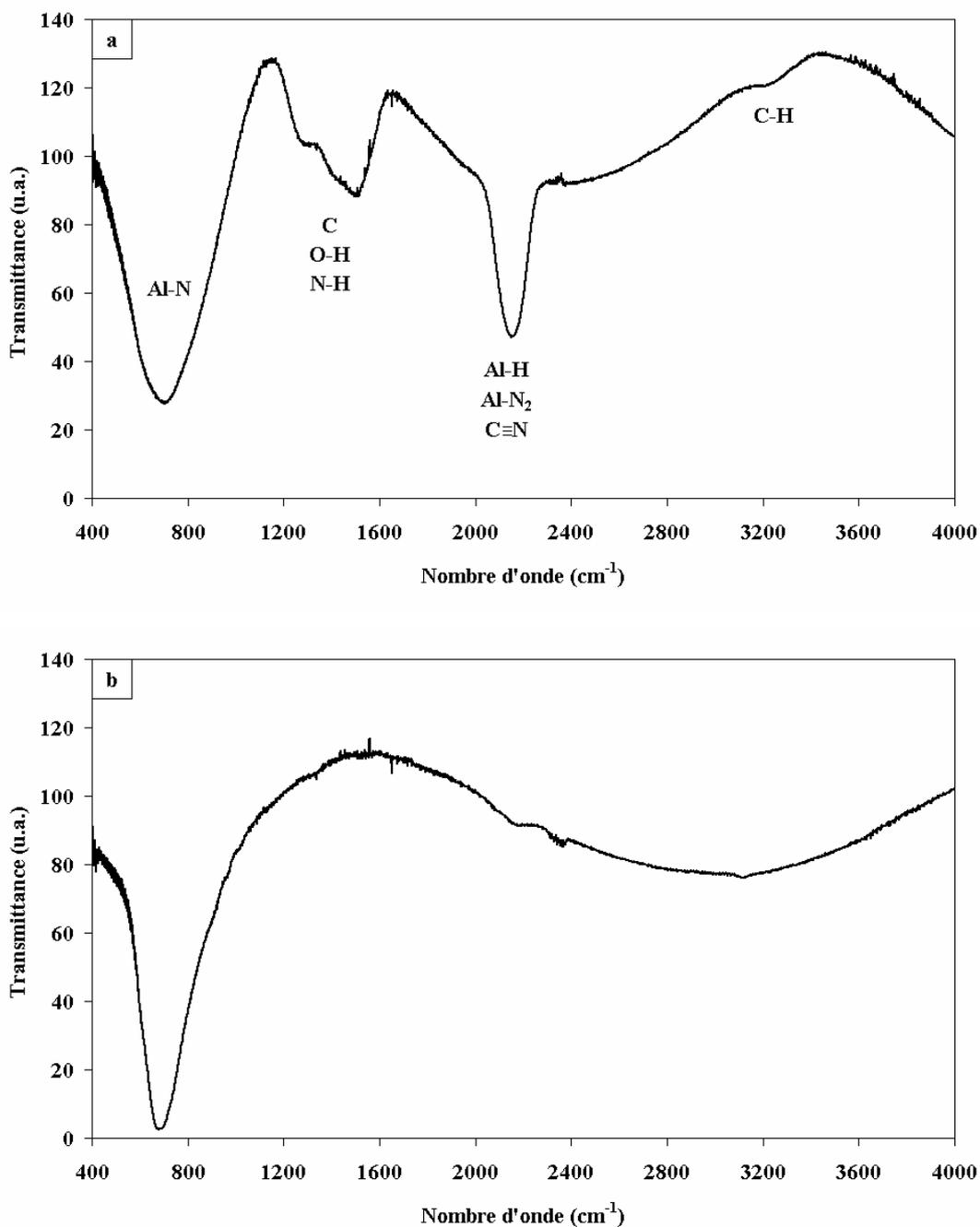


Figure 4.21 : Evolution du spectre en transmission de couches minces d'AlN déposées par PECVD en fonction de la température de dépôt : 200°C (a) et 800°C (b).

Comme dans le cas de couches minces d'AlN déposées par PLD, les spectres de transmission montrent une bande d'absorption à environ 670 cm^{-1} , caractéristique de la liaison Al-N. La largeur de cette bande diminue avec la température de dépôt, ce qui indique que la structure cristalline des couches s'améliore lorsque la température augmente, comme l'ont montré les analyses par diffraction des rayons X.

Mais, contrairement aux couches d'AlN déposées par PLD, d'autres bandes à $1200\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$, 2150 cm^{-1} et $2950\text{--}3250\text{ cm}^{-1}$, sont présentes, indiquant la présence d'impuretés. Ces bandes d'absorption peuvent être dues à la présence :

- de carbone hybridé sp^3 et sp^2 , de groupements hydroxydes O-H et/ou à des groupes N-H pour le pic situé à $1200\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ [Nomura, Ecke];
- de carbone lié à l'azote (liaison $C\equiv N$), de liaisons Al-H ou de liaisons $Al-N_2$ pour le pic situé à 2150 cm^{-1} [Nomura, Interrante, Ecke];
- à des groupes C-H et/ou N-H pour le pic situé à $2950\text{--}3250\text{ cm}^{-1}$ [Li, Ecke].

Nous pouvons voir que l'intensité de ces bandes diminue lorsque la température de dépôt augmente. Comme l'intensité des bandes d'absorption est reliée à épaisseur constante par la loi de Beer-Lambert à la quantité d'impuretés, ces diminutions d'intensité absorbée indiquent que la quantité d'impuretés présentes dans les couches diminue lorsque la température de dépôt augmente. La bande située à $1200\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ ainsi que la bande située à $2950\text{--}3250\text{ cm}^{-1}$ ne sont plus présentes à une température de 400°C , et la bande située à 2150 cm^{-1} a quasiment disparu à 800°C .

La présence de ces impuretés peut fortement influencer les propriétés structurales et diélectriques des couches, comme l'ont montré divers auteurs [Okamoto_1, Hayashi, Lee_1], pour des couches d'AlN dopées par de l'hydrogène ou du carbone.

L'incorporation d'hydrogène atomique ne semble pas profondément modifier le caractère diélectrique des couches (résistivité élevée) [Hayashi] mais modifie, selon sa concentration, l'orientation des couches : celles-ci passent d'une cristallisation selon l'orientation (002) pour des dépôts réalisés sans hydrogène, vers un mélange d'orientations (100) et (110) lorsque la concentration augmente [Lee_1]. De plus, la qualité cristalline des couches devient de plus en plus faible au fur et à mesure que la concentration en hydrogène augmente. La croissance des couches est elle aussi modifiée, passant d'une structure colonnaire à une structure plus poreuse avec des grains en forme d'aiguilles [Lee_1].

La présence de carbone atomique peut également influencer, selon sa concentration, la résistivité ainsi que les propriétés cristallographiques des couches (décalage du pic (002) par exemple) [Okamoto_1].

Ces études sont cependant limitées dans la mesure où elles établissent une corrélation entre la proportion d'un type d'impuretés présent dans les couches d'AlN et des propriétés macroscopiques. En aucun cas, elles ne viennent montrer l'agencement des impuretés dans la structure même des couches.

Dans notre cas, les impuretés se lient entre elles (C-H, O-H) et/ou avec des atomes de la couche (Al-H, N-H, C-N...), par conséquent le comportement des couches peut être très différent de ce qu'ils ont observé. Cependant, l'hydrogène présent dans les couches déposées à 600°C peut expliquer en partie la présence des orientations (100) et (110) à cette température de dépôt [Lee_1].

Enfin, nous notons l'absence *a priori* de la bande d'absorption vers 480 cm⁻¹, caractéristique de la liaison Al-O. Nous pouvons donc supposer que la contamination par l'oxygène est relativement faible.

1.2.2. Mesures infrarouges en absorption

A partir des spectres en absorption, et comme nous l'avons fait pour les couches d'AlN déposées par PLD, nous avons déconvolué la bande d'absorption de l'AlN entre 400 et 1200 cm⁻¹. Nous avons tout d'abord recherché les différents modes optiques de l'AlN qui peuvent apparaître dans le pic d'absorption : le mode A1 (TO) à ~ 610 cm⁻¹ et le mode E1 (TO) à ~ 670 cm⁻¹ pour les principaux, le mode A1 (LO) à ~ 890 cm⁻¹ et le mode E1 (LO) à ~ 910 cm⁻¹. Pour permettre un meilleur ajustement de la courbe théorique à la courbe expérimentale, une bande à 450 cm⁻¹, attribuée à la liaison Al-O, a été ajoutée

Nous avons supposé, comme pour les couches d'AlN déposées par PLD, que le profil des modes de vibration de l'AlN pouvait être représenté par des fonctions du type lorentzien, et que chaque mode de vibration contribuait à la bande d'absorption. Puis nous avons utilisé la méthode des moindres carrés pour ajuster la déconvolution à la bande d'absorption enregistrée. Un exemple de déconvolution est proposé à la figure 4.22 pour une couche d'AlN déposée à 800°C.

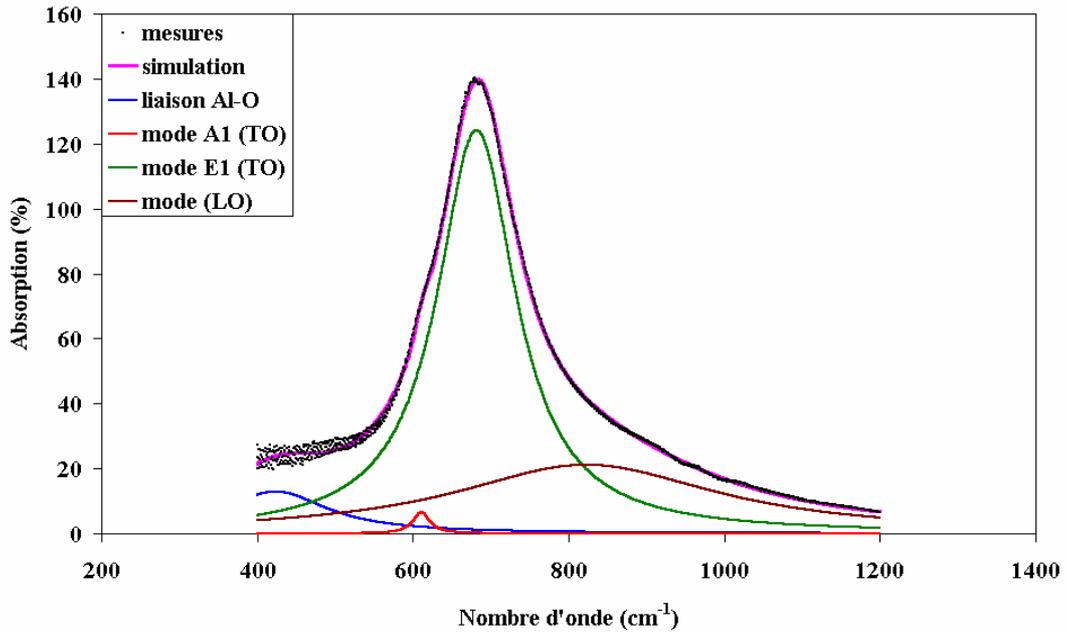


Figure 4.22 : Simulation de la bande d'absorption d'un film d'AlN déposé par PECVD à 800°C.

La présence de ces quatre modes permet une bonne simulation des bandes d'absorption. Nous pouvons noter la présence d'un mode lié à l'oxygène (liaison Al-O). L'oxygène peut provenir de résidus d'eau dans l'enceinte avant dépôt (l'enceinte est remise à l'air entre chaque dépôt).

Le tableau 4.3 résume la position des modes A1 (TO) et E1 (TO) de l'AlN pour chaque température de dépôt.

Température		RT	200°C	400°C	600°C	800°C
Mode	A1	612	638	620	617	611
	E1	728	732	685	679	682

Tableau 4.3 : Positions (en cm^{-1}) des pics des modes A1 (TO) et E1 (TO) de l'AlN en fonction de la température de dépôt.

Nous pouvons voir dans le tableau 4.3 que les positions des modes de vibration TO varient avec la température de dépôt. Elles se rapprochent des valeurs des modes de l'AlN massif lorsque la température de dépôt augmente (à noter cependant que la position du mode A1 est très proche de celle de l'AlN massif pour les couches déposées à température ambiante). Ces résultats semblent confirmer le fait que les couches déposées à hautes températures sont peu contraintes, comme nous l'avons déjà montré par diffraction des rayons X.

La figure 4.23 montre l'évolution du rapport de l'aire du mode A1 (TO) sur l'aire du mode E1 (TO) en fonction de la température de dépôt.

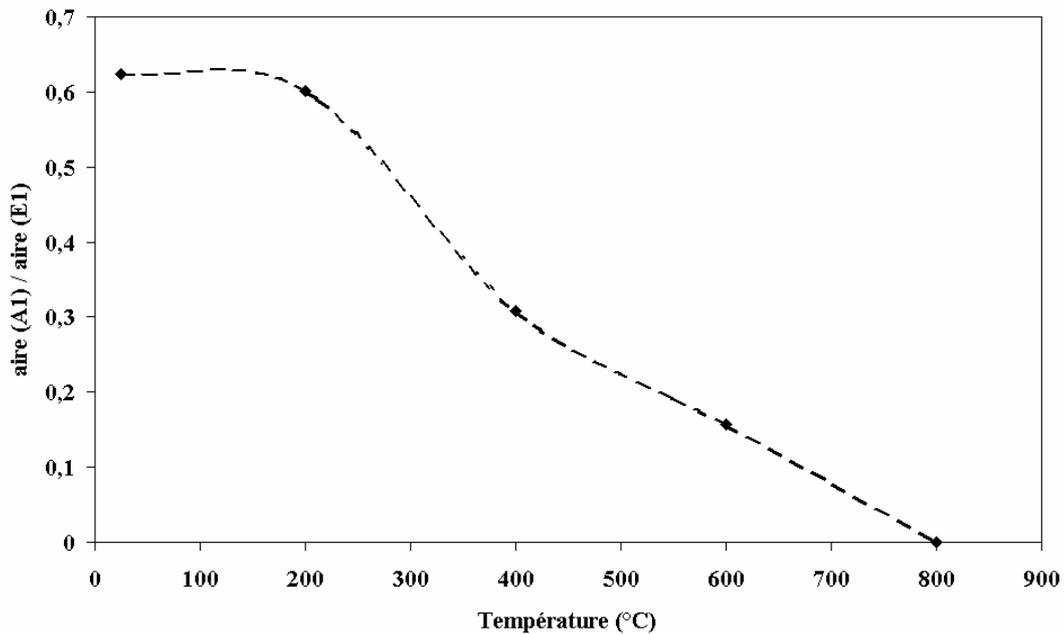


Figure 4.23 : Evolution du rapport aire (A1) / aire (E1) en fonction de la température pour des couches d'AlN déposées par PECVD.

Nous pouvons voir que le rapport diminue au fur et à mesure que la température de dépôt augmente, jusqu'à atteindre une valeur quasi-nulle pour une température de 800°C. Ce résultat est cohérent avec l'amélioration de la cristallisation des couches : les couches qui présentent une mono-orientation (002) ont un rapport des aires des modes A1 et E1 qui tend vers 0 [Sanz].

Cependant, nous pouvons remarquer que les couches déposées à 600°C et qui présentent une orientation préférentielle (100), montrent un rapport des aires des modes A1 sur E1 assez faible (~ 0,15), qui serait plus indicateur de couches orientées (002). Il est possible que ces couches présentent des nanograins orientés (002) non détectables par diffraction des rayons X en géométrie θ - 2θ .

Le rapport d'aires A1 sur E1 étant faible pour les couches déposées à basses températures, nous pouvons supposer que ces couches possèdent elles aussi une nanocristallisation.

I.3. Analyses par microscopie à force atomique

L'état de surface et la rugosité des couches d'AlN déposées par PECVD (épaisseur : 500 nm) ont été déterminés par microscopie à force atomique (figure 4.24).

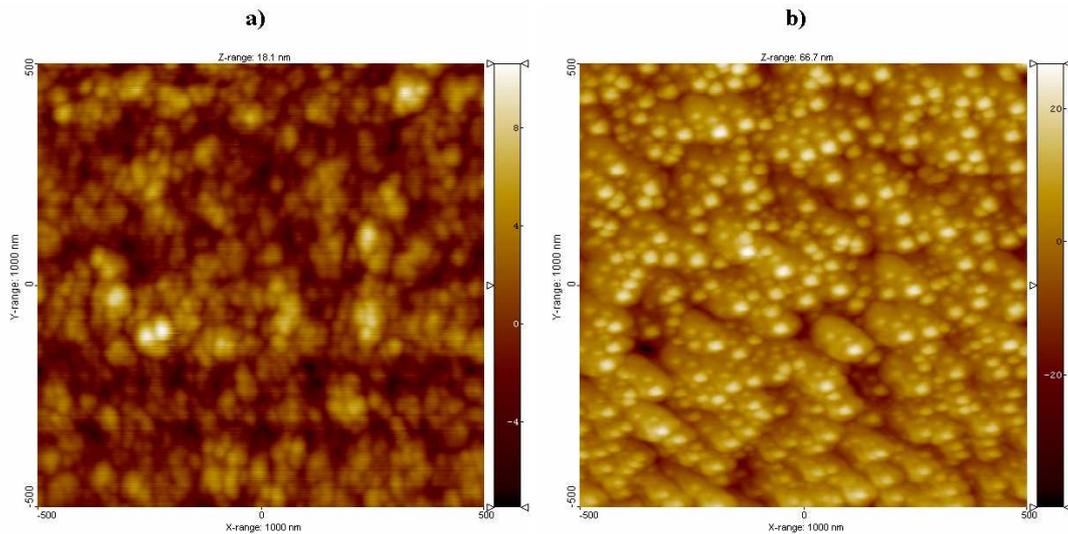


Figure 4.24 : Balayages AFM ($1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$) de couches minces d'AlN déposées par PECVD sur substrats silicium à 200°C (a) et 800°C (b).

Ces analyses montrent que les couches présentent une surface granulaire, quelle que soit la température de dépôt. Ce type de surface peut être le signe d'un mode de croissance colonnaire.

La taille moyenne des grains, déterminée à l'aide du logiciel SPIP, est d'environ 60 nm et reste quasi-constante pour les couches qui ont été déposées avec chauffage du substrat. La taille moyenne est par contre légèrement supérieure pour les couches déposées à température ambiante, avec une taille moyenne de 77 nm.

Pour les couches déposées à 800°C , des grains beaucoup plus gros apparaissent sur les images. Ces gros grains, d'une taille de l'ordre de 160 nm, peuvent correspondre à l'agglomération de plusieurs petits grains.

La rugosité rms des couches (figure 4.25) augmente avec la température de dépôt, passant de 2,5 nm à température ambiante à environ 7,5 nm à 800°C . Cette augmentation de la rugosité est liée à la structure colonnaire qui est plus prononcée à haute température qu'à basse température.

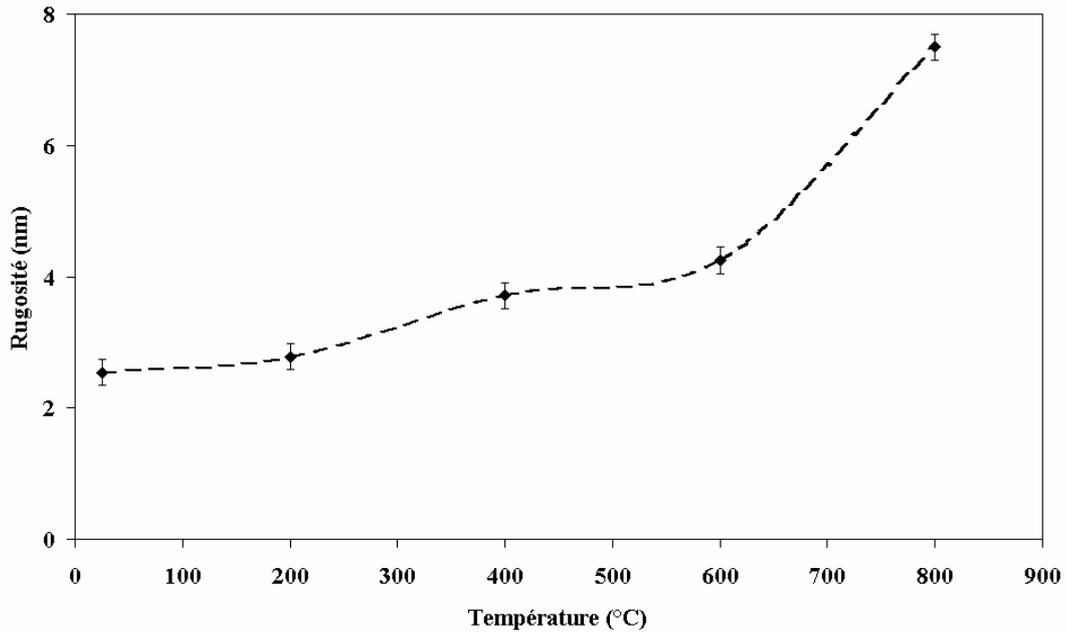


Figure 4.25 : Evolution en fonction de la température de dépôt de la rugosité rms de couches d'AlN déposées par PECVD (épaisseur : 500 nm).

II. Dépôts d'AlN sur substrat Si-Mo

Toujours dans le but d'intégrer les couches d'AlN déposées par PECVD dans des dispositifs à ondes acoustiques, nous avons également déposé ces couches sur des substrats Si-Mo identiques à ceux utilisés pour réaliser les couches d'AlN par PLD. Ces couches ont été réalisées dans des conditions similaires à celles déposées sur substrat Si. Nous proposons dans les paragraphes suivants une étude des propriétés structurales de ces couches.

II.1. Analyse par diffraction des rayons X

L'influence de la température de dépôt sur l'état de cristallisation des couches a été observée par diffraction des rayons X en géométrie Bragg-Brentano θ - 2θ (figure 4.26) pour les couches réalisées sur substrats Si-Mo.

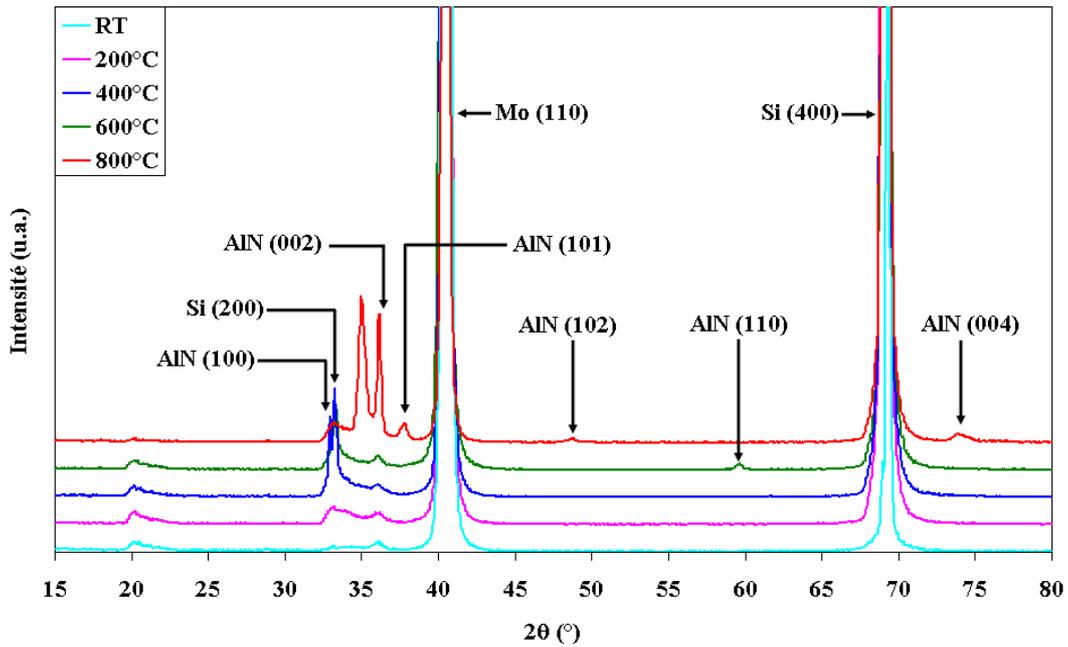


Figure 4.26 : Evolution de la structure cristalline de couches d'AlN en fonction de la température de dépôt.

Pour les dépôts réalisés à de faibles températures, aucun pic de diffraction caractéristique d'AlN ne peut être identifié (hormis le pic (002) dû à la présence de la sous-couche d'AlN dans le substrat). A 600°C, nous pouvons voir que le pic à 33° est dédoublé : celui de gauche est le pic (200) du silicium, le pic de droite correspond à la raie (100) de la structure hexagonale de l'AlN. Il apparaît également un pic à 59,8°, qui correspond aux plans (110). A 800°C, plusieurs pics peuvent être identifiés : le pic (002) à 36°, le pic (101) à 37,5°, le pic (102) à 49,5° et le pic (004) de l'AlN à 74°.

Le pic situé à 35°, pour la couche déposée à 800°C, n'a pas pu être identifié comme appartenant à la phase hexagonale de l'AlN.

Ces résultats indiquent qu'il est nécessaire de déposer les couches d'AlN à des températures de substrat très élevées pour obtenir l'orientation (002) adéquate aux applications piézoélectriques. Cependant, la présence des orientations (101) et (102) pourra dégrader la réponse piézoélectrique des couches, comme l'ont montré Sanz-Hervas *et al.* [Sanz_1] pour des couches d'AlN déposées par pulvérisation. La présence d'orientations autres que l'orientation (002) diminue en effet fortement la valeur du coefficient d_{31} , indépendamment de la valeur de la largeur à mi-hauteur de la rocking-curve du pic (002).

Nous pouvons remarquer que, contrairement à ce que nous avons observé pour les couches d'AlN déposées par PLD, l'utilisation de substrats Si-Mo ne conduit pas à une

meilleure croissance de couches d'AlN orientées (002), à autres paramètres de dépôt identiques.

A partir de la position des pics, nous avons calculé les paramètres de maille ainsi que la taille des domaines de diffraction :

- pour le dépôt réalisé à 600°C, la taille des cristaux est de l'ordre de 28 ± 5 nm selon la direction (100) et le paramètre de maille a est égal à $3,10 \pm 0,01$ Å;
- pour le film déposé à 800°C, la taille des cristaux est d'environ 28 ± 5 nm selon la direction (002) et 12 ± 3 nm selon la direction (101) et les paramètres a et c valent $3,12 \pm 0,01$ Å et $4,97 \pm 0,01$ Å respectivement.

Les paramètres de maille a et c calculés sont encore identiques, à l'incertitude près, à ceux du matériau massif [JCPDS]. Les couches déposées à hautes températures présentent des contraintes totales relativement faibles dans un plan parallèle à la surface du substrat.

La taille des domaines de diffraction selon les plans (002) est, à l'erreur près, identique quelle que soit la température de dépôt, et identique à celles calculées pour les couches déposées par PLD. En revanche, la taille des domaines pour l'orientation (101) est très inférieure à celles obtenues par PLD.

Une mesure par rocking-curve de la largeur à mi-hauteur du pic (002) a été effectuée pour la couche déposée à 800°C (figure 4.27). La courbe a ensuite été simulée par une fonction du type pseudo-Voigt.

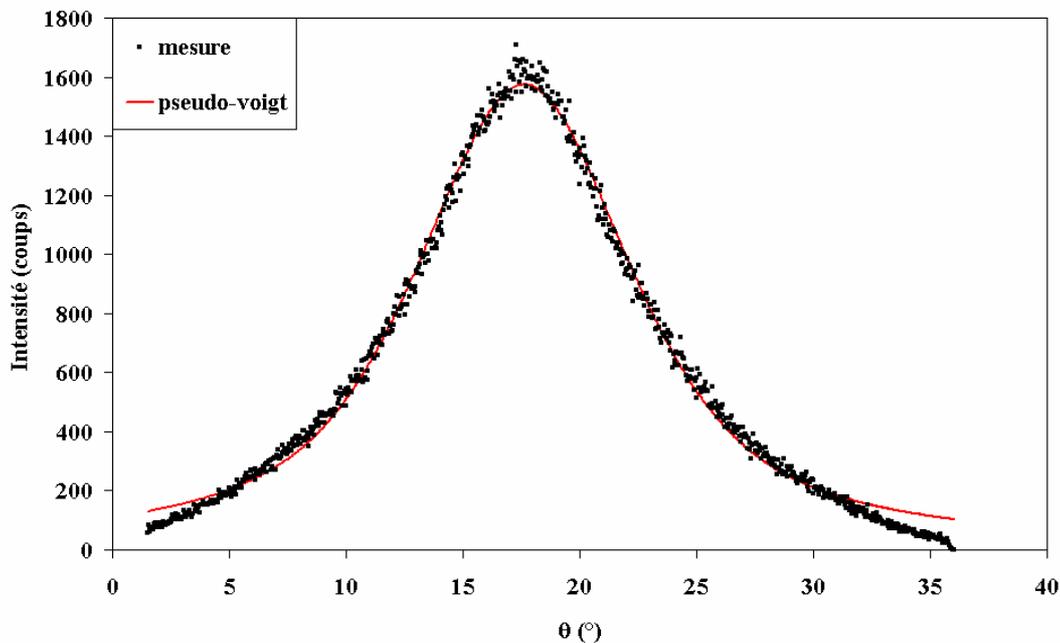


Figure 4.27 : Rocking-curve du pic (002) de la couche d'AlN déposée à 800°C par PECVD.

La mesure et la fonction pseudo-Voigt sont en bon accord, mais une différence apparaît au niveau des pieds du pic. La largeur à mi-hauteur a été estimée à 9° , le paramètre η est estimé à 0,71, indiquant une forte désorganisation des cristallites orientées selon l'axe c .

Ce résultat est très important car l'utilisation, dans des FBAR, de couches présentant une telle désorganisation de l'axe c selon la normale au substrat, va générer à la fois des ondes longitudinales et des ondes transverses dans les résonateurs. Les résonateurs exhiberont deux résonances, caractérisées par des fréquences de résonance et des coefficients de couplage différents propres à chaque onde, qui s'expliquent par les vitesses de propagation différentes des deux ondes [Reinhardt].

II.2. Analyses par AFM

La figure 4.28 présente l'évolution de l'état de surface des couches de 500 nm d'épaisseur en fonction de la température de dépôt, issues des analyses AFM.

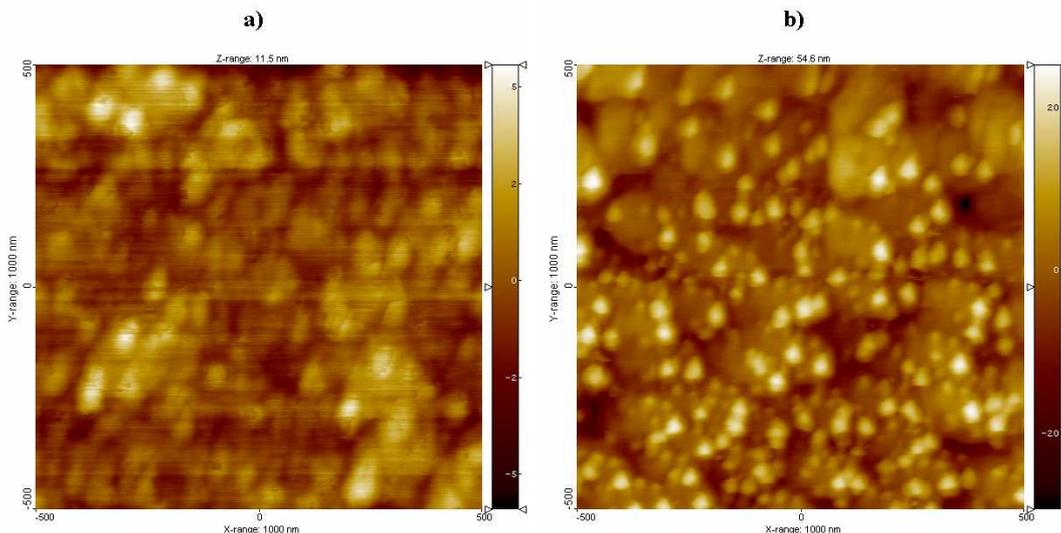


Figure 4.28 : Balayages AFM ($1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$) de couches minces d'AlN déposées par PECVD sur Si-Mo à 200°C (a) et 800°C (b).

Nous observons sur les images AFM, une structure granulaire quelle que soit la température de dépôt, signe d'une croissance colonnaire. Si nous comparons les images des couches déposées sur les substrats Si-Mo avec celles déposées sur les substrats Si (figure 4.24), nous pouvons voir que l'état de surface est identique, que ce soit à 200°C ou à 800°C . Ceci indique que les modes de croissance sont identiques quelle que soit la nature du substrat. L'augmentation de la température du substrat semble permettre le regroupement des grains élémentaires observés à 200°C .

La mesure de taille de grains à l'aide du logiciel SPIP montre que la taille moyenne des grains est d'environ 62-67 nm pour les couches déposées en température, tandis qu'elle

est de 72 nm pour les couches déposées à température ambiante. Ces valeurs sont identiques à celles des couches déposées sur substrats Si.

Comme pour les couches déposées par PECVD sur silicium 800°C, des grains plus gros apparaissent à 800°C également. D'une taille de l'ordre de 160-170 nm, ces grains peuvent correspondre à des agglomérats de grains plus petits vus précédemment.

La rugosité rms des couches (figure 4.29) augmente avec la température de dépôt, passant de 2,8 nm à température ambiante à environ 5,5 nm à 800°C. Cette augmentation de la rugosité est liée à la structure colonnaire qui est plus prononcée à haute température qu'à basse température. La rugosité est légèrement plus faible à 200°C, avec une valeur de 1,8 nm rms.

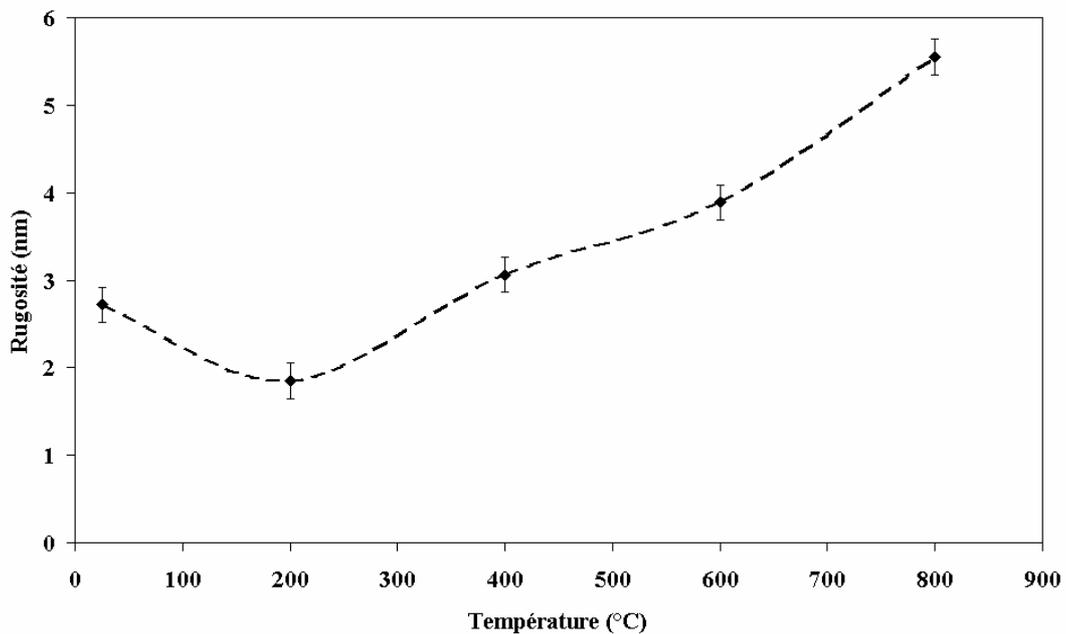


Figure 4.29 : Evolution de la rugosité de couches d'AlN déposées par PECVD (épaisseur : 500 nm) sur substrats Si-Mo en fonction de la température de dépôt.

E. Comparaison des propriétés des couches déposées par PLD et par PECVD et conclusion

Dans ce chapitre, nous avons réalisé une étude des propriétés de couches minces d'AlN déposées par PLD et par PECVD. Nous avons vu que les propriétés des couches sont fortement influencées par les paramètres de dépôt (température du substrat pour les couches réalisées par PECVD, température du substrat et pression d'azote pour les couches déposées par PLD).

Nous allons maintenant établir une comparaison des propriétés des couches d'AlN déposées par ces deux procédés. Cette comparaison est réalisée pour des couches d'épaisseurs comprises entre 400 et 500 nm. Les propriétés des couches peuvent être très différentes pour des épaisseurs différentes.

I. Propriétés cristallographiques

Nous rappelons tout d'abord que, d'un point de vue cristallographique, il est nécessaire que les couches d'AlN soient orientées (002) pour obtenir la meilleure conversion d'énergie électrique en énergie mécanique dans les dispositifs à ondes acoustiques. Nous rappelons également que nous cherchons à obtenir des couches d'AlN orientées (002) à la température de dépôt la plus faible possible.

Tout d'abord, quel que soit le procédé de dépôt, les couches pour lesquelles des pics apparaissent dans les diagrammes de diffraction, possèdent toutes la structure hexagonale de l'AlN, structure qui permet d'obtenir une réponse piézoélectrique et par conséquent permet de générer des ondes acoustiques. Aucun pic caractéristique de la phase cubique de l'AlN n'a été mis en évidence dans les diagrammes de diffraction.

Dans le cas des dépôts par PECVD, l'orientation (002) n'est obtenue qu'à 800°C, quelle que soit la nature du substrat (substrats Si et substrats Si-Mo). De plus, sur substrats Si-Mo, l'orientation (002) est accompagnée par d'autres orientations appartenant à la structure hexagonale de l'AlN.

Cette température de 800°C est quelque peu pénalisante pour l'intégration de ces couches dans une chaîne de fabrication microélectronique. De plus, les rocking-curves réalisées sur les couches orientées (002) sont relativement larges, ce qui indique une forte désorganisation des mailles cristallines selon l'axe c . Ceci peut être un inconvénient dans les résonateurs à ondes acoustiques de volume car cette désorientation des mailles va générer des ondes acoustiques transverses dans les résonateurs alors que nous voulons seulement générer des ondes longitudinales (mode en épaisseur).

A l'inverse, les couches déposées sur substrat Si-Mo par PLD peuvent présenter l'orientation (002) à une température aussi faible que 200°C pour une pression d'azote de 10^{-3} mbar, avec des largeurs de rocking-curve pour le pic (002) de l'AlN relativement étroite (1,9 à 4,8° selon la température de dépôt), limitant la génération d'ondes acoustiques parasites.

Ce résultat est très intéressant dans la mesure où la PLD va pouvoir être intégrée dans une chaîne de fabrication de microélectronique, avec l'avantage de ne nécessiter que de faibles températures de dépôt. La principale difficulté sera de déposer uniformément en

épaisseur sur de grandes dimensions, mais de nombreuses solutions ont été développées [Eason].

II. Caractérisations par spectroscopie infrarouge

Comme attendu, et comme nous l'avons déjà vu au chapitre 3 en comparant les propriétés de couches minces d'alumine déposées par PLD et par PECVD, les couches minces d'AlN déposées par PECVD présentent de grandes quantités d'impuretés. Ceci est particulièrement visible pour les couches déposées à basses températures. Lorsque la température de dépôt augmente, la quantité d'impuretés diminue fortement et la qualité des couches se rapproche de celles déposées par PLD.

Pour les deux procédés de dépôt, il apparaît dans les spectres de transmission une bande d'absorption dans la gamme $600-800\text{ cm}^{-1}$, caractéristique de la liaison Al-N. Une bande de la liaison Al-O apparaît pour les couches déposées par PECVD, mais la quantité d'oxygène semble être faible en comparaison des autres impuretés présentes dans les couches. La largeur de cette bande d'absorption diminue lorsque la température de dépôt augmente, signe d'une meilleure cristallisation à hautes températures.

III. Etat de surface des couches

Pour les applications visées (dispositifs à ondes acoustiques), il est nécessaire que la rugosité des couches soit la plus faible possible, de façon à permettre un bon transfert d'énergie électrique en énergie mécanique, et vice versa.

Quel que soit le procédé de dépôt utilisé, la rugosité rms des couches reste inférieure à 8 nm, valeur généralement admise comme étant la limite supérieure au-delà de laquelle la qualité des couches n'est plus suffisante pour une utilisation dans les dispositifs à ondes acoustiques (réalisation d'électrodes interdigitées délicate, pertes de propagation ...).

Le mode de croissance des couches semble identique pour les deux procédés de dépôt, à savoir un mode de croissance colonnaire.

IV. Conclusion

A la vue des résultats obtenus par les deux procédés de dépôt sur les couches minces d'AlN, il nous semble plus intéressant de poursuivre l'étude des couches déposées par PLD : tout d'abord parce que des couches d'AlN orientées (002) peuvent être obtenues à des températures de dépôt relativement faibles sur substrats Si-Mo; ensuite parce que les couches

déposées par PECVD peuvent contenir, selon la température du substrat, des quantités assez importantes d'impuretés qui peuvent nuire aux propriétés piézoélectriques des couches.

L'optimisation du dépôt par PECVD de couches d'AlN orientées (002) à de faibles températures de substrat nécessite un travail relativement important, travail qui a fait l'objet de la thèse de G. Sanchez.

Le tableau 4.4 résume les conditions de dépôt et les propriétés structurales et morphologiques des couches d'AlN déposées sur substrats Mo/AlN/SiO₂/Si présentant les meilleures caractéristiques.

Conditions de dépôt	Procédé : PLD Température : 650°C Pression d'azote : 10 ⁻³ mbar Fluence : 3 J.cm ⁻² Epaisseur : 400 nm Substrats : Mo/AlN/SiO ₂ /Si
Propriétés structurales	Structure cristallographique : AlN wurtzite Orientations cristallographiques : (002) et (004) FWHM du pic (002) : 2,4°
Propriétés morphologiques	Rugosité rms : 2,7 nm

Tableau 4.4 : Conditions de dépôt et propriétés des couches d'AlN

F. Bibliographie

- [Akiyama] M. Akiyama, K. Nagao, N. Ueno, H. Tateyama, T. Yamada, Vacuum 74 (2004) 699.
- [An] Z. An, C. Men, J. Yu, P.K. Chu, C. Lin, J. Appl. Phys. vol. 94 n°3 (2003) 1934.
- [Auger] M.A. Auger, L. Vázquez, M. Jergel, O. Sánchez, J.M. Albella, Surf. Coat. Technol. 180-181 (2004) 140.
- [Bergman] L. Bergman, D. Alexson, P.L. Murphy, R.J. Nemanich, Phys. Rev. B vol. 59 n°20 (1999) 12 977.
- [Blank] D.H.A. Blank, G. Koster, G.A.J.H.M. Rijnders, E. van Sette, P. Slycke, H. Rogalla, J. Cryst. Growth 211 (2000) 98.
- [Cheng] H. Cheng, Y. Sun, P. Hing, Thin Solid Films 434 (2003) 112.
- [Cheng_1] H. Cheng, Y. Sun, P. Hing, Surf. Coat. Technol. 166 (2003) 231.

- [Davydov] V.Y. Davydov, Y.E. Kitaev, I.N. Goncharuk, A. N. Smirnov, J. Graul, O. Semchinova, D. Uffmann, M. B. Smirnov, A. P. Mirgorodsky, R. A. Evarestov, Phys. Rev. B vol. 58 n°19 (1998) 12 899.
- [Dubois_1] M.A. Dubois, P. Muralt, Appl. Phys. Lett. vol. 74 n°20 (1999) 3032.
- [Dumas] F. Dumas-Bouchiat, Thèse de doctorat, *Agrégats nanométriques métalliques : mise au point et optimisation d'un générateur par ablation laser ; élaboration et caractérisation d'empilements d'agrégats et de composites nanostructurés*, Université de Limoges (2005) n°41-2005.
- [Eason] R.Eason, *Pulsed laser deposition of thin films; Applications-led growth of functional materials*, Wiley Interscience (2007).
- [Ecke] G. Ecke, G. Eichhorn, J. Pezoldt, C. Reinhold, T. Stauden, F. Supplith, Surf. Coat. Technol. 98 (1998) 1503.
- [Giardini Guidoni] A. Giardini Guidoni, A. Mele, T.M. Di Palma, C. Flamini, S. Orlando, R. Teghil, Thin Solid Films 295 (1997) 77.
- [Handbook] *Handbook of Chemistry and Physics*, published by The Chemical Rubber Co. (USA), 1964.
- [Hayashi] Y. Hayashi, Int. J. Hydrogen Energy 31 (2006) 307.
- [Huang] C. L. Huang, K.W. Tay, L. Wu, Solid-State Electron. 49 (2005) 219.
- [Hwang] B.H. Hwang, C.S Chen, H.Y. Lu, T.C Hsu, Mater. Sci. Engin. A 325 (2002) 380.
- [Interrante] L. Interrante, W. Lee, M. McConnell, N. Lewis, E. Hall, J. Electrochem. Soc. 136 (1989) 472.
- [Ishihara] M. Ishihara, K. Yamamoto, F. Kokai, Y. Koga, Vacuum 59 (2000) 649.
- [Jakkara] R. Jakkara, G. Henn, C. Shearer, M. Harris, N. Rimmer, P. Rich, Microelectron. Eng. 70 (2003) 566.
- [JCPDS] JCPDS # 25-1133, International Center for Diffraction Data, 1996.
- [Kamohara] T. Kamohara, M. Akiyama, N. Ueno, K. Nonaka, H. Tateyama, J. Cryst. Growth 275 (2005) 383.
- [Kazan] M. Kazan, C. Zgheib, E. Moussaed, P. Masri, Diam. Relat. Mater. 15 (2006) 1169.
- [Kumar] A. Kumar, H.L. Chan, J.J. Weimer, L. Sanderson, Thin Solid Films 308-309 (1997) 406.
- [Lee] J.B. Lee, J.P. Jung, M.H. Lee, J.S. Park, Thin Solid Films 447-448 (2004) 610.
- [Lee_1] H.C. Lee, K.Y. Lee, Y.J. Yong, J.Y. Lee, G.H. Kim, Thin Solid Films 271 (1995) 50.
- [Li] X. Li, T.L. Tansley, J. Appl. Phys. vol. 68, n°10 (1990) 5369.

- [Liu] W.J. Liu, S.J. Wu, C.M. Chen, Y.C. Lai, C.H. Chuang, *J. Cryst. Growth*, 276 (2005) 525.
- [Loebl] H.P. Loebl, C. Metzmacher, R.F. Milsom, P. Lok, F. Van Straten, A. Tuinhout, *J. Electroceram.* 12 (2004) 109.
- [MacMillan] M.F. MacMillan, R.P. Devaty, W.J. Choyke, *Appl. Phys. Lett.* vol. 62 n°7 (1993) 750.
- [Nomura] H. Nomura, S. Meikle, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, *J. Appl. Phys.* vol. 69 (1991) 990.
- [Okamoto] M. Okamoto, M. Yamaoka, Y.K. Yap, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, *Diam. Relat. Mater.* 9 (2000) 516.
- [Okamoto_1] M. Okamoto, Y.K. Yap, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, *Diam. Relat. Mater.* 10 (2001) 1322.
- [Prokofyeva] T. Prokofyeva, M. Seon, J. Vanbuskirk, M. Holtz, S. A. Nikishin, N. N. Faleev, H. Temkin, S. Zollner, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 125313.
- [Reinhardt] A. Reinhardt, *Thèse de doctorat, Simulation, conception et réalisation de filtres à ondes de volume dans des couches minces piézoélectriques*, Université de Franche- Comté (2005) n°1074.
- [Sanz] A. Sanz-Hervás, E. Iborra, M. Clement, J. Sangrador, M. Aguilar, *Diam. Relat. Mat.* 12 (2003) 1186.
- [Sanz_1] A. Sanz-Hervás, M. Clement, E. Iborra, L. Vergara, J. Olivares, J. Sangrador, *Appl. Phys. Lett.* vol. 88 (2006) 161915-1.
- [Sanz_2] A. Sanz-Hervás, L. Vergara, J. Olivares, E. Iborra, Y. Morilla, J. García-López, M. Clement, J. Sangrador, M.A. Respaldiza, *Diam. Relat. Mat.* 14 (2005) 1198.
- [Tischler] J.G. Tischler, J.A. Freitas, *Appl. Phys. Lett.* vol. 85 n°11 (2004) 1943.
- [Verardi] P. Verardi, M. Dinescu, C. Gerardi, L. Mirengi, V. Sendu, *Appl. Surf. Sci.* 109-110 (1997) 371.

Chapitre cinq

Optimisation des propriétés des couches d'AlN
déposées par PLD; application à la réalisation de
composants FBAR

A. Introduction

Dans l'étude préliminaire présentée au chapitre précédent, nous avons vu que le procédé PLD permet d'obtenir, selon les conditions de dépôt, des couches d'AlN orientées (002) à des températures de substrat plus faibles que celles utilisées en PECVD. C'est pour cette raison que nous avons décidé d'étudier de manière plus précise les couches déposées par PLD.

Les premiers résultats par diffraction des rayons X (cf. chapitre 4 § C.II.1) ont montré que les couches d'AlN déposées sous une pression d'azote de 10^{-3} mbar étaient orientées (002) dans une large gamme de températures (200 à 800°C). Pour la suite de ces travaux, nous avons donc fixé la pression d'azote à 10^{-3} mbar.

De plus, toujours au chapitre précédent (cf. chapitre 4 § C.I.2 et 3), plusieurs indices ont laissé supposer que les couches d'AlN déposées à température ambiante ne sont pas amorphes mais composées de grains de petite taille :

- par spectroscopie infrarouge, le rapport de l'aire du mode A1 (TO) sur l'aire du mode E1 (TO) est assez faible ($\sim 0,2$), montrant qu'il y a une organisation des atomes;
- par microscopie à force atomique, nous avons vu que ces dépôts présentaient des grains de petite taille (celle-ci étant exagérée par effet de convolution de la pointe AFM).

Nous allons donc, pour commencer cette étude, faire une analyse des couches d'AlN déposées par PLD à température ambiante.

B. Couches d'AlN déposées à température ambiante

Une des méthodes les plus performantes pour l'analyse de couches minces nanocristallisées est la microscopie électronique à transmission. Nous allons donc utiliser ce dispositif pour analyser les couches préparées selon une méthode de préparation particulière.

I. Caractérisations par microscopie électronique à transmission

I.1. Préparation des échantillons

La technique classique de préparation des échantillons, qui consiste à amincir un échantillon "massif" (substrat + dépôt), n'a pas pu être conduite ici, car les couches minces réalisées par ablation laser sont généralement très contraintes et se dégradent pendant l'opération d'amincissement.

C'est pourquoi, pour les études en diffraction des électrons, les couches d'AlN ont été déposées à température ambiante, à une pression de 10^{-3} mbar d'azote, directement sur des

grilles de MET (Cu - Ru, 300 mesh) recouvertes d'une membrane de carbone de 150 nm d'épaisseur, transparente aux électrons. Les études en diffraction nécessitant des volumes de matière assez importants, l'épaisseur des couches d'AlN est comprise entre 20 et 50 nm.

Pour les études en haute résolution, il est nécessaire que la couche analysée soit la plus fine possible. Pour cela, le film d'AlN est déposé sur un substrat de silicium recouvert d'une résine de lithographie. Une fois le dépôt réalisé, l'ensemble substrat-résine-couche d'AlN est immergé dans un bain d'acétone qui attaque la résine et libère le dépôt d'AlN. Plusieurs grilles sont alors disposées sous le dépôt flottant, et la couche vient se déposer sur les grilles au fur et à mesure que l'acétone s'évapore. Nous avons utilisé des grilles sans membrane de carbone (Cu - Ru, 300 mesh) et les couches d'AlN avaient une épaisseur d'environ 20 nm.

L'inconvénient majeur de cette méthode vient du fait que les dépôts ne peuvent être réalisés à une température supérieure à la centaine de degré à cause de l'emploi de la résine.

C'est pourquoi nous allons décrire l'influence du paramètre de dépôt fluence sur les propriétés structurales et cristallographiques de couches d'AlN déposées à température ambiante.

I.2. Résultats pour des couches réalisées à 3 J.cm^{-2}

La figure 5.1 montre le résultat de l'analyse d'une couche d'AlN de 20 nm d'épaisseur. Une étude en imagerie haute résolution montre une structure amorphe avec des contrastes dans le noir. Le cliché de diffraction associé à cette zone montre également que la couche est amorphe, dans la mesure où seul un halo diffus est discernable et qu'aucun spot ou anneau de diffraction n'est visible.

Cependant, en réalisant un agrandissement du cliché, nous pouvons distinguer des particules cristallisées de taille nanométrique (figure 5.2). La taille moyenne des particules les plus visibles a été estimée à environ 6 nm. La mesure a été particulièrement délicate du fait de la difficulté à discerner les limites de chacune des particules.

Le caractère cristallin de ces nanoparticules est confirmé par une transformée de Fourier de la particule détectée (figure 5.2) qui montre des spots de diffraction. La distance inter-réticulaire, mesurée directement sur la particule (figure 5.2), a été estimée à $2,36 \pm 0,02 \text{ \AA}$, valeur très proche de $2,37 \text{ \AA}$ qui est associée aux plans (101) de l'AlN [JCPDS].

L'agrandissement sur la particule d'AlN présenté à la figure 5.2 montre que nous pouvons a priori associer les zones contrastées (contraste de diffraction) de la figure 5.1 à la présence de nanoparticules d'AlN.

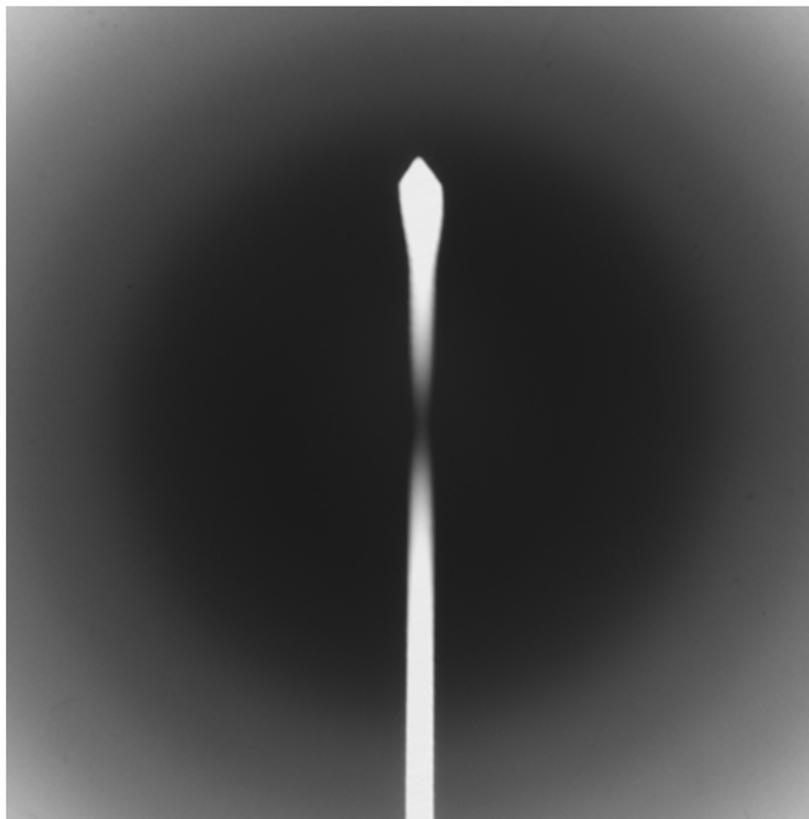
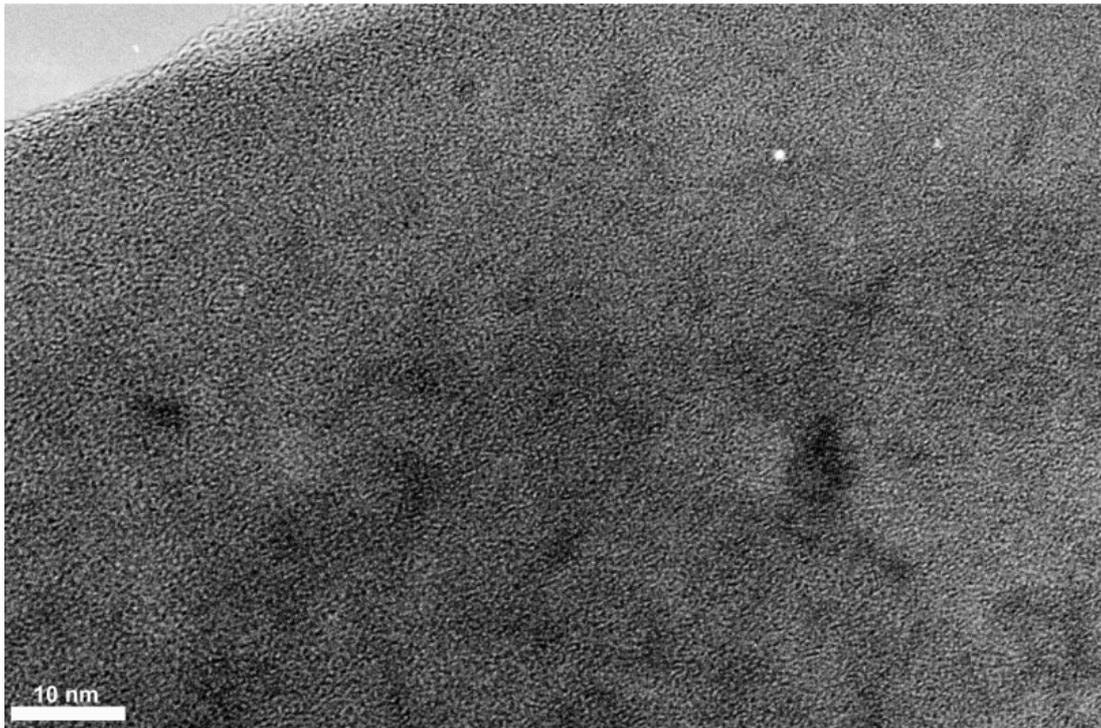


Figure 5.1 : Image en haute résolution d'une couche mince d'AlN (20 nm d'épaisseur) déposée à 3 J.cm^{-2} à température ambiante et cliché de diffraction associé.

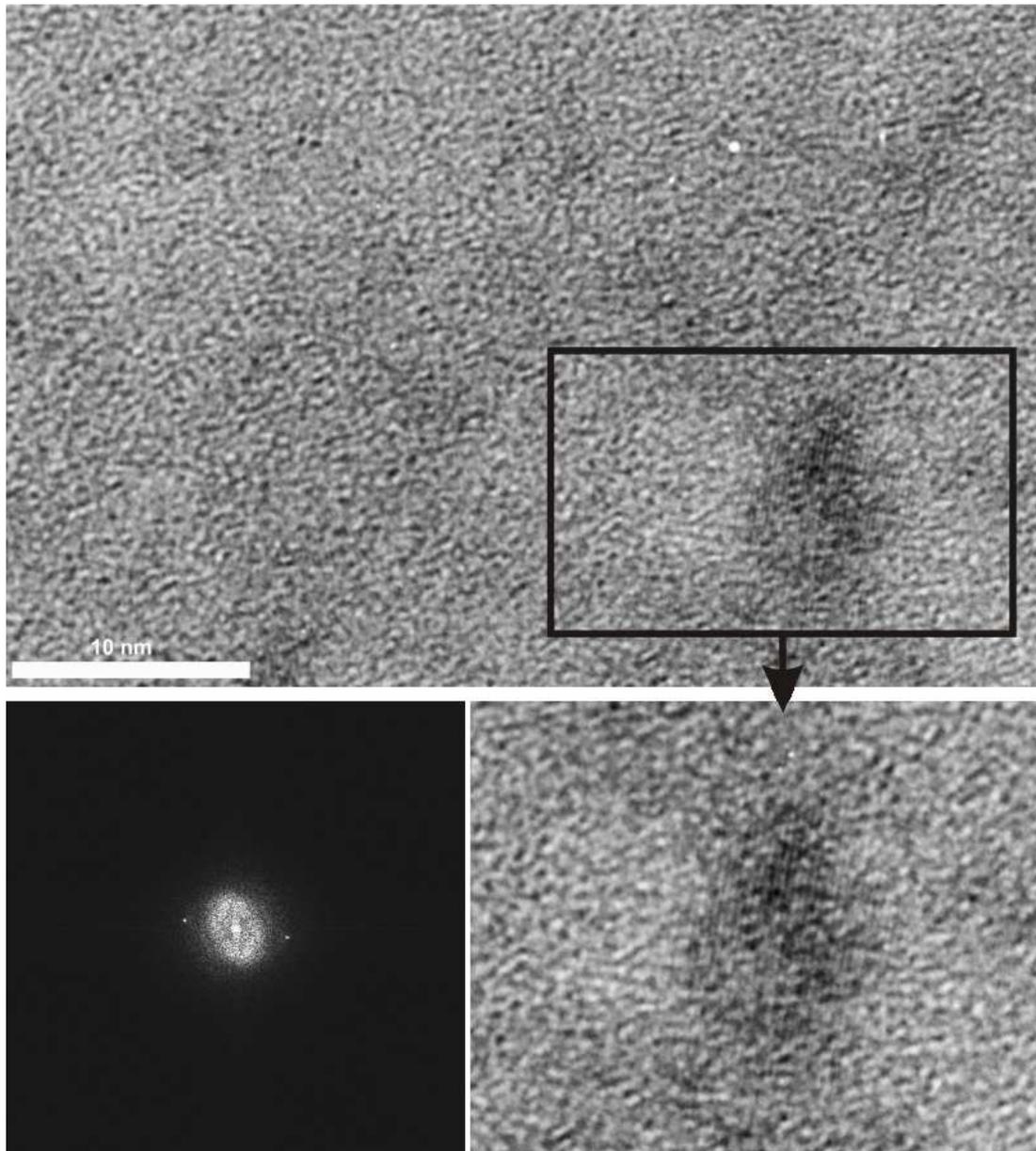


Figure 5.2 : Agrandissement de la figure 4.25 permettant de visualiser plusieurs particules, zoom sur une particule et transformée de Fourier permettant démontrer la caractère cristallin de la particule.

L'image haute résolution de la figure 5.1 montre clairement que les nanoparticules sont dispersées dans la matrice amorphe, ce qui explique qu'aucun anneau de diffraction n'apparaisse sur le cliché de diffraction : le signal provenant de la diffraction des cristaux est très fortement atténué par la diffusion des électrons due à la partie amorphe de la couche.

Par ailleurs, ces résultats viennent confirmer ce que nous avons supposé à l'aide des résultats obtenus par spectroscopie infrarouge et par AFM : les couches d'AlN déposées à 3 J.cm^{-2} et température ambiante sont constituées d'une matrice amorphe dans laquelle sont noyées des nanoparticules d'AlN de très petite taille ($\sim 6 \text{ nm}$ de diamètre en moyenne, avec

une possible sous-estimation de la taille d'1 nm car les bords des particules sont difficiles à cerner).

I.3. Effet de la fluence

Les résultats obtenus pour les couches déposées à température ambiante à 3 J.cm^{-2} nous laissent penser que des résultats très intéressants peuvent être obtenus au niveau des propriétés piézoélectriques. En effet, des nanoparticules de métaux noyées dans des matrices de matériaux diélectriques ont montré qu'elles modifiaient le comportement diélectrique et optique des couches [Dumas, Palpant].

Cependant, la densité de particules obtenues pour ces couches peut être trop faible pour observer une quelconque différence avec une couche réellement amorphe, qui ne devrait pas présenter de réponse piézoélectrique. C'est pourquoi nous avons envisagé une étude en fonction du paramètre de dépôt fluence : quel est l'effet de la fluence sur la taille des particules ? sur leur densité ?

Pour essayer de répondre à ces questions, nous avons réalisé des couches d'AlN à des fluences de 6 et 9 J.cm^{-2} . Les différentes fluences ont été obtenues grâce à l'utilisation d'un atténuateur OPTEC, la surface d'impact étant toujours de l'ordre de 2 mm^2 .

I.3.1. Couches réalisées à 6 J.cm^{-2}

La figure 5.3 montre le résultat de l'analyse des couches d'AlN déposées à une fluence de 6 J.cm^{-2} . L'image haute résolution montre que la couche est constituée de nanoparticules noyées dans une matrice amorphe.

La quantité de nanoparticules semble beaucoup plus élevée pour les couches déposées à une fluence de 6 J.cm^{-2} que pour les couches déposées à 3 J.cm^{-2} . Une estimation de la densité de nanoparticules, réalisée par comptage des particules sur les différents clichés obtenus, indique qu'il y environ dix fois plus de particules dans les couches déposées à une fluence de 6 J.cm^{-2} que dans les couches déposées à une fluence de 3 J.cm^{-2} ($\sim 10^{12} \text{ .cm}^{-2}$ contre $\sim 10^{11} \text{ .cm}^{-2}$).

Le diagramme de diffraction des électrons d'une couche d'AlN de 50 nm d'épaisseur met en évidence des anneaux concentriques de diffraction, caractéristiques d'une cristallisation de la couche. Comme nous n'avons pas de taches individualisées mais des anneaux continus, le film d'AlN est constitué de polycristaux aléatoirement ordonnés dans le film. Les anneaux sont assez épais, ce qui montre que les éléments diffractants sont de taille nanométrique.

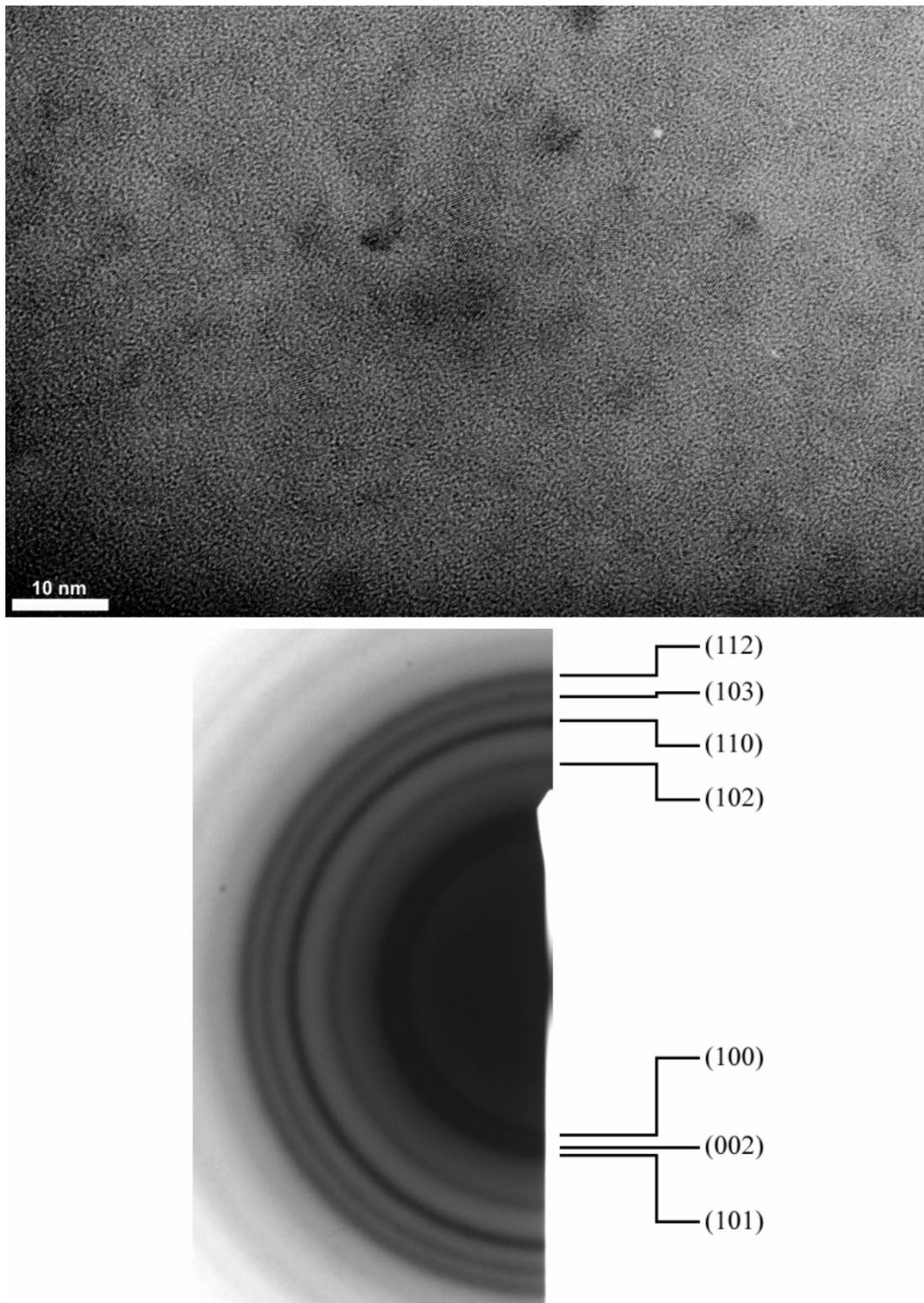


Figure 5.3 : Image MET en champ clair et cliché de diffraction d'un film mince d'AlN réalisé à 6 J.cm^{-2} à température ambiante.

Un agrandissement de l'image haute résolution de la figure 5.3, présenté à la figure 5.4, confirme la densité plus élevée de particules présentes dans les couches déposées à 6 J.cm^{-2} . La transformée de Fourier réalisée sur cette zone montre des spots de diffraction

répartis sur un cercle, correspondant à la diffraction par une même famille de plans réticulaires de grains orientés aléatoirement dans la couche.

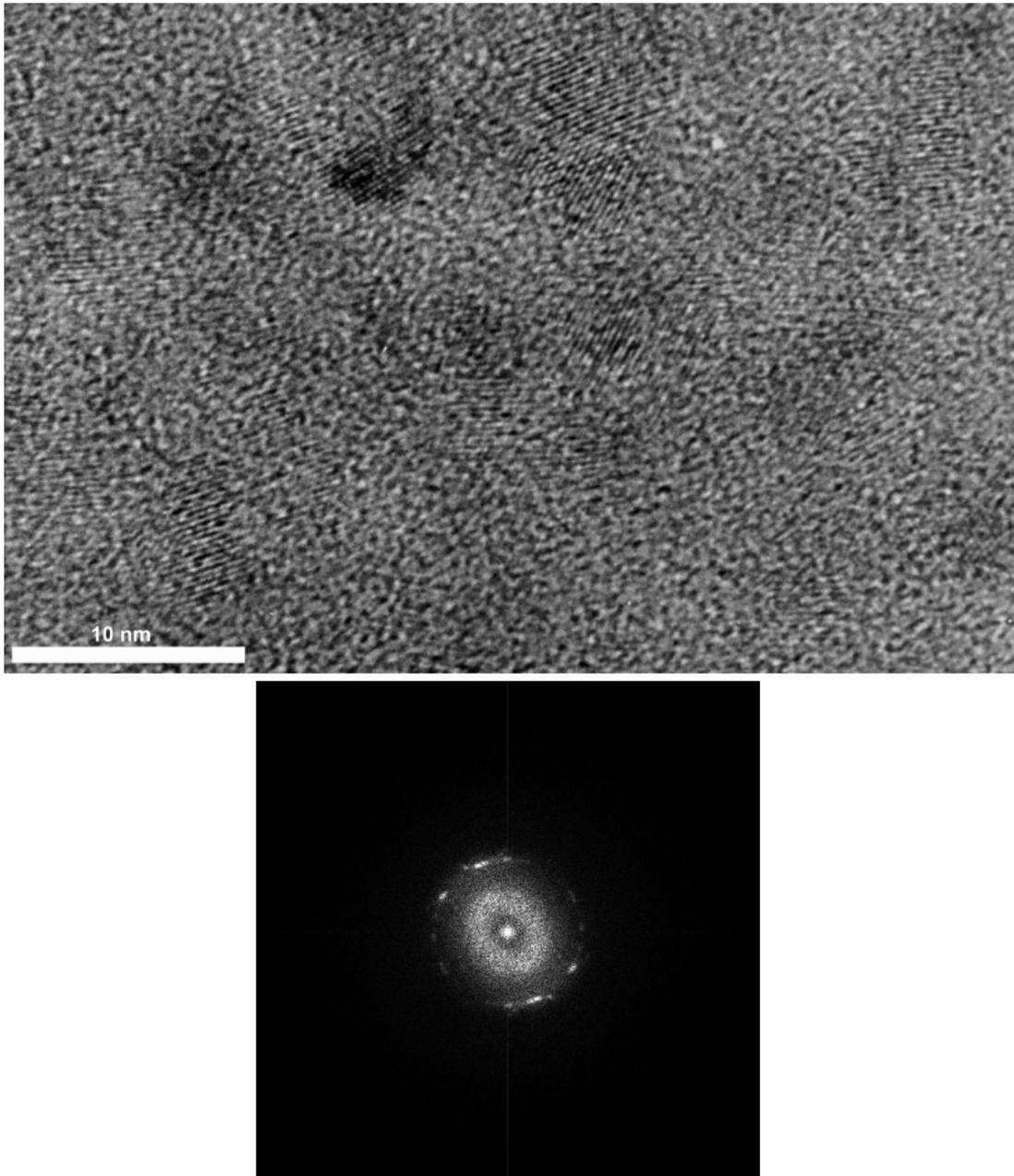


Figure 5.4 : Image MET haute résolution en champ clair réalisée sur un film mince d'AlN déposé à température ambiante, à une pression de 10^{-3} mbar d'azote et à une fluence de 6 J.cm^{-2} .

La mesure du diamètre réel D des anneaux sur les clichés de diffraction nous a permis de calculer la distance inter-réticulaire d_{hkl} des plans (hkl) à l'aide de la relation de Bragg adaptée à la diffraction électronique aux petits angles :

$$d_{hkl} = \frac{2.L.\lambda}{D} \quad (1)$$

où L est la longueur de chambre et λ est la longueur d'onde associée aux électrons accélérés par une tension V_{acc} :

$$\lambda(\text{nm}) = \frac{1,23}{\sqrt{V_{acc} + 10^{-6} V_{acc}^2}} \quad (2)$$

Pour une longueur de chambre de 100 cm et une tension d'accélération de 200 kV, la relation (1) se réduit à :

$$d_{hkl}(\text{nm}) = \frac{5,02}{D(\text{mm})} \quad (3)$$

Par comparaison avec les fiches JCPDS de l'AlN hexagonal, de l'AlN cubique ainsi que de l'aluminium, nous avons pu déduire des calculs de d_{hkl} que la structure des couches d'AlN est purement hexagonale, ce qui nous a permis d'indexer chacun des cercles de diffraction (figure 5.3).

Tous ces calculs sont résumés dans le tableau 5.1. Une comparaison avec la position des pics de diffraction des rayons X sur poudre, calculée à l'aide de la relation de Bragg, et la distance inter-réticulaire données par la fiche JCPDS 25-1133, correspondant à l'AlN hexagonal, est également présentée. L'erreur commise sur le calcul des distances inter-réticulaires a été estimée à $0,08 \text{ \AA}$.

Plans			Distance inter-réticulaire d_{hkl} (Å)		Position des pics 2θ (°)	
h	k	l	Calcul	Fiche JCPDS	Calcul	Fiche JCPDS
1	0	0	2,76	2,69	$32,4 \pm 0,5^\circ$	33,22
0	0	2	2,56	2,49	$34,9 \pm 0,6^\circ$	36,04
1	0	1	2,45	2,37	$36,6 \pm 0,7^\circ$	37,92
1	0	2	1,88	1,83	$48,1 \pm 1,0^\circ$	49,82
1	1	0	1,59	1,56	$57,7 \pm 1,7^\circ$	59,35
1	0	3	1,45	1,41	$64,0 \pm 2,0^\circ$	66,05
1	1	2	1,36	1,32	$68,9 \pm 2,5^\circ$	71,44

Tableau 5.1 : Indexation des plans, distance inter-réticulaire et position des pics en diffraction des rayons X. Comparaison entre la mesure et la fiche JCPDS 25-1133.

Connaissant les distances inter-réticulaires d_{hkl} de chacun des plans identifiés, nous avons pu calculer les paramètres de maille a et c à l'aide de la relation :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4)$$

Les paramètres a et c ont été estimés à $3,2 \pm 0,1 \text{ \AA}$ et $5,1 \pm 0,1 \text{ \AA}$ respectivement, ce qui indique que la maille élémentaire de ces nano-grains est plus grande que celle de l'AlN

massif. Ce résultat va dans le sens opposé avec ce qu'avait observé F. Dumas-Bouchiat [Dumas], pour des agrégats métalliques de 3 à 4 nm montrant une contraction de maille. Cette expansion de la maille peut sans doute être due à la différence de nature des liaisons chimiques :

- métalliques dans les métaux, ce qui produit une contraction de la maille lorsque la taille des grains diminue;
- iono-covalentes dans le cas de l'AlN : l'expansion de la maille montrerait le caractère covalent de cette liaison.

Ces modifications des paramètres de maille induisent un décalage dans la position des pics de diffraction des rayons X (cf. tableau 5.1).

Les différents clichés obtenus nous ont permis de déterminer la distribution en taille des particules observées reportée sur la figure 5.5. Elle est centrée sur 6 nm, en accord avec la largeur des anneaux obtenus par diffraction des électrons.

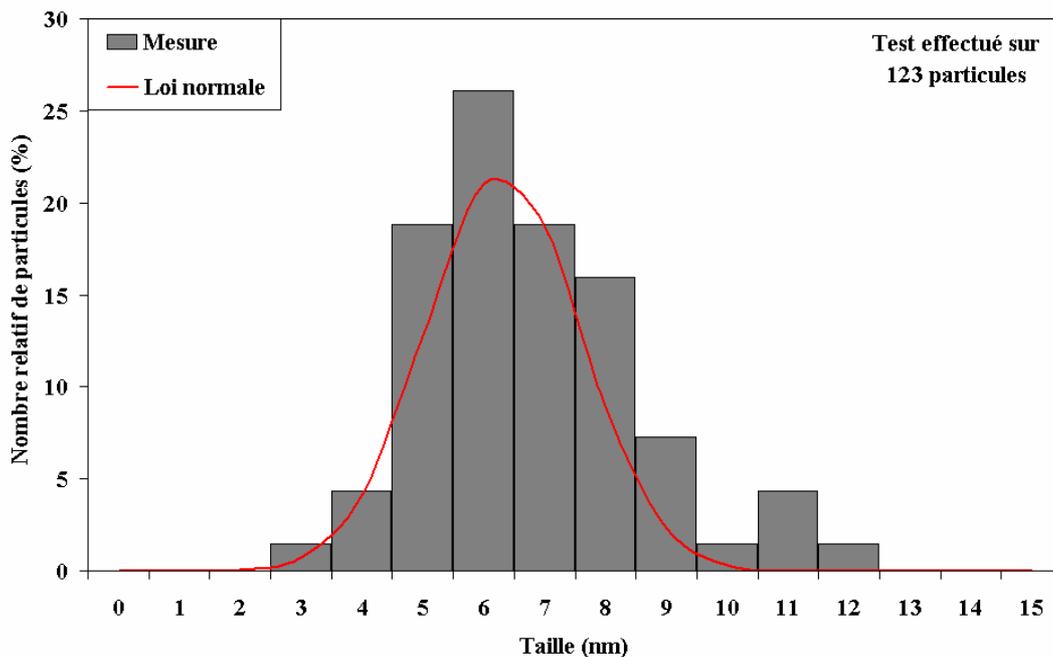


Figure 5.5 : Distribution en taille des particules d'AlN obtenue à partir de l'analyse des images MET, similaires à celles de la figure 4.28.

La détermination de cette distribution a été rendue délicate pour les raisons suivantes :

- l'épaisseur des couches étant d'environ 20 nm et la taille moyenne de l'ordre de 6 nm, les particules ne se trouvent pas toutes dans le même plan : la visibilité des particules dépend de leur position dans la couche;

- les particules qui apparaissent plus petites sont plus difficilement discernables; certaines ont donc pu être oubliées, ce qui minimise leur nombre;
- dans certains cas, plusieurs particules peuvent se chevaucher, ce qui entraîne une mauvaise estimation de leur taille;
- les limites de chaque particule ne sont pas très bien définies car le contraste des plans atomiques par rapport au fond amorphe est moins bon lorsque l'on s'approche des bords des particules.

Ces limitations de mesure entraînent une sous-estimation de la taille des grosses particules, que nous pouvons estimer à environ 1 nm, conduisant à une distribution plutôt centrée sur 7-8 nm.

Il semble donc que la fluence joue un rôle assez limité sur la taille des particules, dans la mesure où la taille mesurée pour les particules présentes dans les couches déposées à 3 J.cm^{-2} est de l'ordre de 6 nm.

Les mesures de tailles et de densité de particules montrent que la fluence joue un rôle sur la densité, et n'a qu'une influence très limitée sur la taille des particules. Nous pouvons nous attendre à ce que, en augmentant encore la fluence, nous atteignons une saturation dans la densité de particules.

1.3.2. Couches réalisées à 9 J.cm^{-2}

Nous avons aussi déposé des couches d'AlN de 20 nm d'épaisseur à une fluence de 9 J.cm^{-2} selon la même procédure que précédemment. La figure 5.6 montre l'analyse d'une telle couche.

La structure de cette couche est relativement proche de celle que nous avons observé pour les couches déposées à une fluence de 6 J.cm^{-2} , à savoir des nanoparticules cristallisées dans une matrice amorphe. La taille moyenne des particules semble très légèrement supérieure à ce que nous avons observé précédemment : 7,5 nm de diamètre (au lieu de 6 nm pour les couches déposées à 6 J.cm^{-2}), mesure que nous pouvons majorer d'environ 1 nm pour les mêmes raisons que précédemment.

La densité déduite du comptage des particules sur les clichés est du même ordre de grandeur que la densité de particules déposées à 6 J.cm^{-2} , soit environ 10^{12} cm^{-2} .

La transformée de Fourier associée à cette image (figure 5.6) montre des spots de diffraction répartis sur deux cercle distincts, indiquant la présence d'au moins deux orientations cristallographiques. Les mesures de distances inter-réticulaires des plans indiquent que ces spots correspondent aux orientations (002) et (101).

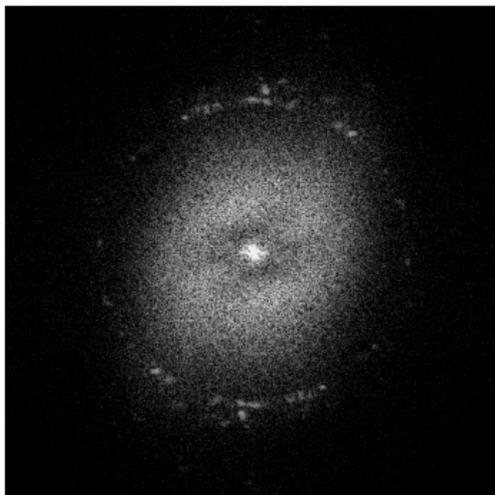
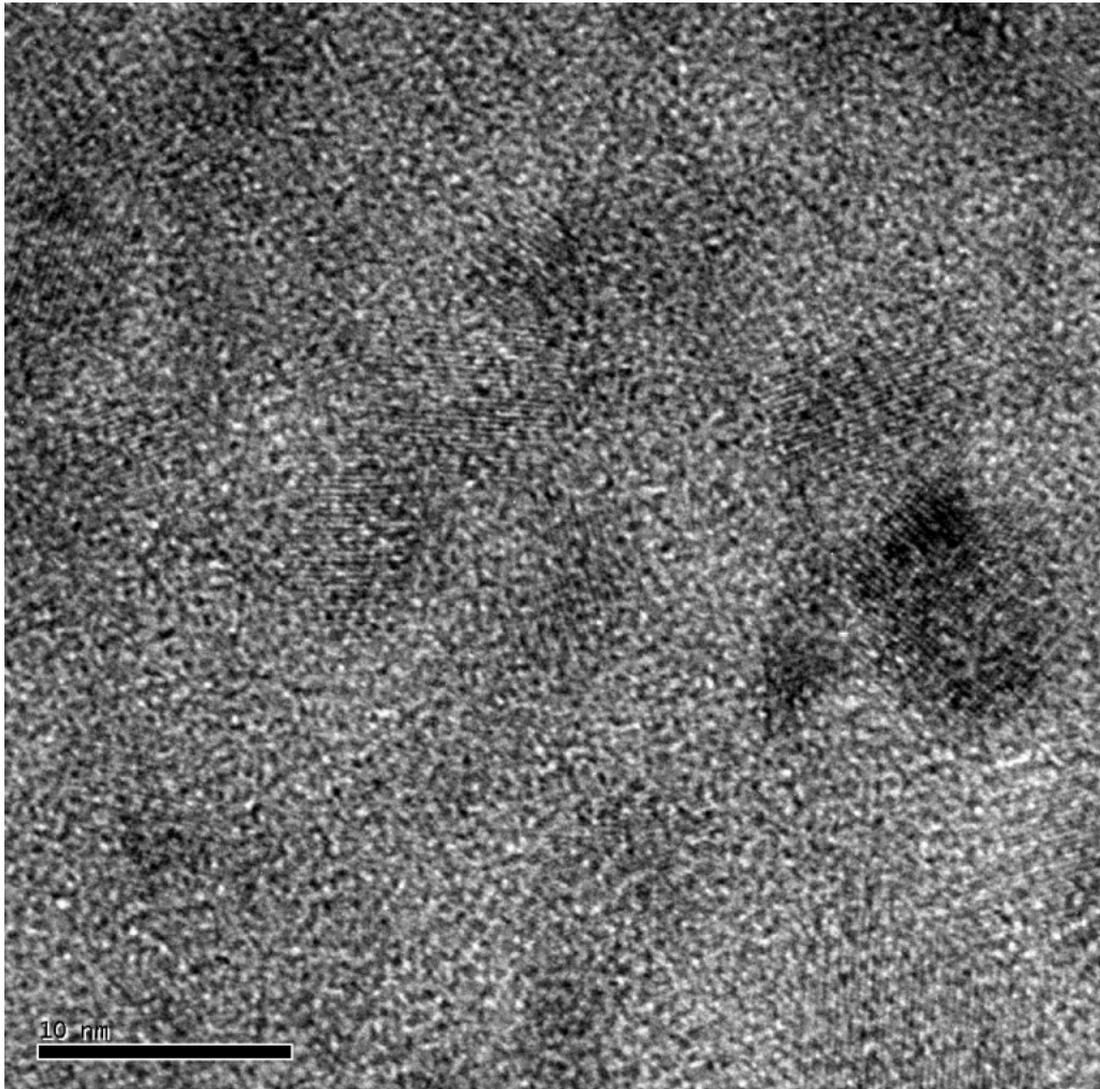


Figure 5.6 : Image MET haute résolution en champ clair d'une couche d'AlN déposée à une fluence de 9 J.cm^{-2} , et transformée de Fourier associée.

I.4. Discussion

Quelle que soit la fluence utilisée pour réaliser les dépôts, toutes les couches déposées à température ambiante présentent le même type de structure : une matrice amorphe constituée d'AlN dans laquelle sont noyées des nanoparticules cristallisées d'AlN.

La fluence semble avoir deux effets sur les nanoparticules :

- pour les basses fluences, nous observons essentiellement une augmentation de la densité de particules dans les couches lorsque la fluence augmente de 3 à 6 J.cm⁻², tandis que la taille des particules semble identique (~ 7 nm de diamètre);

- pour des fluences plus élevées, l'augmentation de la fluence joue plutôt sur la taille des particules (environ 8 à 9 nm de diamètre), tandis que la densité de particules reste sensiblement identique (~ 10¹².cm⁻²).

Nous pouvons nous attendre à ce que la présence de ces nanoparticules entraîne des modifications dans les propriétés des couches, notamment au niveau des propriétés piézoélectriques.

I.5. Comparaison avec la littérature

Ces résultats peuvent être rapprochés de différents travaux présentés dans la littérature.

An *et al.* [An] ont déposé par ablation laser des couches d'AlN sur silicium (100) à différentes températures et une pression de 6,67 10⁻⁷ mbar. Une analyse par MET haute résolution montre que la couche d'AlN déposée à température ambiante est composée de nano-colonnes, de 20 nm de haut et 6 nm de large, tandis que la croissance de la couche a lieu selon l'axe *c*. La couche d'AlN est entièrement cristallisée, et les clichés MET ne montrent pas de zone amorphe. Ces différences par rapport à nos résultats pourraient s'expliquer par la pression de dépôt différente de la nôtre, et peut être également par une fluence différente (non précisée).

De leur côté, Brien *et al.* [Brien] ont étudié l'influence de la pression et de la puissance RF sur la microstructure de couches minces d'AlN de 200 nm d'épaisseur déposées par pulvérisation RF à une température inférieure à 50°C. Selon les conditions de dépôt, la microstructure passe d'une structure colonnaire (faible pression et puissance élevée, i.e. des particules possédant une énergie cinétique élevée) à une structure totalement amorphe (pression élevée, faible puissance, d'où une énergie cinétique des particules incidentes très faible). Une structure intermédiaire est composée d'une matrice amorphe dans laquelle sont noyées des nanoparticules cristallisées. La taille moyenne de ces nanoparticules est de 1,7 nm, avec une taille maximale de 8 nm. La présence d'oxygène dans les couches et le taux de dépôt

semblent influencer l'évolution de la structure : les couches qui présentent des nanoparticules cristallisées dans une matrice amorphe possèdent une forte concentration en oxygène (> 15% at.) et un taux de dépôt très faible (< 0,05 Å.s⁻¹).

D'autres couches d'AlN nanocristallisées ont été obtenues, mais à des températures supérieures. Lim *et al.* [Lim] ont déposé des couches d'AlN dopées Eu par pulvérisation magnétron RF à une température de 300°C. D'après les analyses MET et par diffraction des rayons X, les couches sont amorphes. Après recuit à 750°C sous flux d'argon, les couches présentent une nanocristallisation caractéristique de la structure hexagonale de l'AlN. La taille des nanocristaux est d'environ 3-5 nm. Cette nanocristallisation est un sensibilisateur des ions europium, conduisant à une photoluminescence dans le visible.

Enfin, Dixit *et al.* [Dixit] ont déposé par un procédé d'arc filtré des couches d'AlN qui présentent une nanocristallisation pour une température de dépôt supérieure ou égale à 200°C. A cette température, la taille des cristallites est comprise entre 2 et 10 nm. A 800°C, la taille des cristallites augmente (entre 25 et 35 nm) et un effet de texturation est observé par diffraction des électrons.

II. Analyses par diffraction des rayons X en incidence faible

Pour compléter les résultats obtenus par analyses MET, nous avons effectué une étude par diffraction des rayons X en incidence faible. Les résultats présentés ci-dessous représentent les analyses préliminaires sur des couches d'AlN de 200 nm d'épaisseur, déposées à température ambiante, à une fluence de 6 J.cm⁻² et à une pression de 10⁻³ mbar d'azote sur substrat SiO₂/Si (épaisseur de la silice : 1 µm).

II.1. Analyse microstructurale par diffraction des rayons X

Les pics de diffraction d'un cristal parfait consistent en des pics de Dirac. Dans le cas de matériaux réels qui présentent des tailles de cristaux finies et de nombreux défauts (microdéformations, dislocations, fautes de croissance, macles...), les pics de diffraction sont élargis.

Le profil de raie f propre à l'échantillon (appelé aussi profil pur) peut s'écrire comme le produit de convolution d'un profil dû à l'effet de la taille des grains f_T , d'un profil dû aux microdéformations f_M et d'un profil dû aux fautes d'empilement f_F , soit :

$$f(2\theta) = f_T(2\theta) * f_M(2\theta) * f_F(2\theta) \quad (5)$$

Une autre cause d'élargissement est l'instrument lui même qui présente différentes aberrations, l'empêchant d'atteindre une résolution angulaire parfaite. Par conséquent, le

profil h des pics de diffraction enregistrés correspond au produit de convolution de la fonction d'appareil g par le profil pur f de l'échantillon :

$$h(2\theta) = f(2\theta) * g(2\theta) \quad (6)$$

Comme nous allons le voir par la suite, l'effet de l'instrument est très faible, voire négligeable, comparé à celui de l'échantillon.

L'étude directe des profils de raies est généralement délicate et pas très bien adaptée lorsque, comme c'est le cas ici, les raies de diffraction sont fortement superposées. Il est préférable dans ce cas de travailler plutôt sur les largeurs de raies.

L'effet du produit de convolution sur les largeurs dépend de la forme du profil de raie. Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode de Langford [Langford], basée sur l'utilisation de fonctions de Voigt. Ces fonctions sont définies comme la convolution d'une fonction gaussienne et d'une fonction de Lorentz, leur profil est donc symétrique. Si β_G et β_L sont respectivement les largeurs intégrales des fonctions gaussienne et lorentzienne, la largeur intégrale de la fonction de Voigt est donnée par la relation :

$$\beta = \frac{\beta_G \cdot \exp(-k^2)}{1 - \operatorname{erf}(k)} \quad (7)$$

$$\text{où } k = \frac{\beta_L}{\sqrt{\pi} \cdot \beta_G} \quad (8)$$

avec $\operatorname{erf}(k)$ fonction d'erreur.

La convolution de deux fonctions de Voigt étant également une fonction de Voigt, la convolution de la fonction d'appareil avec le profil pur est effectuée analytiquement sur les largeurs intégrales à l'aide des relations suivantes :

$$\beta_{fL} = \beta_{hL} - \beta_{gL} \quad (9)$$

pour la composante lorentzienne et

$$\beta_{fG}^2 = \beta_{hG}^2 - \beta_{gG}^2 \quad (10)$$

pour la composante gaussienne.

Les relations (9) et (10) peuvent être adaptées à la relation (5) pour le profil pur.

Les contributions des effets de taille de grains (T) et des microdéformations (M) sur l'élargissement des raies sont données par les relations suivantes :

$$\beta_T(2\theta) = \frac{\lambda}{L \cdot \cos\theta} \quad (11) : \text{loi de Scherrer}$$

$$\text{et } \beta_M(2\theta) = \eta \cdot \tan\theta \quad (12) \text{ [Wilson]}$$

où β représente la largeur intégrale du profil de diffraction, L est la dimension apparente des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans diffractants, et η est le paramètre de microdéformations apparentes mesuré également perpendiculairement aux plans diffractants.

En unités du réseau réciproque, la largeur β d'une raie devient :

$$\beta^* = \frac{\beta \cdot \cos\theta}{\lambda} \quad (13)$$

et les relations (11) et (12) se réduisent à :

$$\beta_T^* = \frac{1}{L} \quad (14)$$

$$\beta_M^* = \frac{\eta}{2} \cdot d^* \quad (15)$$

où d^* est l'inverse de la distance inter-réticulaire : $d^* = \frac{2 \cdot \sin\theta}{\lambda}$ (16).

L'élargissement dû à l'effet de taille est indépendant de l'ordre de diffraction, alors que l'élargissement dû aux microdéformations en dépend. Ainsi, en principe, il est possible de distinguer les différents effets qui contribuent à l'élargissement des raies en traçant l'évolution de la largeur β^* en fonction de d^* : c'est le tracé de Williamson-Hall [Williamson]. Nous obtenons généralement des droites dont les ordonnées à l'origine nous indiquent l'inverse de la taille des cristallites et les pentes nous renseignent sur les microdéformations.

Notons que ce qui vient d'être dit ne s'applique qu'au cas où l'élargissement des raies est indépendant de l'orientation cristallographique (élargissement isotrope).

Dans le cas où l'élargissement est anisotrope, il est nécessaire que plusieurs ordres de réflexion sur une même famille de plans ((h00) par exemple) apparaissent dans le diagramme de diffraction. S'il n'apparaît qu'un ordre dans le diagramme ((100) par exemple), il devient très difficile, voire impossible, de séparer les contributions de chacun des effets.

L'effet des fautes d'empilement sur l'élargissement est plus compliqué. La largeur β_F dépend à la fois de la structure cristalline du composé et de la famille de plans considérée. Elle est en revanche indépendante de d^* . Dans le cas d'une structure pouvant être décrite par un empilement hexagonal compact, comme AlN, les fautes d'empilement peuvent se répartir selon des plans compacts (00*l*) perpendiculaires à l'axe *c*, et la largeur β_F s'écrit [Wilson] :

- si $h-k = 3N$, alors $\beta_F^* = 0$ (17);

- si $h-k = 3N \pm 1$ et *l* pair alors $\beta_F^* = \frac{3a \cdot \cos\psi}{2c}$ (18);

- si $h-k = 3N \pm 1$ et l impair alors $\beta_F^* = \frac{\alpha \cdot \cos \psi}{2c}$ (19)

où ψ est l'angle entre l'axe c et la normale aux plans diffractant, N est un entier et α la probabilité de trouver des fautes d'empilement. Ceci implique que β_F^* est également nulle pour les réflexions de Bragg ($hk0$).

II.2. Procédure expérimentale

Nous avons, pour effectuer ces mesures, utilisé le dispositif décrit dans le chapitre 2 (§ C.II.3). L'échantillon a été placé sur un demi-wafer de silicium et maintenu en position à l'aide de Patafix[®]. Un porte-substrat tournant permet de choisir l'angle d'incidence du faisceau de rayons X sur l'échantillon. Nous avons choisi un angle d'incidence de $0,4^\circ$, angle qui permet à la fois d'augmenter le volume diffractant et de fortement diminuer le signal de diffusion de la silice amorphe du substrat. Plusieurs jours de pose ont été nécessaires pour collecter un maximum de photons sur les raies les plus intenses.

La figure 5.7 présente le diagramme de diffraction des rayons X à un angle d'incidence de $0,4^\circ$ d'une couche d'AlN de 200 nm d'épaisseur.

Nous observons un signal important aux faibles angles dû à la diffusion de l'air, ainsi qu'un dôme vers 20° qui correspond au signal de la silice. Nous pouvons noter également des oscillations de faible amplitude vers 15° . Ces oscillations sont dues au fait que le détecteur courbe à localisation ne possède pas une linéarité intégrale parfaite et sont sans importance pour la suite de ce travail.

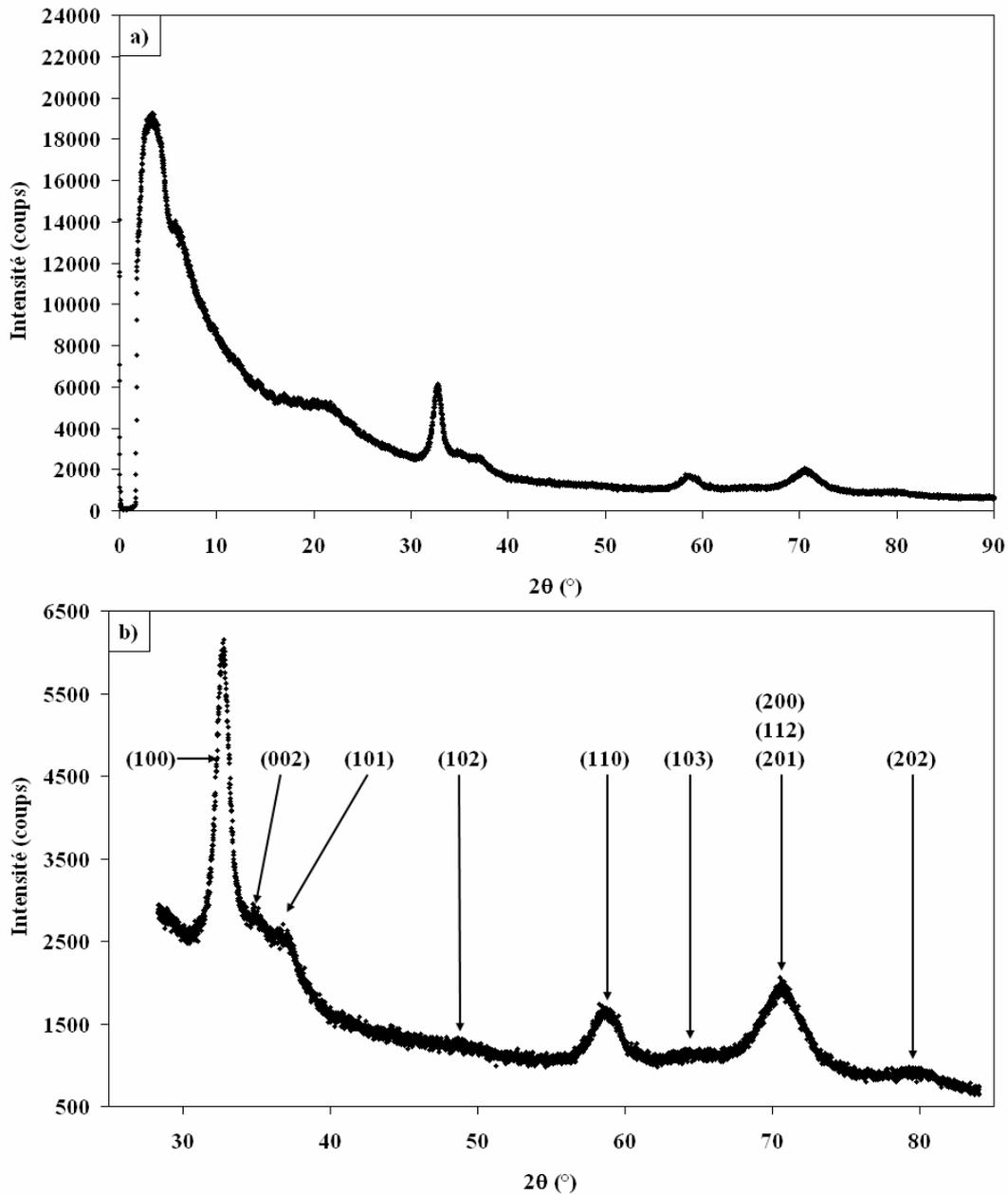


Figure 5.7 : (a) Diagramme de diffraction des rayons X en incidence faible (angle d'incidence : $0,4^\circ$) d'une couche d'AlN de 200 nm d'épaisseur déposée à température ambiante, à une pression de 10^{-3} mbar d'azote et une fluence de 6 J.cm^{-2} ; (b) zoom permettant de faire ressortir les pics de l'AlN.

Concernant le diagramme de diffraction à proprement parler, nous pouvons noter des pics de diffraction dont les positions indiquent qu'ils appartiennent tous à la structure hexagonale de l'AlN :

- deux pics très nets à $32,8^\circ$ et 59° correspondant aux plans (100) et (110);
- deux pics moins nets à $35,1^\circ$ et $36,7^\circ$, qui correspondent aux plans (002) et (101);
- enfin, le pic à $70,8^\circ$, assez large, qui correspond aux plans (200), (112) et (201).

Le rapport signal/fond n'étant pas très bon (rappelons que le volume diffractant est très faible), le nombre de pics de diffraction parfaitement observables par diffraction des rayons X semble plus petit que celui obtenu par diffraction des électrons. Nous devinons cependant la présence, certes faible, de différents pics à 49° , $64,5^\circ$ et 80° , correspondant respectivement aux plans (102), (103) et (202) de la structure hexagonale de l'AlN.

II.3. Résultats

Le traitement des diagrammes de diffraction a été effectué par ajustement pic à pic. Développé dans les années 1970 [Taupin, Sonneveld, Parrish], l'ajustement pic à pic consiste à décomposer le diagramme en ses réflexions de Bragg, et à ajuster un modèle représentant correctement une raie ou un groupe de raies partiellement superposées. Les paramètres du modèle sont la position, la largeur, l'allure et l'intensité des raies.

Pour cela, nous avons utilisé le logiciel Peakoc [Peakoc]. Développé en langage de programmation C++ et fonctionnant sur PC Windows, Peakoc est un logiciel d'ajustement pic à pic par la méthode des moindres carrés.

Nous avons utilisé des fonctions de Voigt pour les profils de raies et une parabole pour représenter le fond continu. L'ajustement se fait par variation des différents paramètres qui définissent les courbes calculées pour chaque pic jusqu'à minimisation des différences entre les données expérimentales et les profils calculés.

La figure 5.8 montre l'ajustement de la courbe expérimentale dans la plage $26-44,5^\circ$ par trois fonctions de Voigt correspondant aux trois familles de plans (100), (002) et (101). L'ajustement des données expérimentales est "bon" dans la mesure où la très grande majorité des écarts en chaque point est comprise entre $+3\sigma$ et -3σ , où σ correspond à l'écart-type.

Notons qu'il a été nécessaire de contraindre les largeurs des pics (002) et (101) à la même valeur car ces pics sont fortement recouverts. De plus, la valeur de β_G pour ces deux raies a été fixée à la valeur β_G de l'instrument car leur composante gaussienne est très petite.

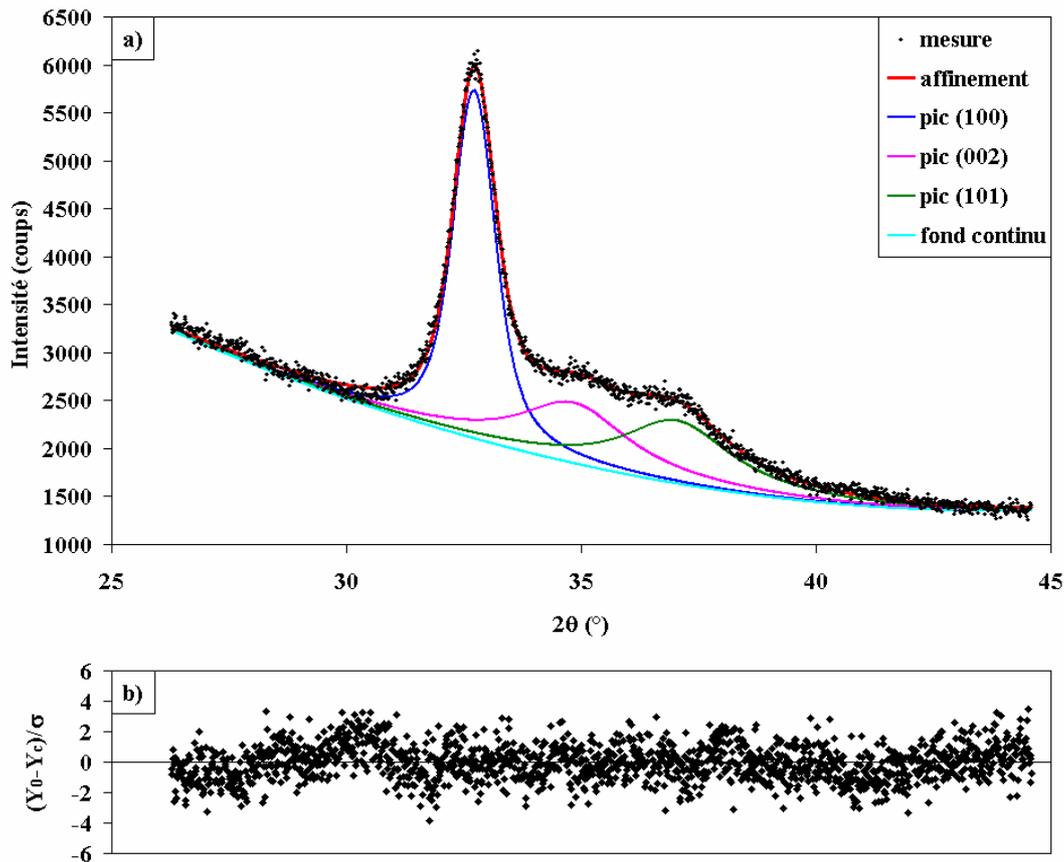


Figure 5.8 : Ajustement pic à pic du diagramme de diffraction de la figure 5.7 dans la plage angulaire 26-44,5° (a), écart entre mesure et modélisation rapporté à l'écart-type σ (b).

L'ajustement du diagramme a permis de préciser la position des pics de diffraction les mieux définis, de calculer les distances inter-réticulaires des plans correspondants (tableau 5.2) et d'en déduire les paramètres de maille. Ceux-ci ont été estimés à $a = 3,13 \pm 0,01 \text{ \AA}$ et $c = 5,07 \pm 0,01 \text{ \AA}$. Ces paramètres sont supérieurs à ceux de l'AlN massif ($a = 3,11 \text{ \AA}$ et $c = 4,97 \text{ \AA}$), mais sont en bon accord avec ceux déterminés à partir des clichés de diffraction obtenus au MET ($a = 3,2 \pm 0,1 \text{ \AA}$ et $c = 5,1 \pm 0,1 \text{ \AA}$).

Plan			Position des pics 2θ (°)		Distance inter-réticulaire d_{hkl} (Å)	
h	k	l	DRX	MET	DRX	MET
1	0	0	32,72	32,41	2,73	2,76
0	0	2	34,87	34,90	2,57	2,56
1	0	1	37,04	36,61	2,42	2,45
1	1	0	58,67	57,73	1,57	1,59

Tableau 5.2 : Position des pics de l'AlN déterminées par ajustement pic à pic, et calcul des distances inter-réticulaires correspondantes. Comparaison avec les résultats MET.

Il ne nous a pas été possible d'affiner le massif à 71°, dans la mesure où il est constitué de trois pics trop fortement superposés pour être décomposés par ajustement pic à pic.

L'ajustement des quatre pics de diffraction a permis de remonter aux valeurs de leurs élargissements β_G et β_L . Connaissant la contribution de l'instrument précédemment mesurée par O. Masson [Masson] à partir de LaB₆ (matériau standard de mesure certifié par le NIST (National Institute of Standards and Technology, Etats-Unis)), nous avons pu calculer, à l'aide des relations (7) à (10), les élargissements β_G et β_L et l'élargissement β de la fonction de Voigt du profil pur. Ces résultats sont rassemblés dans le tableau 5.3. Nous pouvons remarquer que l'élargissement instrumental a très peu d'effet sur la détermination des largeurs totales du profil pur.

Plan (<i>hkl</i>)	Profil mesuré		Profil instrumental		Profil pur		Largeur du profil pur β (°)
	β_G (°)	β_L (°)	β_G (°)	β_L (°)	β_G (°)	β_L (°)	
(100)	0,653	1,128	0,48	0,014	0,442	1,114	1,320
(002)	0,53	4,169	0,53	0,014	0	4,155	4,155
(101)	0,56	4,169	0,56	0,014	0	4,155	4,155
(110)	1,660	1,819	0,78	0,021	1,466	1,798	2,770

Tableau 5.3 : Largeurs gaussiennes et lorentziennes des profils mesuré, instrumental et pur; largeur de la fonction de Voigt du profil pur.

Les valeurs de β^* pour chacun des pics de diffraction sont rassemblées dans le tableau 5.4 avec les valeurs de l'inverse de la distance inter-réticulaire d^* .

Plan (<i>hkl</i>)	(100)	(002)	(101)	(110)
d^* (Å ⁻¹)	0,3657	0,3890	0,4124	0,6360
β^* (Å ⁻¹)	0,0143	0,0449	0,0446	0,0274

Tableau 5.4 : Taille des grains déterminée par ajustement pic à pic du diagramme de DRX en incidence faible d'une couche d'AlN de 200 nm d'épaisseur déposée à température ambiante, à une pression de 10⁻³ mbar d'azote et une fluence de 6 J.cm⁻².

Nous constatons que les valeurs de β^* sont très différentes pour les trois premières orientations, alors que les valeurs de d^* correspondantes sont très proches. Ceci indique qu'il existe une forte anisotropie d'élargissement. Malheureusement, nous n'avons pas pu mesurer différents ordres de réflexion d'une même famille de plans, ce qui rend impossible la séparation complète des différentes causes d'élargissement.

Parmi les trois effets (effet de taille, effet de microdéformations et effet des fautes d'empilement) qui peuvent concourir à l'élargissement de la raie (100), l'effet des microdéformations est faible du fait de la faible valeur de d^* . De plus, la largeur de la raie n'est pas affectée par les fautes d'empilement car nous sommes dans le cas où $l = 0$, et donc $\beta_F^* = 0$. Par conséquent, nous pouvons raisonnablement penser que l'élargissement de la raie (100) est majoritairement dû à un effet de taille. Dans ce cas, nous pouvons en déduire une taille de cristallites quasiment égale à 7 nm. Ceci est en bon accord avec ce que nous avons observé au MET pour des couches déposées à la même fluence.

Pour les plans (110), l'influence des fautes d'empilements n'est pas visible non plus ($l = 0$). En revanche, la valeur de β^* pour cette raie est deux fois plus élevée que celle de la raie (100). Ceci indique qu'il peut y avoir un effet de microdéformations et/ou un effet d'anisotropie de taille et donc de forme des particules, sur l'élargissement. Comme les observations MET ne nous ont pas indiqué ce genre d'anisotropie (la forme des particules semble sphérique), nous pouvons plutôt conclure à la présence de microdéformations.

Enfin, il est difficile d'extraire des informations microstructurales pertinentes des raies (002) et (101) car d'une part, ces raies sont de faible intensité et d'autre part, elles sont fortement superposées, ce qui nous a d'ailleurs obligé à contraindre leur largeur. Nous pouvons cependant noter que leur largeur très importante ne peut s'expliquer seulement par la présence d'effets de taille et de microdéformations isotropes. Il est très probable qu'il existe une contribution de l'effet des fautes d'empilement, notamment sur l'élargissement de la raie (101) qui est affectée par cet effet (cf. relation 19 avec $N = 0$ et l impair).

C. Optimisation des paramètres de dépôt d'AlN

A l'issue des expériences précédentes, nous nous sommes intéressés à l'influence du paramètre fluence sur la structure cristalline de couches d'AlN déposées à différentes températures sur substrats Si-Mo, à des fluences de 6 et 9 J.cm⁻², ceci dans le but d'optimiser la croissance de couches d'AlN orientées (002) en vue des applications FBAR.

La pression de dépôt est fixée ici à 10⁻³ mbar, valeur conduisant à la plus forte orientation (002) des couches d'AlN (cf. chapitre IV).

Les résultats concernant les couches déposées à 3 J.cm⁻² sont reportées précédemment (cf. chapitre IV, paragraphe C.II).

I. Fluence de 6 J.cm^{-2}

La figure 5.9 présente les diagrammes de diffraction de rayons X de couches d'AlN déposées à une fluence de 6 J.cm^{-2} , à une pression de 10^{-3} mbar d'azote et à différentes températures.

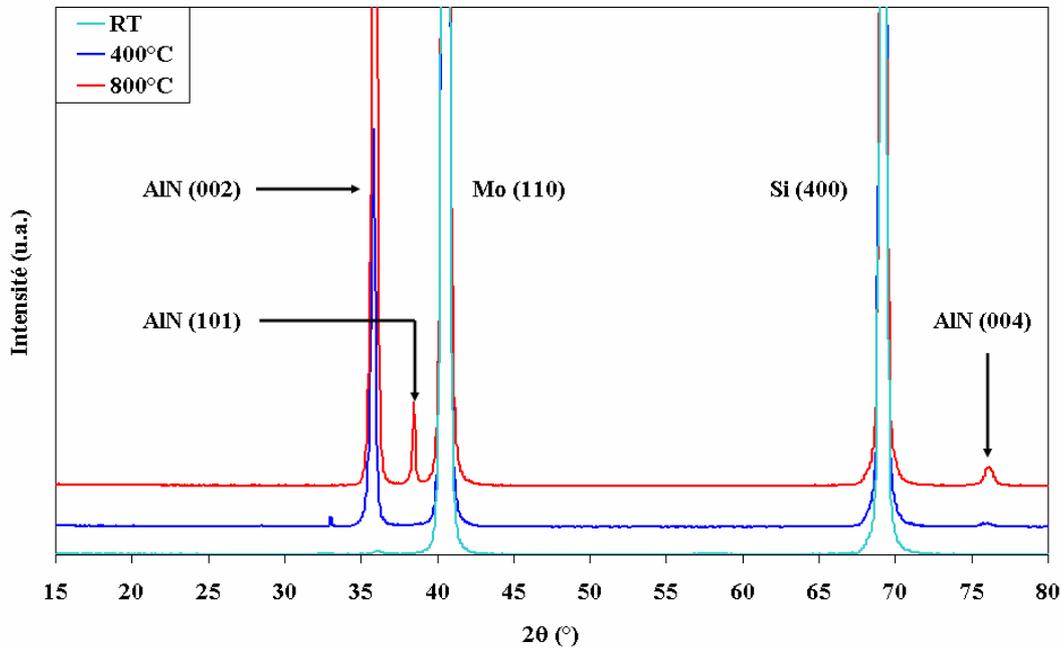


Figure 5.9 : Diagrammes de diffraction des rayons X de couches d'AlN déposées à 400°C et 800°C, à une pression de 10^{-3} mbar et une fluence de 6 J.cm^{-2} .

Les diagrammes de diffraction des rayons X montrent une forte orientation (002) à des températures de 400°C et 800°C. De plus, nous pouvons noter la présence de l'orientation (004) à 76°, plus faible à 400°C qu'à 800°C. L'état de cristallisation est très bon, avec largeur à mi-hauteur de la rocking-curve du pic (002) de $1,8^\circ$ pour les couches déposées à 800°C. Il apparaît cependant l'orientation (101) à $38,5^\circ$.

A l'inverse, les couches réalisées à température ambiante ne montrent aucun pic caractéristique de la structure de l'AlN. Nous pouvons supposer que ces couches possèdent une nanocristallisation, comme nous l'avons observé précédemment.

Nous avons calculé les paramètres de maille a et c , ainsi que la taille des domaines de diffraction. Pour les couches réalisées à 400°C, le paramètre c a été estimé à $5,01 \pm 0,02 \text{ \AA}$ et la taille des domaines diffractant à $30 \pm 6 \text{ nm}$. Pour celles réalisées à 800°C, les paramètres a et c ont été estimés à $3,06 \pm 0,01 \text{ \AA}$ et $5,00 \pm 0,02 \text{ \AA}$ respectivement, tandis que la taille des domaines de diffraction pour les raies (002) et (101) a été estimée à $33 \pm 7 \text{ nm}$ et $42 \pm 10 \text{ nm}$.

respectivement. Les paramètres a et c sont différents de ceux de l'AlN massif ($a = 3,11 \text{ \AA}$ et $c = 4,97 \text{ \AA}$), indiquant que les couches subissent des contraintes en compression.

II. Fluence de 9 J.cm^{-2}

Nous avons augmenté la fluence à 9 J.cm^{-2} afin de déterminer son impact sur la cristallisation des couches d'AlN, en fonction de la température de dépôt (ambiante, 400°C et 800°C). Ces résultats sont illustrés par la figure 5.10.

L'augmentation de la fluence à 9 J.cm^{-2} n'induit pas de gros changements par rapport aux couches déposées à 6 J.cm^{-2} . Ainsi, à 400°C , seule l'orientation (002) est visible, l'orientation (004) étant quasi-inexistante. A 800°C , les orientations (002) et (004) sont visibles. L'orientation (101) à $38,5^\circ$ apparaît faiblement. Un pic situé à environ $34,7^\circ$ n'a pas pu être identifié.

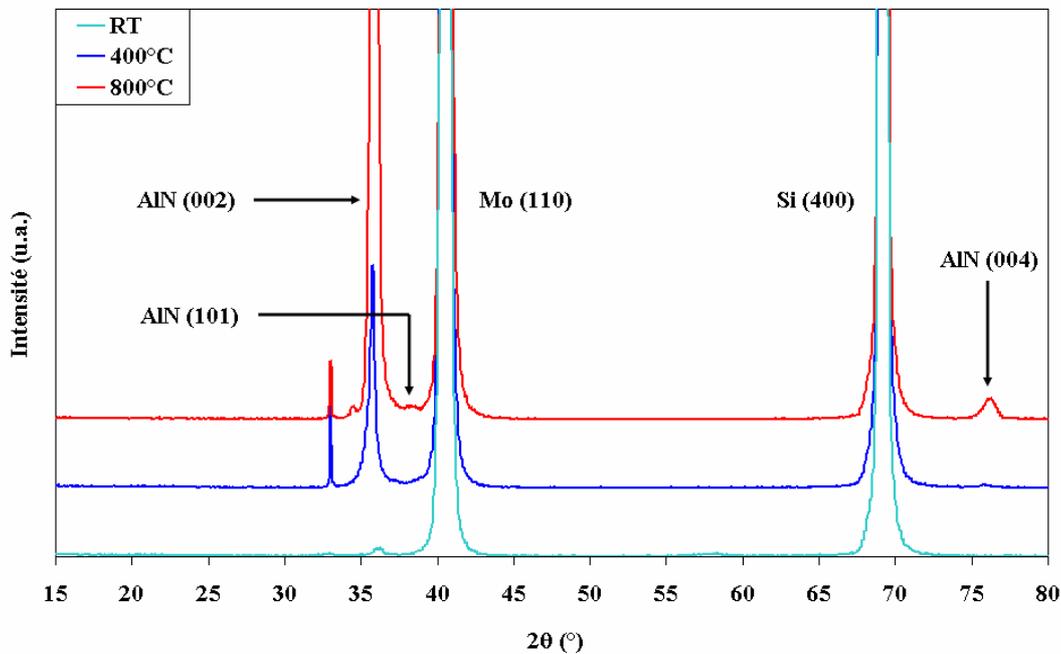


Figure 5.10 : Evolution de la cristallisation de couches d'AlN déposées à une fluence de 9 J.cm^{-2} en fonction de la température du substrat (pression d'azote pendant le dépôt : 10^{-3} mbar).

Nous avons calculé les paramètres de maille a et c , ainsi que la taille des domaines de diffraction. A 400°C , le paramètre c vaut $5,02 \pm 0,02 \text{ \AA}$ et la taille des domaines est d'environ $24 \pm 5 \text{ nm}$, tandis qu'à 800°C , les paramètres a et c sont respectivement de $3,07 \pm 0,01 \text{ \AA}$ et $4,99 \pm 0,02 \text{ \AA}$ et la taille des domaines de diffraction a été estimée à $22 \pm 4 \text{ nm}$.

Globalement, la taille des domaines de diffraction est plus faible pour les couches déposées à 9 J.cm^{-2} qu'à 6 J.cm^{-2} . Cette diminution peut être attribuée à l'augmentation de

l'énergie cinétique des atomes incidents, liée à l'augmentation de la fluence. Ces particules énergétiques viennent bombarder la couche en formation et y créer des défauts, ce qui limite les dimensions des domaines de diffraction. Dans le même temps, ces défauts permettent de libérer une partie des contraintes présentes dans les couches, ce qui permet de trouver des valeurs de paramètres de maille c proches de celles du massif (4,97 Å).

Des mesures de rocking-curve du pic (002) indiquent que la cristallisation s'améliore lorsque la température de dépôt augmente. En effet, la largeur des rocking-curves diminue de 3,5° à 2,2° lorsque la température augmente de 400°C à 800°C.

Concernant les couches déposées à température ambiante, aucun pic de diffraction n'est visible. Nous pouvons de nouveau supposer que les couches sont nanocristallisées.

III. Influences du paramètre de dépôt fluence sur les propriétés structurales des couches d'AlN

Nous avons déposé des couches d'AlN à différentes températures sur substrats Si-Mo, à des fluences de 3, 6 et 9 J.cm⁻².

Si nous comparons les résultats obtenus par diffraction des rayons X sur ces couches, nous pouvons voir que le fait d'augmenter la fluence ne permet pas de diminuer la température de dépôt pour d'obtenir des couches d'AlN orientées (002) à des températures plus faibles, si nous nous référons à l'intensité des pics (002), à la présence du pic (004) et à la présence ou non d'autres orientations de l'AlN.

Par conséquent, au niveau des propriétés cristallographiques, une fluence de 3 J.cm⁻² est suffisante pour la croissance de couches d'AlN orientées (002).

En résumé, les couches d'AlN qui présentent les meilleures caractéristiques cristallographiques (orientation (002) uniquement) sont réalisées à une fluence de 3 J.cm⁻², une pression d'azote de 10⁻³ mbar et une température de substrat comprise entre 400 et 650°C.

D. Propriétés piézoélectriques : mesure du coefficient d_{33}

Afin de constater ou non le caractère piézoélectrique des couches d'AlN déposées par ablation laser, des investigations par microscopie à force atomique en mode piézoréponse ont été menées au laboratoire LPMTM à Villetaneuse, en collaboration avec M. Florent Tétard.

Pour cela, deux séries d'échantillons, déposées sur substrats Si-Mo et d'épaisseur comprise entre 300 et 400 nm, ont été analysées :

- une première série de couches d'AlN a été déposée à une fluence de 3 J.cm⁻², à une pression de 10⁻³ mbar d'azote, dans une gamme de températures allant de l'ambiante à 800°C.

- une seconde série a été réalisée à une fluence de 6 J.cm^{-2} , à une pression de 10^{-3} mbar d'azote, pour des températures de 25°C , 400°C et 800°C .

I. Mesures

Les mesures ont été réalisées à partir de l'appareillage décrit au chapitre 2. La tension sinusoïdale de fréquence 10 kHz , appliquée à l'échantillon, est comprise entre 1 et 10 V . La vitesse de balayage de la pointe à la surface de l'échantillon est d'une ligne par seconde (512 pixels) sur une longueur de ligne de $5 \mu\text{m}$. La mesure de la tension aux bornes de la photodiode est mesurée en fonction de la tension appliquée à l'échantillon et est indicatrice du déplacement vertical de la pointe.

L'évolution de la tension mesurée aux bornes de la diode de l'AFM en fonction de la tension appliquée à l'échantillon, est linéaire, comme le montre la figure 5.11 pour une couche d'AlN déposée à 6 J.cm^{-2} à une température de 800°C .

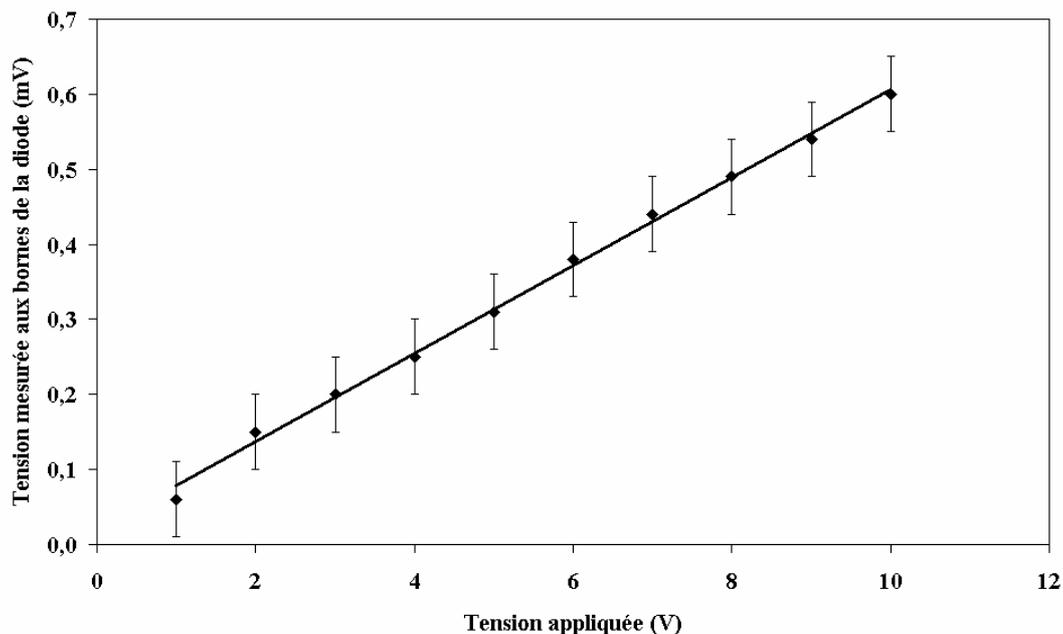


Figure 5.11 : Evolution de la tension aux bornes de la photodiode en fonction de la tension appliquée à une couche déposée à 6 J.cm^{-2} à une température de 800°C .

En calculant la pente de cette droite, puis en réalisant une courbe de force qui permet de mesurer la sensibilité de la photodiode (qui est de l'ordre de 50 à 60 nm.V^{-1}), il est possible de déterminer le coefficient piézoélectrique $d_{33\text{eff}}$. La valeur de ce coefficient piézoélectrique ne tient cependant pas compte des différents phénomènes, énumérés au chapitre 2, qui tendent à minimiser cette valeur. Une valeur plus réaliste d_{33} est donnée par la relation suivante :

$$d_{33\text{eff}} = d_{33} - 2d_{31} \frac{s_{13}}{s_{11} + s_{12}} \quad (20)$$

où d_{33} et d_{31} sont les coefficients piézoélectriques d'un matériau non lié. Pour le calcul et pour comparer avec les valeurs publiées par d'autres équipes, on suppose que $-\frac{d_{33}}{d_{31}} = 2$; les valeurs de s_{11} , s_{12} et s_{13} ont été prises à 3.10^{-12} , $-0,9.10^{-12}$ et $-0,6.10^{-12} \text{ m}^2.\text{N}^{-1}$ respectivement [Wright]. Cependant, nous rappelons qu'une valeur plus juste du rapport $-\frac{d_{33}}{d_{31}}$ a été calculée à 2,5 par Bernardini *et al.* [Bernardini].

II. Mesures et discussion

II.1. Couches d'AlN déposées en température

Le tableau 5.5 regroupe les mesures du coefficient d_{33} corrigé en fonction de la température de dépôt, pour les deux fluences de 3 et 6 J.cm^{-2} . L'erreur commise sur chaque mesure a été estimée à 10 %.

Fluence	Température de dépôt	Coefficient d_{33} pour :	
		$-\frac{d_{33}}{d_{31}} = 2$	$-\frac{d_{33}}{d_{31}} = 2,5$
3 J.cm^{-2}	400°C	3,5	3,2
	650°C	2,6	2,8
	800°C	1,4	1,3
6 J.cm^{-2}	400°C	4,2	3,9
	800°C	4,5	4,2

Tableau 5.5 : Evolution du coefficient piézoélectrique d_{33} en fonction de la température de dépôt, pour des couches réalisées à 3 et 6 J.cm^{-2} .

Les couches réalisées à une fluence de 6 J.cm^{-2} possèdent un coefficient piézoélectrique compris entre 4,2 et 4,5 pm.V^{-1} , plus élevé que celui des couches déposées à 3 J.cm^{-2} , qui est compris entre 1,4 et 3,5 pm.V^{-1} , et ce quelle que soit la température de dépôt.

Ce coefficient augmente très légèrement avec la température à une fluence de 6 J.cm^{-2} , que l'orientation des couches soit purement (002) à 400°C ou un mélange d'orientations (002) et (101) à 800°C (cf. figure 4.19).

Ces valeurs sont en bon accord avec les mesures issues de la littérature, mais sont inférieures à celles calculées par simulation [Bernardini, Kamiya] (voir tableau 5.6).

Auteurs	Coefficient piézoélectrique d_{33} (pm.V ⁻¹)	Méthode de mesure
Guy	5,6 pm.V ⁻¹	Interférométrie
Lueng	5,1 pm.V ⁻¹	Interférométrie
Mortet	4,6-5,15 pm.V ⁻¹	Piézoréponse
Dubois	2-3,5 pm.V ⁻¹	Interférométrie
Martin	2,5-5,15 pm.V ⁻¹	Interférométrie
Tonisch	5,47-7,07 pm.V ⁻¹	Interférométrie-Piézoréponse
Rodriguez	3 pm.V ⁻¹	Piézoréponse
Bernardini	5,4-6,4 pm.V ⁻¹	Calcul théorique
Kamiya	6,72 pm.V ⁻¹	Calcul théorique
Massif [Tsubouchi]	5,6 pm.V ⁻¹	Interférométrie
Nos mesures	1,4-4,5 pm.V ⁻¹	Piézoréponse

Tableau 5.6 : Données bibliographiques sur le coefficient piézoélectrique d_{33} de couches minces et de substrat massif d'AlN.

Pour les couches déposées à 3 J.cm⁻², l'évolution du coefficient piézoélectrique avec la température de dépôt est totalement différente : nous partons d'une valeur assez élevée à 400°C ($d_{33} = 3,5$ pm.V⁻¹), puis nous observons une forte diminution jusqu'à 800°C ($d_{33} = 1,4$ pm.V⁻¹).

Si nous traçons l'évolution du coefficient piézoélectrique d_{33} en fonction de la largeur à mi-hauteur du pic (002) déterminée par mesure de rocking-curve (figure 5.12), nous observons une évolution inverse à ce qu'avaient obtenu Dubois *et al.* ou Martin *et al.* [Dubois, Martin]. En effet, ils avaient montré que la valeur du coefficient piézoélectrique augmentait lorsque la largeur à mi-hauteur du pic (002) de l'AlN diminuait, c'est-à-dire lorsque l'organisation de la couche s'améliorait. Cependant, les couches d'AlN qu'ils avaient déposées par pulvérisation étaient exclusivement orientées (002).

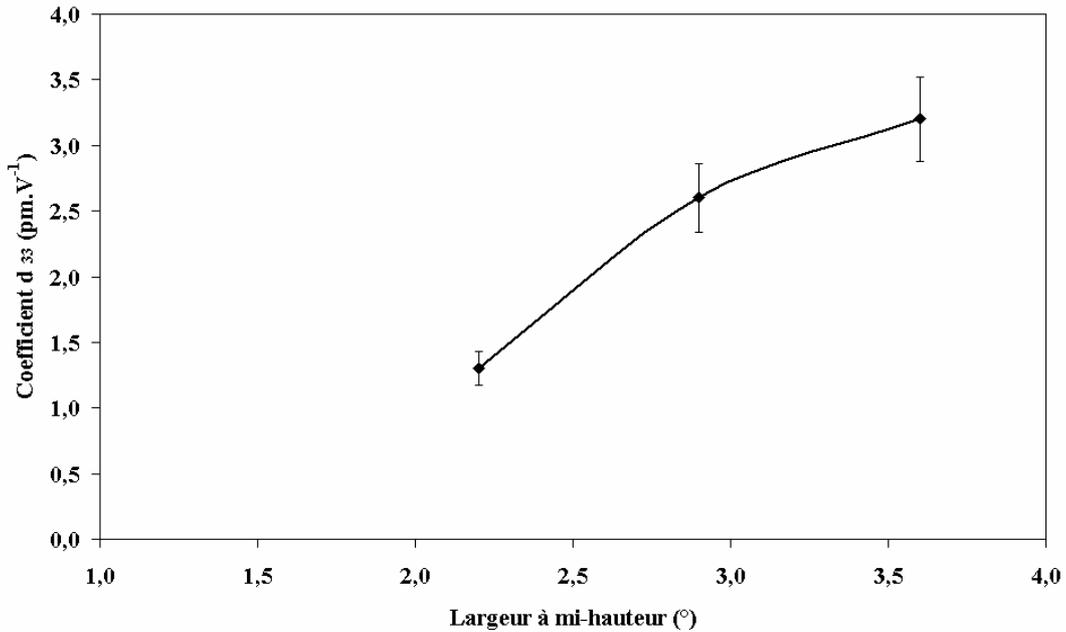


Figure 5.12 : Evolution du coefficient piézoélectrique d_{33} en fonction de la largeur à mi-hauteur du pic (002) de l'AlN déterminée par mesure de rocking-curve, pour des couches déposées à 3 J.cm^{-2} .

Or, dans notre cas, nos couches peuvent présenter l'orientation (101) en plus de l'orientation (002). Cette orientation (101) peut introduire des inversions de polarisation dans les domaines piézoélectriques (domaines polarisés selon la direction [001] et domaines polarisés selon la direction $[00\bar{1}]$), donnant ainsi une valeur moyenne du coefficient d_{33} plus petite que celle donnée par un film d'AlN purement orienté (002). Par conséquent, la mesure de la largeur à mi-hauteur du pic (002) de l'AlN par rocking-curve ne peut être considérée comme un facteur de qualité de l'activité piézoélectrique de l'échantillon, que si la couche est mono-orientée (002). Le comportement piézoélectrique d'une couche présentant de multiples orientations pourrait d'être très réduit.

Ce résultat est en accord avec Sanz *et al.* [Sanz_1], qui ont montré que l'activité piézoélectrique d'une couche d'AlN mono-orientée (002) mais avec une largeur de rocking-curve du pic (002) très grande (10, voire 20°) était supérieure à celle d'une couche multi-orientée avec une largeur de rocking-curve très faible (1 à 2°). Cependant, même pour des couches qui présentent de nombreuses orientations, l'activité piézoélectrique des couches sera d'autant meilleure que la largeur à mi-hauteur du pic (002) sera faible.

Les mesures effectuées pour les couches déposées à une fluence de 6 J.cm^{-2} indiquent que la réponse piézoélectrique des couches réalisées à 400°C et 800°C sont quasi-identiques.

Au vu des résultats obtenus à 3 J.cm^{-2} , nous nous attendions à obtenir des valeurs de coefficient d_{33} plus faibles à 800°C qu'à 400°C du fait de la présence de l'orientation (101). L'explication peut se trouver dans la taille des domaines de diffraction associés aux plans (101). Leur taille effective est d'environ 42 nm dans les couches déposées à 6 J.cm^{-2} , tandis qu'elle semble beaucoup plus faible (quelques nanomètres seulement d'après la forme du pic de diffraction) pour les couches déposées à 3 J.cm^{-2} . Ces petits domaines orientés (101) pourraient fortement diminuer la réponse piézoélectrique en provoquant une inversion de polarisation des domaines piézoélectriques, inversion moins probable ou moins facile pour des domaines plus gros.

II.2. Couches déposées à température ambiante

Les couches déposées à température ambiante présentant une nanocristallisation, il nous est apparu très intéressant de connaître l'influence de cette nanocristallisation sur les propriétés piézoélectriques de ces couches. Les résultats des mesures par piézoréponse sont rassemblés dans le tableau 5.7.

Fluence	Coefficient d_{33} pour :	
	$-\frac{d_{33}}{d_{31}} = 2$	$-\frac{d_{33}}{d_{31}} = 2,5$
3 J.cm^{-2}	2,3	2,1
6 J.cm^{-2}	3,8	3,5

Tableau 5.7 : Coefficients piézoélectriques d_{33} des couches d'AlN déposées à température ambiante en fonction de la fluence.

Nous pouvons noter que les deux échantillons réalisés à température ambiante présentent une réponse piézoélectrique non négligeable ($d_{33} = 2,1 \text{ pm.V}^{-1}$ à 3 J.cm^{-2} et $3,5 \text{ pm.V}^{-1}$ à 6 J.cm^{-2}). Ces mesures viennent confirmer ce que nous avons vu précédemment par analyses MET pour les couches d'AlN déposées à température ambiante : de telles couches possèdent une nano-structure hexagonale. Le coefficient d_{33} est plus faible pour les couches déposées à 3 J.cm^{-2} que pour celles déposées à 6 J.cm^{-2} , ce qui peut être corrélé avec la densité de particules plus faible à une fluence de 3 J.cm^{-2} qu'à une fluence de 6 J.cm^{-2} .

Cependant, il est assez étonnant de mesurer des valeurs de coefficients piézoélectriques aussi élevées pour des couches qui sont constituées d'une matrice amorphe dans laquelle sont noyées des nanoparticules d'AlN de structure hexagonale. Il a déjà été montré que les propriétés physiques d'agrégats métalliques ou de matrices dopées par des

agrégats métalliques étaient très différentes de celles de matériaux massifs ou de matrices non dopées [Buffat, Buffat_1, Dumas, Palpant].

De plus, Ahluwalia *et al.* [Ahluwalia] ainsi que Wada et Tsurumi [Wada] ont montré par des calculs, que la réponse piézoélectrique du BaTiO₃ est améliorée lorsque la taille des grains qui le constituent devient nanométrique.

Ces résultats sont très intéressants car ils vont permettre la réalisation de composants à ondes acoustiques qui pourront présenter *a priori* de bonnes performances, y compris pour des couches d'AlN déposées à température ambiante, simplifiant très fortement les étapes de fabrication des dispositifs.

E. Intégration des couches d'AlN par PLD dans des dispositifs à ondes acoustiques

Dans cette partie, nous allons étudier la réalisation de composants à ondes acoustiques de volume pour des applications télécoms hautes fréquences.

Dans le cadre d'une collaboration entre le SPCTS et XLIM, nous avons participé à la réalisation de composants à ondes acoustiques de volume. Le résonateur de type FBAR, dont l'isolation acoustique est assurée par une cavité d'air après gravure partielle du substrat (cf. chapitre 1), a été retenu pour cette étude.

La conception, la simulation et la fabrication (gravure des substrats, dépôts des électrodes) des résonateurs ont été réalisées à XLIM (thèses en cours de J. Fan et S. Giraud). Seuls les dépôts d'AlN par PLD ont été effectués au laboratoire.

I. Fabrication de dispositifs FBAR

Grâce aux résultats obtenus pour des couches minces d'AlN déposées par PLD sur des substrats Mo/AlN/SiO₂/Si (notés Si-Mo, cf. chapitres 4 et 5), nous avons réalisé des dispositifs à ondes acoustiques de volume sur ce type de substrat.

Cependant, ces substrats de Si-Mo présentent deux défauts majeurs :

- la faible résistivité du silicium, qui augmente les pertes diélectriques;
- une face arrière non polie, qui rend particulièrement délicate la gravure de la cavité servant à l'isolation acoustique.

Devant la difficulté pour nous approvisionner en substrats de silicium métallisé possédant une résistivité élevée et une face arrière polie, nous avons réalisé nous-mêmes ces substrats à partir de substrats SiO₂/Si possédant les bonnes caractéristiques.

Nous allons détailler ici les différentes étapes de la fabrication de ces résonateurs, dont la très grande partie a été réalisée en salle blanche, excepté les dépôts par pulvérisation des électrodes en molybdène et des couches d'AlN par PLD.

Pour simplifier les dénominations dans la suite de ce chapitre, les substrats Si-Mo avec face arrière non polie seront appelés Mo_1 et les substrats que nous fabriquerons à partir de substrats avec face arrière polie seront nommés Mo_2.

Quel que soit le type de substrat utilisé, la première étape consiste à graver la face arrière pour définir les cavités d'isolation acoustique. Cette gravure se déroule selon :

- dépôt par évaporation de couches protectrices de chrome de 50 nm d'épaisseur, en faces avant et arrière;
- définition sur la face arrière des zones correspondant aux fenêtres, gravure du chrome;
- gravure de la silice par de l'acide fluorhydrique HF;
- gravure pendant 6 heures dans une solution composée de 50% de TMAH et 50% d'eau;
- enlèvement des couches protectrices de chrome.

Ce procédé conduit à la réalisation des fenêtres dans le substrat, définissant une membrane de silicium d'environ 30 μm d'épaisseur et de 0,8 x 0,8 mm^2 (figure 5.13).

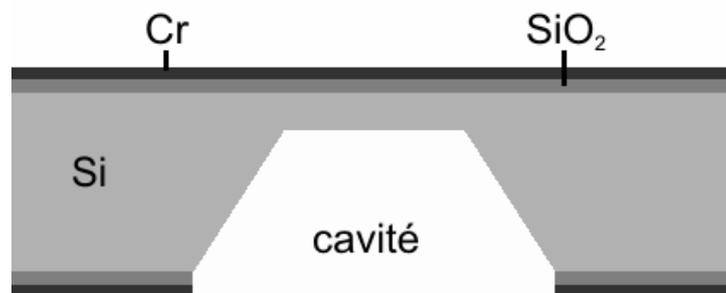


Figure 5.13 : Gravure en face arrière du substrat de silicium, permettant la création de la cavité isolante.

La figure 5.14 représente le résultat de la gravure de la face arrière pour les substrats Mo_1 (a) et Mo_2 (b). Nous pouvons voir que la cavité isolante est beaucoup mieux définie pour les substrats Mo_2, ce qui est dû à la faible rugosité de ces substrats qui induit une meilleure gravure. Le carré central, qui correspond à la membrane de SiO₂/Si qui supportera le résonateur, est lui aussi mieux défini. L'utilisation de substrats polis en face arrière permet donc une gravure plus homogène et plus précise.

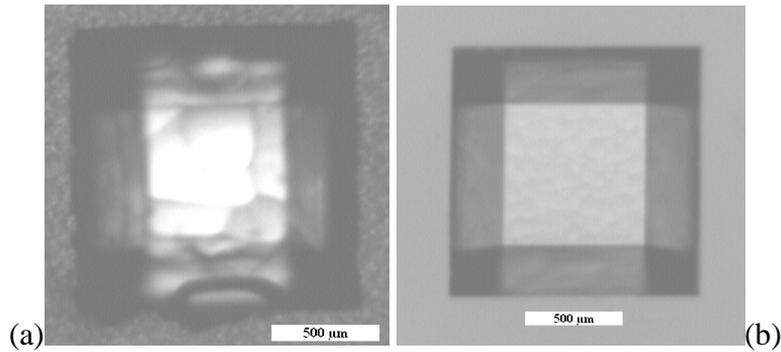


Figure 5.14 : Image au microscope optique de la membrane de SiO_2 , dans le cas d'un substrat Mo_1 (a) et Mo_2 (b).

- gravure de la couche de molybdène par une solution contenant 20 mL d'eau oxygénée, 10 mL d'ammoniaque et 20 mL d'eau pour former les électrodes inférieures (figure 5.15).

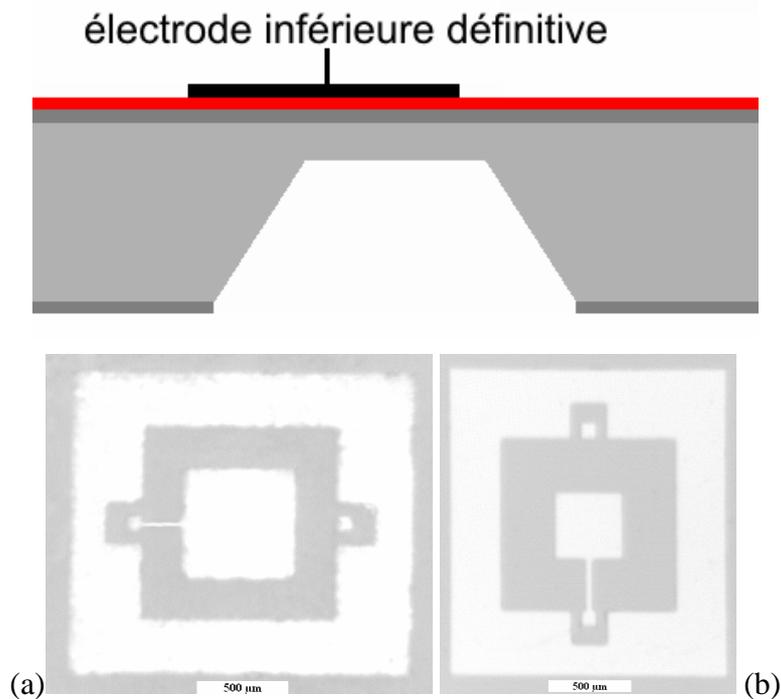


Figure 5.15 : Gravure de la couche de molybdène pour former l'électrode inférieure; image au microscope optique de l'électrode inférieure d'un substrat Mo_1 (a) et Mo_2 (b).

Nous pouvons voir sur l'image au microscope optique de la figure 5.15.a, que la gravure a altéré la qualité de l'électrode des substrats Mo_1 : bords mal définis, surface rugueuse ... Nous pouvons donc nous attendre à avoir des difficultés à obtenir des couches d'AlN de bonne qualité.

A l'inverse, les électrodes déposées sur les substrats Mo_2 (figure 5.15.b) ont une forme plus régulière et mieux définie. Elles présentent quand même quelques défauts à leur surface.

- dépôt de la couche d'AlN d'environ 400 nm d'épaisseur (figure 5.16).

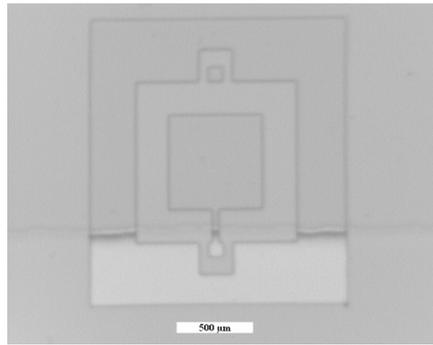


Figure 5.16 : Image au microscope optique d'une couche d'AlN déposée sur un substrat Mo₂.

- dépôt de l'électrode supérieure en molybdène déposée par pulvérisation DC (puissance : 200 W) d'une cible de molybdène sous Ar (pression : 10^{-2} mbar) à température ambiante;
- gravure de la couche de molybdène;
- dépôt d'une couche de chrome sur les deux faces du substrat;
- fin de la gravure du silicium dans une solution à base de TMAH de façon à ne laisser qu'une membrane constituée de la couche de silice thermique et de la sous-couche d'AlN.

Nous obtenons finalement les résonateurs de la figure 5.17.

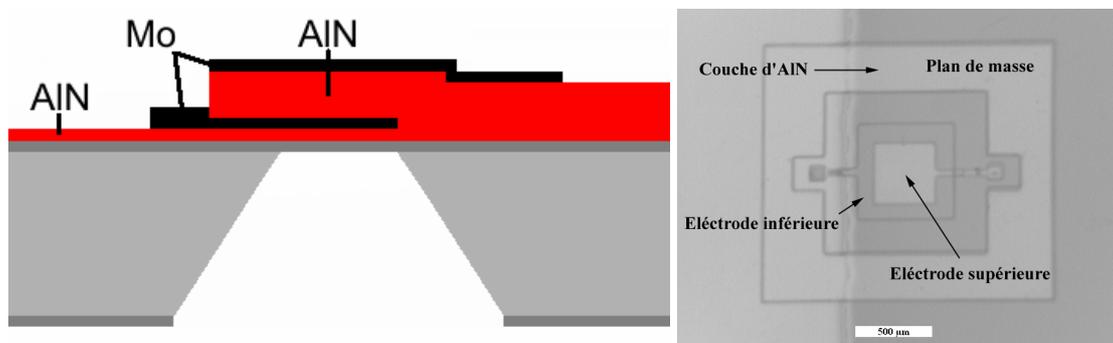


Figure 5.17 : Résonateur final : schéma en coupe et image au microscope optique d'un résonateur sur substrat Mo₂.

II. Etude des propriétés des couches de molybdène servant d'électrodes inférieures en fonction des conditions de dépôt

Comme nous l'avons précisé précédemment, du fait de la difficulté d'approvisionnement en substrats Mo₁, nous nous sommes attachés à la réalisation de nos propres substrats Mo₂.

Les couches de molybdène qui servent à la réalisation des électrodes ont été déposées par pulvérisation DC sur des substrats SiO₂/Si selon les conditions données dans le tableau 5.8. Les électrodes inférieures ont été réalisées en chauffant le substrat. Les électrodes supérieures quant à elles ont été déposées à température ambiante car seule la propriété de conduction électrique du molybdène est recherchée.

Gaz	Ar
Pression	10 ⁻² mbar
Puissance DC	200 W
Distance cible-substrat	10 cm
Température de dépôt	200-400°C
Épaisseur	350-400 nm
Décapage de la cible	1 min

Tableau 5.8 : Conditions de dépôt des couches de molybdène par pulvérisation DC.

Kamohara *et al.* [Kamohara] ont étudié l'influence d'une sous-couche d'AlN réalisée par pulvérisation RF et insérée entre la couche de silice thermique de substrats SiO₂/Si et l'électrode de Mo, également déposée par pulvérisation RF. Ils ont montré que la cristallisation de la couche de molybdène, et par conséquent celle d'AlN, étaient fortement améliorées par la présence de la sous-couche d'AlN. Les sous-couches d'AlN servent donc de barrière à la diffusion de l'oxygène et de couche d'amorçage à la croissance de la couche de molybdène.

Nous avons par conséquent essayé de déterminer l'influence de telles sous-couches d'AlN sur les propriétés structurales et électriques des couches de molybdène. Les couches ont été déposées par PLD à une température de 800°C, une pression d'azote de 10⁻³ mbar et une fluence de 3 J.cm⁻². Leur épaisseur est comprise entre 0 (pas de sous-couche) et 50 nm, du même ordre de grandeur que celle de la sous-couche des substrats Mo_1 (15 nm).

II.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

Les couches de molybdène ont été caractérisées par diffraction des rayons X en géométrie θ -2 θ de façon à vérifier qu'elles présentent l'orientation préférentielle (110), orientation qui permet la croissance de couches d'AlN orientées (002) [Akiyama, Sanz, Lee, Jakkaraju]. Cette croissance est permise grâce à la très faible différence de paramètres de maille a , qui sont de 3,15 et 3,11 Å pour Mo et AlN respectivement, soit un désaccord de maille de 1,2%.

La figure 5.18 présente les diagrammes de diffraction de rayons X des couches de Mo déposées directement sur des substrats SiO₂/Si.

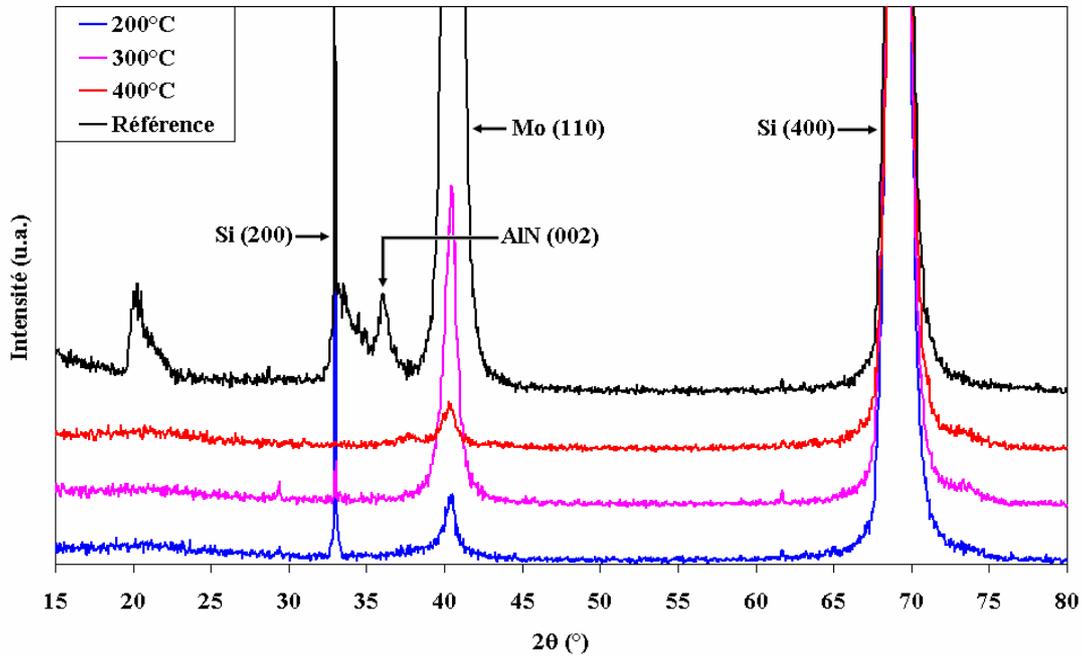


Figure 5.18 : Evolution des diagrammes de DRX des couches de molybdène en fonction de la température de dépôt.

Il apparaît sur la figure 5.18 que les couches présentent l'orientation (110), identique à celle du substrat de référence Mo₁, quelle que soit la température de dépôt. Cependant, le degré d'orientation des couches dépend de la température. La cristallisation de la couche de molybdène est optimale à 300°C. A 200°C, la température du substrat n'est pas suffisante pour permettre une bonne cristallisation de la couche. A 400°C, la cristallisation de la couche se dégrade. Cette dégradation peut être liée à une réaction du molybdène avec l'oxygène contenu dans la couche de silice.

Toutefois, le degré d'orientation des couches est beaucoup moins bon que celui du substrat Mo₁.

Afin d'améliorer le degré de cristallisation des couches de molybdène, nous avons inséré une sous-couche d'AlN entre la silice du substrat et l'électrode de molybdène. L'influence de l'épaisseur (20-50 nm) de cette sous-couche est étudiée sur la cristallisation des couches de molybdène.

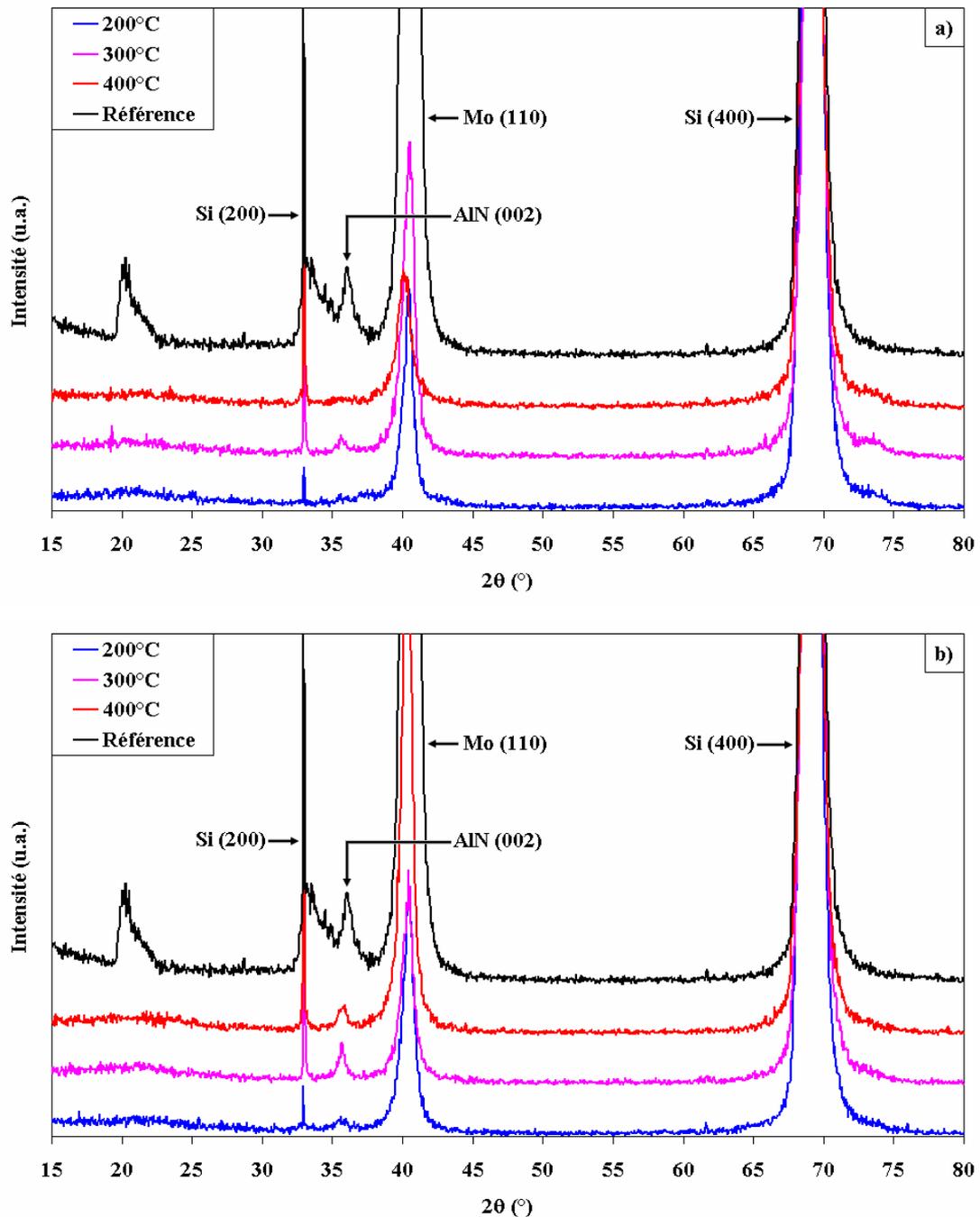


Figure 5.19 : Diagrammes de diffraction de rayons X des couches de molybdène en fonction de la température de dépôt, avec une épaisseur de sous-couche d'AlN de 20 nm (a) et 50 nm (b).

Comme pour les dépôts sans sous-couche d'AlN, les couches de molybdène (figure 5.19) sont orientées (110) quelle que soit la température de dépôt. L'intensité des pics (110) est plus faible, indiquant une faible cristallisation des couches, lorsque l'épaisseur de la sous-couche est la plus faible.

Pour une épaisseur de sous-couche d'AlN de 50 nm, la cristallisation s'améliore faiblement à 300°C, très sensiblement à 200°C et fortement pour une température de dépôt de 400°C. Mais, dans tous les cas, la qualité de cette cristallisation est bien moins bonne que celle des substrats Mo_1. Ces observations sont en accord avec celles de Kamohara *et al.*, qui ont montré que la cristallisation de la couche de Mo s'améliore (notamment l'intensité du pic (110) qui augmente) lorsque l'épaisseur de la sous-couche augmente, avec un optimum de cristallisation pour une épaisseur de sous-couche de 200 nm [Kamohara].

Notons, de plus, que la sous-couche d'AlN d'épaisseur 50 nm, est orientée selon la direction [002]. L'augmentation de l'épaisseur de cette sous-couche de 20 à 50 nm a donc aussi pour conséquence une meilleure cristallisation de la sous-couche d'AlN.

II.2. Mesure de résistivité

Les couches de molybdène servant d'électrodes, il est nécessaire de vérifier qu'elles présentent une résistivité la plus faible possible pour minimiser les pertes et le chauffage des résonateurs par effet Joule.

Pour réaliser ces mesures, nous avons utilisé la méthode des quatre pointes en ligne. Il s'agit de faire passer un courant continu d'intensité I entre deux pointes, et de mesurer la tension résultante V entre deux pointes placées entre celles-ci. En admettant que les lignes de courant passent entièrement dans l'épaisseur e du film, la résistivité ρ est donnée par la relation :

$$\rho = C.e.\frac{V}{I} \quad (21)$$

où C est une constante qui tient compte de la géométrie du système (échantillon, pointes). Dans notre cas, cette constante vaut 4,5324.

La figure 5.20 présente l'évolution de la résistivité des couches de molybdène en fonction des conditions de dépôt et de la présence ou non de la sous-couche d'AlN. La résistivité des couches a été mesurée sur des échantillons de grandes dimensions (3 à 4 cm²), n'ayant subi aucun traitement ni gravure post-dépôt.

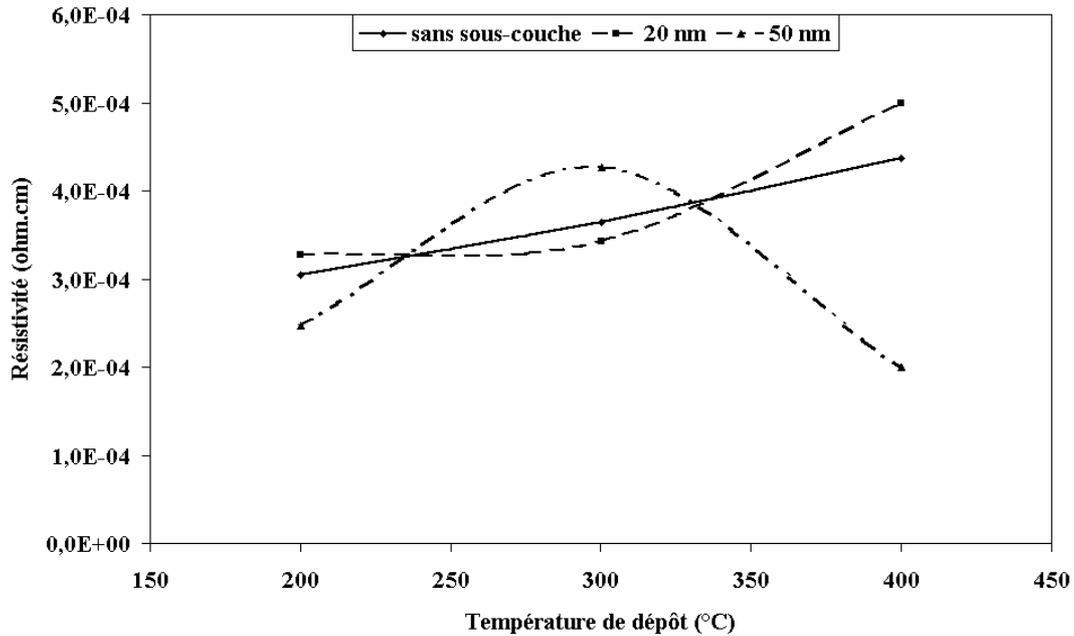


Figure 5.20 : Résistivité des couches de molybdène déposées sur substrats SiO_2/Si , avec ou sans sous-couche d'AlN, en fonction de la température de dépôt.

Quelles que soient les conditions de dépôt, la résistivité des couches, présentée figure 5.20, est comprise entre 2 et $5 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, soit supérieure d'environ deux ordres de grandeur à celle du molybdène massif ($5 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), et à celle des couches Mo_1 ($7 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$).

Notons que pour les couches de molybdène déposées sans sous-couche d'AlN et pour les couches de molybdène déposées avec une sous-couche d'AlN de 20 nm d'épaisseur, la résistivité augmente linéairement avec la température de dépôt, ce qui pourrait s'expliquer par la présence d'impuretés dans les couches. Ces impuretés peuvent provenir d'un décapage insuffisant de la cible avant le dépôt et/ou d'une pression de base trop élevée avant dépôt (pression comprise entre 10^{-5} et 10^{-6} mbar), due à la présence de résidus d'eau dans l'enceinte.

Enfin, pour les couches réalisées avec une sous-couche d'AlN de 50 nm d'épaisseur, nous observons une diminution de la résistivité de la couche déposée à 400°C , couche qui présente le meilleur état de cristallisation que nous ayons obtenu jusqu'à présent.

Ces substrats ont ensuite été gravés selon la procédure décrite précédemment. Malheureusement, les couches d'AlN déposées a posteriori ne présentent pas l'orientation (002). Afin de déterminer l'origine de ce "manque" d'orientation (problème de gravure de la couche de Mo, couche de Mo elle-même), des couches d'AlN sur des substrats Mo_2 non gravés sont en cours d'étude.

F. Conclusion

A partir des résultats obtenus au chapitre 4, nous avons mené une étude pour optimiser les propriétés de couches minces d'AlN déposées par PLD. Pour cela, nous avons fixé la pression d'azote à 10^{-3} mbar, pression qui permet d'obtenir l'orientation (002) des couches d'AlN dans une large gamme de températures et la fluence est initialement fixée à 3 J.cm^{-2} .

Nous avons tout d'abord réalisé une étude des couches d'AlN déposées à température ambiante. Ces couches avaient en effet laissé supposer, à l'aide des analyses par spectroscopie infrarouge et AFM, qu'elles possédaient une nanocristallisation.

Des analyses par microscopie électronique en transmission ont montré que ces couches d'AlN sont composées d'une matrice amorphe d'AlN dans laquelle sont noyées des nanoparticules cristallisées selon la structure hexagonale de l'AlN. Le diamètre moyen des particules a été estimé à 7 nm, et la densité à 10^{11} .cm^{-2} . L'augmentation de la fluence à 6 J.cm^{-2} a permis d'augmenter la densité de particules ($\sim 10^{12} \text{ .cm}^{-2}$), la taille des particules n'évoluant pas ($\sim 7\text{-}8$ nm de diamètre). Si la fluence est augmentée à 9 J.cm^{-2} , alors la taille des particules augmente légèrement ($\sim 8,5$ nm de diamètre), mais la densité de particules semble identique à celle des couches déposées à 6 J.cm^{-2} .

Ces résultats ont été confirmés par diffraction des rayons X en incidence faible pour des couches déposées à une fluence de 6 J.cm^{-2} . La structure hexagonale des couches est confirmée par le diagramme de diffraction, tandis que la taille nanométrique des grains constituant la couche a été révélée à l'aide de l'ajustement pic à pic réalisé sur le diagramme de diffraction. Une taille de 7 nm est obtenue pour les cristallites d'orientation (100), mais il semble qu'il existe des microdéformations et des fautes d'empilement dans ces grains.

L'augmentation de la fluence ne permet pas une diminution de la température de dépôt pour obtenir des couches d'AlN orientées (002) sur des substrats Si-Mo, par rapport aux couches déposées à 3 J.cm^{-2} . De plus, l'orientation (101) est toujours observée à 800°C , quelle que soit la fluence.

Des mesures de coefficient piézoélectrique d_{33} par AFM piézoréponse ont montré que les couches déposées à des fluences de 3 et 6 J.cm^{-2} présentaient une réponse piézoélectrique. Les meilleures valeurs, supérieures à 4 pm.V^{-1} , sont obtenues pour les couches déposées à 6 J.cm^{-2} , y compris pour les couches déposées à température ambiante.

Enfin, nous avons décrit les différentes étapes de fabrication des résonateurs FBAR. Malheureusement, nous n'avons pas pu pour l'instant les caractériser en fréquence car il nous reste à maîtriser :

- le dépôt des couches de molybdène ayant une meilleure orientation (110) et une résistivité plus faible;

- la gravure des électrodes inférieures qui semble endommager leur état de surface.

Nous devons pour ceci continuer à étudier l'influence de l'épaisseur de la sous-couche d'AlN sur la croissance de la couche de molybdène, ainsi que l'étude des paramètres de dépôts de l'électrode elle-même (décapage plus long, effet de la pression de dépôt, de la pression de base ...).

G. Bibliographie

[Akiyama] M. Akiyama, K. Nagao, N. Ueno, H. Tateyama, T. Yamada, *Vacuum* 74 (2004) 699.

[An] Z. An, C. Men, J. Yu, P.K. Chu, C. Lin, *J. Appl. Phys.* vol. 94 n°3 (2003) 1934.

[Ahluwalia] R. Ahluwalia, T. Lookman, A. Saxena, W. Cao, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 014112.

[Bernardini] F. Bernardini, V. Fiorentini, *Appl. Phys. Lett.* vol. 80 n°22 (2002) 4145.

[Brien] V. Brien, P. Pigeat, *J. Cryst. Growth* 299 (2007) 189.

[Buffat] P.A. Buffat, *Thin Solid Films* 32 (1976) 283.

[Buffat_1] P.A. Buffat, J.P. Borel, *Phys. Rev. A* vol. 13 n°6 (1976) 2287.

[Dixit] S.J. Dixit, A.K. Rai, R.S Bhattacharya, S. Guha, T. Wittberg, *Thin Solid Films* 398-399 (2001) 17.

[Dubois] M.A. Dubois, P. Muralt, *J. Appld. Phys.* vol. 89 n°11 (2001) 6389.

[Dumas] F. Dumas-Bouchiat, Thèse de doctorat, *Agrégats nanométriques métalliques : mise au point et optimisation d'un générateur par ablation laser ; élaboration et caractérisation d'empilements d'agrégats et de composites nanostructurés*, Université de Limoges (2005) n°41-2005.

[Guy] I.L. Guy, S. Muensit, E.M. Goldys, *Appl. Phys. Lett.* vol. 75 n°26 (1999) 4133.

[Jakkaraju] R. Jakkaraju, G. Henn, C. Shearer, M. Harris, N. Rimmer, P. Rich, *Microelectron. Eng.* 70 (2003) 566.

[JCPDS] JCPDS # 25-1133, International Center for Diffraction Data, 1996.

[Kamiya] T. Kamiya, *Jpn. J. Appl. Phys.* vol 35 n°8 (1996) 4421.

[Kamohara] T. Kamohara, M. Akiyama, N. Ueno, K. Nonaka, H. Tateyama, *J. Cryst. Growth* 275 (2005) 383.

[Langford] J.I. Langford, in *Accuracy in powder diffraction*, 1992, Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology Special Publications.

[Lee] J.B. Lee, J.P. Jung, M.H. Lee, J.S. Park, *Thin Solid Films* 447-448 (2004) 610.

- [Lim] J.W. Lim, W. Takayama, Y.F. Zhu, J.W. Bae, J.F. Wang, S.Y. Ji, K. Mimura, J.H. Yoo, M. Isshiki, *Cur. Appl. Phys.* 7 (2007) 236.
- [Lueng] C.M. Lueng, H.L.W. Chan, C. Surya, C.L. Choy, *J. Appl. Phys.* vol. 88 (2000) 5360.
- [Martin] F. Martin, P. Muralt, M.A. Dubois, A. Pezous, *J. Vac. Sci. Technol. A* 22 (2004) 361.
- [Masson] O. Masson, Thèse de doctorat, *Etude des défauts de structure par diffraction des rayons X sur poudres. Utilisation d'un montage en réflexion asymétrique équipé d'un détecteur courbe à localisation*, Université de Limoges (1998) n°9-98.
- [Mortet] V. Mortet, M. Nesladek, K. Haenen, A. Morel, M. d'Olieslaeger, M. Vanecek, *Diam. Relat. Mater.* 13 (2004) 1120.
- [Mortet_1] V. Mortet, A. Vasin, P.-Y. Jouan, O. Elmazria, M.-A. Djouadi, *Surf. Coat. Technol.* 176 (2003) 88.
- [Palpant] B. Palpant, Thèse de doctorat, *Effets de taille dans la réponse optique d'agrégats de métaux nobles en matrice : étude expérimentale et interprétation théorique*, Université de Lyon (1998) n°214-1998.
- [Parrish] W. Parrish, T.C Huang, G.L. Ayers, *Trans. Am. Cryst. Assoc.* 12 (1981) 55.
- [Peakoc] Peakoc, logiciel d'affinement pic à pic, O. Masson, version 1.0 (2006)
<http://www.esrf.fr/computing/scientific/>
- [Rodriguez] B.J. Rodriguez, A. Gruverman, A.I. Kingon, R.J. Nemanich, *J. Cryst. Growth* 246 (2002) 252.
- [Sanz] A. Sanz-Hervás, L. Vergara, J. Olivares, E. Iborra, Y. Morilla, J. García-López, M. Clement, J. Sangrador, M.A. Respaldiza, *Diam. Relat. Mater.* 14 (2005) 1198.
- [Sanz_1] A. Sanz-Hervás, M. Clement, E. Iborra, L. Vergara, J. Olivares, J. Sangrador, *Appl. Phys. Lett.* vol. 88 (2006) 161915-1.
- [Sonneveld] E.J. Sonneveld, J.W. Visser, *J. Appl. Cryst.* 8 (1975) 1.
- [Taupin] D. Taupin, *J. Appl. Cryst.* 6 (1973) 266.
- [Tonisch] K. Tonisch, V. Cimalla, C. Foerster, H. Romanus, O. Ambacher, D. Dontsov, *Sens. Actuat. A* 132 (2006) 658.
- [Tsubouchi] K. Tsubouchi, K. Sugai, N. Mikoshiba, *Proceedings of the IEEE Ultrasonic Symposium (IEEE, New York, 1982)* 340.
- [Wada] S. Wada, T. Tsurumi, *Br. Ceram. Trans.* 103 (2004) 93.
- [Williamson] G.K. Williamson, W.H. Hall, *Acta Metall.* 1 (1953) 22.
- [Wilson] A.J.C. Wilson, *X-ray Optics* (1962) 2nd edition London Methuen.
- [Wright] A.F. Wright, *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 2833.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail concernait l'étude de couches minces d'oxyde d'aluminium (alumine Al_2O_3) et de nitrure d'aluminium (AlN) déposées par PLD et par PECVD pour des applications hyperfréquences. Les couches d'alumine doivent être intégrées dans des dispositifs MEMS comme couche diélectrique et/ou comme matériau de structure, tandis que les couches d'AlN doivent être insérées comme couches piézoélectriques dans des dispositifs à ondes acoustiques de volume de type FBAR.

Le premier chapitre a mis en évidence l'intérêt de ces matériaux diélectriques dans les structures de type MEMS développées dans le cadre d'une collaboration à XLIM : micro-commutateurs et varactors pour l'alumine et dispositifs à ondes acoustiques pour le nitrure d'aluminium.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des procédés expérimentaux mis en œuvre pour déposer les couches minces : PLD et PECVD. Une description détaillée des principales méthodes de caractérisations (notamment diffraction des rayons X, microscope électronique en transmission, microscopie à force atomique) est également présentée.

Dans le troisième chapitre, nous avons réalisé une étude des propriétés structurales, optiques, diélectriques et mécaniques de couches minces d'alumine. Ces couches, d'un μm d'épaisseur et quasi-stoechiométriques (le rapport O/Al est compris entre 1,5 et 1,6), ont été déposées à température ambiante et à 800°C . Quel que soit le procédé de dépôt, la diffraction des rayons X en incidence faible montrent que les couches déposées à température ambiante sont amorphes, tandis que les couches déposées à 800°C présentent une nanocristallisation du type alumine γ . La spectroscopie infrarouge en transmission montre quant à elle que les couches déposées par PLD sont constituées d'alumine (liaisons Al-O), tandis que les couches déposées par PECVD contiennent, outre des liaisons Al-O, une grande proportion d'impuretés (C-O et O-H) qui diminue lorsque la température de dépôt augmente. Ces impuretés jouent un rôle très important dans la diminution de la densité des couches.

Les résultats obtenus par diffraction des rayons X en incidence faible et par spectroscopie infrarouge expliquent la grande majorité des propriétés relevées. Nous observons, quel que soit le procédé de dépôt, une forte amélioration des propriétés des couches déposées à 800°C par rapport à celles déposées à température ambiante, liée à la présence de la structure γ de l'alumine dans les couches déposées à 800°C .

A l'inverse, la faible densité des couches déposées par PECVD pénalise fortement les propriétés optiques et mécaniques de ces couches. En effet, les valeurs de l'indice de réfraction, du module d'Young et de la dureté sont inférieures à celles obtenues pour les couches déposées par PLD.

Seules les propriétés diélectriques (résistivité et permittivité) sont comparables. La faible densité des couches déposées par PECVD permet d'obtenir des couches légèrement plus résistives, mais avec une constante diélectrique inférieure.

La suite du manuscrit est consacrée à l'étude de couches minces d'AlN. Le but est d'obtenir des couches d'AlN hexagonal (structure wurtzite) orientées (002) à la température de substrat la plus basse possible, pour une intégration dans une chaîne de fabrication microélectronique. Pour cela, nous avons étudié et comparé les propriétés de ces couches déposées par PECVD et par PLD sur substrats Si et Si-Mo. Pour les applications FBAR envisagées, il est nécessaire de déposer les couches d'AlN sur des substrats métalliques, qui joueront le rôle d'électrode. Dans notre cas, nous avons choisi des substrats de silicium recouvert de Mo/AlN/SiO₂ (noté Si-Mo).

Les couches d'AlN par PECVD ont été réalisées à partir d'un plasma d'azote en bordure duquel est injecté du TMA.

La diffraction des rayons X montre que l'orientation (002) de l'AlN n'est obtenue qu'à une température de dépôt de 800°C, que ce soit sur substrats Si et Si-Mo. Cependant, les couches déposées à 800°C sur substrats Si-Mo présentent des orientations supplémentaires, qui risquent de diminuer la réponse piézoélectrique de ces couches. Les largeurs des rocking-curves du pic (002) pour ces couches sont très larges, comprises entre 9 et 13,6°, montrant une forte désorganisation des couches. Nous pouvons penser que la croissance des couches se déroule en deux étapes :

- croissance d'une couche d'adaptation à la surface du substrat, avec des cristallites très désorganisées;
- amélioration de la croissance de la couche lorsque l'épaisseur augmente, avec des cristallites mieux organisées.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier indique que les couches déposées par PECVD contiennent des impuretés, dont la proportion diminue lorsque la température de dépôt augmente. Ces impuretés, à base de carbone et d'hydrogène, peuvent influencer la croissance des couches et leurs propriétés diélectriques, voire piézoélectriques.

Enfin, des analyses par AFM ont montré que la croissance des couches est indépendante de la nature du substrat, à température de dépôt identique. Nous observons une croissance colonnaire des couches, avec une taille de grains quasi-constante, comprise entre 60 et 70 nm. La rugosité est très faible, inférieure à 6 nm rms pour les couches déposées sur substrats Si-Mo.

Les couches d'AlN par PLD ont été réalisées à partir de l'ablation d'une cible d'AlN sous atmosphère d'azote.

Les résultats obtenus pour des couches déposées sur substrats Si (100) à une fluence de 3 J.cm^{-2} , montrent qu'il est nécessaire de déposer à de hautes températures (supérieures à 650°C) et sous de faibles pressions d'azote (au maximum 10^{-3} mbar) pour obtenir l'orientation (002). Ces températures de dépôt sont légèrement plus faibles que celles nécessaires par PECVD pour obtenir cette orientation. Nous n'observons pas de pics relatifs à la structure cubique de l'AlN.

Ces couches sont constituées d'AlN et contiennent très peu d'impuretés, comme nous l'avons déterminé par spectroscopie infrarouge. La déconvolution des pics d'absorption à l'aide des modes A1 (TO) et E1(TO) de l'AlN laisse supposer que les couches déposées à de faibles températures de dépôt sont nanocristallisées, ainsi que la topographie de surface, relevée par AFM. Les analyses AFM montrent également que les couches déposées à de plus hautes températures présentent des dômes, signes d'une croissance colonnaire.

Les analyses par diffraction de rayons X effectuées sur les couches d'AlN déposées sur substrats Si-Mo montrent que l'orientation (002) est obtenue à des températures très différentes selon la pression d'azote pendant le dépôt. A 10^{-2} et 10^{-4} mbar, des températures de 650°C sont nécessaires pour obtenir cette orientation. Nous observons également le pic (101) de l'AlN pour ces mêmes températures.

Pour une pression de 10^{-3} mbar, une température de 200°C est suffisante pour obtenir l'orientation (002) des couches d'AlN, et la qualité de la cristallisation s'améliore lorsque la température de dépôt augmente, comme l'indiquent par diffraction des rayons X l'intensité du pic (002) qui augmente, le pic (004) qui apparaît et la largeur à mi-hauteur de la rocking-curve du pic (002) qui diminue lorsque la température du substrat augmente. Une dégradation de la cristallisation se produit à 800°C , dans la mesure où il apparaît l'orientation (101).

Les analyses de topographie de surface par AFM montrent que la croissance des couches est de type colonnaire, avec une taille de grains comprise entre 35 et 75 nm et une rugosité faible, inférieure à 4 nm rms selon la température de dépôt, pour une pression de 10^{-3}

mbar. Ces valeurs de rugosité sont compatibles avec les applications FBAR. Les valeurs de rugosité et de tailles de grains sont plus élevées à 10^{-2} et 10^{-4} mbar, comprises entre 5 et 11 nm pour la rugosité et entre 40 et 100 nm pour la taille des grains.

Une étude plus détaillée de films réalisés par PLD, notamment à température ambiante, est discutée au chapitre 5.

Une étude par microscopie électronique en transmission de couches de 20 nm d'épaisseur déposées à température ambiante, à une pression de 10^{-3} mbar et différentes fluences, montre que ces couches sont constituées de nanoparticules qui cristallisent selon la structure wurtzite de l'AlN. Ces particules sont noyées dans une matrice amorphe également constituée d'AlN. La taille des particules est de l'ordre de 7-8 nm pour les couches déposées à 3 et 6 J.cm⁻², mais la densité de particules est plus élevée (~ 10^{12} .cm⁻²) à une fluence de 6 J.cm⁻². L'augmentation de la fluence à 9 J.cm⁻² induit une très légère augmentation de la taille des particules (environ 8-9 nm), tandis que la densité des particules semble rester identique à celle des couches déposées à 6 J.cm⁻².

Ces mesures ont été confirmées par diffraction des rayons X en incidence faible pour les couches déposées à 6 J.cm⁻². Ces couches, de 200 nm d'épaisseur, sont constituées de nanoparticules qui cristallisent selon la structure wurtzite de l'AlN, sans que nous puissions toutefois discerner le fond amorphe des couches. A partir de la méthode d'ajustement pic à pic, nous avons pu déterminer les distances inter-réticulaires ainsi que la taille des domaines diffractant. Celles-ci correspondent à celles déterminées par microscopie électronique.

L'augmentation de la fluence ne permet cependant pas d'abaisser la température de dépôt sur substrats Si-Mo pour obtenir l'orientation (002) dans les couches d'AlN.

Le développement de dispositifs FBAR nécessitant que les couches d'AlN soient piézoélectriques, des mesures par AFM en mode piézoréponse ont permis de déterminer le coefficient piézoélectrique d_{33} des couches déposées à différentes températures (de l'ambiante jusqu'à 800°C), à une pression de 10^{-3} mbar, et à des fluences de 3 et 6 J.cm⁻². Toutes les couches, y compris celles déposées à température ambiante, présentent une réponse piézoélectrique. Pour les couches déposées à une fluence de 3 J.cm⁻², le coefficient d_{33} passe par une valeur maximale de 3,5 pm.V⁻¹ pour une température de dépôt de 400°C, puis diminue lorsque la température augmente jusqu'à 800°C à cause de l'apparition de l'orientation (101). Pour les couches déposées à une fluence de 6 J.cm⁻², la réponse piézoélectrique est de 3,5 pm.V⁻¹ pour les couches déposées à température ambiante, et

augmente jusqu'à $4,5 \text{ pm.V}^{-1}$ pour les couches déposées à 800°C , malgré la présence de l'orientation (101).

La réalisation de composants à ondes acoustiques de volume a été entreprise en collaboration avec XLIM. De façon à être autonome, nous avons réalisé nos propres substrats Si-Mo, avec dépôt de la sous-couche d'AlN par PLD et dépôt de l'électrode de molybdène par pulvérisation DC. Les différentes étapes de fabrication sont difficiles à maîtriser et à optimiser. Le point crucial, qui conditionne la qualité des couches d'AlN et donc le comportement du résonateur, concerne le dépôt de l'électrode inférieure de molybdène.

Concernant les perspectives, une étude plus détaillée par MET et diffraction des rayons X en incidence faible des couches déposées par PLD à température ambiante est nécessaire, afin d'avoir une vue plus globale de l'évolution des couches en fonction de la fluence (et notamment la fluence nécessaire pour atteindre le seuil de percolation). Ces couches seront ensuite analysées par AFM en mode piézoréponse. De même, il sera nécessaire de mesurer le coefficient piézoélectrique des couches déposées par PECVD, afin notamment de déterminer le rôle des impuretés sur la réponse piézoélectrique. Dans ce but, un dispositif reprenant le même principe que celui utilisé pendant cette thèse est en cours de montage au SPCTS (F. Rossignol).

Enfin, il est nécessaire d'optimiser les différentes étapes de fabrication des dispositifs FBAR, notamment les conditions de dépôt de l'électrode inférieure. A ce titre, l'influence de l'épaisseur de la sous-couche d'AlN sur les propriétés structurales et sur la résistivité des couches de molybdène est à déterminer avec plus de précision.

Liste des publications

- C. Cibert, F. Tétard, P. Djemia, C. Champeaux, A. Catherinot, D. Tétard,
Mechanical and physicochemical properties of AlN thin films obtained by pulsed laser deposition, *Superlattices and Microstructures* 36 (2004) 409-416.

- C. Cibert, C. Champeaux, M. Chatras, D. Cros, A. Catherinot,
Pulsed laser deposition of aluminum nitride thin films for FBAR applications, *Applied Surface Science* 253 (2007) 8151-8154.

- B. Lacroix, A. Pothier, A. Crunteanu, C. Cibert, F. Dumas-Bouchiat, C. Champeaux, A. Catherinot, P. Blondy,
Sub-Microsecond RF MEMS Switched Capacitors, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* vol. 55 Issue 6 (2007) 1314-1321.

- C. CIBERT, H. Hidalgo, C. Champeaux, P. Tristant, C. Tixier, J. Desmaison, A. Catherinot,
Properties of aluminum oxide thin films deposited by pulsed laser deposition and plasma enhanced chemical vapor deposition, *Thin Solid Films*, en ligne depuis le 6 juin 2007.

ANNEXES

Fiche JCPDS 10-0173 : alumine α

PDF Number : Quality : Indexed

Al₂O₃ Cu: 1.5406

Aluminum Oxide
Also called: α -Al₂O₃, α -emery, alumina, alundum, diamonite, ruby, sapphire, Corundum, syn

General		Comments	Authors	Additional	Subfiles
Cell Parameters Latt.: Rhombohedral S.G.: R-3c (167) a: 4.758 alpha: b: beta: c: 12.991 gamma: a/b: Z: 6 c/b:		Crystal Data Molecular weight: 101.96 Volume [CD]: 254.70 D _x : 3.989 D _m : 4.050 I/I _{cor} : 1.00			

2th	I	h	k	l	Comments
25.584	75	0	1	2	
35.137	90	1	0	4	
37.785	40	1	1	0	
41.685	1	0	0	6	Less than given I.
43.363	100	1	1	3	Strongest line.
46.184	2	2	0	2	
52.553	45	0	2	4	
57.519	80	1	1	6	
59.769	4	2	1	1	
61.166	6	1	2	2	
61.345	8	0	1	8	
66.548	30	2	1	4	
68.198	50	3	0	0	
70.359	2	1	2	5	
74.268	4	2	0	8	
76.882	16	1	0	10	
77.229	8	1	1	9	
80.695	8	2	2	0	
83.219	1	3	0	6	Less than given I.
84.378	6	2	2	3	
85.184	2	1	3	1	
86.378	6	3	1	2	
86.464	4	1	2	8	
89.021	8	0	2	10	
90.665	4	0	0	12	
91.204	8	1	3	4	
95.263	14	2	2	6	
98.410	2	0	4	2	
101.095	12	2	1	10	
102.792	1	1	1	12	Less than given I.
103.349	4	4	0	4	
109.526	1	3	2	1	Less than given I.
109.837	1	1	2	11	Less than given I.
111.033	4	3	1	8	
114.130	4	2	2	9	
116.146	14	3	2	4	
116.635	4	0	1	14	
117.906	8	4	1	0	
120.239	1	2	3	5	Less than given I.
122.077	4	4	1	3	
124.652	2	0	4	8	
127.737	12	1	3	10	
129.923	4	3	0	12	
131.155	4	2	0	14	
136.170	22	1	4	6	
142.405	4	1	1	15	
145.218	11	4	0	10	
149.298	7	0	5	4	
150.255	14	1	0		
152.457	13	3	3	0	

Fiche JCPDS 50-741 : alumine γ

PDF Number : Quality : Indexed

Al₂O₃ Cu: 1.5406

Aluminum Oxide
Also called: γ -Al₂O₃

2 θ	I	h	k	l	Comments
19.348	50	1	1	1	
31.855	75	2	2	0	
37.539	90	3	1	1	
39.277	30	2	2	2	
45.668	100	4	0	0	Strongest line.
56.745	50	4	2	2	
60.546	75	5	1	1	
66.602	100	4	4	0	Strongest line.
84.469	30	4	4	4	

General | Comments | Authors | Additional | Subfiles

Cell Parameters		Crystal Data	
Latt.:	Face-centered cubic	Molecular weight :	101.96
S.G. :	Fd-3m (227)	Volume [CD] :	500.38
a:	7.939	alpha:	
b:		beta:	
c:		gamma:	
a/b:		Z:	11
c/b:		I/Icor:	

Fiche JCPDS 25-1133 : AlN wurtzite

PDF Number : Quality : High

AlN Cu: 1.5406

Aluminum Nitride

2th	I	h	k	l	Comments
33.216	100	1	0	0	Strongest line.
36.041	60	0	0	2	
37.917	80	1	0	1	
49.816	25	1	0	2	
59.350	40	1	1	0	
66.054	30	1	0	3	
69.731	5	2	0	0	
71.440	25	1	1	2	
72.629	10	2	0	1	
76.445	1	0	0	4	
81.090	4	2	0	2	
85.941	1	1	0	4	
94.844	9	2	0	3	
98.293	3	2	1	0	
101.067	7	2	1	1	
104.838	2	1	1	4	
109.630	3	2	1	2	
111.123	6	1	0	5	
114.830	1	2	0	4	Less than given I.
118.097	4	3	0	0	
125.107	10	2	1	3	
131.514	5	3	0	2	
136.341	1	0	0	6	
148.272	5	2	0	5	
152.457	1	1	0	6	
155.532	1	2	1	4	Less than given I.

General		Comments	Authors	Additional	Subfiles
Cell Parameters Latt.: Hexagonal S.G.: P63mc (186) a: 3.1114 alpha: b: beta: c: 4.9792 gamma: a/b: Z: 2 c/b:			Crystal Data Molecular weight: 40.99 Volume [CD]: 41.74 Dx: Dm: I/cor: 1.60		

Résumé

Ce travail consiste en l'étude de couches minces d'alumine et d'AlN pour leur intégration dans des dispositifs MEMS et FBAR.

Les couches d'alumine, déposées à température ambiante et à 800°C, présentent des propriétés intéressantes pour les procédés PLD et PECVD, ouvrant un grand nombre d'applications avec, pour la PECVD, un taux de dépôt plus élevé et une uniformité en épaisseur plus importante, et pour la PLD de meilleures propriétés mécaniques, optiques et diélectriques.

Les conditions de dépôt de couches d'AlN hexagonal sur substrats Mo/Si ont été optimisées de façon à obtenir l'orientation (002) à la température de substrat la plus basse possible. Cette orientation est obtenue à une température de 800°C par PECVD et à une température de 200°C par PLD. Le coefficient piézoélectrique d_{33} des couches déposées par PLD a été mesuré entre 1,3 et 4,2 pm.V⁻¹. La réponse piézoélectrique des couches déposées à température ambiante est due à la présence de nanoparticules d'AlN.

Mots clés :

PLD, PECVD, nitrure d'aluminium, oxyde d'aluminium, FBAR.

Abstract

This work deals with the deposition and the characterization of alumina and AlN thin films for MEMS and FBAR applications.

Aluminum oxide films have been deposited by PLD and PECVD at room temperature and 800°C. All the deposited films have very interesting properties opening large application fields with higher deposition rates and thickness uniformity on large dimensions for PECVD and higher mechanical, dielectric and optical properties for PLD.

The conditions have been optimized for the deposition on Mo/Si substrates of (002)-oriented AlN films with the lowest substrate temperature. This orientation is obtained at a temperature of 800°C for PECVD and 200°C for PLD. d_{33} piezoelectric coefficients have been measured for films deposited by PLD with values between 1,3 et 4,2 pm.V⁻¹. The good piezoelectric response of films deposited at room temperature is due to the presence of AlN nanoparticles embedded in amorphous matrix.

Key words:

PLD, PECVD, aluminum nitride, aluminum oxide, FBAR.