

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et
Aéronautique (SI-MMEA)

FACULTE des Sciences et Techniques de Limoges

Laboratoire Science des Procédés Céramiques et Traitement de Surface

Thèse N° [14-2012]

Thèse

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline/ Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Perrine DUTHEIL

le 24 Mai 2012

Films minces et multicouches de matériaux piézoélectriques : synthèse par ablation laser ; caractérisation microstructurale et intégration dans des dispositifs SAW.

Thèse dirigée par Corinne CHAMPEAUX et Alain CATHERINOT

RAPPORTEURS:

Eric MILLON	Professeur, GREMI	Université d'Orléans
Aline ROUGIER	Directeur de recherche CNRS, ICMCB	Bordeaux

EXAMINATEURS:

Corinne CHAMPEAUX	Professeur, SPCTS	Université de Limoges
Christophe CIBERT	Maître de conférence, CRISMAT	Université de Caen
Dominique CROS	Professeur, XLIM	Université de Limoges
Aurelian CRUNTEANU	Chargé de recherche CNRS, XLIM	Limoges
Jean-Christophe ORLIANGES	Maître de conférence, SPCTS	Université de Limoges
Jerôme WOLFMAN	Chargé de recherche CNRS, GREMAN	Tours

INVITES:

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

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'axe « Procédés de Traitements de Surface » du laboratoire SPCTS UMR 7315 de l'Université de Limoges sous la direction des Professeurs Alain Catherinot et Corinne Champeaux. Je tiens à leur adresser mes sincères remerciements et ma reconnaissance pour leur accueil, pour tous leurs conseils, leur patience et leur disponibilité durant ces années.

J'adresse mes respectueux remerciements :

- à Dominique Cros, pour avoir accepté de faire partie de ce jury et de le présider,
- à Aline Rougier et Eric Millon pour l'intérêt qu'ils ont accordé à mon travail en acceptant d'être rapporteurs,
- à Jérôme Wolfman et Christophe Cibert qui me font l'honneur de faire partie de ce jury,
- à Jean-Christophe Orlianges et Aurelian Crunteanu qui ont fortement contribué à l'aboutissement de ce travail, ainsi que pour leur constant soutien et enfin pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

Je tiens également à remercier :

- Gilles Trolliard pour les analyses MET,
- Richard Mayet et Jean-Paul Laval pour mes « urgentes » analyses DRX,
- Pierre Carles pour les analyses MEB,
- Valérie Coudert pour les analyses AFM,
- Nicolas Glandut pour ses conseils durant mes 3 années d'enseignement à l'IUT MP,
- et toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à ce travail et à son environnement.

Mes remerciements vont également aux occupants du bureau RBH 76, tout particulièrement Marion et Pierre pour leur bonne humeur, leur magnifique chanson et leurs craquages récurrents. Leur rencontre a été le seul avantage du déménagement du laboratoire.

Enfin, et surtout, je remercie ma famille (particulièrement ma mère et Jean) pour leur grande patience (qu'ils la gardent encore un peu) et leur soutien depuis toujours, ainsi qu'à mes amis et plus particulièrement: Charlotte, Ariane, Laeti, Stéphanie, Olivier, Panda, Sucre, Alex, Adri, LADB, Milou, Julien, Vincent et Laurie.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1: Les matériaux piézoélectriques et leur intégration dans des dispositifs à ondes acoustiques de surface	5
Introduction.....	7
1. La piézoélectricité.....	7
1.1. Définition de la piézoélectricité.....	8
1.2. Relations fondamentales de la piézoélectricité	9
2. Les ondes acoustiques.....	13
2.1. Généralités	13
2.2. Les ondes acoustiques de surface	14
2.2.1. Polarisation sagittale	15
2.2.2. Polarisation transverse horizontale	16
2.3. Conclusion	17
3. Les dispositifs à ondes acoustiques de surface.....	17
3.1. Généralités	17
3.2. Paramètres fondamentaux d'un SAW.....	18
3.3. Influence des différents composants des dispositifs à ondes acoustiques de surface	19
3.4. Conclusion	21
4. Choix du matériau piézoélectrique	21
4.1. Comparaison des différents matériaux piézoélectriques	21
4.2. Le nitrure d'aluminium AlN	22
4.2.1. Structures cristallographiques.....	23
4.2.2 Propriétés générales.....	24
4.2.3 Origine du comportement piézoélectrique.....	25
5. AlN pour les dispositifs acoustiques à ondes de surface.....	27
5.1. Les différentes orientations cristallographiques d'AlN	27
5.2. Les différents substrats possibles.....	28
Conclusion	29
Bibliographie.....	30
CHAPITRE 2: Elaboration et caractérisations de couches minces du nitrure d'aluminium.....	35
1. Elaboration de couches minces par ablation laser (PLD)	37
1.1. Partie théorique de l'ablation laser.....	37
1.1.1. Introduction.....	37
1.1.2. Principe de l'ablation laser [Chrissey]	37
1.1.2.4. L'interaction matière éjectée-substrat.....	42

1.1.3. Influence des paramètres de croissance	43
1.2. Dispositif expérimental de la PLD.....	44
1.2.1. Le laser.....	44
1.2.2. L'enceinte ultra-vide et ses accessoires	45
1.2.3. Procédure générale de réalisation d'un dépôt.....	46
2. Caractérisations des couches minces	48
2.1. Le profilomètre de surface DEKTAK IIA	48
2.2. La diffraction des rayons X	48
2.2.1. Principe.....	48
2.2.2. Analyse standard des couches minces : mesures en Θ -2 Θ	49
2.2.3. Loi de Debye-Scherrer	50
2.3. Microscopie électronique.....	51
2.3.1. Microscopie électronique à transmission (MET).....	51
2.3.2. La microscopie électronique à balayage (MEB)	52
2.4. Microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy AFM).....	53
2.5. Spectrométrie UV-Visible : transmission optique	55
2.6. Ellipsométrie spectroscopique	56
2.7. Réalisation et caractérisation des dispositifs à ondes acoustiques de surface (SAW).....	59
2.7.1. Réalisation des dispositifs SAW: procédé lift-off	59
2.7.2. Caractérisation des dispositifs SAW	62
Conclusion	64
Bibliographie.	65
CHAPITRE 3: Dépôts à température ambiante de films minces de nitrure d'aluminium	69
Introduction.....	71
1. Préambule	71
2. Conditions de dépôts.....	73
3. Dépôts nanocristallisés.....	73
3.1. Caractérisations.....	73
3.2. Intégrations dans des dispositifs à ondes acoustiques de surface.....	76
3.3. Analyse des résultats et comparaison avec la littérature	77
4. Cas des dépôts amorphes.....	79
5. Conclusion	81
Bibliographie.....	82
CHAPITRE 4: Dépôts d'AIN à hautes températures par PLD et Intégration dans des dispositifs à ondes acoustiques de surface	85
Introduction.....	87
1. Conditions de dépôts.....	87

1.1. Les cibles.....	87
1.2. Les substrats.....	88
1.3. Déroulement des dépôts.....	89
2. Dépôts d'AlN sur des substrats monocristallins Al ₂ O ₃ (C) et Al ₂ O ₃ (R).....	90
2.1. Propriétés des couches d'AlN obtenues sur Al ₂ O ₃ (C).....	90
2.1.1. Caractérisations structurales par diffraction des rayons X.....	90
2.1.2. Etat de surface.....	96
2.1.3. Caractérisation par MEB.....	98
2.1.4. Caractérisations optiques.....	99
2.1.5. Caractérisation piézoélectrique – Intégration SAW.....	103
2.1.6. Bilan.....	106
2.2. Propriétés des couches d'AlN obtenues sur Al ₂ O ₃ (R).....	106
2.2.1. Caractérisations structurales par diffraction des rayons X.....	107
2.2.2. Etat de surface.....	109
2.2.2. Caractérisation piézoélectrique - Intégration SAW.....	110
3. Dépôts d'AlN sur des substrats de silicium Si (111).....	111
3.1. Caractérisations structurales par diffraction des rayons X.....	111
3.2. Etat de surface.....	114
3.3. Analyses par AFM.....	115
3.4. Caractérisation morphologique par MEB.....	116
3.5. Caractérisation optique – Ellipsométrie spectroscopique.....	118
3.6. Caractérisation piézoélectrique – Intégration SAW.....	120
Conclusion.....	123
Bibliographie.....	125
CHAPITRE 5 : Etude du matériau piézoélectrique ZnO et réalisation de bicouches à base d'AlN et de ZnO.....	129
Introduction.....	131
1. L'oxyde de Zinc (ZnO) : matériau piézoélectrique.....	131
1.1. Propriétés générales.....	131
1.2. Dépôts de films minces de ZnO/Al ₂ O ₃ (C) par ablation laser.....	133
1.2.1. Conditions de dépôts.....	133
1.2.2. Caractérisations structurales : DRX.....	134
1.2.3. Analyses par AFM.....	136
1.2.4. Caractérisation morphologique par MEB.....	136
1.2.5. Caractérisation optique – Ellipsométrie spectroscopique.....	138
1.3. Réalisation de dispositifs SAW.....	140
1.4. Conclusion.....	143

2. Réalisation de bicouches à base d'AlN et de ZnO – Intégration dans des dispositifs SAW	144
2.1. Réalisation des bicouches (AlN, ZnO) sur Al ₂ O ₃ (C)	144
2.1.1. Conditions de dépôts.....	144
2.1.2. Caractérisations structurales.....	145
2.1.3. Caractérisation morphologique (MEB).....	147
2.2. Intégration des bicouches dans des dispositifs à ondes acoustiques de surface SAW	149
2.3. Conclusion	151
Conclusion	152
Bibliographie.....	153
CONCLUSION GENERALE	157

Liste des figures

Figure 1: Illustration de l'effet piézoélectrique direct (a) et inverse (b).	8
Figure 2: Classes de symétrie cristalline.	9
Figure 3: Interactions dues à la piézoélectricité [Brissaud].	10
Figure 4: Onde longitudinale et onde transversale.	14
Figure 5: Polarisation elliptique dans un plan sagittal des ondes de Rayleigh et propagation de l'onde (ondulation de surface) d'après [Georgel].	15
Figure 6: Onde de Bleustein-Gulyaev se propageant à la surface d'un matériau piézoélectrique [Royer].	16
Figure 7: Schéma de principe d'un filtre à ondes acoustiques de surface [Les filtres à ondes acoustiques de surface].	18
Figure 8: Réponse en fréquence d'un filtre à ondes acoustiques de surface.	19
Figure 9: (A) Maille élémentaire hexagonale et cubique de AlN ; (B) Mise en évidence de la différence d'orientation des tétraèdres pour les deux phases cristallines [Fanget].	23
Figure 10: Création d'un dipôle élémentaire induite par une contrainte mécanique suivant la direction [0001] de la phase hexagonale d'AlN.	25
Figure 11: Les différentes orientations d'AlN sur la surface du substrat [Sanchez].	27
Figure 12: Schéma de principe de dépôt par ablation laser.	38
Figure 13: Ejection de matière sous forme d'escarbilles lors de l'ablation de B ₄ C [Angleraud].	40
Figure 14: Ejection de matière sous forme de panache vapeur lors de l'ablation d'une cible d'AlN sous vide, à une fluence de 3 J.cm ⁻²	42
Figure 15: Les trois modes de croissance sur un substrat a) VOLMER WEBER, b) FRANK VAN DER MERWE et c) STRANSKI KRASTANOV.	43
Figure 16: Photographie du dispositif expérimental.	44
Figure 17: Schéma de principe du montage Bragg-Brentano (θ - 2θ).	49
Figure 18: Principe de la microscopie électronique en transmission.	51
Figure 19: Représentation de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon.	52
Figure 20: Principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique.	54
Figure 21: Les 3 modes de fonctionnement de la pointe.	55
Figure 22: Schéma de principe de l'ellipsométrie.	57
Figure 23: Les différents composants du dispositif d'ellipsométrie à modulation de phase.	58
Figure 24: Schéma du masque utilisé pour la réalisation de SAW.	59
Figure 25: Etapes du procédé lift-off : e) dépôt de platine par ablation laser, f) élimination de la résine dans un bain d'acétone.	60
Figure 26: Etapes du procédé de fabrication lift-off des transducteurs interdigités.	61
Figure 28: Caractérisation d'un dispositif à ondes acoustiques de surface à l'aide d'un analyseur de réseau.	62
Figure 27: Schéma représentant les principales caractéristiques d'un SAW.	62
Figure 29: Réponse fréquentielle en amplitude observée avec un analyseur de réseau [Hoang].	63
Figure 30: Image MET réalisé en champ clair et cliché de diffraction d'un film mince d'AlN déposé à température ambiante à 6 J/cm ² [Cibert 1].	72
Figure 31: Images MET en champ clair et sombre, et cliché de diffraction d'un film mince d'AlN réalisé à 10 J/cm ² et sous une pression de 10 ⁻⁴ mbar.	74
Figure 32: Evolution du diagramme de diffraction d'un échantillon amorphe sous l'exposition du faisceau d'électrons a) t= 0 min, b) t= 30 min.	79

Figure 33: Images haute résolution (échelle 5 nm) d'un film mince d'AlN « amorphe » cristallisant sous faisceau d'électrons (MET).	80
Figure 34: Diagramme de diffraction des rayons X d'une cible d'AlN.	88
Figure 35: Diagrammes de diffraction des rayons X de couches minces d'AlN déposées à 700 °C à différentes pressions d'azote.	91
Figure 36: Diagrammes de diffraction des rayons X des dépôts réalisés à fortes pressions d'azote. ...	92
Figure 37: Simulation par une fonction Voigt de la raie (002) de la couche d'AlN réalisée à une pression de 10^{-4} mbar.	93
Figure 38: Diagrammes de diffraction des rayons X de couches minces d'AlN déposées à différentes pressions d'azote, en fonction de la température.	95
Figure 39: Images de surface de couches d'AlN obtenues au microscope optique a) à 10^{-4} mbar, 600°C, b) à 10^{-4} mbar, 700°C, et c) à 10^{-2} mbar, 700°C.	97
Figure 40: Image MEB de la section latérale de la couche mince AlN_{réf}	98
Figure 41: Spectre de transmission optique d'une couche mince d' AlN_{réf} sur Al ₂ O ₃ (C).	99
Figure 42: Estimation du gap optique de la couche d' AlN_{réf} à partir du spectre de transmission.	100
Figure 43: Structure des couches utilisées pour la modélisation AlN/Al ₂ O ₃ (C).	101
Figure 44: Spectres ellipsométriques $\Psi(\lambda)$ et $\Delta(\lambda)$ théoriques et expérimentaux sur AlN/Al ₂ O ₃ (C). ...	101
Figure 45: Variation de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde sur AlN/Al ₂ O ₃ (C).	102
Figure 46: Image au microscope optique d'une paire de transducteur émetteur- récepteur déposée sur AlN_{réf}	103
Figure 47: Réponses fréquentielles de deux transducteurs du filtre SAW réalisé avec la couche AlN_{réf} pour $\lambda=10 \mu\text{m}$	104
Figure 48: Réponses fréquentielles du filtre SAW réalisé avec la couche AlN_{réf} pour $\lambda=20 \mu\text{m}$	105
Figure 49: Diagrammes de diffraction des rayons X de couches d'AlN déposées sur Al ₂ O ₃ (R) à 700°C à différentes pressions d'azote.	107
Figure 50: Simulation par une fonction Voigt de la raie (110) de la couche d'AlN réalisée sous vide ($P=10^{-6}$ mbar).	109
Figure 51: Image de la surface de la couche d'AlN avec les IDT de platine déposés (épaisseur du Pt $\approx 100 \mu\text{m}$).	110
Figure 52: Réponse fréquentielle du filtre SAW réalisé AlN/Al ₂ O ₃ (R) pour $\lambda=10 \mu\text{m}$	110
Figure 53: Diagrammes de diffraction des rayons X de couches d'AlN déposées sur Si (111) à 700°C à différentes pressions d'azote.	112
Figure 54: Diagramme de diffraction des rayons X obtenus sur une couche déposée à 10^{-2} mbar (zoom de la figure 53).	113
Figure 55: Images de surface de couches d'AlN obtenues au microscope optique a) à 10^{-2} mbar, b) à 10^{-5} mbar et c) sous vide.	114
Figure 56: Image AFM d'une couche mince d'AlN déposée sur Si à 700°C à 10^{-5} mbar.	115
Figure 57: Profil en Z de la couche d'AlN déposée sur Si à 700°C à 10^{-5} mbar.	116
Figure 58: Images MEB d'une couche mince d'AlN sur Si (111) réalisée à 10^{-4} mbar : a) section latérale, b) section latérale avec la présence d'un morceau de transducteur de platine sur la couche d'AlN. .	117
Figure 59: Structure des couches utilisées pour la modélisation d'AlN/Si (111).	118
Figure 60: Spectres ellipsométriques $\Psi(\lambda)$ et $\Delta(\lambda)$ théoriques et expérimentaux sur AlN/Si (111).	119
Figure 61: Variation de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde sur AlN/Si (111).	120
Figure 62: Image au microscope optique de transducteurs ($\lambda= 10 \mu\text{m}$) déposés sur une couche d'AlN (10^{-4} mbar, 700°C).	121
Figure 63: Réponse fréquentielle du filtre SAW réalisé sur AlN/Si (111) déposée à une pression d'azote de 10^{-5} mbar.	121

<i>Figure 64: Réponses fréquentielles d'un filtre SAW réalisé sur AlN/Si (111) déposée à une pression d'azote de 10^{-4} mbar.....</i>	<i>122</i>
<i>Figure 65: Schéma de la structure cristalline wurtzite de ZnO [Fu].</i>	<i>132</i>
<i>Figure 66: Diagrammes de diffraction des rayons X de couches minces de ZnO déposées à une pression d'oxygène de 10^{-2} mbar à différentes températures.....</i>	<i>134</i>
<i>Figure 67: Balayages AFM ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$) de couches minces de ZnO sur Al_2O_3 (C) à température ambiante (a) et 700°C (b).</i>	<i>136</i>
<i>Figure 68: Image MEB réalisée sur une couche mince de ZnO/Al_2O_3(C) déposée sous 10^{-2} mbar d'oxygène a) à 700°C et b) 450°C.</i>	<i>137</i>
<i>Figure 69: Structure des couches utilisées pour la modélisation ZnO/Al_2O_3 (C).</i>	<i>138</i>
<i>Figure 70: Spectres ellipsométriques $\Psi(\lambda)$ et $\Delta(\lambda)$ théoriques et expérimentaux de ZnO/Al_2O_3 (C). ...</i>	<i>139</i>
<i>Figure 71: Variation de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde sur ZnO/Al_2O_3 (C).</i>	<i>140</i>
<i>Figure 72: Réponse fréquentielle du filtre SAW réalisé sur ZnO/Al_2O_3 (C) déposée à 700°C.</i>	<i>141</i>
<i>Figure 73: Réponse fréquentielle du filtre SAW réalisé sur ZnO/Al_2O_3 (C) déposée à 450°C.</i>	<i>142</i>
<i>Figure 74: Diagrammes de diffractions des rayons X des deux bicouches AlN/ZnO et ZnO/AlN.....</i>	<i>146</i>
<i>Figure 75: Image MEB de la section latérale de la bicouche AlN/ZnO.</i>	<i>147</i>
<i>Figure 76: Image MEB de la section latérale de la bicouche ZnO/AlN.</i>	<i>148</i>
<i>Figure 77: Réponses fréquentielles de filtre SAW réalisé sur AlN/ZnO/Al_2O_3 (C).</i>	<i>149</i>
<i>Figure 78: Réponses fréquentielles de filtre SAW réalisé sur ZnO/AlN/Al_2O_3 (C).</i>	<i>150</i>

Liste des tableaux

<i>Tableau 1: Comparaison des différentes propriétés d'AlN, ZnO et PZT.....</i>	<i>22</i>
<i>Tableau 2: Récapitulatif des principales propriétés du nitrure d'aluminium.</i>	<i>24</i>
<i>Tableau 3: Les différents substrats et leur vitesse d'ondes acoustiques de surface.</i>	<i>28</i>
<i>Tableau 4: Les principales caractéristiques du laser LPX utilisé.</i>	<i>45</i>
<i>Tableau 5: Caractéristiques des transducteurs utilisés.</i>	<i>62</i>
<i>Tableau 6: Indexation des plans, distances inter-réticulaires et comparaison entre la mesure et le fiche JCPDS 25-1133.</i>	<i>75</i>
<i>Tableau 7: Caractéristiques des substrats utilisés.</i>	<i>89</i>
<i>Tableau 8: Estimations de la largeur à mi-hauteur de la raie (002) et de la taille des domaines de diffraction, de couches minces d'AlN déposées à faibles pressions sur Al₂O₃ (C).</i>	<i>93</i>
<i>Tableau 9: Vitesses de propagation des ondes de surface dans la couche d'AlN_{ref} sur Al₂O₃ (C).</i>	<i>105</i>
<i>Tableau 10: Estimation de la largeur à mi-hauteur de la raie (110) et de la taille des domaines de diffraction, de couches minces d'AlN déposées à faibles pressions sur Al₂O₃ (R).</i>	<i>108</i>
<i>Tableau 11: Estimation de la largeur à mi-hauteur de la raie (002) et de la taille des domaines de diffraction, de couches minces d'AlN déposées à faibles pressions sur Si (111).</i>	<i>113</i>
<i>Tableau 12: Vitesses de propagation des ondes de surface dans les couches d'AlN déposées sur Si (111).</i>	<i>122</i>
<i>Tableau 13: Bilan des résultats obtenus sur les films minces d'AlN à haute température par ablation laser.</i>	<i>124</i>
<i>Tableau 14: Propriétés générales de ZnO.</i>	<i>132</i>
<i>Tableau 15: Principales caractéristiques des substrats utilisés pour les dépôts de ZnO.</i>	<i>133</i>
<i>Tableau 16: Estimations de la largeur à mi-hauteur de la raie (002) et de la taille des domaines de diffraction, de couches minces de ZnO déposées à 450°C et 700°C sur Al₂O₃ (C).</i>	<i>135</i>
<i>Tableau 17: Bilan des résultats obtenus sur les SAW réalisés sur les couches de ZnO/ Al₂O₃ (C).</i>	<i>142</i>
<i>Tableau 18: Conditions de dépôts d'AlN et ZnO pour l'élaboration des bicouches.</i>	<i>145</i>
<i>Tableau 19: Estimation de la largeur à mi-hauteur des raies (002) et de la taille des domaines de diffraction d'AlN et de ZnO dans le cas des deux bicouches.</i>	<i>146</i>

Depuis quelques années, l'évolution technologique des composants (capteurs, filtres, MEMS...) est étroitement liée au développement des matériaux qui les constituent. En effet ceux-ci permettent d'accéder à de nouvelles fonctionnalités dans un volume de plus en plus réduit. Leur mise en œuvre ouvre la voie à de nouveaux champs d'investigation qui allient les domaines de recherche autour de la formulation de nouveaux matériaux et la conception de composants, sans oublier l'ingénierie des procédés qui permet de maîtriser la « construction » du matériau à l'échelle même de sa microstructure.

Mon travail de thèse s'inscrit dans cette démarche générale de développement de matériaux pour des applications microélectroniques, et plus particulièrement pour des dispositifs à ondes acoustiques.

Ces ondes acoustiques ont été pendant très longtemps connues sous la forme de secousses telluriques. L'existence des ondes acoustiques de surface dans les solides a été démontrée pour la première fois en 1885 par le scientifique anglais Lord Rayleigh, dont est issue leur appellation: ondes de Rayleigh.

Le premier dispositif à ondes acoustiques de surface (Surface Acoustic Wave : SAW) a été réalisé en 1965 par Voltmer et White, de l'université de Californie. Ils ont produit de telles ondes sur la surface libre d'un substrat de quartz. Par la suite les composants SAW ont été intensivement développés pour des applications militaires afin d'améliorer les performances des radars (portée, résolution) et des outils de communication. Depuis le milieu des années 80, les dispositifs SAW sont développés industriellement principalement pour les télécommunications mobiles ou pour les filtres pour la télévision, qui en consomment aujourd'hui plus de trois milliards par an. Leur succès dans ces deux domaines s'explique par leur grande diversité de réponses en fréquence, leur faible encombrement dû à l'utilisation de films minces, leur faible coût de production et leur grande fiabilité de fonctionnement.

Actuellement, ces dispositifs suscitent un vif intérêt dans des applications en tant que capteurs, notamment dans les domaines de la biotechnologie, de la microfluidique et de l'agro-alimentaire. En effet, les systèmes à ondes acoustiques de surface sont très sensibles à toute perturbation susceptible d'affecter la vitesse, la distance de parcours ou le mode de propagation des ondes acoustiques. Ils sont particulièrement sensibles à trois types de perturbations : la variation de

la température, la déformation du milieu de propagation et le dépôt d'espèces gazeuses, liquides ou solides en surface.

Dans le cadre de cette thèse, nous allons nous intéresser à deux matériaux piézoélectriques présentant des propriétés piézoélectriques intéressantes: l'oxyde de zinc (ZnO) et plus particulièrement le nitrure d'aluminium (AlN), ceci dans l'objectif d'intégrer des couches minces d'AlN et de ZnO déposées par ablation laser dans des dispositifs à ondes acoustiques de surface.

Le plan de ce manuscrit est le suivant :

- Dans le premier chapitre, nous présenterons le contexte de notre étude, avec une description succincte de la piézoélectricité, des ondes acoustiques de surface ainsi que des dispositifs SAW. Enfin, nous réaliserons une étude comparative des différents matériaux piézoélectriques pour des applications dans des dispositifs SAW.
- Le deuxième chapitre sera, quant à lui, consacré à la description des dispositifs expérimentaux et modes opératoires mis en œuvre pour réaliser et caractériser des dépôts de films minces de matériaux piézoélectriques. Nous décrirons plus particulièrement la technique de dépôt par ablation laser.
- Le chapitre 3 concernera l'étude des propriétés cristallographiques et piézoélectriques de films minces de nitrure d'aluminium réalisés à température ambiante par ablation laser.
- Dans le chapitre 4, une étude sera menée sur les propriétés des couches minces d'AlN déposées par PLD à hautes températures. Le but de cette étude est fondé sur l'obtention de films minces piézoélectriques sur différents substrats, afin d'optimiser les propriétés piézoélectriques des films et ainsi d'améliorer les caractéristiques des dispositifs SAW.
- Enfin le chapitre 5 sera consacré, dans une première partie, à l'élaboration et à l'intégration dans des dispositifs SAW de films minces de ZnO réalisés à hautes températures, afin d'effectuer une étude comparative avec les films minces d'AlN obtenus au Chapitre 4. La deuxième partie de ce chapitre sera dédiée à la réalisation et la caractérisation de multicouches AlN/ZnO et ZnO/AlN dans le but de combiner les avantages de chacun des deux matériaux.

**CHAPITRE 1: LES MATERIAUX PIEZOELECTRIQUES ET LEUR
INTEGRATION DANS DES DISPOSITIFS A ONDES
ACOUSTIQUES DE SURFACE**

La réalisation de composants à ondes acoustiques nécessite l'emploi de matériaux dits piézoélectriques. Le principe de génération des ondes acoustiques est lié aux propriétés électro-acoustiques des matériaux piézoélectriques tels que le nitrure d'aluminium AlN, le monoxyde de zinc ZnO et le PZT (zircono-titanate de plomb). Ces matériaux permettent la fabrication de dispositifs à ondes acoustiques de surface SAW [Aubert] [Caliendo] et de volume BAW [Huang] [Wang]. Dans le cadre ce travail, nous nous sommes uniquement intéressés à la réalisation de dispositifs SAW.

Dans ce premier chapitre, nous allons tout d'abord définir la piézoélectricité, puis nous aborderons les différents modes de propagation des ondes acoustiques de surface dans les matériaux piézoélectriques, ainsi que la description des dispositifs à ondes acoustiques de surface. Les deux dernières parties de ce chapitre seront consacrées au choix du matériau piézoélectrique à utiliser et à la description des propriétés de ce dernier.

1. LA PIEZOELECTRICITE

La piézoélectricité fut découverte en 1880 par les frères Pierre et Jacques Curie. En combinant leurs connaissances de la pyroélectricité et de la structure cristalline, ils ont démontré l'existence de la piézoélectricité sur des cristaux de quartz, de tourmaline, de topaze.... En effet, une lame de quartz à laquelle est appliquée une déformation devient le lieu d'une polarisation électrique, l'effet piézoélectrique direct est découvert. Une année plus tard, Gabriel Lippmann déduit l'existence de l'effet piézoélectrique inverse, ce qui fut de suite vérifié par les deux frères Curie : l'application d'un champ électrique dans un cristal provoque une déformation mécanique de ce cristal. Cette même année, Herman Hankel suggéra l'utilisation du terme piézoélectrique, le préfixe venant du grec « piezein » signifiant presser, appuyer.

La première application de la piézoélectricité fut le sonar de Paul Langevin pendant la Première Guerre mondiale. A partir de lames de quartz collées entre deux plaques d'acier et d'un hydrophone, il fut possible par la mesure du temps écoulé entre l'émission d'une onde acoustique et la réception de son écho de calculer la distance à l'objet. En 1922 W.G Cady introduit le concept de résonateur piézoélectrique [Cady] avec la possibilité de contrôle de fréquence. Ce concept fut fortement approfondi par W.P Mason grâce à ses nombreux travaux sur le filtrage acoustique [Mason].

C'est au cours de la Seconde Guerre mondiale qu'apparaissent les premières céramiques piézoélectriques de synthèse composées d'oxydes à structure pérovskite : titanate de baryum (BaTiO_3) puis le zircono-titanate de plomb (PZT). Ces matériaux représentent une grande avancée pour le développement de dispositifs piézoélectriques, car ils possèdent des coefficients piézoélectriques bien supérieurs à ceux des cristaux naturels et la possibilité de faire varier les propriétés en les dopant par divers ions métalliques. Par la suite d'autres matériaux sont apparus tels que le niobate de lithium LiNbO_3 , tantalate de lithium LiTaO_3 , l'oxyde de Zinc (ZnO)....

1.1. DEFINITION DE LA PIEZOELECTRICITE

La piézoélectricité est la propriété que présentent certains cristaux de se polariser électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique. Cette polarisation induite est proportionnelle à la contrainte mécanique appliquée et change de signe avec celle-ci. Ce phénomène décrit la piézoélectricité directe. A l'inverse, l'application d'un champ électrique externe induit une déformation mécanique du cristal : c'est l'effet piézoélectrique inverse (Figure 1).

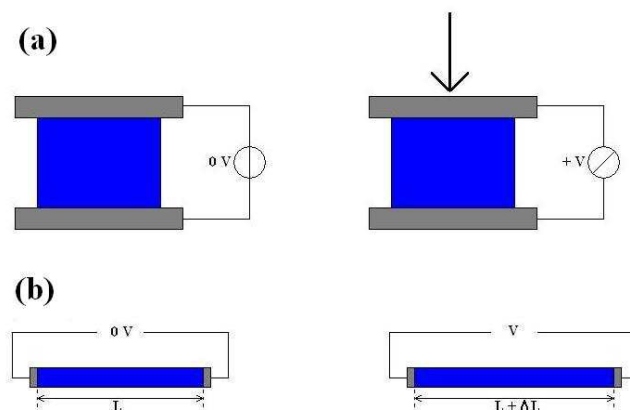


Figure 1: Illustration de l'effet piézoélectrique direct (a) et inverse (b).

La propriété piézoélectrique d'un matériau est liée à sa structure cristalline. En effet on observe cette caractéristique que dans certains solides non-conducteurs possédant une anisotropie cristalline caractéristique. Dans ces matériaux, on définit l'axe de polarisation comme l'axe privilégié d'apparition des charges électriques dans la structure.

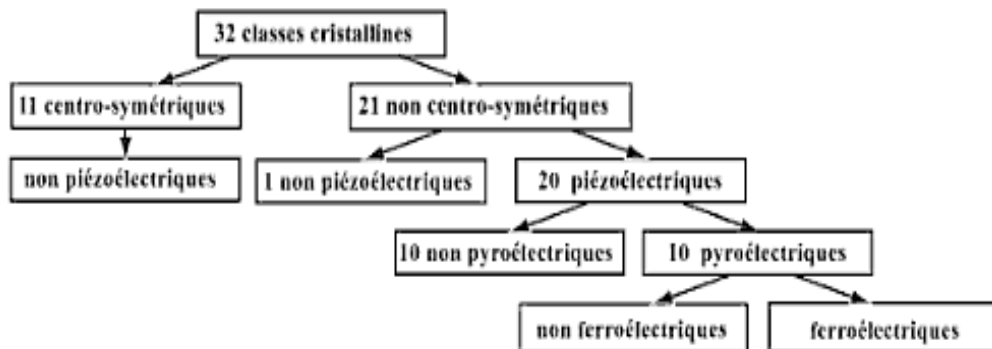


Figure 2: Classes de symétrie cristalline.

La figure 2 montre que pour observer un effet piézoélectrique au sein d'un matériau, celui-ci doit appartenir à des classes de symétrie cristalline ne présentant pas de centre de symétrie. Parmi les 32 classes cristallines, 21 n'en possèdent pas. Cependant bien que la classe de symétrie 432 n'ait pas de centre de symétrie, il est montré qu'elle n'est pas piézoélectrique, ce qui limite à 20 le nombre de classes qui sont susceptibles d'être piézoélectriques. Dans ces 20 classes, 10 seront pyroélectriques (polarisation induite par l'absorption d'énergie thermique dans certains cristaux) et parmi ces 10 classes certaines seront ferroélectriques et d'autres non.

1.2. RELATIONS FONDAMENTALES DE LA PIEZOELECTRICITE

Il y a 4 grandeurs (Figure 3) qui interviennent pour définir l'état d'un solide piézoélectricité :

- T : la contrainte (Pa)
- S : la déformation (sans unité)
- E : le champ électrique
- D : l'induction électrique

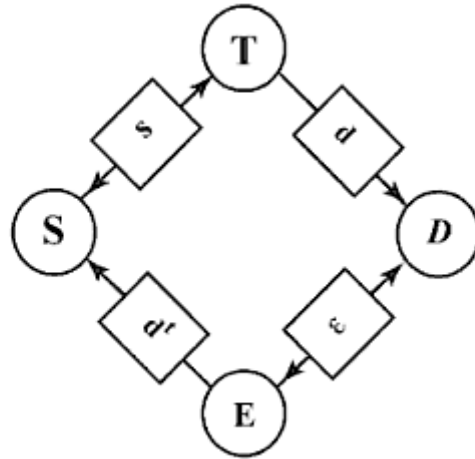


Figure 3: Interactions dues à la piézoélectricité [Brissaud].

La piézoélectricité est un phénomène de couplage entre ces grandeurs mécaniques et électriques.

En fait, dans un solide piézoélectrique, le champ élastique est couplé au champ électromagnétique. La vitesse de propagation des ondes élastiques étant beaucoup plus petite que celles des ondes électromagnétiques, 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 :

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

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

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

où la constante c est la constante élastique (unité : Pa).

Les deux grandeurs contrainte et déformation étant représentées par des tenseurs de rang 2, le tenseur qui les relie, appelé tenseur de rigidité est de rang 4 ($3^4 = 81$ composantes). La loi de Hooke devient alors :

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

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 de la permutation des deux premiers indices ou des deux derniers :

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

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 application 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 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 de rigidité, seuls 21 sont réellement indépendants. De plus, selon les classes cristallines considérées, des relations de symétrie peuvent encore réduire le nombre de coefficients indépendants.

En ce qui concerne un solide piézoélectrique, la loi de Hooke se généralise sous la forme de deux équations sous forme tensorielle :

$$\begin{aligned} S_{ik} &= s_{jklm} T_{lm} + d_{ijk} E_i \\ D_i &= \epsilon_{ij} E_j + d_{ijk} T_{jk} \end{aligned} \quad (8)$$

Avec $i, j, k, m = 1, 2, 3$ et où d est le coefficient piézoélectrique ($C.N^{-1}$ ou $m.V^{-1}$), s est la souplesse (Pa^{-1} ou $m^2.N^{-1}$) et ϵ représente la permittivité du matériau ($F.m^{-1}$).

Notons que dans l'équation de la déformation (8), le premier terme traduit le fait que le matériau est élastique alors que le second terme correspond au couplage issu de l'effet piézoélectrique direct. De manière similaire, dans l'expression de l'induction, le premier terme correspond à l'effet piézoélectrique inverse et le second à la relation générale des diélectriques.

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 :

$$S_j = d_{ij} E_i \quad (9)$$

avec $i = 1, 2, 3$ et $j = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ ce qui diminue le tenseur à 18 composantes. Le coefficient piézoélectrique d s'exprime alors :

$$d_{ij} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{21} & d_{31} \\ d_{12} & d_{22} & d_{32} \\ d_{13} & d_{23} & d_{33} \\ d_{14} & d_{24} & d_{34} \\ d_{15} & d_{25} & d_{35} \\ d_{16} & d_{26} & d_{36} \end{bmatrix} \quad (10)$$

2. LES ONDES ACOUSTIQUES

Les ondes acoustiques ont tout d'abord été connues sous la forme de secousses telluriques. Elles ont été étudiées par des géophysiciens qui s'étaient rendus compte qu'elles se propageaient en volume sous la forme d'ondes longitudinales et d'ondes transversales. 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, à une vitesse inférieure à celle des ondes de volume transversales.

2.1. GENERALITES

Les ondes acoustiques (ou ondes élastiques) dans un solide ont pour origine l'application d'une force extérieure, qui va produire une déformation de ce dernier par un déplacement de matière. Il existe différentes façons de produire des ondes acoustiques ; par exemple, un solide peut se déformer lorsqu'il est chauffé : phénomène de dilatation thermique. On peut aussi générer une déformation en appliquant à un solide un champ électrique. La déformation du solide est proportionnelle au carré du champ. Les matériaux piézoélectriques sont particulièrement intéressants en ce qui concerne la création d'ondes acoustiques car leur déformation est directement proportionnelle au champ électrique appliqué.

On distingue deux types d'onde suivant le déplacement des particules par rapport à la propagation de l'onde (Figure 4).

- Les ondes longitudinales (ou ondes de compression) : le déplacement des particules est parallèle à la direction de propagation de l'onde. Les plans parallèles au sens de propagation de l'onde subissent une succession de compressions et de dilatations.
- Les ondes transversales (ou ondes de cisaillement) : le déplacement des particules est perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde. Les plans perpendiculaires au sens de propagation de l'onde glissent les uns par rapport aux autres en conservant leur distance.

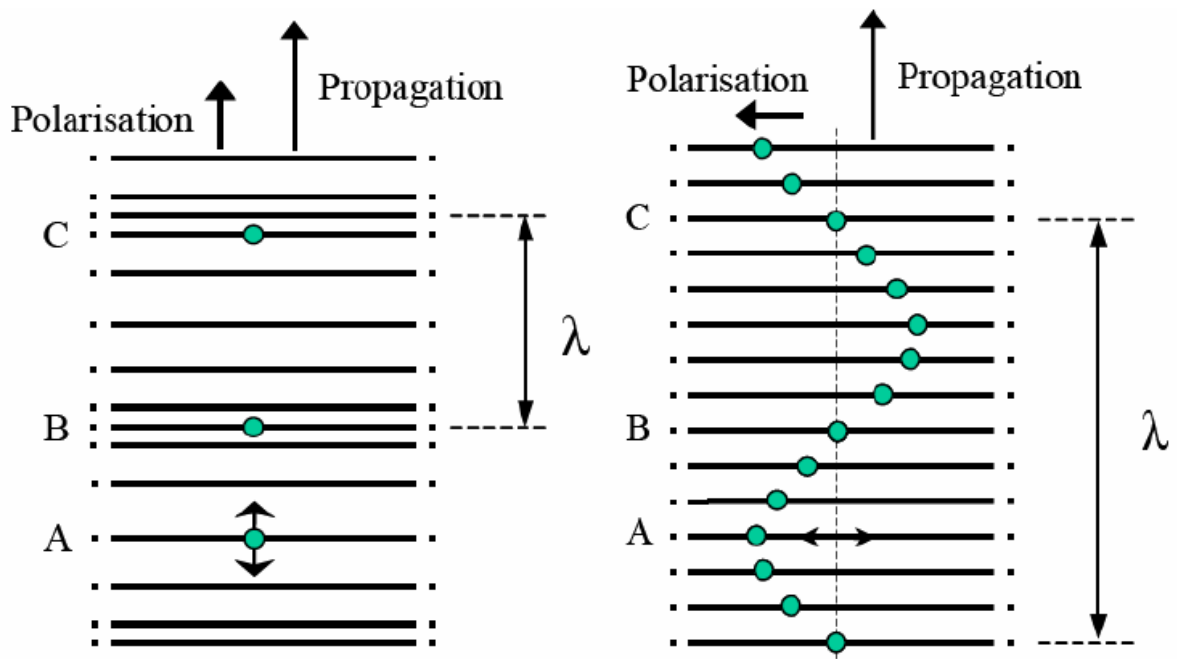


Figure 4: Onde longitudinale et onde transversale.

Les ondes acoustiques générées par effet piézoélectrique sont à la base de fonctionnement de deux types de dispositifs d'ondes acoustiques:

- Les dispositifs à ondes acoustiques de surface (SAW : Surface Acoustic Wave)
- Les dispositifs à ondes acoustiques de volume (BAW : Bulk Acoustic Wave).

Dans le cas de notre étude, nous allons uniquement nous intéresser aux ondes acoustiques de surface.

2.2. LES ONDES ACOUSTIQUES DE SURFACE

Plusieurs modes de propagation des ondes acoustiques de surface existent. Nous nous contenterons uniquement de décrire les principaux modes d'ondes acoustiques de surface. Ils se divisent principalement en deux parties, dépendantes de la polarisation de l'onde acoustique. La polarisation de l'onde peut être sagittale (plan perpendiculaire à la surface du substrat) ou transverse horizontale.

Parmi les ondes dont la polarisation est sagittale, on distingue trois types d'onde :

➤ **Les ondes de Rayleigh [Rayleigh].**

Ces ondes ont une polarisation elliptique dans un plan proche du plan sagittal (Figure 5). Les déplacements acoustiques résultent de la superposition d'une composante longitudinale (ou quasi longitudinale) et d'une composante verticale (ou quasi-transverse verticale) déphasé de $\pi/2$. L'énergie reste confinée dans une profondeur de l'ordre de deux fois la longueur d'onde de l'onde acoustique.

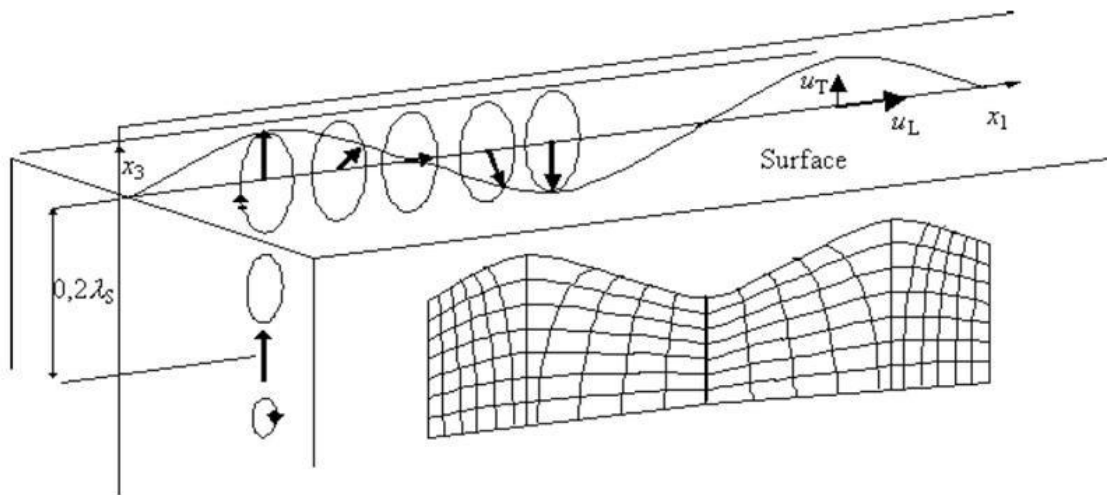


Figure 5: Polarisation elliptique dans un plan sagittal des ondes de Rayleigh et propagation de l'onde (ondulation de surface) d'après [Georgel].

➤ **Les ondes de Sezawa et Rayleigh perturbées.**

Ces ondes interviennent lorsque la vitesse des ondes de Rayleigh dans la couche est inférieure à celle dans le substrat. Dans ce cas, des modes d'ordres supérieurs peuvent apparaître, pour lesquels le déplacement mécanique oscille en profondeur dans la couche et décroît dans le substrat. Ces modes se divisent en deux familles de déformation symétrique et antisymétrique. Le mode symétrique de plus bas ordre est appelé onde de **Rayleigh perturbée** alors que le mode antisymétrique porte le nom d'onde de **Sezawa**.

➤ **Les pseudo et leaky SAW.**

Pour certains matériaux anisotropes, on peut trouver des ondes de surface dont la vitesse est supérieure à la plus lente des ondes de volume transverses. De telles ondes se propagent sans perte significative parce que leur polarisation est perpendiculaire ou quasi perpendiculaire à celle des ondes de volume. Dans le premier cas, lorsque les polarisations des deux ondes sont perpendiculaires, on parle de pseudo-surface wave (pseudo SAW). Dans le deuxième cas, lorsque les deux polarisations sont quasi perpendiculaires et que l'on observe de faibles mais davantage de pertes, on parle de leaky surface wave (leaky SAW) [Royer].

2.2.2. POLARISATION TRANSVERSE HORIZONTALE

Dans le cas des ondes à polarisation transverse horizontale, on retrouve essentiellement deux types d'ondes :

➤ **Les ondes de Bleustein Gulyaev.**

Ces ondes sont plus généralement connues sous le nom de SH-wave (Shear Horizontal wave). En effet, elles ont une polarisation transverse horizontale (Figure 6). Elles se propagent à la surface de matériaux fortement piézoélectriques. La longueur de pénétration de cette onde est de l'ordre de 100 fois la longueur d'onde de l'onde acoustique [Dieulesaint].

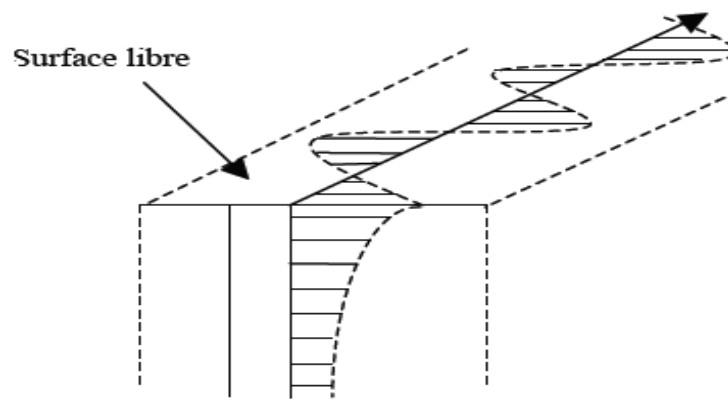


Figure 6: Onde de Bleustein-Gulyaev se propageant à la surface d'un matériau piézoélectrique [Royer].

➤ **Les leaky SAW et les SSBW**

On peut trouver des leaky SAW définies précédemment mais dont la polarisation est transverse horizontale. Une onde qui a tendance à se diriger vers le volume du matériau est appelée

onde SSBW (Surface Skimming Bulk Wave). Son énergie est concentrée près de la surface sur une longue distance, c'est pourquoi on peut la considérer comme une onde de surface.

2.3. CONCLUSION

Dans le cadre de cette thèse, nous allons principalement nous intéresser à la propagation des ondes de Rayleigh dans des matériaux piézoélectriques. La génération de ces ondes dans un matériau piézoélectrique se fait à l'aide d'électrodes métalliques dont on détaillera le fonctionnement dans le paragraphe suivant.

3. LES DISPOSITIFS A ONDES ACOUSTIQUES DE SURFACE.

Le premier dispositif à ondes acoustiques de surface a été réalisé en France en 1969 sur quartz par deux ingénieurs de Thomson-CSF [Dieulesaint2]. Jusque dans le milieu des années 80 ces dispositifs furent essentiellement développés pour des applications militaires (radars en autre) et les récepteurs de télévision couleur [Devries]. La véritable explosion des SAW a lieu à partir des années 90 en devenant un composant indispensable des systèmes de communication sans fil, avec des filtres fonctionnant dans une gamme de fréquence s'étendant d'une dizaine de MHz à quelques GHz.

3.1. GENERALITES

Les dispositifs à ondes acoustiques de surface sont constitués d'un substrat piézoélectrique (ou d'une structure multicouche) et d'électrodes métalliques interdigitées (IDT : Inter-Digital Transducer) déposées sur le substrat. Ce transducteur comprend deux électrodes métalliques en forme de peigne aux doigts interdigités (Figure 7).

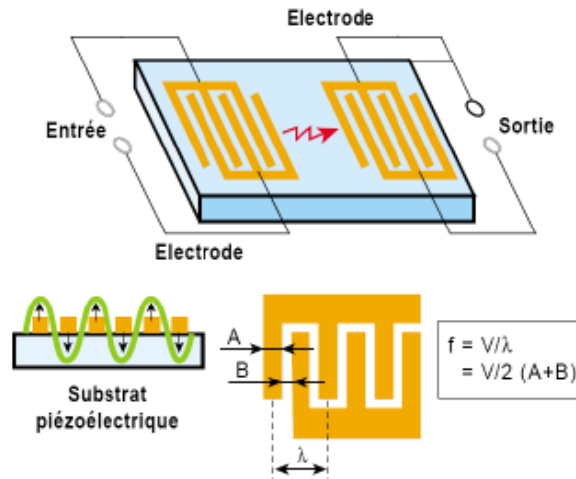


Figure 7: Schéma de principe d'un filtre à ondes acoustiques de surface [Les filtres à ondes acoustiques de surface].

Au sein de ces dispositifs, l'onde acoustique de surface est générée en utilisant le principe de piézoélectricité inverse. En appliquant une différence de potentiel à la première électrode, une onde acoustique de surface se crée à la surface du substrat par effet piézoélectrique inverse. La deuxième électrode placée en vis-à-vis de la première reçoit l'onde acoustique et par effet piézoélectrique direct est générée une différence de potentiel à ses bornes.

3.2. PARAMETRES FONDAMENTAUX D'UN SAW

La fréquence centrale (f_c) d'un dispositif à ondes acoustique de surface est déterminée par deux paramètres : la géométrie des IDT et les caractéristiques du matériau piézoélectrique utilisé.

$$f_c = \frac{v}{\lambda} = \frac{v}{4d} \quad (11)$$

avec : v la vitesse de l'onde acoustique de surface du matériau piézoélectrique, λ est la longueur d'onde de l'onde acoustique et d correspond à la distance entre deux doigts consécutifs d'un peigne.

En effet, la largeur d'un doigt (ou la distance entre deux doigts consécutifs) est égale au quart de la longueur d'onde.

Les trois caractéristiques principales d'un SAW sont la fréquence centrale, la bande passante et les pertes d'insertion (Figure 8).

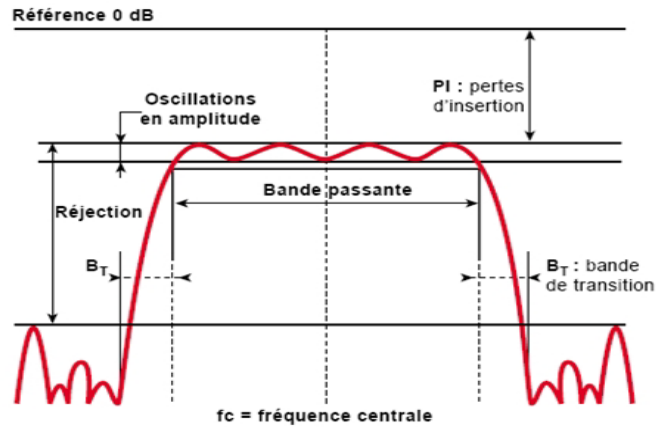


Figure 8: Réponse en fréquence d'un filtre à ondes acoustiques de surface.

On définit également le coefficient de couplage électromécanique k_t^2 qui est propre au matériau utilisé. Il caractérise le degré d'énergie mécanique transformée en énergie électrique et inversement. Il est de la forme:

$$K_t^2 = 2 \frac{V_f - V_m}{V_f} \quad (12)$$

avec : V_f et V_m qui sont respectivement la vitesse de la phase définie à potentiel libre et la vitesse de la phase définie à potentiel nul à la surface du matériau.

3.3. INFLUENCE DES DIFFERENTS COMPOSANTS DES DISPOSITIFS A ONDES ACOUSTIQUES DE SURFACE

Les électrodes métalliques

D'après la relation (11), la fréquence centrale d'un dispositif à ondes acoustiques de surface est influencée par la longueur d'onde du signal acoustique.

La longueur d'onde de l'onde acoustique est définie par la distance entre deux doigts interdigités, qui est égale au quart de λ . Cette distance est conditionnée par la technologie de fabrication des électrodes interdigitées. En utilisant le procédé de photolithographie, la largeur minimale des doigts est de $0,5 \mu\text{m}$ soit une longueur d'onde minimale théorique de $2 \mu\text{m}$. La gravure par faisceau d'ions est une technique plus précise, elle permet d'obtenir des longueurs d'onde

minimales inférieures à 1 μm et ainsi atteindre des fréquences centrales supérieures à 20 GHz [Tagakaki].

Les électrodes qui forment les IDT sont déposées à la surface du substrat piézoélectrique, elles introduisent des variations d'impédance électrique et mécanique en surface, qui donnent lieu à des réflexions quand l'onde acoustique rencontre une IDT. Il est donc préférable de choisir des électrodes métalliques ayant un faible coefficient de couplage et dont l'impédance mécanique est proche de celle du matériau piézoélectrique utilisé.

Le matériau piézoélectrique utilisé

La vitesse des ondes acoustiques de surface est une caractéristique propre au matériau piézoélectrique utilisé pour le dispositif SAW. Plus la vitesse de propagation des ondes acoustiques sera importante plus la fréquence de résonance augmentera (11). De plus, il faut que le matériau présente un bon coefficient de couplage électromécanique afin de limiter les pertes d'insertion du dispositif. Il doit également être stable thermiquement afin de limiter les variations de fréquence en fonction de la température de fonctionnement, et posséder de faibles pertes diélectriques. Le choix du matériau piézoélectrique se porte également sur sa capacité d'intégration dans les procédés de fabrication microélectronique.

Le substrat

Dans le cadre de notre étude, le matériau piézoélectrique va être déposé sous forme d'une couche mince sur le substrat. Par conséquent, le premier critère de sélection d'un substrat concerne la qualité de croissance de la couche piézoélectrique dans une orientation cristallographique précise (ainsi que l'état de surface, contraintes, impuretés..).

Comme nous l'avons vu précédemment, l'énergie de l'onde acoustique est confinée sur une profondeur de matériau comprise entre une ou deux fois la longueur d'onde (quelques microns). Cependant, dans le cas de dispositifs SAW réalisés à l'aide de couche mince, l'onde acoustique va se propager dans le matériau piézoélectrique mais également dans le substrat. Le deuxième critère de sélection est donc de choisir un substrat en fonction de sa vitesse de propagation des ondes acoustiques de surface, de manière à ce que la vitesse de propagation de l'onde acoustique dans la couche piézoélectrique ne soit pas dégradée.

3.4. CONCLUSION

Nous venons de voir dans ce paragraphe que l'optimisation d'un dispositif SAW, à travers sa fréquence de fonctionnement ou encore du choix de ses composants, dépend essentiellement du matériau piézoélectrique utilisé. Le paragraphe suivant est par conséquent consacré à l'étude des propriétés des principaux matériaux piézoélectriques.

4. CHOIX DU MATERIAU PIEZOELECTRIQUE

4.1. COMPARAISON DES DIFFERENTS MATERIAUX PIEZOELECTRIQUES

Les trois matériaux qui sont les plus utilisés pour l'élaboration de dispositifs à ondes acoustiques sont : le nitrure d'aluminium AlN, l'oxyde de zinc ZnO et le zircono-titanate de plomb PZT. Le tableau 1 présente les principales caractéristiques générales et piézoélectriques de ces trois matériaux.

D'après ce tableau, le PZT présente les meilleures caractéristiques pour rentrer dans la fabrication des SAW. Il possède le coefficient de couplage électromécanique (289-380 pC/N) et la constante piézoélectrique (8-15% [Löbl]) les plus élevés. En revanche, il possède une forte atténuation des ondes acoustiques, une faible vitesse des ondes acoustiques de surface et surtout il n'est pas biocompatible (présence de plomb).

Le choix entre AlN et ZnO est plus délicat. ZnO possède un coefficient de couplage plus élevé qu'AlN mais une vitesse de propagation des ondes beaucoup plus faible. Cependant, le nitrure d'aluminium est le seul matériau pouvant répondre à la fois aux propriétés piézoélectriques requises et aux exigences d'intégration dans des procédés de microélectroniques (compatibilité CMOS).

En effet il présente :

- ✓ Des vitesses d'ondes acoustiques de surface et de volume les plus élevées,
- ✓ Une forte conductivité thermique qui assure une bonne tenue en puissance du matériau,
- ✓ Une forte résistivité qui permet une bonne isolation électrique (par exemple entre les doigts des transducteurs dans un dispositif SAW),
- ✓ Une forte stabilité chimique,
- ✓ Un faible coefficient de dérive en température,

De plus, AlN n'induit aucune contamination des dispositifs (contrairement au Zinc, Zirconium et au Plomb).

	AlN	ZnO	PZT
Coefficient de couplage k_t^2 (%)	5,8	7,3	8-15
Constante diélectrique ϵ [Fu]	8,5-10	8,66	380
Constante piézoélectrique d_{33} (pC/N)[Fu]	4,5-6,4	12	289-380
Vitesses des ondes acoustiques de surface ($m.s^{-1}$) [Fu]	~6000	~2800	~2200
Vitesses des ondes acoustiques de volume ($m.s^{-1}$) [Fu]	~ 11000	~6300	~4600
Conductivité thermique (W/m.K)	285	54	1,4 [kallaev]
Résistivité ($\Omega.cm$)	10^{11}	10^7	10^9
Compatibilité CMOS	Oui	Non	Non

Tableau 1: Comparaison des différentes propriétés d'AlN, ZnO et PZT.

Malgré tout, le nitrure d'aluminium présente un désavantage au niveau de son élaboration par rapport à ZnO. Il est plus facile de contrôler la stœchiométrie et la texture d'une couche mince de ZnO qu'une couche mince d'AlN [Jagadish].

4.2. LE NITRURE D'ALUMINIUM ALN

Dans cette partie nous allons détailler les propriétés cristallographiques et générales du nitrure d'aluminium, puis détailler l'origine de son comportement piézoélectrique.

4.2.1. STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES

Le nitrure d'aluminium est un composé III-V très stable sous sa forme stœchiométrique, même à haute température, cette stabilité découlant de sa forte énergie de liaison (11,5 eV). L'AlN possède deux structures cristallographiques:

- Une structure hexagonale thermodynamiquement stable de type wurtzite (Figure 9(A)), de paramètres de maille $a = 3,1114 \text{ \AA}$ et $c = 4,9792 \text{ \AA}$ (fiche JCPDS 25-1133);
- Une structure cubique métastable de type zinc blende (Figure 9 (A)), de paramètre de maille $a = 4,0450 \text{ \AA}$ (fiche JCPDS 46-1200).

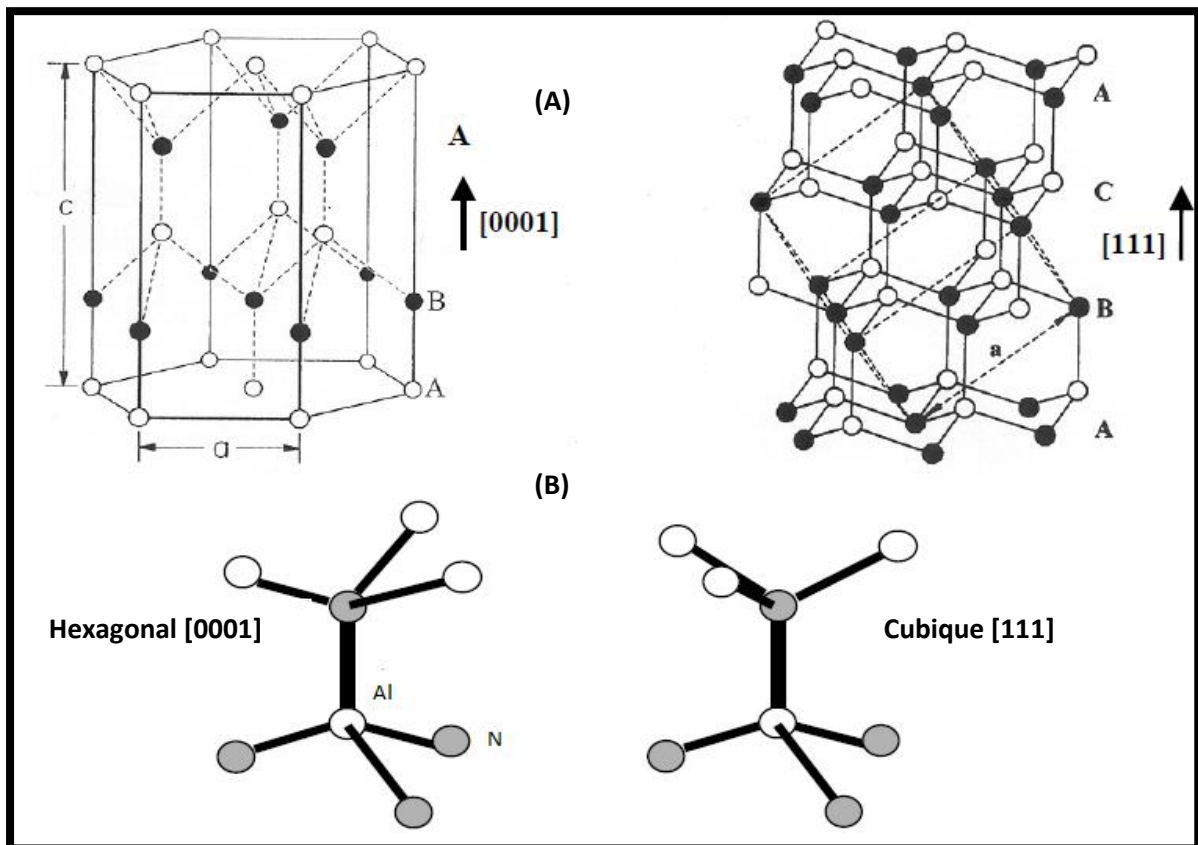


Figure 9: (A) Maille élémentaire hexagonale et cubique de AlN ; (B) Mise en évidence de la différence d'orientation des tétraèdres pour les deux phases cristallines [Fanget].

Ces deux structures présentent un caractère piézoélectrique dans des directions cristallographiques différentes : $[111]$ dans la phase cubique et $[0001]$ dans la phase hexagonale (Figure 9 (B)).

La structure cubique est métastable, cependant elle attire de plus en plus l'attention du fait de ses propriétés supérieures à la structure hexagonale. En effet elle possède une conductivité thermique (250-600 W/m.K) et une résistivité électrique plus forte ($>10^{16} \Omega.cm$) [Zhu], mais également une vitesse de propagation acoustique plus élevée du fait de son degré de symétrie supérieur [Petrov]. Cette phase reste malgré tout difficile à synthétiser, elle apparaît surtout comme une phase parasite dans des couches de AlN hexagonal quand celles-ci présentent des défauts structuraux. Au cours de ce travail, nous nous sommes uniquement intéressés à la phase hexagonale pour sa propriété piézoélectrique suivant l'axe cristallographie c.

4.2.2 PROPRIETES GENERALES

Le nitrure d'aluminium est un semi-conducteur possédant un gap élevé de $\approx 6,2$ eV [Inoue] soit le plus élevé des composés nitrures. On le trouve ainsi comme matériau de base pour la fabrication de détecteurs UV sous forme de solution solide de gallium ($Al_xGa_{1-x}N$) [Razehhi].

Energie bande interdite (eV)	6,2
Conductivité thermique (W/m.K)	285
Résistivité électrique ($\Omega.cm$)	10^{13}
Dureté (GPa) [Akiyama]	11,8
Module de Young (GPa)	300
Constante diélectrique	8,5-10
Température de fusion (K) [Radhakrishnan]	3273
Coefficient de dilatation thermique ($10^{-6}/K$) [Akiyama]	Axe-c: 5,3 Axe-a: 4,2

Tableau 2: Récapitulatif des principales propriétés du nitrure d'aluminium.

D'un point de vue électrique AlN est un matériau ayant un comportement isolant, il possède une forte résistivité électrique (de l'ordre de $10^{13}\Omega.cm$) alors que l'une de ses principales caractéristiques est une forte conductivité thermique ≈ 285 W/m.K [Li] comparable à celle des métaux. Sa constante diélectrique est comprise entre 8,5-10 [Fu] selon son orientation

cristallographique. Ces propriétés expliquent son fort intérêt pour les applications en électronique de puissance.

Le nitrure d'aluminium présente également de bonnes propriétés mécaniques, par exemple son module d'Young 300 GPa et sa dureté (12 GPa), d'où son application comme couche protectrice. AlN dispose également d'intéressantes propriétés optiques avec un indice de réfraction élevé (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 μ m). Il est donc couramment utilisé en tant que matériau protecteur pour l'optique ou comme fenêtre infrarouge [Zhang].

4.2.3 ORIGINE DU COMPORTEMENT PIEZOELECTRIQUE

Le comportement piézoélectrique d'un matériau dépend directement de la structure de celui-ci. Lorsqu'une contrainte mécanique conduit à la non superposition au niveau de chaque maille des barycentres « négatif » et « positif », la maille se polarise.

La phase hexagonale présente la propriété de piézoélectricité, suivant l'axe [0001]. La Figure 10 montre l'apparition d'une polarisation électrique à l'intérieur des tétraèdres formant la maille sous l'effet d'une contrainte mécanique.

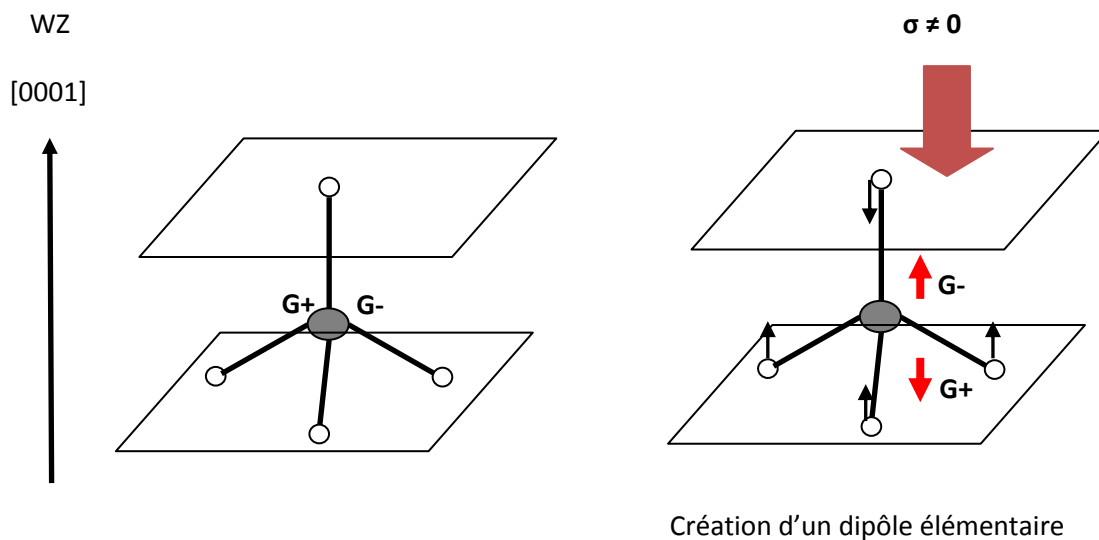


Figure 10: Création d'un dipôle élémentaire induite par une contrainte mécanique suivant la direction [0001] de la phase hexagonale d'AlN.

Cependant, il est à noter qu'au sein de la phase hexagonale, une polarisation spontanée existe [Bernardini]. Une polarisation non nulle est observée en l'absence de contrainte dans les couches. Ce phénomène s'explique de la même façon que la polarisation piézoélectrique: il y a non coïncidence des barycentres de charges négatives et positives. Cette non superposition a pour origine un désordre dans l'alignement des tétraèdres. En effet, les atomes d'azote présentent une forte électronégativité et attirent les électrons de la bande de valence tandis que les atomes d'aluminium sont beaucoup moins électronégatifs. La distance entre les atomes d'azote va être différente suivant que l'on se place dans le sens de croissance de la couche ou dans les autres directions, ceci va créer l'apparition de dipôles élémentaires dans les tétraèdres. La polarisation spontanée suivant l'axe de croissance AlN [0001] est donc la résultante des dipôles élémentaires que possède chaque tétraèdre. Dans le cas du nitrure d'aluminium, cette polarisation spontanée est de l'ordre de $-0,081 \text{ C/m}^2$ [Ambacher] et $-0,100 \text{ C/m}^2$ [Zoroddu].

La polarisation totale dans une couche de nitrure d'aluminium sera par conséquent la résultante de ces deux polarisations : spontanée et piézoélectrique.

Le nitrure d'aluminium cristallise suivant le groupe ponctuel cristallographique $6mm$ (phase hexagonale). Il possède donc un axe de rotation direct d'ordre 6 (une rotation d'angle $2\pi/6$ autour de l'axe c) et la notation « mm » indique qu'il y a deux familles de miroir qui complètent la symétrie du cristal. L'appartenance à ce groupe ponctuel permet de réduire le nombre de composantes du tenseur du coefficient de piézoélectricité (équation 10) à 5 non nulles, dont 3 sont indépendantes. Le tenseur devient :

$$d_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & d_{31} \\ 0 & 0 & d_{32} \\ 0 & 0 & d_{33} \\ 0 & d_{24} & 0 \\ d_{15} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (13)$$

Deux composantes de ce coefficient sont particulièrement retenues : d_{31} et d_{33} . Ils sont mesurés par différentes méthodes et souvent utilisés comme facteur de qualité de la piézoélectricité d'un matériau.

Le nitrure d'aluminium dans les dispositifs à ondes acoustiques de surface est intégré sous la forme de films minces. Nous allons voir dans cette dernière partie de chapitre, les différentes orientations cristallines que l'on peut associer aux substrats les plus adaptés à la réalisation de filtres SAW à base d'AlN.

5.1. LES DIFFERENTES ORIENTATIONS CRISTALLOGRAPHIQUES D'ALN

L'orientation cristallographique du nitrure d'aluminium la plus couramment utilisée pour des applications SAW, est l'orientation (0001) avec l'axe c perpendiculaire à la surface du substrat (Figure 11).

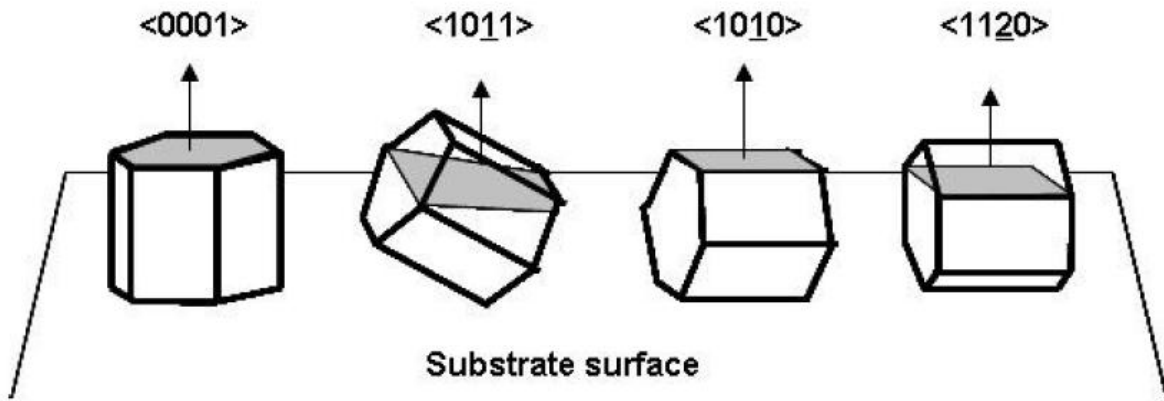


Figure 11: Les différentes orientations d'AlN sur la surface du substrat [Sanchez].

Cependant d'autres orientations d'AlN sont utilisées, particulièrement l'orientation $(10\bar{1}0)$ et $(11\bar{2}0)$. En effet dans le cas de ces deux orientations, l'axe c est parallèle au substrat, ainsi l'onde acoustique de surface coïncide avec l'axe c piézoélectrique du film (coefficient d_{33}).

L'orientation $(10\bar{1}0)$ est particulièrement intéressante, car elle possède un meilleur coefficient de couplage que (0001) [Bu], mais son obtention reste difficile. L'orientation (0001) d'AlN est la plus « facile » à produire, certains auteurs ont réussi à obtenir des couches minces d'AlN $(10\bar{1}0)$ par ablation laser en jouant sur la pression d'azote. A faible pression d'azote les films sont orientés

(0001), à plus forte pression d'azote on observe un basculement de l'orientation du film de (0001) à $(10\bar{1}0)$ [Wang2], [Okamoto].

Des dispositifs SAW ont par ailleurs été réalisés sur des couches minces d'AlN déposées par PLD sur Al_2O_3 (R) et orientées $(11\bar{2}0)$ [Meinschien]. Ces filtres ont montré de bonnes caractéristiques : $f_0=1,068$ GHz et $v=5980$ m.s⁻¹.

Bien que les deux orientations $(10\bar{1}0)$ et $(11\bar{2}0)$ du nitrure d'aluminium montrent des propriétés intéressantes, elles restent cependant difficiles à obtenir et ont encore été très peu intégrées dans des dispositifs SAW. L'orientation (0001) reste la plus courante et la plus utilisée pour les dispositifs à ondes acoustiques de surface.

5.2. LES DIFFERENTS SUBSTRATS POSSIBLES

Afin d'optimiser les caractéristiques des dispositifs SAW, les couches minces d'AlN doivent être déposées sur des substrats affectant peu voire améliorant la vitesse de propagation de l'onde acoustique (Tableau 3).

Substrat	Vitesse des ondes acoustiques de surface m.s ⁻¹
Al_2O_3	5500
diamant	18000
SiC	13000
Silicium	4700

Tableau 3: Les différents substrats et leur vitesse d'ondes acoustiques de surface.

Parmi les substrats les plus employés, on retrouve le saphir (Al_2O_3) [Aubert] qui possède une vitesse acoustique proche de celle de AlN ≈ 5500 m.s⁻¹, le diamant [Kirsch] (la vitesse de l'onde acoustique est fortement améliorée par le fait que la vitesse de propagation d'une onde acoustique dans le diamant est de l'ordre de 18 000 m.s⁻¹), le SiC (vitesse de l'ordre de 13000 m.s⁻¹) [Lin] ou encore le Silicium 4700 m.s⁻¹ [Liu].

CONCLUSION

Dans ce premier chapitre nous avons tout d'abord fait une description de la piézoélectricité, puis nous nous sommes intéressés aux différents modes de propagation des ondes acoustiques de surface ainsi qu'à leur génération et leur propagation dans les matériaux piézoélectriques à travers la description des dispositifs SAW. L'étude des propriétés piézoélectriques ainsi que des composants des dispositifs SAW, nous ont permis de choisir un matériau piézoélectrique qui semble le plus adapté à l'intégration dans des dispositifs SAW : le nitrure d'aluminium. Nous allons aborder dans le chapitre suivant l'élaboration par ablation laser de couches minces d'AlN et les méthodes de caractérisations de ces couches.

- [Akiyama]** M.Akiyama, K.Nagao, N.Ueno, H.Tateyama, T.Yamada, *Vacuum* 74 (2004) 699-703.
- [Ambacher]** O.Ambacher, J. Smart, J.R.Shealy, N.G. Neimann, K. Chu, M. Murphy, W.J.Schaff, L.F.Eastman, R.Dimitrov, L.Wittmer, M. Stutzmann, W.Rieger and J.Hilsenbeck, *Journal of Applied Physics* vol 85 N)6 (1999) 3222-3233.
- [Aubert]** T.Aubert, O. Elmazria, B. Assouar, L. Bouvot and M. Oudich, *Applied Physics Letters* 96 (2010) 203503.
- [Bernardini]** F.Bernardini, V.Fiorentini, D.Vanderbilt, *Physical Review B* vol 56 N°16 (1997) 10024-10027.
- [Brissaud]** M. Brissaud, *Matériaux piézoélectriques, Caractérisation, modélisation et vibration*, Presses polytechniques et universités romandes, 2007.
- [Bu]** G.Bu, D.Ciplys, M.Shur, L.J.Schowalter, S.Schujman, R.Gasko, *Applied Physics Letters* 84 (2004) 4611-4613.
- [Cady]** W.G Cady, Piezo-electric resonator, 1923, Google Patents.
- [Caliendo]** C. Caliendo, P. Imperatori and E. Cianci, *Thin Solid Films* 441 (2003) 32-37.
- [Devries]** A.J. Devries, T. Sreenivasan, S. Subramanian and T.J. Wojcik, *IEEE Ultrasonics Symposium surface-wave TV IF filter* (1974) 147-52.
- [Dieulesaint]** E. Dieulesaint, D.Royer, « Propagation et génération des ondes élastiques », *Techniques de l'ingénieur E 3210*.
- [Dieulesaint2]** E.Dieulesaint, P.Harteman, Perfectionnement aux dispositifs acousto-électriques de surface, notamment à usage filtre. Brevet 2.040.881, avr.1969.
- [Fanget]** S.Fanget, Thèse de doctorat, Matériaux et hétérostructures à base de nitrures d'éléments III en phase cubique et hexagonale pour l'optoélectronique, INSA Lyon (2002) 02 ISAL.
- [Fu]** Y.Q. Fu, J.K.Luo, X.Y.Du, A.J.Flewitt, Y.Li, G.H.Markx, A.J.Walton and W.I.Milne, *Sensors and Actuators B* 143 (2010) 606-619.

[Georgel] V. Georgel, Thèse de doctorat, Etude de l'influence de l'assemblage sur le comportement des composants électromécaniques intégrés dans des systèmes radiofréquences, Université de Paris-EST (2008).

[Huang] C-L. Huang, K-W. Tay and L.Wu, Solid-State Electronics 49 (2005) 219-225.

[Inoue] S.Inoue, K.Okamoto, N.Matsuki, T.W. Kim, H.Fujioka, Journal of Crystal Growth, 289 (2006) 574-577.

[Jagadish] C. Jagadish and S.J. Pearton, Zinc oxide bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties and Applications, Elsevier, 2006.

[Kallaev] S.N. Kallaev, G.G. Gadzhiev, I.K. Kamilov, Z.M. Omarov, S.A. Sadykov, C.A. Reznichenko, Ferroelectric Ceramics 48 (2006) 1169-1170.

[Kirsch] P.kirsch, M.B.Assouar, O.Elmazria,V.Morter,P.Alnot, Applied Physics Letters 88 (2006) 223504.

[Les filtres à ondes acoustiques de surface] Article: Les filtres à ondes de surface, Electronique mars 2005 n°156.

[Li] G.Li, TW. Kim, S.Inoue, K. Okamoto, H.Fujioka, Applied Physic Letters, 89 (2006) 241905.

[Lin] C.M.Lin, W.C. Lien, V.V. Felmetsger, M.A.Hopcrogt, D.G. Senesky,A.P. Pisano, Applied Physics Letters 97 (2010) 141907.

[Liu] J.M.Liu, N.Chong, H.L.W Cjan, K.H. Wong,C.L.Choy, Applied Physics A 76 n°1 (2003) 93-96.

[Löbl] H.P.Löbl, M.Klee, R.Milson, R. Dekker, C.Metzmacher,W.Brand, P.Lok, Journal of the European Ceramic Society N°21 2633-2640.

[Meinschien] J.Meinschien, G.Behme, F.Falk, H.Stafast, Applied Physics A 69 (1999) S683-S686.

[Mason] W.P. Mason, Piezoelectricity, its history and applications. The Journal of the Acoustical Society of America, 70 (1981) 1561-1566.

[Okamoto] M.Okamoto, M.Yamaoka, Y.K.Yap, M. Yoshimua, Diamond and Related Materials 9 (2000) 516-519.

[Petrov] I.Petrov, E.Mojab, R.C.Powell, J.E. Greene, L.Hulteman and J-E.Sundgren, Applied Physics Letter 60 (1992) 2491.

- [Radhakrishnan]** G. Radhakrishnan, Journal of Applied Physics 78 (1995) 6000-6005.
- [Rayleigh]** Lord Rayleigh, Proc. Lond. Math. Soc. 17 (1885) 4.
- [Razehhi]** M.Razehhi, A.Rogalski, Journal of Applied Physics, vol.79 n°10 (1996) 7433.
- [Royer]** D.Royer, E.Dieulesaint, *Ondes élastiques dans les solides, Tome 1 Propagation libre et guidée*, Masson, Paris, 1996.
- [Sanchez]** G.Sanchez Mathon, Thèse de doctorat, "Piezoelectric aluminum nitride thin films by PECVD", Université de Limoges et Faculté de Montevideo (2009).
- [Takagaki]** Y.Takagaki, P.V.Sanots, E.Wiebicke, O. Brandt, H.P.Schönherr, K.H. Ploog, Applied Physics Letter, vol.81 (2002) 2538.
- [Wang]** Z.P.Wang, A.Morimoto, T.Kawae, H.Ito, K.Masugata, Physics Letter A 375 (2011) 3007-3011.
- [Wang2]** J.S. Wang and K.M. Lakin, Applied Physics Letters 40 (1982) 308-210.
- [Zhang]** H.Zhang,J.M.Liu, F.X.Lu, Applied Surface Sciences 253 (2007) 3571.
- [Zhu]** J.Zhu, D.Zhao, W.B Luo, Y.Zhang, Y.R.Li, Journal of Crystal Growth 310 (2008) 731-737.
- [Zoroddu]** A. Zoroddu, F. Bernardini, P.Ruggerone and V.Fiorentini, Physical Review B, vol 64 (2001) 45208.

CHAPITRE 2: ELABORATION ET CARACTERISATIONS DE COUCHES MINCES DU NITRURE D'ALUMINIUM

1. ELABORATION DE COUCHES MINCES PAR ABLATION LASER (PLD)

1.1. PARTIE THEORIQUE DE L'ABLATION LASER

1.1.1. INTRODUCTION

C'est en 1965 que les premiers dépôts par ablation laser pulsée ou PLD (Pulsed Laser Deposition) ont été réalisés par H.M. Smith et A.F. Turner [Smith] à l'aide d'un laser à impulsions à rubis ($\lambda = 694 \text{ nm}$). Par la suite, la technique de l'ablation laser s'est faiblement développée à cause du manque de fiabilité des premiers lasers mais également de leur coût. C'est au milieu des années 70 que le premier élan de la PLD a lieu grâce au développement des lasers à « Q-switch » électroniques délivrant de fortes irradiances et permettant ainsi l'utilisation d'une plus large gamme de matériaux. Le véritable essor de l'ablation laser date cependant de la fin des années 80 avec la réalisation de films minces de supraconducteurs à haute température critique (YBaCuO) [Dijkkamp].

Depuis, cette technique s'est considérablement développée (en parallèle avec le développement des lasers) avec la réalisation de films minces épitaxiés (d'oxyde, de nitrure, de métaux...), de multicouches... Ceci est dû aux caractéristiques particulières de la PLD qui présente de nombreux avantages par rapport à d'autres techniques de dépôts de couches minces, comme :

- ✓ un procédé hors équilibre thermodynamique qui permet de déposer tous les types de matériaux,
- ✓ la conservation supposée de la stœchiométrie de la cible dans la couche mince,
- ✓ un contrôle de la stœchiométrie du film possible suivant la nature du gaz ambiant,
- ✓ faible contamination par des impuretés,
- ✓ etc...

1.1.2. PRINCIPE DE L'ABLATION LASER [CHRISEY]

Le principe de l'ablation laser consiste à focaliser le faisceau laser à impulsions brèves (nano, pico, femto-secondes) sur une cible massive du matériau à déposer, et de placer un substrat chauffé ou non en vis-à-vis, et de placer ensemble dans une enceinte sous atmosphère contrôlée (Figure 12). Sous l'impact du laser, une certaine quantité de matière de la cible va passer de l'état solide à l'état de vapeur, conduisant à une éjection de matière sous la forme d'un panache plasma. Cette bulle de matière qui se déplace à très grande vitesse (de l'ordre de 10 km.s^{-1}) dans une direction

perpendiculaire à la surface de la cible, vient se déposer sur le substrat et conduit à la croissance d'un film mince.

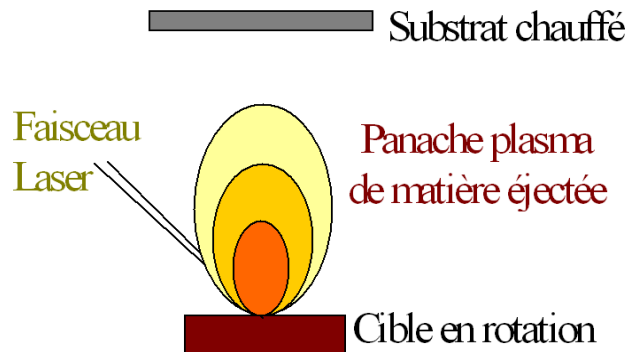


Figure 12: Schéma de principe de dépôt par ablation laser.

Les mécanismes mis en jeu au cours d'un dépôt par ablation laser sont très complexes, on peut les définir en quatre grandes étapes :

- ✓ l'interaction faisceau laser-cible,
- ✓ la formation du panache plasma,
- ✓ l'expansion du panache sous vide ou atmosphère contrôlée,
- ✓ l'interaction panache plasma-substrat.

Nous allons revoir brièvement chacune de ces étapes qui ont déjà été étudiées et décrites en détail dans des thèses précédentes menées au laboratoire SPCTS [Orlianges] [Garrélie], [Angleraud].

1.1.2.1. L'INTERACTION FAISCEAU LASER-CIBLE

L'interaction d'un faisceau laser avec un matériau dépend de nombreux paramètres tels que la nature et l'état de surface de la cible, la fluence laser * au niveau de la surface de la cible, la longueur d'onde du rayonnement, la durée d'irradiation, la nature et la pression de l'atmosphère ambiante.

La description de l'interaction est délicate car deux types de phénomènes peuvent intervenir et ceci le plus souvent simultanément. Ceux dits « thermiques » qui conduisent à une élévation de la température de la cible pour arriver à sa vaporisation et ceux dits « non thermiques » qui permettent l'éjection de matière par des effets de type photochimique.

* La fluence laser est l'énergie par unité de surface, elle s'exprime par la relation :

$$F = \frac{E}{S} \quad (1)$$

Avec : F la fluence ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$), E l'énergie du laser (J) et S la dimension de la surface irradiée (cm^2).

Les phénomènes thermiques

L'échauffement de la cible résulte de la redistribution au réseau d'atomes par collisions de l'énergie acquise par les électrons de conduction dans le champ de rayonnement par Bremsstrahlung Inverse (B.I). Pour un conducteur, le phénomène s'initie directement avec les électrons de conduction initiaux. Dans le cas des semi-conducteurs, les quelques électrons présents dans la bande de conduction vont absorber les photons incidents et rentrer en collision avec le réseau d'atome. De plus, si l'énergie du photon incident est supérieure à celle de la bande interdite, les électrons de bande de valence vont également absorber les photons et passer à la bande de conduction, il y a création de paires électrons-trous. Les nouveaux électrons sont alors accélérés par B.I et ainsi de suite : il y a une avalanche d'ionisation. Dans le cas des isolants, deux cas peuvent se présenter :

- ✓ si l'énergie des photons incidents est supérieure à la bande interdite : des transitions inter-bandes peuvent avoir lieu et déplacer des électrons dans la bande de conduction, on se retrouve alors dans le même processus qu'un semi-conducteur,
- ✓ si l'énergie des photons incidents est inférieure à la bande interdite : les paires électrons-trous ne peuvent être produites que par absorption multiphonique (phénomène d'autant plus probable que la densité de photons est importante) ou par présence d'impuretés et/ou de défauts dans la cible.

La chaleur s'évacue à l'intérieur du solide suivant l'équation de chaleur monodimensionnelle :

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa_{cp} \frac{\partial T}{\partial z} \right) + (1 - R)\alpha I(t) \exp(-az) = \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2)$$

où κ_{cp} est la conductivité thermique, α et R respectivement les coefficients d'absorption et de réflexion optique de la cible, et ρ et C_p respectivement la densité et la chaleur spécifique de la cible. Le terme $(1 - R)\alpha I(t) \exp(-az)$ correspond au terme source de la chaleur égal à l'énergie absorbée par le matériau.

Lors de l'interaction, le faisceau laser entre en contact avec la cible, l'intensité du rayonnement pénètre alors dans le matériau sur une distance de δ_a (profondeur de pénétration) qui est liée au coefficient d'absorption α par la relation de Lambert-Beer :

$$\delta_a = \frac{1}{\alpha} \quad (3)$$

L'énergie reçue va ensuite se dissiper dans le matériau sur une longueur δ_{th} (longueur de diffusion thermique) suivant l'équation de chaleur suivante :

$$\delta_{th} = 2\sqrt{\chi \cdot t} \quad (4)$$

où χ est la diffusivité thermique et t le temps de l'interaction.

Si $\delta_{th} < \delta_a$, l'énergie ne peut pas entièrement se dissiper dans le volume du solide durant la durée t , cela induit une forte augmentation de la température qui aboutit à la fusion, la vaporisation et l'éjection brutale de matière contenue dans le volume de profondeur δ_a . Par contre si $\delta_{th} > \delta_a$, l'énergie se dissipe dans un volume de dimension supérieure au volume d'absorption.

Les phénomènes non thermiques

Dans ce cas, les liaisons chimiques du matériau sont brisées par l'interaction avec les photons laser. Les photons ont par conséquent une énergie supérieure à l'énergie de liaison dans le solide ce qui correspond généralement à des photons dans l'U.V. A des densités de puissance élevées, de tels phénomènes peuvent résulter d'absorptions multiphotoniques. Lorsqu'une quantité de liaisons brisées est suffisante, une partie du matériau est éjectée sans qu'il y ait un échauffement significatif de la cible.

Ejection de particules condensées

On observe fréquemment le dépôt de particules (escarbilles) de taille micrométrique sur un film mince déposé par ablation laser. Ces phénomènes sont encore mal connus et ont généralement des temps caractéristiques nettement plus élevés que l'éjection de vapeur. La figure 13 présente une photographie d'une éjection de particules lumineuses d'une cible de B_4C observée par une caméra ultra-rapide.

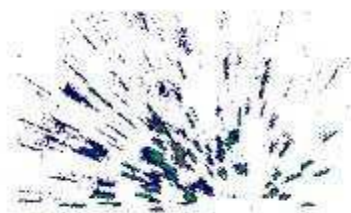


Figure 13: Ejection de matière sous forme d'escarbilles lors de l'ablation de B_4C [Angleraud].

1.1.2.2. LA COUCHE DE KNUDSEN

Les molécules éjectées au voisinage immédiat de la surface ne sont pas en équilibre translationnel, c'est-à-dire que les espèces composant la vapeur au-dessus de la cible ont des vitesses dont la moyenne vectorielle est non nulle. Elles se dirigent toutes dans la même direction perpendiculairement à la surface. L'équilibre translationnel n'est atteint qu'à la suite de quelques collisions, ce qui correspond pour une particule donnée à traverser une couche, dite couche de Knudsen [Noorbach] dont l'épaisseur est de quelques libres parcours moyens. En sortie de la couche de Knudsen, la matière éjectée est contenue dans un ellipsoïde aplati.

1.1.2.3. EXPANSION DU PLASMA SOUS VIDE

L'expansion du panache dans un gaz ambiant est différente que dans le vide. Cette différence est complexe et a déjà été étudiée lors de thèses précédentes [Garrélie] [Angleraud].

Dans le cadre de cette thèse, nous allons nous limiter à la description de l'expansion du panache sous vide. En effet, au cours l'élaboration des couches minces piézoélectriques, nous avons travaillé avec de faibles pressions de gaz ambiant, l'expansion du panache reste donc libre. Il y a très peu de collisions entre les espèces éjectées et les particules du gaz ambiant.

L'expansion 1D

Dans les premiers instants de l'expansion, la direction perpendiculaire à la cible est privilégiée, du fait de la présence d'un gradient de pression beaucoup plus élevé dans cette direction que dans les directions parallèles. Ceci résulte du rapport de dimensions entre la taille du spot laser ($\approx 1\text{mm}^2$) et l'épaisseur initiale du plasma de vapeur (quelques μm). Cette phase d'expansion monodimensionnelle permet l'équilibre des gradients de pression dans les trois directions de l'espace.

L'expansion 3D

Au bout d'une expansion 1D suffisante (~ 300 ns), il va s'en suivre une expansion 3D du panache. L'expansion du panache est considérée comme adiabatique vu qu'il n'y a plus d'apport d'énergie. La température est supposée uniforme dans le plasma à chaque instant.

L'image (Figure 14) 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 de nitrure d'aluminium en fausses couleurs.

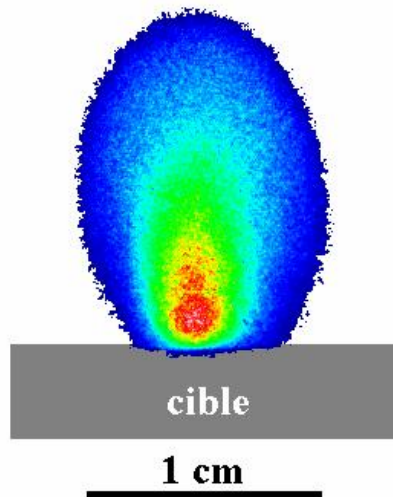


Figure 14: Ejection de matière sous forme de panache vapeur lors de l'ablation d'une cible d'AIN sous vide, à une fluence de 3 J.cm^{-2} .

1.1.2.4. L'INTERACTION MATIERE EJECTEE-SUBSTRAT

Dans le cas de dépôt de films minces par procédé d'ablation laser, les particules éjectées sous forme de panache arrivent sur le substrat dans un temps extrêmement court (de l'ordre d'une microseconde) et fortement ionisées, avec une énergie par particule qui peut dépasser les 1000 eV. Les deux principales caractéristiques de cette méthode sont donc, l'énergie cinétique élevée des particules et un flux instantané de particules bien supérieur aux autres procédés de dépôt.

Conventionnellement, on distingue trois modes de croissance (Figure 15) pour la cristallisation des films [Ohring] :

- ✓ Le modèle *VOLMER WEBER* : il considère que les particules vont se condenser sous forme d'îlots 3D. Ce type de croissance ne permet pas d'obtenir de bonnes hétéroépitaxies des films ;
- ✓ Le modèle *FRANK VAN DER MERWE* : il correspond à une croissance couche par couche. Les monomères se condensent pour former une superposition de monocouches uniformes. C'est le cas idéal pour permettre une excellente croissance de films, rencontré par exemple en homoépitaxie ;
- ✓ Le modèle *STRANSKI KRASTANOV* : il combine les deux modèles précédents en considérant que sur quelques monocouches la croissance s'effectue en îlots. C'est un modèle de croissance fréquemment rencontré en PLD.

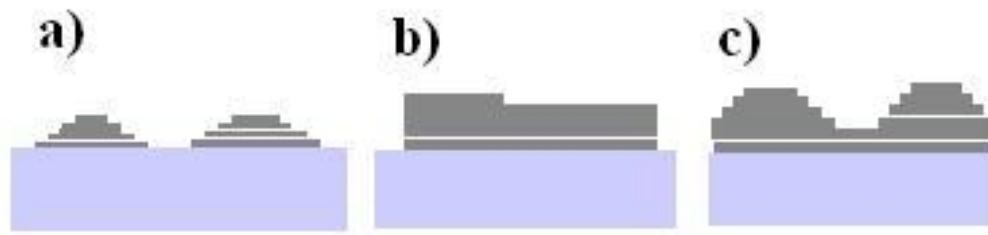


Figure 15: Les trois modes de croissance sur un substrat a) VOLMER WEBER, b) FRANK VAN DER MERWE et c) STRANSKI KRASTANOV.

La sélection d'un mode de croissance par PLD pour un matériau donné dépend des paramètres thermodynamiques (énergies de surface et d'interface film-substrat, température) mais également du type d'espèces, des flux de particules, de l'énergie d'ablation, de la distribution spatiale des espèces et du taux de récurrence du laser.

1.1.3. INFLUENCE DES PARAMETRES DE CROISSANCE

Les principaux paramètres de dépôt qui influencent la croissance d'une couche mince par ablation laser sont :

- ✓ *La cible* : son état de surface, qualité cristallographique, sa stœchiométrie et sa densité;
- ✓ *Le substrat* : sa nature, son état de surface;
- ✓ La distance cible-substrat;
- ✓ La température du substrat qui conditionne à la fois la mobilité des atomes en surface et les coefficients de collage des espèces et la cristallisation;
- ✓ *La pression dans l'enceinte* : elle modifie la forme, la dynamique et la composition du panache plasma, et permet d'obtenir la stœchiométrie désirée de la couche en ajoutant éventuellement un gaz pendant le dépôt;
- ✓ *Le laser* : sa longueur d'onde, la durée d'impulsion, le profil du faisceau;
- ✓ La fluence laser qui influence entre autres la composition du film, la vitesse de dépôt et l'état de surface de la couche mince.

1.2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE LA PLD

Dans cette partie nous allons décrire le dispositif expérimental utilisé pour la synthèse de films minces piézoélectriques.

Le dispositif expérimental est composé de deux principaux éléments : le laser et l'enceinte ultra-vide (Figure 16) qui est équipée d'un porte-cible, d'un porte-échantillon chauffant et d'un sas d'introduction.

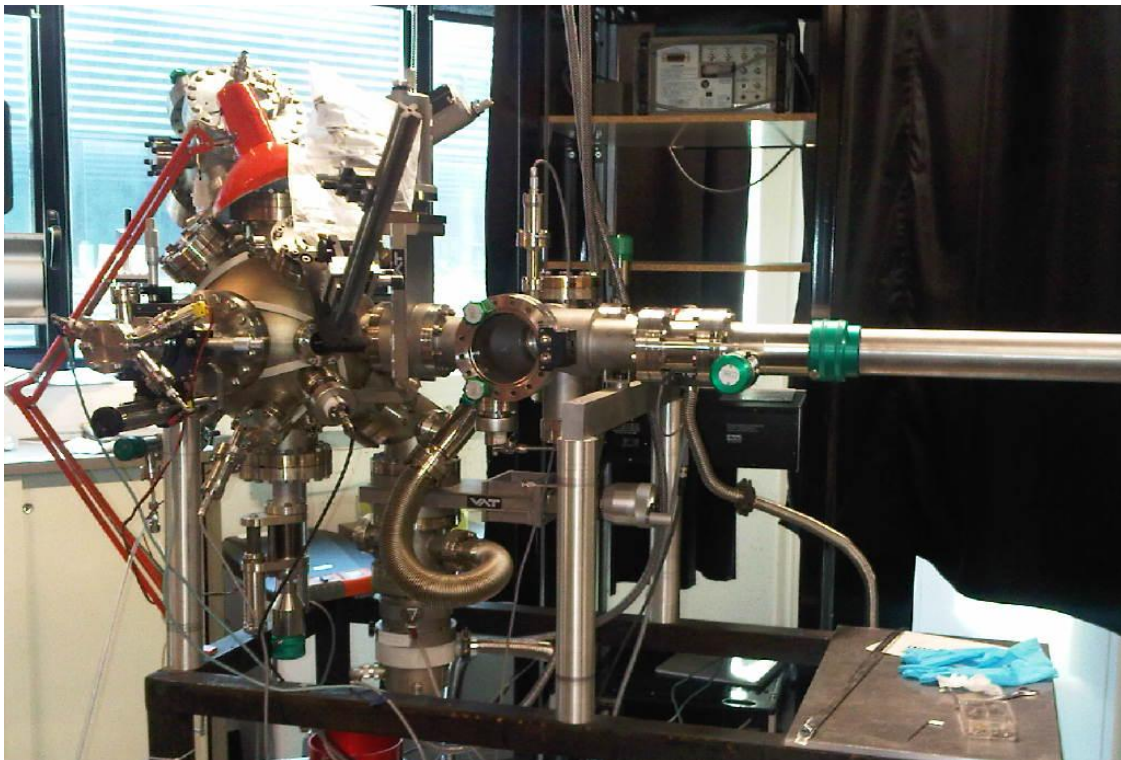


Figure 16: Photographie du dispositif expérimental.

1.2.1. LE LASER

Le laser utilisé au cours de ce travail est un laser à excimères de type LPX 210i de LAMBDA PHYSIK. Il fonctionne avec un mélange gazeux krypton fluor (KrF) délivrant ainsi une longueur d'onde de 248 nm (ultraviolet).

Le tableau 4 regroupe les principales caractéristiques du laser LPX utilisé.

Paramètre	Laser LPX
Longueur d'onde	248 nm
Energie maximale délivrée	900 mJ
Durée d'impulsion	25 ns
Puissance instantanée	$3,6 \cdot 10^7$ W
Taux de récurrence maximale	100 Hz
Temps de montée moyen d'une impulsion	2 ns
Divergence du faisceau	3 mrad

Tableau 4: Les principales caractéristiques du laser LPX utilisé.

En sortie du laser, le faisceau a une dimension réelle de $14,5 \times 26$ mm². Le faisceau laser est transporté par des miroirs de diamètre 50 mm dont le coefficient de réflexion à 248 nm sous une incidence de $45^\circ \pm 5^\circ$ est de 95 %. Le faisceau pénètre, après passage à travers un diaphragme circulaire (diamètre d'ouverture 15 mm), dans l'enceinte par une fenêtre en tétrasyl A. Le faisceau laser irradie la cible sous une incidence de 45° . Sa focalisation est assurée par une lentille plano-convexe de distance focale 30 cm. L'impact qui en résulte sur la cible est de forme elliptique. La lentille est montée sur un système de translation permettant de modifier sa distance à la cible et de régler la taille du spot sur celle-ci. Des mesures de surface d'impacts sont effectuées sur la cible d'AIN afin de déterminer la fluence laser reçue.

1.2.2. L'ENCEINTE ULTRA-VIDE ET SES ACCESSOIRES

L'enceinte ultra-vide

L'enceinte principale est réalisée en technologie ultravide fabriquée par la Société MECA 2000 (Figure 16). Elle est de forme sphérique (diamètre interne 30 cm), en acier inoxydable d'épaisseur 3 mm. Plusieurs orifices de différents diamètres équipés de brides à couteaux (norme Varian CF) sont utilisés pour la fixation des accessoires.

Le système de pompage comporte une pompe primaire à palettes de débit nominal de 20 m³/h (pression limite 1 Pa) et une pompe turbomoléculaire de débit 230 L/s (pression limite théorique 10^{-9} Pa) alimentée par un contrôleur. Ce groupe de pompage permet d'atteindre une pression résiduelle de $5 \cdot 10^{-6}$ Pa sans étuvage. Les mesures de pression sont réalisées à l'aide d'une jauge de type Pirani, pour les pressions comprises entre 10^5 et $6 \cdot 10^{-2}$ Pa et une jauge de type Penning pour les pressions inférieures à 10^{-2} Pa.

Un système d'injection de gaz (vanne micro-fuite) ainsi qu'un système de limitation de la vitesse de pompage permettent le contrôle de la pression d'azote injectée (dans le cas d'élaboration de films minces de nitrure d'aluminium).

Le porte substrat et le porte cible

L'enceinte est équipée d'une porte-cible possédant trois degrés de liberté (suivant les axes x, y et z) ainsi qu'un système de rotation motorisé permettant le déplacement de la cible pendant le dépôt afin d'éviter la formation de cratère induite par un creusement localisé et excessif.

En vis-à-vis du porte-cible, à une distance pouvant varier de 1 à 10 cm, on trouve le porte-substrat possédant également trois degrés de liberté (x, y et z). Il est équipé d'un système de chauffage lampe halogène d'une puissance maximale de 150 W. Il permet le chauffage homogène des échantillons jusqu'à une température de 800°C sur une surface de l'ordre de 2 cm². La mesure de la température est effectuée par un thermocouple Chromel/Alumel relié à un multimètre. Pour des raisons techniques, la soudure du thermocouple est placée en périphérie du porte-substrat. La mesure n'est donc pas représentative de la température absolue du substrat. Un abaque d'étalonnage permet une estimation de la température réelle du substrat.

Le sas et la canne de transfert

Pour éviter de remettre l'enceinte à la pression atmosphérique à chaque changement de cible et de substrat, un sas d'introduction et d'extraction des échantillons est accolé à l'enceinte et séparé de celle-ci par une vanne-tiroir. Ceci a pour effet de conserver la qualité du vide et de permettre le maintien sous tension de tous les appareils installés dans l'enceinte principale. Le volume réduit de ce sas y autorise l'obtention rapide d'un bon vide secondaire avant de transférer les échantillons sur les manipulateurs dans l'enceinte principale à l'aide d'une canne de transfert.

Le sas, monté sur le corps sphérique de l'enceinte, est équipé d'une canne de transfert et de son propre système de pompage comprenant une pompe primaire à palettes (débit 4,5 m³/h) et une pompe turbomoléculaire (débit 70 L/s). Les mesures de pression sont assurées par des jauges Pirani et Penning.

1.2.3. PROCEDURE GENERALE DE REALISATION D'UN DEPOT

- Nettoyage des substrats

Avant introduction dans l'enceinte, chaque substrat est placé successivement (pendant 3 min) dans des bains d'acétone puis d'éthanol, agités par ultrasons, qui permettent d'éliminer l'essentiel des pollutions de surface (graisses, poussières, etc ...).

Le dernier solvant étant particulièrement volatil, son utilisation facilite le séchage du substrat sous flux d'azote sec. Le séchage doit être soigné pour s'affranchir de toute trace lors de l'évaporation.

Il faut noter que les substrats de silicium (111) subissent, avant ce nettoyage classique, un bain d'acide fluorhydrique (HF à 5%) de manière à éliminer la couche de SiO₂ native présente à leur surface.

Le substrat nettoyé est ensuite placé sur le porte-substrat et maintenu sur celui-ci grâce à un masque métallique qui laisse en son centre une zone dégagée sur le substrat à recouvrir. Le rôle du cache est aussi de définir une marche nette entre les deux régions, avec et sans dépôt, qui permettra de mesurer avec plus de précision, l'épaisseur déposée.

L'ensemble porte-substrat/substrat est ensuite mis en place dans l'enceinte ultra vide.

- Montée en température

Une fois la cible et le substrat mis en place (distance $cible-substrat = 4,8$ cm), on débute le chauffage du substrat sous vide ($\approx 2 \cdot 10^{-7}$ mbar). Le chauffage est assuré par une lampe halogène et la mesure de la température s'effectue à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel soudé sur une fixation servant à maintenir au plus près de la lampe la pelle en inox qui porte le substrat.

Le chauffage est maintenu constant jusqu'à la fin du temps de dépôt.

- Introduction du gaz (pour la plupart des expériences)

Lorsque la température est stabilisée (au bout de 1H30), on introduit le gaz à l'aide d'une vanne micrométrique. Le maintien de la pression et le renouvellement du gaz sont assurés par un faible débit de pompage turbomoléculaire obtenu grâce à un « by-pass ».

- Mise en fonctionnement du laser

Lorsque la température et la pression dans l'enceinte sont stabilisées, on règle l'énergie du laser afin d'obtenir la fluence désirée, ainsi que la fréquence laser à 10 Hz. On effectue ensuite le dépôt durant le temps voulu.

- Refroidissement

Une fois le dépôt terminé, on isole totalement l'enceinte du groupe de pompage. La pression du gaz introduit est portée (ou maintenue) à 10⁻³ mbar dans le cas d'AlN et à 10⁻² mbar dans celui de ZnO. La lampe est ensuite coupée progressivement en diminuant la tension d'alimentation, par paliers de 3V toutes les 10 min (pour AlN) ou sans palier (pour ZnO). Lorsque la température du dépôt est inférieure à 50°C, l'échantillon est sorti de l'enceinte.

2. CARACTERISATIONS DES COUCHES MINCES

Dans ce paragraphe, nous allons procéder à la description de l'ensemble des outils principaux de caractérisations qui ont été utilisés pour déterminer les propriétés des couches minces.

2.1. LE PROFILOMETRE DE SURFACE DEKTAK IIA

Les mesures d'épaisseur des couches minces sont réalisées à l'aide d'un profilomètre DEKTAK IIA. Cet appareil est équipé d'une pointe qui 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 hauteur, correspondant à 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 .

En ce qui concerne les dépôts réalisés par PLD, la distribution en épaisseur ainsi que l'uniformité des couches ont fait objet de précédentes études au sein du laboratoire [Orlianges] [Champeaux]. Il en ressort que l'on peut considérer que les couches minces sont homogènes à 5% près sur une dimension circulaire de l'ordre 1 cm de diamètre.

2.2. LA DIFFRACTION DES RAYONS X

2.2.1. PRINCIPE

La diffraction des rayons X est une technique non destructive permettant de caractériser la structure cristalline des films minces. De nombreuses caractéristiques peuvent être mises en évidence par DRX : cristallisation (ou non) du film, identification de la nature des phases cristallines présentes, paramètre de maille, orientations préférentielles, taille des grains (inversement proportionnelle à la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction), et importance des contraintes dues au substrat.

Le principe de l'analyse d'une couche mince par diffraction des rayons X est le suivant : l'échantillon à caractériser est irradié par un faisceau de rayons X. Si l'échantillon est cristallisé, les plans réticulaires vont diffracter suivant la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (5)$$

Avec d : la distance inter réticulaire, λ la longueur d'onde du rayonnement X, θ le demi-angle de déviation et n est un nombre entier qui représente l'ordre de diffraction.

Si l'on se place dans le réseau réciproque, cette loi s'énonce de la manière suivante : pour qu'une famille de plans donnée puisse diffracter, il faut que le nœud du réseau réciproque correspondant se trouve sur la sphère d'Ewald.

2.2.2. ANALYSE STANDARD DES COUCHES MINCES : MESURES EN θ - 2θ

La configuration que nous avons systématiquement utilisée pour l'analyse des couches minces est de type Bragg-Brentano (Figure 17). Ces analyses ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8, utilisant la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre et d'un détecteur rapide (multicanaux). La source et le détecteur sont placés sur un cercle centré sur l'échantillon. La source est fixe, alors que le détecteur et l'échantillon se déplacent à des vitesses angulaires respectives ω et 2ω . Un balayage angulaire en θ permet d'amener successivement en position de diffraction les différents plans réticulaires.

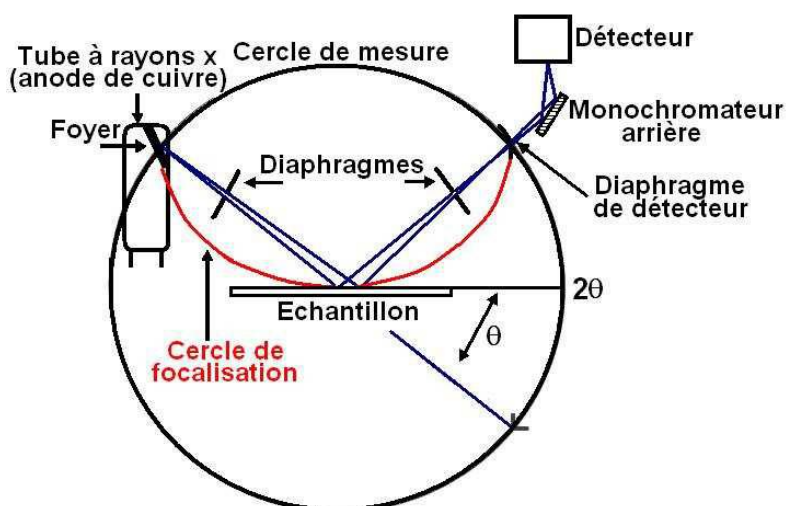


Figure 17: Schéma de principe du montage Bragg-Brentano (θ - 2θ).

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.

Un matériau polycristallin possédant plusieurs familles de plans parallèles à sa surface, chacune des familles de plans parallèles diffracte à un angle donné θ . Dans le cas d'un matériau monocristallin, il n'y a qu'une seule famille de plans parallèles à la surface (signe d'une croissance couche par couche perpendiculaire à la surface) et par conséquent une seule famille de pics de diffraction est observée.

Dans cette configuration d'analyse θ - 2θ , le diagramme de diffraction permet de déterminer s'il existe une ou plusieurs orientation(s) de croissance privilégiée(s) mais ne fournit pas d'information sur l'orientation des grains dans l'épaisseur de la couche.

On a accès à la relation suivante : $(hkl)_{\text{film}} // (hkl)_{\text{substrat}}$

2.2.3. LOI DE DEBYE-SCHERRER

L'étude des spectres de diffraction des rayons X réalisés permet le calcul de la taille des domaines diffractants pour chaque échantillon. On peut ainsi suivre l'évolution de ce paramètre en fonction des différents paramètres de dépôt du film mince.

La taille des domaines diffractants peut être calculée à partir de la relation suivante :

$$D = \frac{0,94\lambda}{W \cos \theta} \quad (6)$$

où λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X,

W est la largeur à mi-hauteur (FWHM), en radians de la raie de diffraction,

θ est l'angle de diffraction et D la taille des grains.

Cette relation ne prend cependant pas en compte l'influence éventuelle des contraintes sur l'élargissement des raies de diffraction.

La largeur à mi-hauteur (FWHM) de la raie de diffraction et l'angle de diffraction sont déterminés à l'aide du logiciel Peakoc (version 1.0) à partir des spectres de diffraction.

2.3. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

Les deux paragraphes suivants vont décrire les deux techniques de microscopie électronique qui ont été utilisées : la microscopie électronique à transmission (MET) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

2.3.1. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION (MET)

La microscopie électronique à transmission est une technique d'analyse permettant l'étude de la microstructure locale des matériaux, à l'échelle atomique (défauts structuraux, observation d'agrégat nanométrique, détails aux niveaux des interfaces...). Le MET utilisé au cours de ce travail est un JEOL 2010, fonctionnant à une tension d'accélération de 200kV et avec une longueur d'onde des électrons de 0,00251 nm.

Cette technique requiert un traitement spécial des échantillons de façon à ce qu'ils soient suffisamment fins pour permettre la transmission des électrons incidents (Figure 18). Suivant la direction de l'amincissement, il est possible d'étudier l'échantillon dans le sens de l'épaisseur ou dans la plan de la surface.

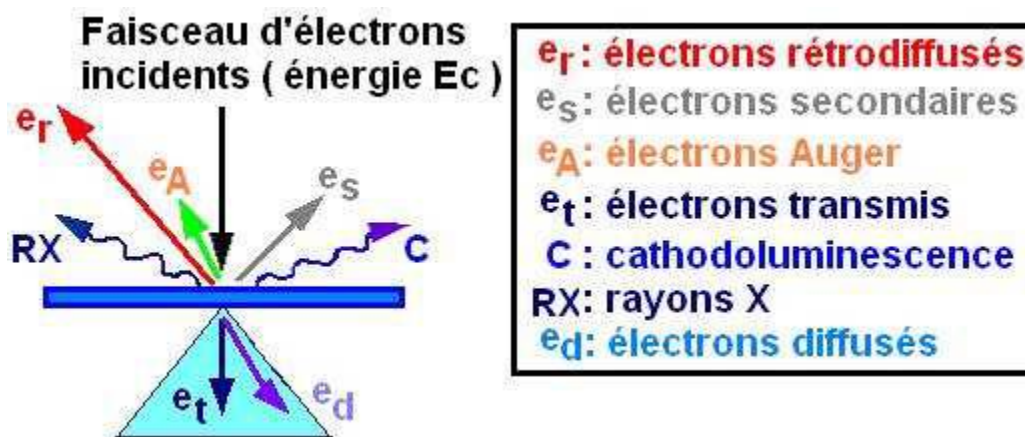


Figure 18: Principe de la microscopie électronique en transmission.

Préparation des échantillons pour le MET

La caractérisation par microscopie électronique à transmission nécessite la traversée du film mince par les électrons incidents. Les échantillons classiques réalisés par PLD (couche mince sur substrat) sont délicats à amincir par bombardement ionique, ils sont généralement détériorés par

l'utilisation de cette technique. De ce fait, un autre procédé a été utilisé pour réaliser des échantillons de faible épaisseur (< 80 nm) et transparents aux électrons incidents.

Ce procédé consiste dans un premier temps à recouvrir un substrat de silicium (100) de résine (Schipley, S1828). Cette étape est réalisée au laboratoire Xlim de Limoges UMR 7252. Par la suite, une couche d'AlN (d'épaisseur faible et contrôlée) est déposée sur le substrat Résine/Si (100) par PLD, puis l'ensemble est placé dans un bain d'acétone. L'acétone attaque rapidement la résine et le film mince se décolle et flotte à la surface du liquide. Il « suffit » alors de récupérer la couche mince flottante sur des grilles MET (Cu/Rh) de 400 mesh.

Cette technique impose de travailler avec une matrice très résistante à l'acétone et une couche peu contrainte. La principale contrainte technique de ce procédé est que la résine ne résiste pas à une température supérieure à une centaine de degré, ce qui implique une réalisation du dépôt par ablation laser à température ambiante et exclut toute analyse MET de couches minces synthétisées à haute température.

2.3.2. LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

Le microscope électronique à balayage utilise un faisceau d'électrons 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 d'obtenir une image sur un écran.

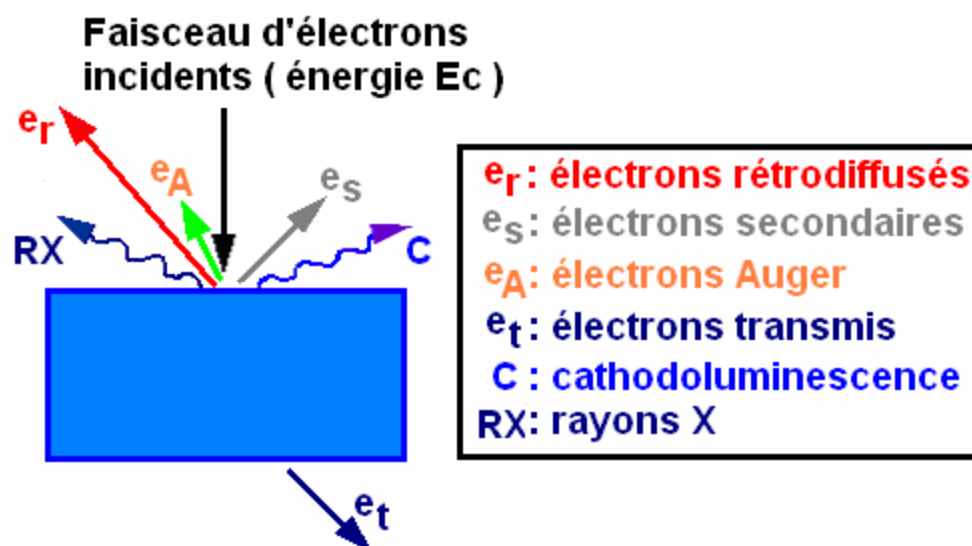


Figure 19: Représentation de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon.

La figure 19 représente les différents phénomènes d'interaction électron – matière, à savoir l'éjection d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés et de photons X. Les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires émis par l'échantillon sont récupérés par des détecteurs spécifiques et permettent l'obtention d'une image de la surface de l'échantillon. Les électrons secondaires donnent principalement des informations sur la morphologie, alors que les électrons rétrodiffusés permettent d'obtenir un contraste chimique de l'échantillon. La collecte des photons X permet de compléter la partie imagerie par des analyses chimiques (EDS: X-Ray Energy Dispersive Spectrometry). En effet, l'énergie de ces photons X est caractéristique des atomes qui les ont émis, d'où la possibilité de réaliser des analyses qualitatives avec identification des éléments présents dans l'échantillon et/ou des analyses quantitatives avec l'obtention du pourcentage atomique ou massique de chaque élément.

Le microscope utilisé est un MEB équipé d'un canon à effet de champ (Jeol 6400-F), dont l'intérêt est de pouvoir travailler à des tensions d'accélération plus faibles (généralement 1kV dans le cas des couches minces réalisées) que les microscopes classiques pour une résolution équivalente. Il en résulte une forte diminution des effets de charge au niveau de l'échantillon, ce qui améliore considérablement la qualité des images et permet d'observer les films sans avoir recours à une quelconque métallisation.

2.4. MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE (ATOMIC FORCE MICROSCOPY AFM)

La microscopie électronique a été inventée par Binning, Quate et Gerber en 1986 [Binning]. Le principe de l'AFM est basé 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 de l'échantillon (forces d'origine quantique, forces de capillarité, forces de déformation élastique, forces d'adhésion, forces de Van der Waals, etc.)

Ces forces d'interaction sont fonctions des paramètres physico-chimiques liés aux matériaux et à leur environnement et de la distance pointe-échantillon. La variation de ces forces engendre un mouvement de la pointe, cette dernière étant fixée à l'extrémité d'un bras de levier appelé cantilever. La mesure de la déviation de la pointe s'effectue en utilisant un faisceau laser focalisé à l'extrémité du cantilever, à la verticale de la pointe, et réfléchi sur un miroir puis renvoyé sur un détecteur de position constitué d'un système de photodiodes (Figure 20).

La pointe est montée sur un cantilever qui 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.

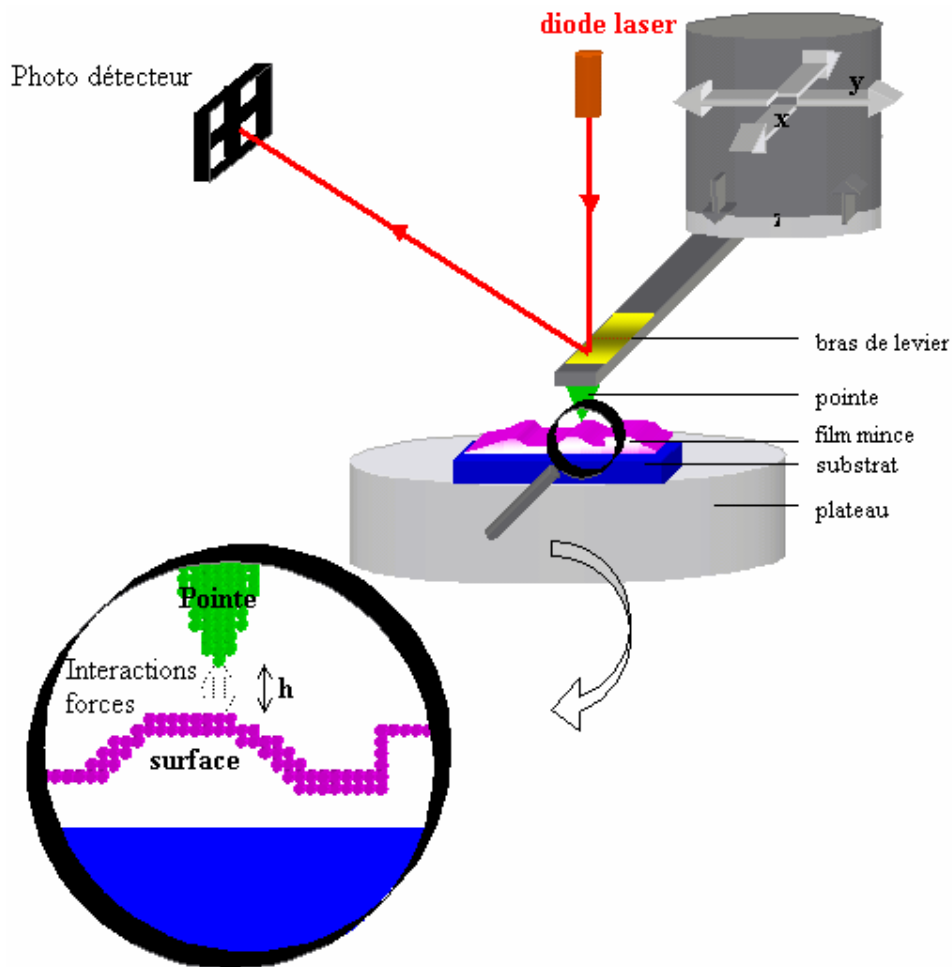


Figure 20: Principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique.

Il existe trois modes de fonctionnement de l'AFM (Figure 21):

- ✓ Le mode contact : dans ce cas la pointe est placée au contact de la surface à étudier. Les principales forces mises en jeu entre la pointe et la surface de l'échantillon sont des forces répulsives à très courtes portées. Il existe deux modes d'imagerie, le mode hauteur (force constante) et le mode force (hauteur constante) ;
- ✓ Le mode non contact ou résonnant : la pointe est placée à quelques dizaines de nanomètre de la surface à analyser, elle vibre au-dessus de la surface sans rentrer en contact avec la surface.
- ✓ Le mode intermittent ou tapping : la pointe vibre à une fréquence proche de sa fréquence de résonance ($\approx 200-400$ kHz), au-dessus de l'échantillon et ne vient en contact de la surface de l'échantillon que périodiquement afin de limiter les frictions et donc l'endommagement de

celui-ci. 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 la surface.

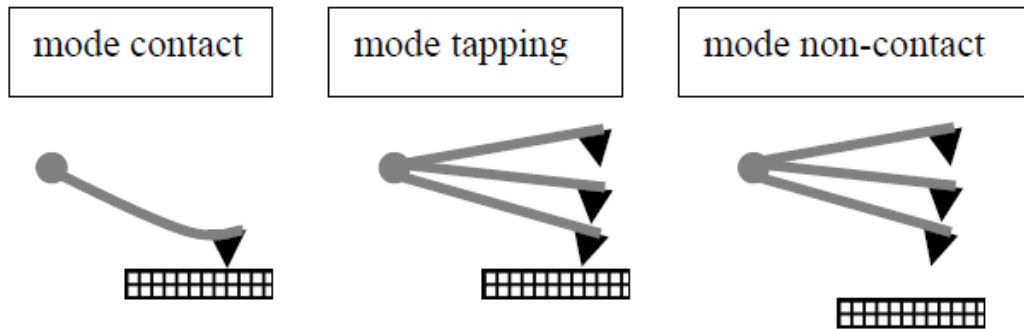


Figure 21: Les 3 modes de fonctionnement de la pointe.

Pour réaliser les analyses par microscopie à force atomique, nous avons utilisé un AFM AGILENT 550 LS. De manière à ne pas endommager la pointe et les échantillons qui présentent une certaine rugosité, nous avons réalisé ces analyses en mode « tapping ».

2.5. SPECTROMETRIE UV-VISIBLE : TRANSMISSION OPTIQUE

Le dispositif utilisé est un spectromètre à double faisceau pouvant travailler selon deux types de configuration: en mode transmission ou réflexion diffuse. Nous nous sommes uniquement intéressés à des mesures de transmission optique sur des couches de nitrure d'aluminium déposées sur un substrat transparent (Al_2O_3).

La transmission T (ou transmittance) représente la fraction du rayonnement incident qui est transmise par un échantillon d'épaisseur e suivant la loi de Lambert-Beer :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{avec} \quad I = I_0 \cdot \exp(-\alpha \cdot e) \quad (7)$$

Avec : I la puissance du faisceau transmis ; I_0 la puissance du faisceau incident et α : coefficient d'absorption linéique (m^{-1}) caractéristique de la substance absorbante et de la longueur d'onde (λ).

La transmission optique est mesurée par un spectrophotomètre Cary UV-Vis-NIR. Cet appareil peut travailler dans une large gamme de longueur d'onde du fait d'un couplage de deux détecteurs et de deux systèmes de réseaux de diffraction, ce qui permet un balayage en longueur

d'onde allant de l'ultra violet (190 nm) au proche infrarouge (3300 nm). Ce spectrophotomètre fonctionne en mode double réseau, le faisceau incident est divisé en deux faisceaux : le faisceau dit de « référence » arrivant sur le substrat vierge, et le faisceau arrivant sur l'ensemble couche-substrat. Le faisceau référence permet de définir la ligne de base et de la soustraire à la transmission de l'échantillon. On obtient ainsi la courbe de transmission de l'ensemble couche-substrat en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident.

Energie du gap optique d'un semi conducteur (Eg)

Connaissant le coefficient d'absorption α , on peut déterminer le gap optique E_g en utilisant la relation (8) [El-Shair] :

$$(\alpha h\nu)^r = A.(h\nu - E_g) \quad (8)$$

Où E_g est le gap optique ; $h\nu$ est l'énergie du photon et A une constante.

L'exposant r caractérise le processus de transition, il prend la valeur :

- 2 pour un gap direct (cas de l'AlN)
- $\frac{1}{2}$ pour un gap indirect

En traçant la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon incident ($h\nu$) et par extrapolation linéaire (intersection de la tangente à la partie linéaire avec l'axe des abscisses) on obtient la valeur de la largeur de bande interdite ou gap optique (E_g).

2.6. ELLIPSOMETRIE SPECTROSCOPIQUE

L'ellipsométrie est une méthode de caractérisation optique non destructive, basée sur l'analyse de l'état de polarisation d'une lumière initialement polarisée après sa réflexion sur une surface [Bernoux] [Ghellai]. Elle permet de déterminer avec grande précision les épaisseurs de couches minces (quelques angstroms à plusieurs dizaines de microns), les constantes optiques, la composition des alliages ou encore l'homogénéité des couches en surface et en profondeur.

Une lumière incidente, polarisée de façon rectiligne (cas du système à modulation par élément tournant) dont le champ électrique \vec{E} est exprimé à travers ses composantes parallèles (s) et perpendiculaires (p), entre en interaction avec une surface selon un certain angle d'incidence. Le champ électrique, après réflexion à la surface de l'échantillon voit ses composantes (s) et (p)

modifiées, résultant en un faisceau polarisé elliptiquement (Figure 22). L'ellipsométrie analyse cette ellipse par une grandeur complexe ρ (équation 8), qui représente le rapport du coefficient de réflexion (r_p) d'une onde polarisée parallèlement au plan d'incidence et du coefficient de réflexion (r_s) d'une onde de polarisation perpendiculaire au plan d'incidence.

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| \exp^{i(\delta r_s - \delta r_p)} = \tan \Psi \exp^{i\Delta} \quad (9)$$

où $\tan \Psi$ est le rapport des modules et Δ la différence de phase introduite par la réflexion.

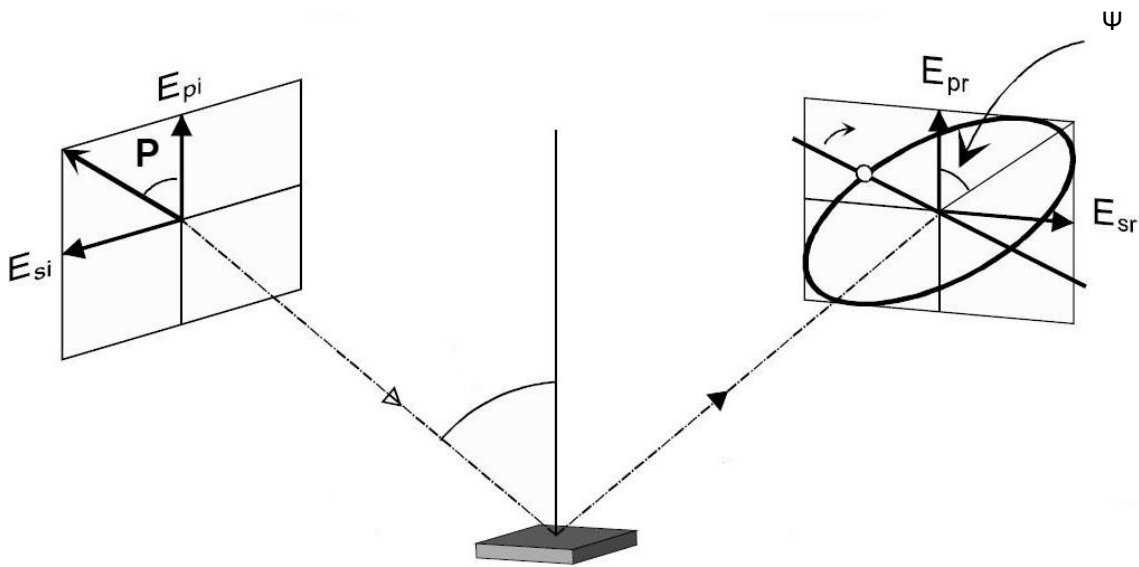


Figure 22: Schéma de principe de l'ellipsométrie.

Ces angles sont déterminés à partir des grandeurs ellipsométriques I_s et I_c :

$$\begin{aligned} I_s &= \sin 2\Psi \sin \Delta \\ I_c &= \sin 2\Psi \cos \Delta \end{aligned} \quad (10)$$

➤ Appareillage expérimental

L'ellipsomètre utilisé est un ellipsomètre à modulation de phase (EMP) USIVEL Extended Range de la société HORIBA Jobin Yvon (Figure 23). Il se compose d'une source lumineuse (source Xenon 150 Watt avec alimentation stabilisée), d'un polariseur (délivrant une polarisation rectiligne) et d'un analyseur en calcite de type ROCHON (coefficient d'extinction de 10^{-5}). Un modulateur photo-élastique (PEM) est placé entre le polariseur et l'analyseur, il permet de moduler l'onde incidente polarisée à une fréquence f_0 égale à 50 kHz. L'onde est ensuite analysée par un monochromateur et dirigée vers deux détecteurs : un photomultiplicateur pour le domaine UV-visible et une photodiode

(InGaAs) pour le domaine du proche infra- rouge. La gamme spectrale couverte est de 190 à 2100 nm. L'acquisition des mesures ellipsométriques ainsi que l'analyse (modélisation) sont réalisées avec le logiciel « DeltaPsi ».

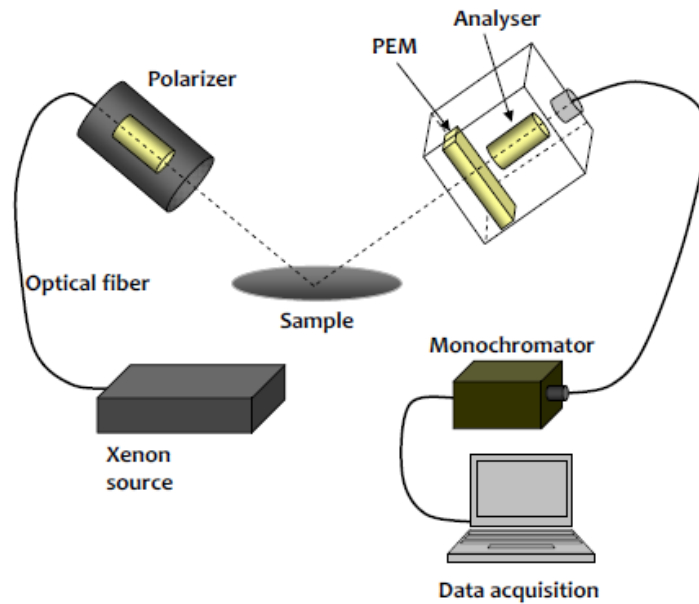


Figure 23: Les différents composants du dispositif d'ellipsométrie à modulation de phase.

➤ Etape de modélisation

Dans le cas des couches minces, l'ellipsomètre ne mesure pas directement l'indice de réfraction (n), le coefficient d'extinction (k) ou l'épaisseur (e) de la couche. Une étape de modélisation est nécessaire afin de trouver des lois de dispersion $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$ ou encore l'épaisseur et la rugosité de la couche étudiée à partir des valeurs de Ψ et Δ mesurées.

2.7. REALISATION ET CARACTERISATION DES DISPOSITIFS A ONDES ACOUSTIQUES DE SURFACE (SAW)

Après avoir présenté les différentes méthodes de caractérisations des couches minces nous allons détailler le procédé de réalisation et de caractérisation des SAW.

Les dispositifs à ondes acoustiques de surface ont été réalisés au laboratoire SPCTS et au laboratoire Xlim de Limoges (salle blanche et outils de caractérisation) en collaboration avec Aurelian Crunteanu.

2.7.1. RÉALISATION DES DISPOSITIFS SAW: PROCÉDÉ LIFT-OFF

Afin de réaliser les transducteurs interdigités (IDT), nous avons utilisé le procédé lift-off. C'est un procédé utilisé pour réaliser un motif de façon additive sur un masque de résine. Les dépôts réalisés par PLD subissent plusieurs étapes successives afin de définir à leur surface plusieurs motifs interdigités (Figure 24 et 27).

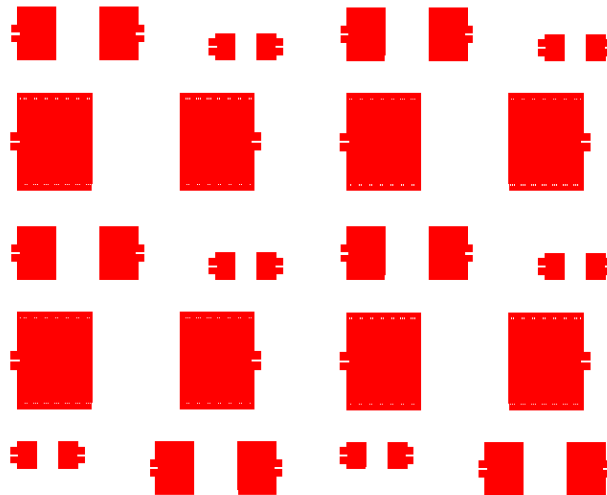


Figure 24: Schéma du masque utilisé pour la réalisation de SAW.

Les étapes de fabrication des motifs sur le film sont (Figure 26) :

a) dépôt d'une résine photosensible par tournette. Nous utilisons la résine inversible AZ 5214 E, la vitesse de la tournette est de 4000t/min, et la durée de rotation est de 40s. L'épaisseur de la résine déposée est environ 1 μ m. Elle est ensuite pré-recuite sur une plaque chauffante à 105°C pendant 1 min, afin d'éliminer les solvants résiduels et améliorer l'adhérence.

b) insolation de la résine à travers le masque, définissant les motifs, par rayonnement U.V pendant 4 s. La résine est inversée par un recuit à 120 °C pendant 1 min sur une plaque chauffante;

c) insolation totale de la résine (sans présence du masque) pendant 15s ;

d) développement de la résine négative dans un solvant pendant 40s ; rinçage de l'échantillon à l'eau déionisée afin d'arrêter l'action du développeur ;

e) dépôt par ablation laser d'une couche de Pt, d'épaisseur 100 nm (Figure 25) ;

f) élimination de la résine dans un bain d'acétone (Figure 25).

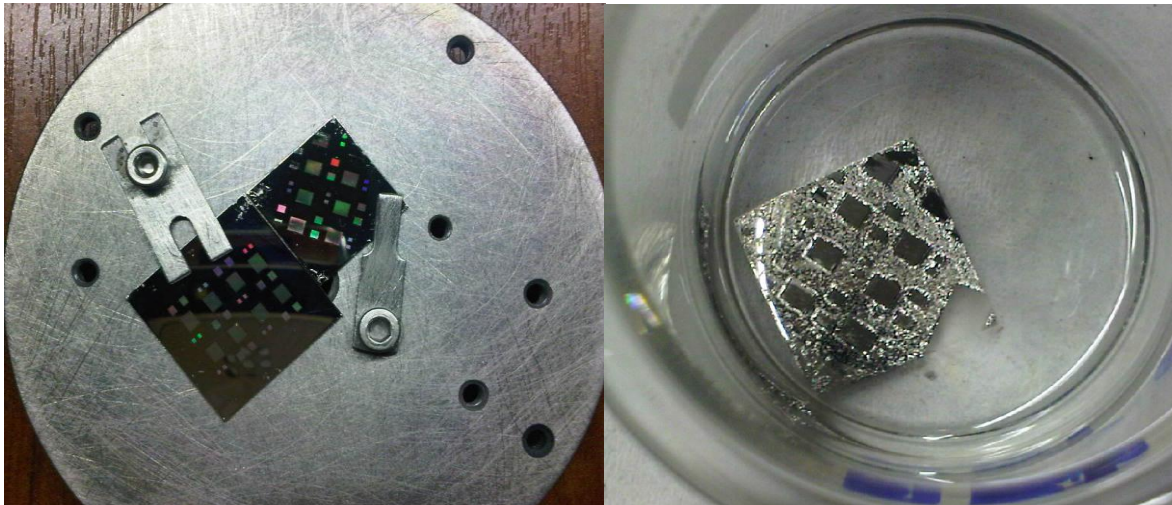


Figure 25: Etapes du procédé lift-off : e) dépôt de platine par ablation laser, f) élimination de la résine dans un bain d'acétone.

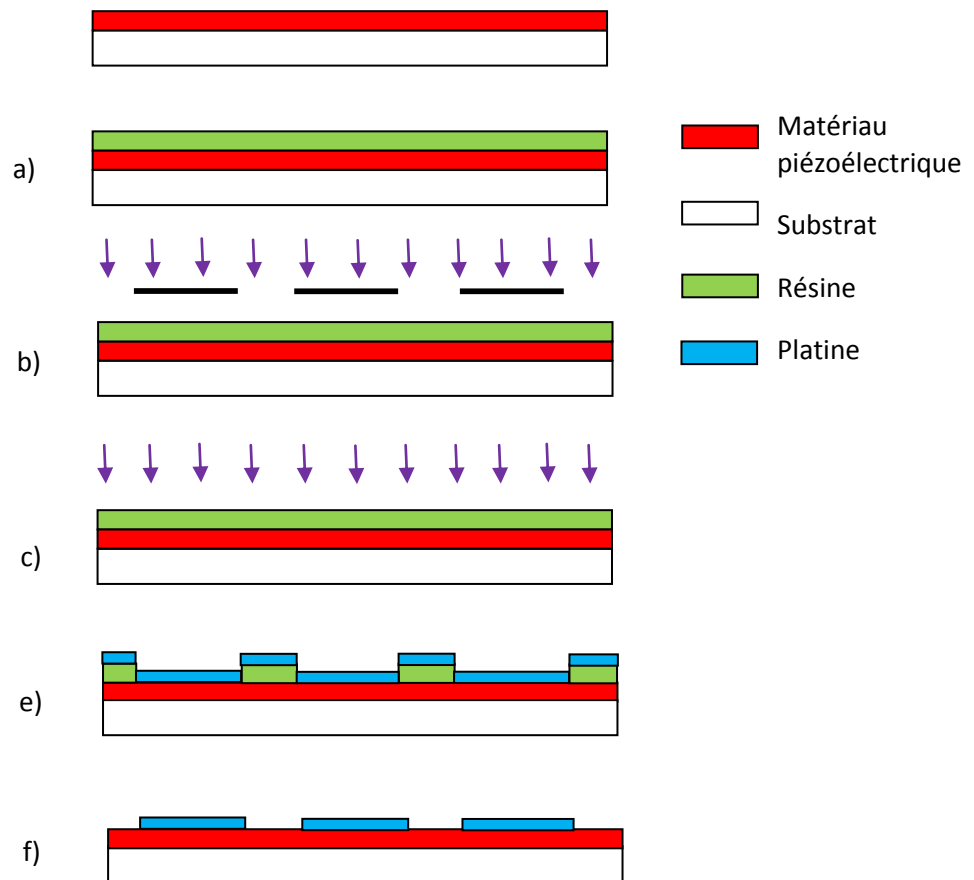


Figure 26: Etapes du procédé de fabrication lift-off des transducteurs interdigités.

Remarque: La première exposition aux U.V produit la transformation du composé photosensible en un acide carboxylique, et le recuit transforme cet acide en sucre. La deuxième insolation réalisée sans masque, transforme le reste de la résine en acide carboxylique soluble dans le développeur. Cette résine traitée en inverse donne donc la polarité inverse du masque utilisé.

Le masque utilisé pour réaliser ces dispositifs à ondes acoustiques de surface possède trois types de transducteurs possédant 41 paires de doigts. Les principales caractéristiques des transducteurs interdigités sont regroupées dans le tableau 5, où L_{cc} correspond à la distance centre à centre des transducteurs, λ la distance de répétition du motif (également la longueur d'onde de fonctionnement), L_d la largeur d'un doigt (également égale la distance inter-doigt et au quart de λ) et W est la longueur de recouvrement des doigts (Figure 27).

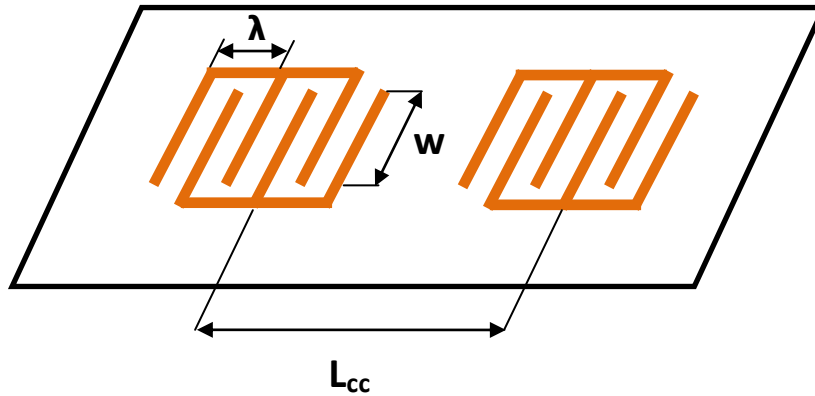


Figure 27: Schéma représentant les principales caractéristiques d'un SAW.

	L_d	λ	L_{cc}	W
Transducteur 1	2,5 μm	10 μm	937,5 μm	475 μm
Transducteur 2	5 μm	20 μm	1 875 μm	950 μm
Transducteur 3	10 μm	40 μm	3750 μm	1900 μm

Tableau 5: Caractéristiques des transducteurs utilisés.

2.7.2. CARACTERISATION DES DISPOSITIFS SAW

Les variations de conditions de propagation de l'onde acoustique se décrivent par une modification de la vitesse et une atténuation de l'onde. Pour mesurer ces grandeurs physiques nous avons utilisé un analyseur de réseau (RHODE & SCHWARZ) entre 100 MHz et 2 GHz (Figure 28).

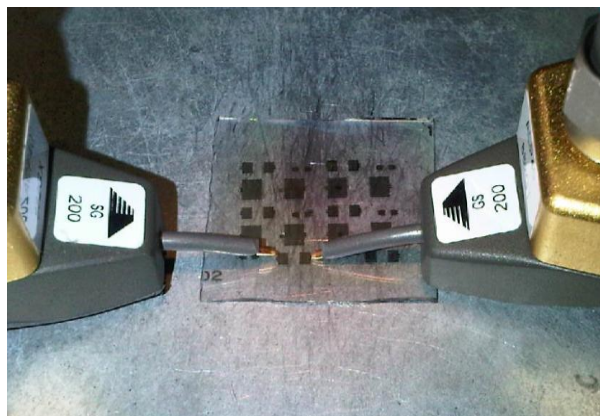


Figure 28: Caractérisation d'un dispositif à ondes acoustiques de surface à l'aide d'un analyseur de réseau.

L'analyseur de réseau permet la mesure, à diverses fréquences, de la phase et de l'amplitude d'un signal électromagnétique lors de son passage à travers le dispositif SAW. Dans notre cas, nous allons nous intéresser au paramètre S_{21} qui représente la fonction de transfert du quadripôle, à partir duquel on obtient les pertes d'insertion associées à la propagation de l'onde dans la couche piézoélectrique et la fréquence centrale du dispositif (Figure 29).

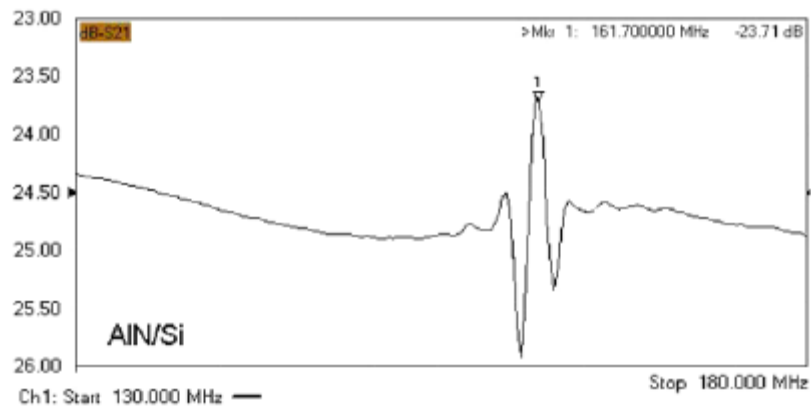


Figure 29: Réponse fréquentielle en amplitude observée avec un analyseur de réseau [Hoang].

A partir de ces données, nous pouvons analyser la ou les différente(s) réponse(s) fréquentielle(s) du filtre et déterminer la vitesse de propagation des ondes acoustiques de surface du film mince piézoélectrique à l'aide de la relation vue dans le premier chapitre:

$$f_c = \frac{v}{\lambda} = \frac{v}{4d} \quad (11)$$

avec : v la vitesse de l'onde acoustique de surface du matériau piézoélectrique, λ est la longueur d'onde de l'onde acoustique, et d correspond à la distance entre deux doigts consécutifs d'un peigne.

Nous pouvons également en déduire les pertes d'insertions qui correspondent aux pertes lues à l'extrémité supérieure de la réponse fréquentielle considérée, soit -23,71 dB sur la Figure 29.

CONCLUSION

Nous avons tout d'abord vu dans ce chapitre, les principes fondamentaux et théoriques de l'ablation laser appliquée à la croissance de couches minces, puis détaillé le dispositif expérimental d'ablation laser utilisé pour l'élaboration des films minces. Les différentes techniques de caractérisations des couches, qui vont nous être utiles dans les chapitres suivants, ont également été décrites. Enfin, la dernière partie a été consacrée à la technologie de réalisation des dispositifs à ondes acoustiques de surface et à leur caractérisation.

[Smith] H.M. Smith, A.F.Turner, Appl.Opt. 4 (1965) 147.

[Dijkkamp] D. Dijkkamp, T.Venkatesan, X.D. Wu, S.A. Shaheen, N. Jisrawi, Y.H. Min-Lee, W.L. McLean, M. Croft, Appl.Phys.Lett. 51 (1987) 619.

[Chrisey] D.B. Chrisey, G.K.Hubler, Pulsed laser deposition of thin films, ed. Willey interse (1992).

[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.

[Garrélie] F. Garrélie, Thèse de doctorat, *Simulation Monte Carlo de l'expansion d'une panache plasma créé par ablation laser – Comparaison avec l'expérience*, Université de Limoges (1998) n° - 1998.

[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.

[Noorbachta] I. Noorbachta, R. Lucchese, Y.Zeiri, J.Chem Phys.86 (1987) 5816.

[Ohring] M. Ohring, The Materials Science of Thin films, ed. Academic Press (1992).

[Champeaux] C.Champeaux, Thèse de doctorat, *Réalisation de films supraconducteurs YBaCuO par photoablation par laser à excimères : corrélation entre conditions de dépôt et propriétés*, n°27-1992.

[Binning] G.Binning, C.F.Quate, Ch.Gerber, Phys.Rev. Lett. 56 (1986) 930.

[Bernoux] F. Bernoux, J.P. Piel, B. Castellon, C. Defranoux, J.H. Lecat, P.Boher, J.L. Stehlé, *Ellipsométrie Théorie*, Techniques de l'Ingénieur, traité Mesures et Contrôle.

[El-Shair] H.T. El-Shair, Applied Physics A 53 (1991) 164-167

[Ghellai] N. Ghellai, A. Benmansour, *Ellipsométrie Spectroscopique*, Les technologies de laboratoire vol.4 (2009) Issue 13.

[Hoang] S-H. Hoang, G-S. Chung, Microelectronic Engineering 86 (2009) 2149-2152.

CHAPITRE 3: DEPOTS A TEMPERATURE AMBIANTE DE FILMS MINCES DE NITRURE D'ALUMINIUM

INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats obtenus pour des couches minces d'AlN déposées à température ambiante par le procédé d'ablation laser.

Le but de cette partie est de tenter d'élaborer, à température ambiante, des films minces de nitrure d'aluminium (de structure hexagonale) possédant de bonnes caractéristiques cristallographiques et piézoélectriques.

L'intérêt de réaliser ces films à température ambiante est de simplifier le procédé de fabrication de dispositifs microélectroniques, et dans notre cas des dispositifs à ondes acoustiques.

Remarque: dans la suite du rapport de thèse, 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).

1. PREAMBULE

Des travaux antérieurs (thèse de C. Cibert) ont été effectués au laboratoire SPCTS sur la synthèse de films minces d'AlN à température ambiante [Cibert 1] [Cibert 2].

Au cours de ces travaux, des couches minces d'AlN ont été déposées à l'aide d'un laser excimère KrF (Thin Film Star TFS 100 Tui Laser ayant les caractéristiques: $\lambda = 248$ nm, durée d'impulsion 24 ns, cavité instable) à température ambiante, sous une pression d'azote de 10^{-3} mbar et différentes fluences laser (3 J/cm^2 , 6 J/cm^2 et 9 J/cm^2). Ces couches ont d'abord été caractérisées par microscopie à transmission. Ces analyses MET ont montré qu'elles étaient constituées de nanoparticules d'AlN cristallisées (selon la structure wurtzite) noyées dans une matrice d'AlN amorphe (Figure 30).

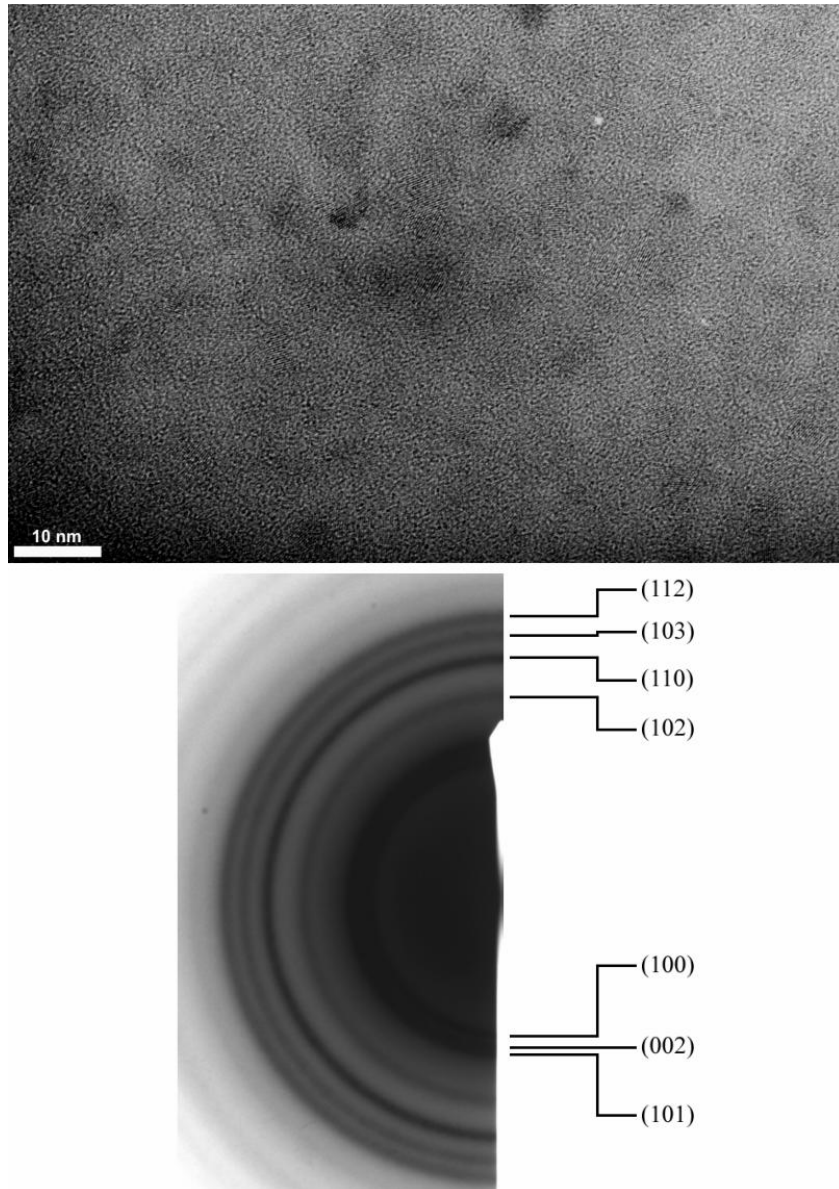


Figure 30: Image MET réalisé en champ clair et cliché de diffraction d'un film mince d'AlN déposé à température ambiante à 6 J/cm^2 [Cibert 1].

Ces mesures ont ensuite été confirmées par diffraction des rayons X en incidence faible. Les couches obtenues à température ambiante sont constituées de nanoparticules qui cristallisent selon la structure wurtzite d'AlN.

Afin de connaître l'influence de cette nanocristallisation sur les propriétés piézoélectriques, des analyses AFM en mode piézoréponse ont été réalisées. Les couches obtenues à une fluence de 6 J/cm^2 possèdent un coefficient piézoélectrique compris entre $3,5$ et $3,8 \text{ pm.V}^{-1}$, plus élevé que celui des couches déposées à 3 J/cm^2 , qui est compris entre $2,1$ et $2,3 \text{ pm.V}^{-1}$.

L'ensemble de ces résultats montre que les couches minces d'AIN nanocristallisées à température ambiante sont d'excellentes candidates à l'intégration dans des dispositifs à ondes acoustiques.

2. CONDITIONS DE DEPOTS.

Dans un premier temps, l'objectif a été d'élaborer de nouveaux films minces d'AIN à température ambiante à partir des conditions précédentes. Il est à noter que l'enceinte utilisée ainsi que le laser (Film Star TFS 100 de Tui Laser) sont les mêmes. Cependant, pour des besoins de réalisation d'autres matériaux au sein du laboratoire, le laser est en cavité stable.

Différents dépôts à température ambiante ont été réalisés afin de tester l'influence de la fluence (de 4 J/cm² à 10 J/cm²) et de la pression d'azote (10⁻² mbar à 10⁻⁵ mbar) sur la nanocristallisation d'AIN. Ces dépôts d'épaisseur \approx 20 nm ont tous été effectués avec une distance cible-substrat constante (5 cm) sur un substrat de silicium recouvert par une couche de résine pour permettre une caractérisation au MET, après décollement de la couche (cf. Chapitre 2, paragraphe 2.3.1).

3. DEPOTS NANOCRISTALLISES

3.1. CARACTERISATIONS

La figure 31 montre les résultats d'analyse MET d'un film mince d'AIN déposé à une fluence de 10 J/cm² et sous une pression d'azote de 10⁻⁴ mbar. Les images haute résolution montrent que la couche est constituée de nanoparticules de taille inférieure à 5 nm noyées dans une matrice amorphe, mais également que certaines de ces particules d'AIN sont agglomérées (< 30 nm). Le cliché de diffraction est constitué d'anneaux de diffraction concentriques, caractéristiques d'une cristallisation de la couche. Ces anneaux sont continus et très fins, ils ne présentent pas de taches individualisées ce qui signifie que le film est constitué de polycristaux aléatoirement dispersés dans le film.

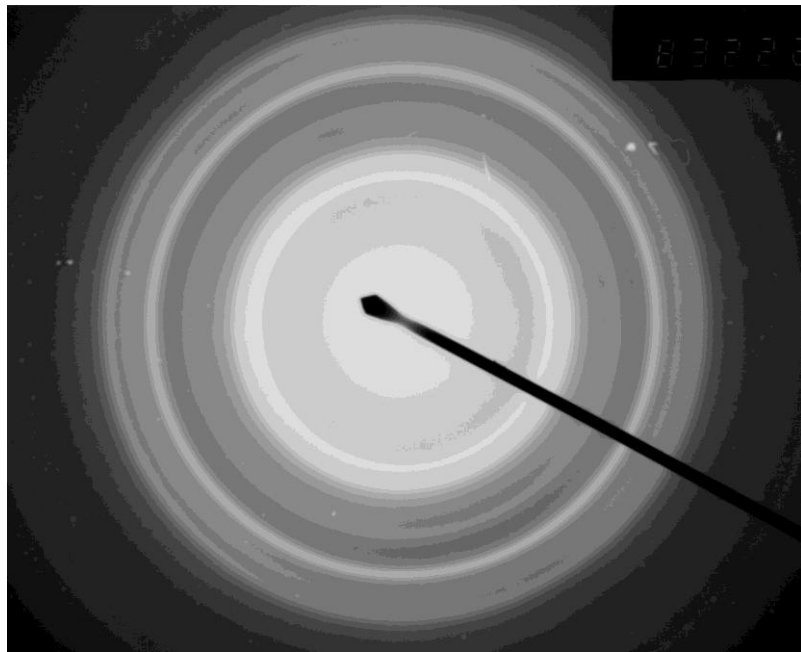
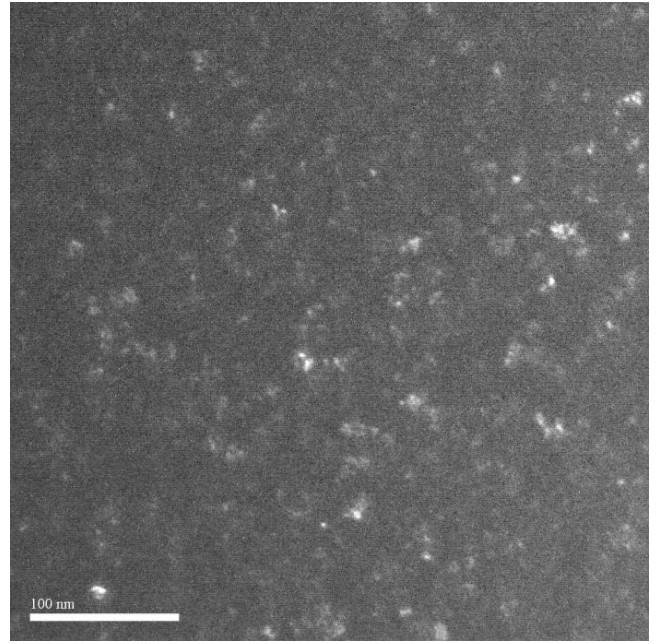
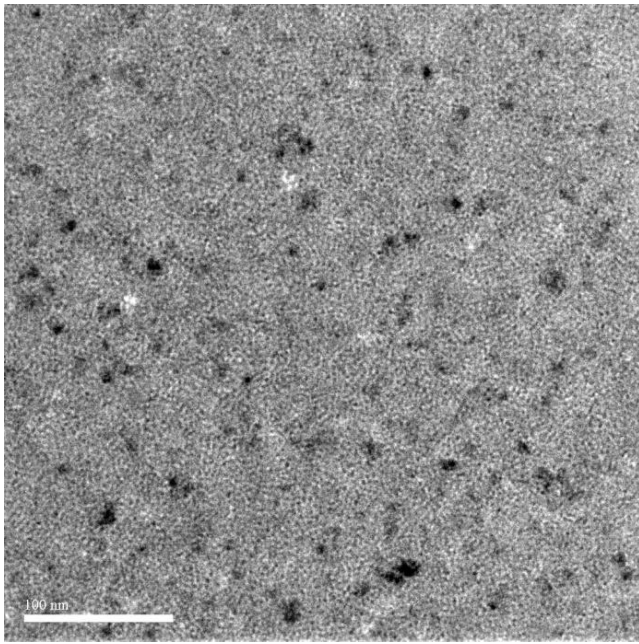


Figure 31: Images MET en champ clair et sombre, et cliché de diffraction d'un film mince d'ALN réalisé à 10 J/cm^2 et sous une pression de 10^{-4} mbar .

L'indexation de ces digrammes (Tableau 6) est effectuée à l'aide de la relation de Bragg (1) adaptée à la diffraction électronique aux petits angles en calculant les distances inter-réticulaires d_{hkl} associées à chaque anneau :

$$d_{hkl} = \frac{2 \cdot L \lambda}{D} \quad (1)$$

où D est le diamètre des anneaux, L est la longueur de chambre (100 cm) et λ est la longueur d'onde associée aux électrons égale à 0,00251 nm.

La relation (1) se réduit à :

$$d_{hkl} = \frac{5,02}{D(\text{mm})} \quad (2)$$

L'incertitude sur le calcul des distances inter-réticulaires a été estimée à 0,09 Å.

D (mm)	d_{hkl} (Å) calcul	d_{hkl} (Å) fiche JCPDS	Plan (hkl)
18,0	2,79	2,69	(100)
20,0	2,51	2,48	(002)
27,0	1,86	1,83	(102)
31,5	1,59	1,56	(110)
35,0	1,43	1,41	(103)
37,5	1,34	1,32	(112)

Tableau 6: Indexation des plans, distances inter-réticulaires et comparaison entre la mesure et le fiche JCPDS 25-1133.

La confrontation des résultats avec les fiches JCPDS de l'AIN hexagonal, cubique ainsi que l'aluminium, met en évidence la synthèse de nanoparticules d'AIN hexagonal.

A partir du calcul des distances inter-réticulaires d_{hkl} de chacun des plans identifiés, nous pouvons estimer les paramètres de maille a et c sachant que:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3)$$

Nous avons obtenu des paramètres de maille $a = 3,2 \pm 0,1 \text{ \AA}$ et $b = 5,0 \pm 0,1 \text{ \AA}$, ce qui indique que la maille élémentaire de ces nano-grains est plus grande que celle d'AlN massif.

Ce résultat va dans le sens opposé avec ce qu'avait observé F.Dumas-Bouchiat [Dumas-Bouchiat], pour des agrégats métalliques de 3 à 4 nm montrant une contraction de la maille. Une expansion ou une diminution des paramètres de maille d'une nanoparticule par rapport au matériau massif, dépend de la nature des liaisons chimiques. Dans le cas d'AlN, les liaisons sont iono-covalentes, l'expansion de la maille montrerait le caractère covalent de cette liaison.

L'analyse MET de l'ensemble des couches minces montre que seuls les films réalisés à des pressions inférieures à 10^{-3} mbar présentent des nanoparticules d'AlN (structure wurtzite) noyées dans une matrice amorphe, et ceci pour l'ensemble de la gamme de fluence sur cible étudiée (de 4 J/cm² à 10 J/cm²). Les autres films sont totalement amorphes.

La présence de nanoparticules pour les faibles pressions d'azote peut s'expliquer par l'augmentation de l'énergie cinétique des particules lorsque la pression d'azote appliquée au cours des dépôts est diminuée. Ceci conduit à une augmentation du libre parcours moyen des particules éjectées, donc à une réduction du nombre de collisions susceptibles de diminuer leur énergie cinétique. Des particules présentant une énergie cinétique plus élevée ont une mobilité plus forte et peuvent ainsi se réarranger à la surface du film mince.

3.2. INTEGRATIONS DANS DES DISPOSITIFS A ONDES ACOUSTIQUES DE SURFACE

D'après les travaux antérieurs [Cibert-1], les couches nanocristallisées présentent des caractéristiques piézoélectriques obtenues par PFM intéressantes, nous avons par conséquent, réalisé des dispositifs à ondes acoustiques de surface à partir de nos couches minces d'AlN déposées sur substrat d'Al₂O₃ (C) dans les conditions expérimentales définies précédemment.

Il s'avère qu'aucune réponse piézoélectrique en fréquence n'est détectable. Malgré la présence de nanoparticules d'AlN, il n'y a donc pas de réponse piézoélectrique à l'échelle macroscopique, bien que localement des coefficients piézoélectriques aient été mesurés par AFM en mode piézoréponse. Il serait intéressant de réussir à augmenter la densité des nanoparticules d'AlN au sein des couches, afin de limiter les zones amorphes.

Ces résultats décevants pourraient trouver des explications à travers les points suivants :

- Au cours de notre étude, nous avons rencontré de fortes difficultés de reproductibilité des couches,
- De plus, nos conditions expérimentales sont différentes de celles des travaux effectués par C.Cibert :
 - le laser a été modifié entre ces deux études : utilisé en cavité instable par C.Cibert et en cavité stable ici. Ceci induit une modification de la structure modale du faisceau et donc une modification de l'interaction.
 - ces couches minces d'AIN ont été réalisées par campagne et en parallèle d'un autre matériau synthétisé sous oxygène, ce qui a probablement conduit à une pollution de l'enceinte et éventuellement à une faible pollution des dépôts.

Concernant la littérature, peu de travaux ont été réalisés sur l'étude des caractéristiques cristallines de couches minces d'AIN élaborées à température ambiante par ablation laser.

Shukla et Khare [Shukla] ont étudié l'influence de la pression d'azote ($1,3 \cdot 10^{-2}$ à $1,3 \cdot 10^2$ mbar) sur la cristallisation de films minces d'AIN déposés sur silicium (100) à température ambiante par ablation laser. Des analyses DRX montrent que les couches d'AIN sont cristallisées et que leur orientation préférentielle change avec la pression d'azote. Pour des pressions inférieures à 0,13 mbar les couches présentent l'orientation préférentielle (002) alors qu'à des pressions plus élevées l'orientation (100) apparaît. Une étude par microscopie électronique à balayage met en évidence la diminution de taille des particules lorsque la pression d'azote diminue. Ces résultats sont très différents des nôtres ; nos couches ne montrent pas la présence de nanoparticules d'AIN à des pressions en azote aussi élevées, ni de raie de diffraction des RX. Ces différences peuvent s'expliquer par l'utilisation d'un laser différent du nôtre (Nd: YAG laser, 400 mJ/ impact dans le fondamental et une durée d'impulsion de 8 ns), d'une cible d'Al et/ou par une fluence laser différente (non précisée).

De la même manière, Lv et al. [Lv] ont étudié des couches minces d'AIN déposées sur silicium (100) à température ambiante à l'aide d'un laser KrF excimer (TUI Laser : Thin Films –Star20) à une fluence de 5 J/cm^2 , mais dans une gamme de pression d'azote inférieure ($5 \cdot 10^{-8}$ à $5 \cdot 10^{-2}$ mbar). Pour l'ensemble des pressions utilisées, ils obtiennent des couches minces cristallisées suivant l'orientation (100) avec une qualité cristalline qui augmente avec la pression d'azote appliquée.

Encore une fois ces résultats sont très différents des nôtres, bien que nous utilisions un laser de même type et des conditions apparentes de pression et de fluence identiques.

Enfin, An et al [An] ont déposé des couches minces d'AlN sur silicium (100) à différentes températures et une pression de $6,67 \cdot 10^{-7}$ mbar (sous vide) avec un laser Lambda Physik LPX. L'analyse MET haute résolution montre que la couche d'AlN est entièrement cristallisée (absence de zone amorphe) et présente une orientation préférentielle selon l'axe c. Ces différences par rapport à nos résultats pourraient s'expliquer par la pression de dépôts différente (bien que dans la gamme de pression que nous avons balayée, nous n'avons pas remarqué une variation significative de la densité des nanoparticules), et peut-être par une fluence différente (non précisée).

Afin d'apporter des éléments de réponse sur l'influence des paramètres (pression, laser...), nous avons élaboré des films minces d'AlN dans une autre enceinte et avec un autre laser LPX 210i de Lambda Physik (voir paragraphe 1.2 CH2). Les premiers tests réalisés à température ambiante ainsi qu'en température ont montré une bien meilleure reproductibilité des couches en termes de morphologie, nanocristallisation et contraintes. Les couches à température ambiante sont nanocristallisées comme celles obtenues précédemment dans la même gamme de pression ($<10^{-3}$ mbar) et pour une fluence test de 4 J/cm^2 . Il s'ensuit qu'afin de s'affranchir des problèmes évoqués précédemment, les travaux réalisés par la suite l'ont été sur ce dispositif expérimental.

4. CAS DES DEPOTS AMORPHES

En réalisant les caractérisations des échantillons sous faisceau d'électrons du MET, nous nous sommes rendus compte que les films minces de AlN amorphes cristallisaient au fil du temps sous l'effet de l'augmentation de la température du film provoquée par le faisceau d'électrons du MET (environ 200°C). Si on laisse suffisamment longtemps le faisceau d'électrons irradier une même zone du film mince on observe une évolution du cliché de diffraction des électrons (Figure 32). Les deux anneaux diffus et larges, caractéristiques d'un échantillon amorphe évoluent en plusieurs anneaux continus et fins qui impliquent la présence de nanoparticules au bout de 30 minutes.

Les images MET haute résolution (Figure 33) mettent en évidence la cristallisation au cours du temps du film « amorphe » et l'apparition de nanoparticules de AlN.

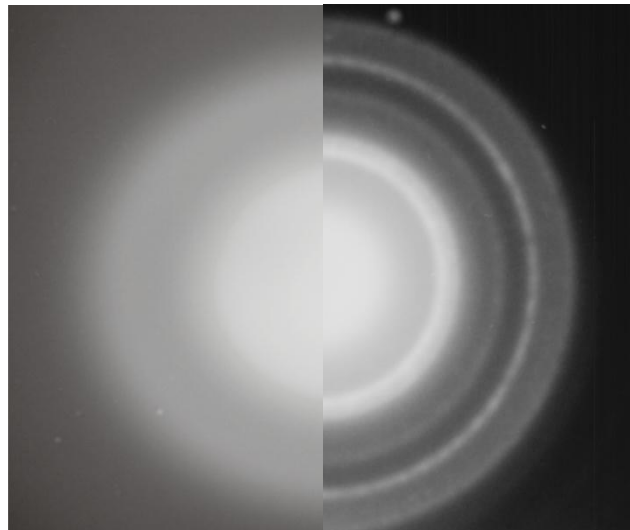


Figure 32: Evolution du diagramme de diffraction d'un échantillon amorphe sous l'exposition du faisceau d'électrons a) $t= 0$ min, b) $t= 30$ min.

L'évolution de la cristallisation d'AlN sous faisceau d'électrons montre l'importance du paramètre température dans la cristallisation du nitrure d'aluminium et laisse à penser qu'il est possible de cristalliser de manière sélective des zones bien définies d'un échantillon d'AlN « amorphe » déposé par PLD et ainsi alterner couches cristallisées (propriété piézoélectrique) et couches amorphes (non piézoélectrique) avec d'intéressantes potentialités d'application en microélectronique.

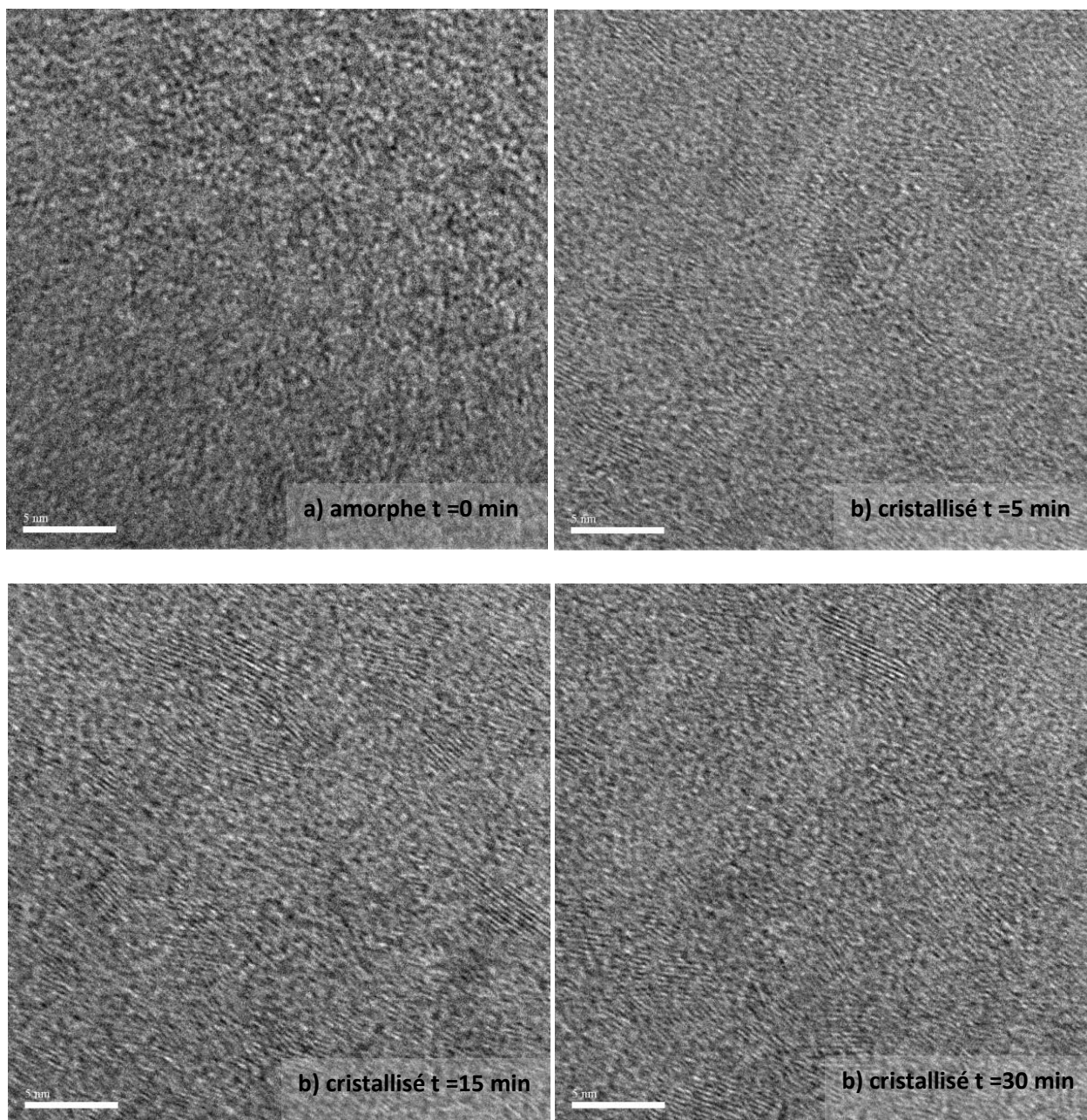


Figure 33: Images haute résolution (échelle 5 nm) d'un film mince d'AlN « amorphe » cristallisant sous faisceau d'électrons (MET).

5. CONCLUSION

Quelle que soit la fluence utilisée pour réaliser les dépôts toutes les couches déposées à température ambiante à une pression en azote inférieure à 10^{-3} mbar présentent le même type de structure : une matrice amorphe constituée d'AlN dans laquelle sont noyées des nanoparticules cristallisées d'AlN. Ces couches, par mesures AFM en mode piézoréponse, ont des propriétés piézoélectriques intéressantes, cependant les tests d'intégration dans des systèmes à ondes acoustiques de surface ne sont pas concluants quant à leurs propriétés à l'échelle macroscopique. Cependant, sans chauffer et au vu des conditions expérimentales déjà balayées (fluence laser 4-10 J/cm², pression d'azote < 10^{-3} mbar), il semble que l'intégration de couches minces d'AlN élaborées à température ambiante par le procédé d'ablation laser dans des dispositifs SAW soit compromis.

D'après la thèse de C. Cibert [Cibert 1], des couches minces d'AlN réalisées en température (jusqu'à 800°C) sur des substrats de Si et Mo/AlN/SiO₂ montrent une bonne qualité cristalline et la présence de l'orientation (002), il en est de même pour de nombreux auteurs qui ont montré la corrélation entre la qualité cristalline des couches obtenues et l'utilisation d'une température de dépôt élevée [Tabbal], [An], [Baek], [Vispute].

Par conséquent, nous avons décidé de reprendre une étude en température sur des couches minces d'AlN réalisées par ablation laser, sur des substrats adaptés à la réalisation de SAW. Cette étude fait l'objet du chapitre suivant.

BIBLIOGRAPHIE

[An] Z. An, C. Men, J.Yu, P.K. Chu, C.Lin, *Journal of Applied Physics* 94 n°3 (2003) 1934.

[Baek] J. Baek, J. Ma, M.F. Becker, J.W. Keto and D. Kovar, *Thin Solid Films* 515 (2007) 7096-7104.

[Cibert 1] C. Cibert, Thèse de doctorat, *Films minces d'oxyde et de nitrure d'aluminium pour applications hyperfréquences; synthèse par PLD et PECVD et caractérisations*, Université de Limoges (2007) N°57-2007.

[Cibert 2] C. Cibert, P. Dutheil, C.Champeaux, O. Masson, G. Trolliard, F. Tétard and A. Cahterinet, *Applied Physics Letters*, 97 (2010) 251906.

[Dumas-Bouchiat] 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.

[Lv] L.Lv, Q-S. Li, L. Li, Li-C. Zhang, C.F. Wang, H-X. Qi, *Chinese Physics Letters* 24 n°2 (2007) 552.

[Shukla] G. Shukla, A. Khare, *Applied Surface Science* 255 (2008) 2057-2062.

[Tabbal], M. Tabbal, P. Mérel, M. Chaker and H. Pépin, *The European Physical Journal Applied Physics* 14 (2001) 115-119.

[Vispute] R.D. Vispute, J. Narayan and J.D. Budai, *Thin Solid Films* (1997) 94-103.

**CHAPITRE 4: DEPOTS D'ALN A HAUTES TEMPERATURES PAR
PLD ET INTEGRATION DANS DES DISPOSITIFS A ONDES
ACOUSTIQUES DE SURFACE**

INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent, nous avons vu qu'il était difficile d'obtenir à température ambiante des échantillons permettant de pouvoir réaliser des composants SAW. C'est pourquoi, nous avons choisi d'entreprendre une étude des couches minces d'AlN en fonction notamment de la température et de la pression, dans le but d'atteindre des propriétés compatibles avec l'application visée.

Nous allons présenter les propriétés structurales, morphologiques et optiques obtenues pour des couches minces d'AlN déposées sur des substrats de silicium et de saphir, ainsi que leur caractérisation piézoélectrique lors de leur intégration dans des dispositifs SAW.

1. CONDITIONS DE DEPOTS

1.1. LES CIBLES

Les cibles utilisées sont des cibles d'AlN réalisées au laboratoire SPCTS par D.Tétard. La poudre d'AlN pure à 99% (impuretés : C = 0,0183%, O < 1% et Cu < 0,01%) fournie par la société NEYCO, a été frittée sans ajout dans un four à compression uniaxiale à 1820 °C sous une pression de 35 MPa et sous atmosphère d'azote. La masse volumique des cibles a été estimée à 3,26, soit une densité de $\approx 100\%$ de celle l'AlN massif.

Une analyse par diffraction des rayons X (Figure 34) montre que les cibles utilisées sont cristallisées selon la structure wurtzite de l'AlN, de paramètre de maille $a = 3,107 \pm 0,002 \text{ \AA}$ et $c = 4,969 \pm 0,003 \text{ \AA}$.

Les cibles sont fréquemment polies à sec à l'aide de disques abrasifs en carbure de silicium SiC, afin de garder une surface plane et d'éliminer des sillons dus aux impacts laser trop importants.

Les films sont réalisés sous atmosphère d'azote, de sorte que la composition d'AlN soit retrouvée dans la couche.

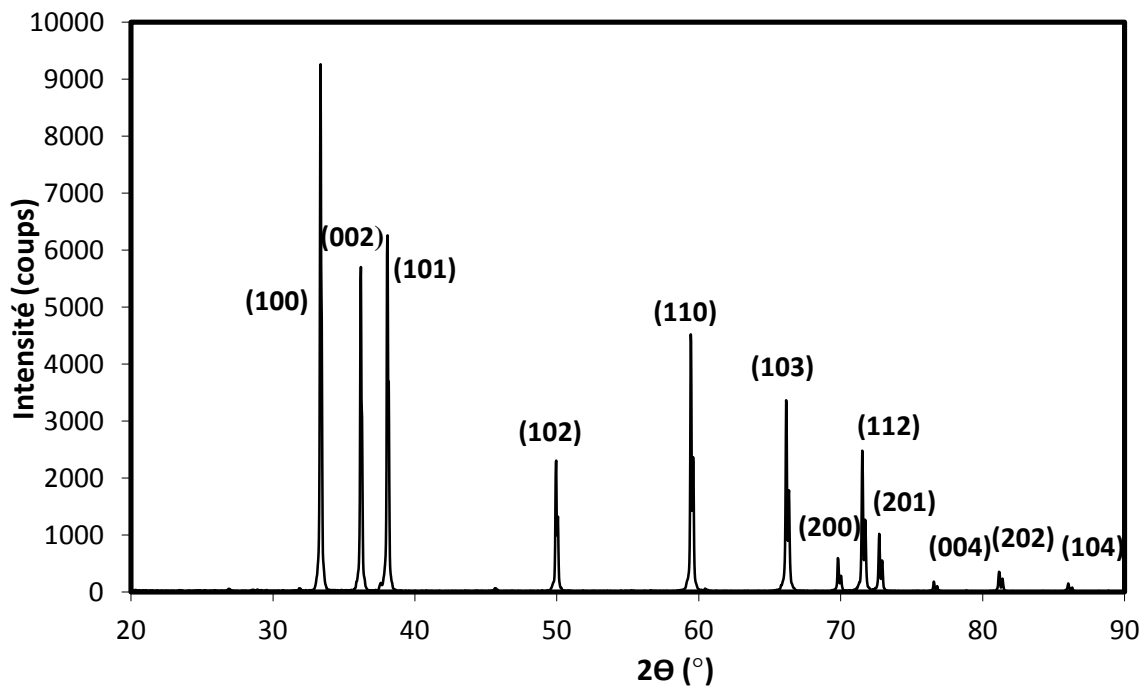


Figure 34: Diagramme de diffraction des rayons X d'une cible d'AlN.

1.2. LES SUBSTRATS

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, les couches minces d'AlN pour leur intégration dans des dispositifs acoustiques sont principalement déposées sur des substrats affectant peu voire améliorant la vitesse de propagation des ondes acoustiques. Les principaux substrats utilisés sont le saphir Al_2O_3 possédant une vitesse acoustique proche de celle d'AlN, soit $\approx 5500 \text{ m.s}^{-1}$ [Aubert], le diamant [Kirsch] (la vitesse de l'onde acoustique est fortement améliorée par le fait que la vitesse de propagation d'une onde acoustique dans le diamant est de l'ordre de $18\,000 \text{ m.s}^{-1}$), le SiC (vitesse de l'ordre de $13\,000 \text{ m.s}^{-1}$) [Liu] et le silicium [Hadjoub].

Dans le cas de notre étude, nous avons utilisé des substrats : Si (111) et Al_2O_3 avec les deux orientations (001) et (102). Ces substrats influencent peu la vitesse de propagation des ondes. Ils sont de plus stables à haute température et surtout, ils favorisent la croissance de la couche d'AlN. En effet, il a été montré dans la littérature les relations d'épitaxies suivantes :

- (001) AlN// (001) Al_2O_3 et [110]AlN//[100] Al_2O_3 avec une rotation de 30° dans le plan du film d'AlN par rapport au substrat [Six]
- (001) AlN// (111) Si et [110] AlN//[$1\bar{1}0$]Si [Liu]

Le tableau 7 expose les principales caractéristiques de ces deux substrats. Le désaccord de maille (« lattice mismatch »), noté $\Delta a/a$ entre le film d'AlN et le substrat est calculé grâce à la formule suivante :

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{a_{sub} - a_{film}}{a_{sub}} \times 100 \quad (1)$$

où a_{sub} représente le paramètre de maille du substrat ;

a_{film} représente le paramètre de maille du film d'AlN.

Substrat	Vitesse des ondes acoustiques	Système cristallin	Paramètre de maille (Å)	Désaccord de maille $\Delta a/a$	
				axe a d'AlN a= 3,1114 Å	Axe c d'AlN c= 4,9792 Å
Si	$\approx 4700 \text{ m.s}^{-1}$	cubique	5,392	42%	7,6%
Al ₂ O ₃	$\approx 5500 \text{ m.s}^{-1}$	rhomboédrique	a=b= 4,75	34,4%	-4,8%
			c= 12,99	76%	61%

Tableau 7: Caractéristiques des substrats utilisés.

1.3. DÉROULEMENT DES DÉPÔTS

- Nettoyage des substrats

Avant introduction dans l'enceinte, chaque substrat est placé successivement (pendant 3 min) dans des bains d'acétone puis d'éthanol, agités par ultrasons, qui permettent d'éliminer l'essentiel des pollutions de surface (graisses, poussières, etc ...).

Le dernier solvant étant particulièrement volatil, son utilisation facilite le séchage du substrat sous flux d'azote sec. Le séchage doit être soigné pour s'affranchir de toute trace lors de l'évaporation.

Il faut noter que les substrats de silicium (111) subissent, avant ce nettoyage classique, un bain d'acide fluorhydrique (HF à 5%) de manière à éliminer la couche de SiO₂ native présente à leur surface.

Le substrat nettoyé est ensuite placé sur le porte-substrat et maintenu sur celui-ci grâce à un masque métallique qui laisse en son centre une zone dégagée sur le substrat à recouvrir. Le rôle du cache est aussi de définir une marche nette entre les deux régions, avec et sans dépôt, qui permettra de mesurer avec plus de précision, l'épaisseur déposée.

L'ensemble porte-substrat/substrat est ensuite mis en place dans l'enceinte ultra vide.

- Montée en température

Une fois la cible et le substrat mis en place (distance $cible-substrat = 4,8$ cm), on débute le chauffage du substrat sous vide ($\approx 2.10^{-7}$ mbar). Le chauffage est assuré par une lampe halogène et la mesure de la température s'effectue à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel soudé sur une fixation servant à maintenir au plus près de la lampe la pelle en inox qui porte le substrat.

Le chauffage est maintenu constant jusqu'à la fin du temps de dépôt.

- Introduction d'azote (pour la plupart des expériences)

Lorsque la température est stabilisée, on introduit l'azote à l'aide d'une vanne micrométrique. Le maintien de la pression et le renouvellement du gaz sont assurés par un faible débit de pompage turbomoléculaire obtenu grâce à un « by-pass ».

- Refroidissement

Une fois le dépôt terminé, on isole totalement l'enceinte du groupe de pompage. La pression d'azote est portée (ou maintenue) à 10^{-3} mbar, et la lampe est coupée progressivement en diminuant la tension d'alimentation, par paliers de 3V toutes les 10 min.

2. DEPOTS D'ALN SUR DES SUBSTRATS MONOCRISTALLINS Al_2O_3 (C) ET Al_2O_3 (R)

Dans ce paragraphe, nous allons en premier lieu étudier les propriétés structurales de couches d'AlN réalisées par PLD sur des substrats de saphir d'orientations cristallographiques (001) et (110) en fonction de la pression d'azote et de la température. L'objectif est ici de favoriser respectivement les orientations (002) et (110) d'AlN. Puis, nous nous intéresserons aux propriétés optiques de ces couches, et pour terminer à leur intégration dans des dispositifs à ondes acoustiques de surface (SAW).

2.1. PROPRIETES DES COUCHES D'ALN OBTENUES SUR Al_2O_3 (C)

2.1.1. CARACTERISATIONS STRUCTURALES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

2.1.1.1. ETUDE EN FONCTION DE LA PRESSION D'AZOTE

Les premières expériences détaillées ci-après concernent l'étude de l'évolution des propriétés des films d'AlN déposés sur substrat Al_2O_3 (001) en fonction de la pression d'azote

injectée en cours de dépôt. La température de dépôt pour cette série est fixée à 700°C, température justifiée par la suite.

Par ailleurs, ces dépôts ont tous été réalisés avec un taux de répétition laser de 10 Hz et une fluence sur cible de 4 J/cm².

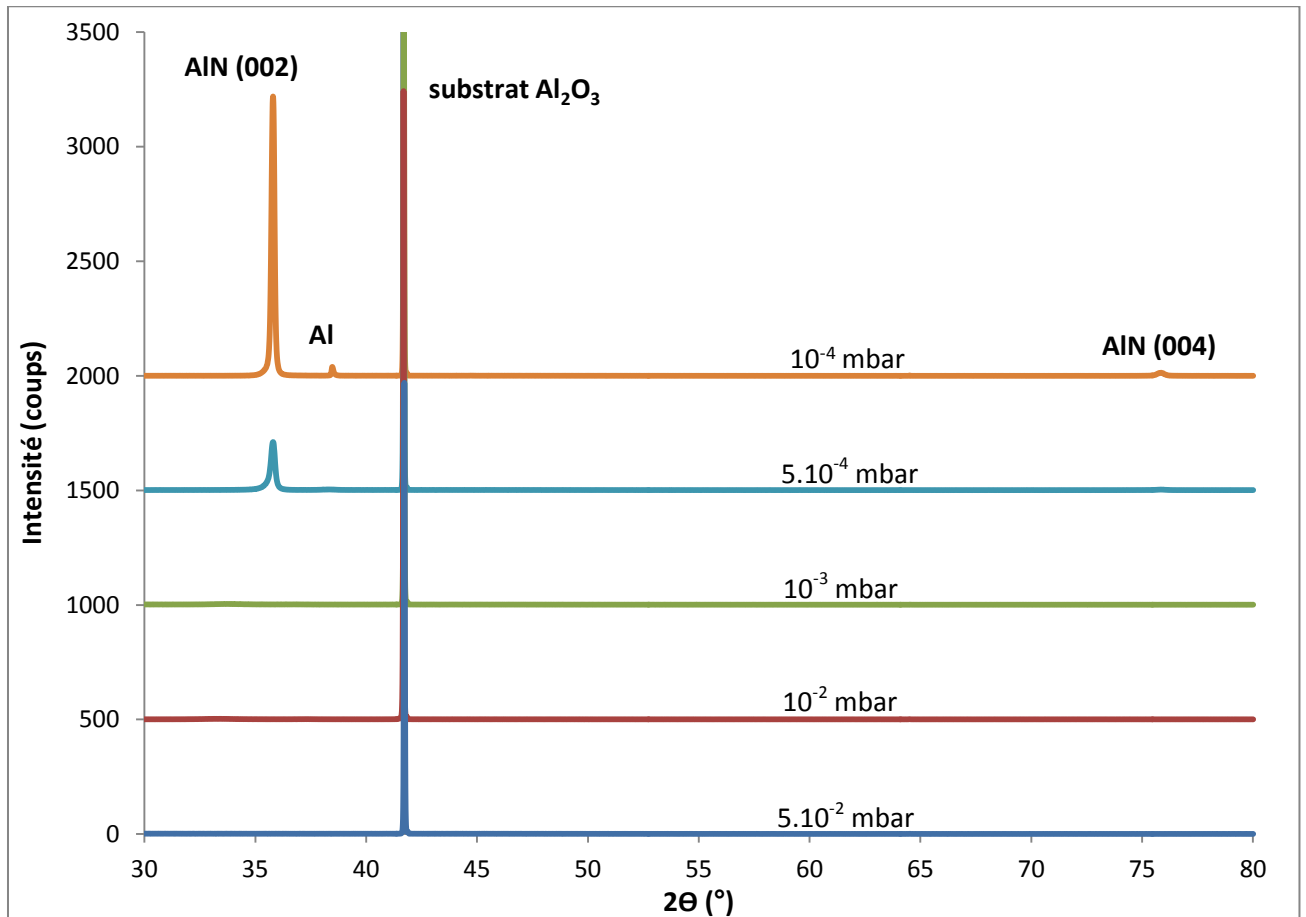


Figure 35: Diagrammes de diffraction des rayons X de couches minces d'AlN déposées à 700 °C à différentes pressions d'azote.

Les diagrammes de diffraction (Figure 35 et 36) montrent que l'orientation (002) d'AlN à 36° apparaît dans la gamme de pression d'azote 10⁻⁴ mbar à 10⁻² mbar. Cependant, pour une pression de 10⁻⁴ mbar, le deuxième ordre (004) d'AlN apparaît à 76° ainsi qu'une raie à 38,5° appartenant à l'orientation (111) de l'aluminium. La présence d'aluminium peut se justifier par la faible pression d'azote appliquée, qui mène à une sous-stœchiométrie en azote, alors que la raie (004) d'AlN montre une meilleure cristallisation d'AlN dans ces conditions.

La figure 36 correspond aux diagrammes de diffraction des rayons X des dépôts réalisés à des pressions supérieures à 10^{-3} mbar présentés Figure 35 et « zoomés ».

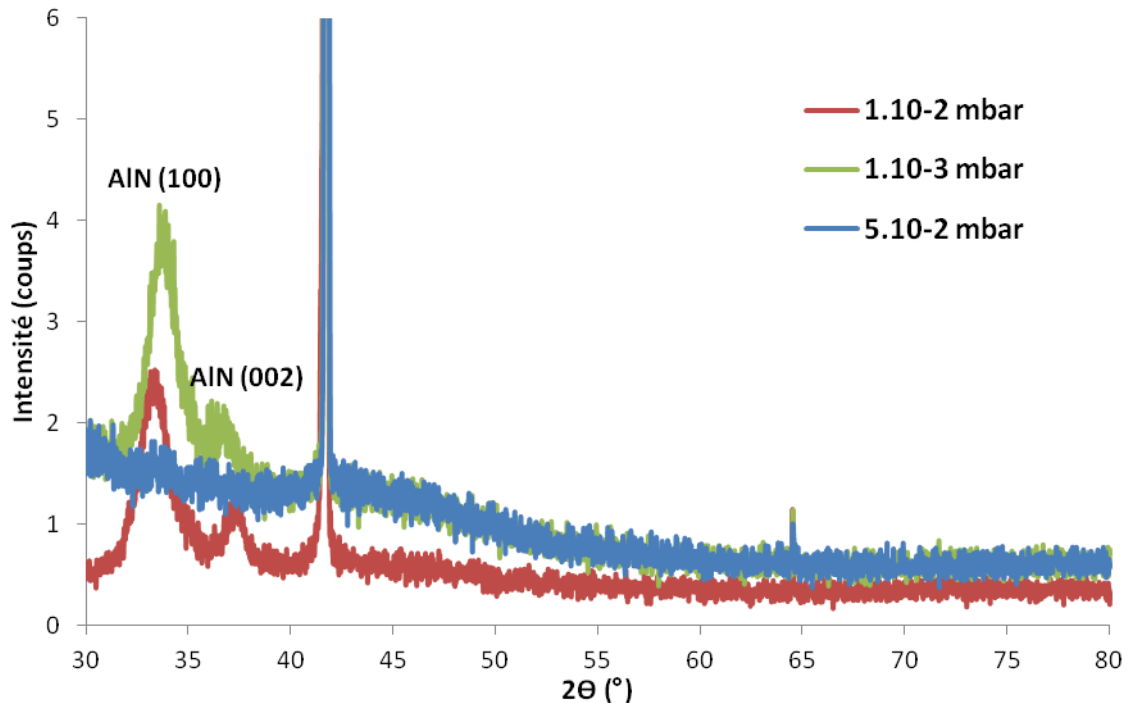


Figure 36: Diagrammes de diffraction des rayons X des dépôts réalisés à fortes pressions d'azote.

Cette figure montre pour les pressions de 10^{-3} et 10^{-2} mbar, la présence de deux orientations d'AlN de très faible intensité, l'orientation (100) à 33° et (002) à 36° . Les couches présentent une orientation (100) plus importante que l'orientation (002). Ce résultat suggère un changement d'orientation aux environs de 10^{-3} à 10^{-2} mbar d'azote. Cependant le diagramme réalisé à 5.10^{-2} mbar ne montre aucune raie significative.

La croissance des couches d'AlN selon l'axe c est donc obtenue à 700°C pour les deux pressions 5.10^{-4} mbar et 10^{-4} mbar. La qualité de l'organisation des couches a été déterminée pour ces deux pressions par la mesure de la largeur à mi-hauteur en modélisant la raie (002) (Tableau 8) par une fonction Voigt (Figure 37). La taille des domaines de diffraction, correspondant dans ce cas à la cohérence cristalline dans l'épaisseur de la couche, est mesurée à partir de la relation (6) du chapitre 2.

Pression d'azote	Largeur à mi-hauteur (°)	2θ (°)	Taille des domaines de diffraction (nm)
$5 \cdot 10^{-4}$ mbar	0,31	35,79	26,9
10^{-4} mbar	0,20	35,80	41,7

Tableau 8: Estimations de la largeur à mi-hauteur de la raie (002) et de la taille des domaines de diffraction, de couches minces d'AlN déposées à faibles pressions sur Al_2O_3 (C).

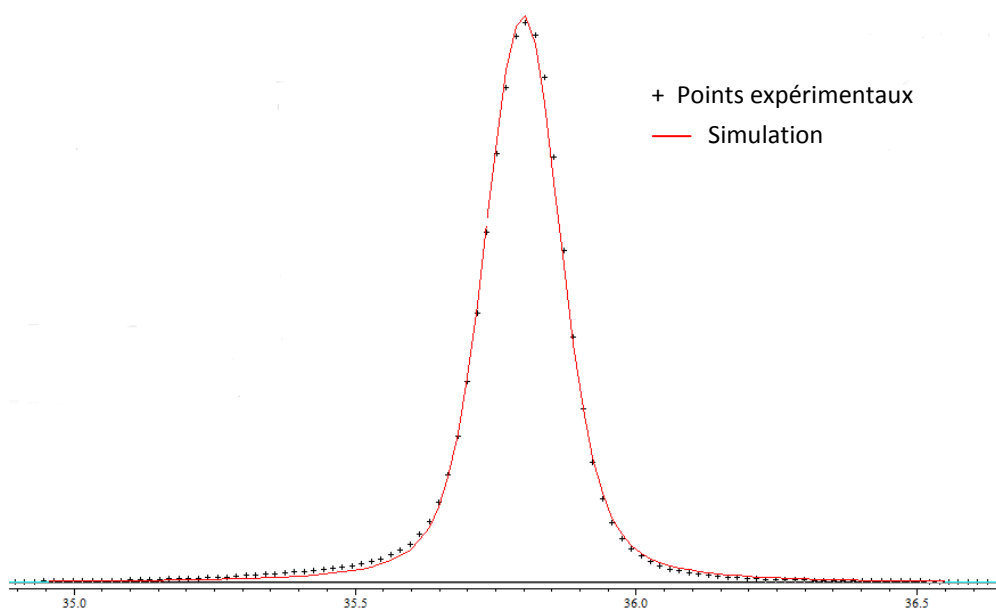


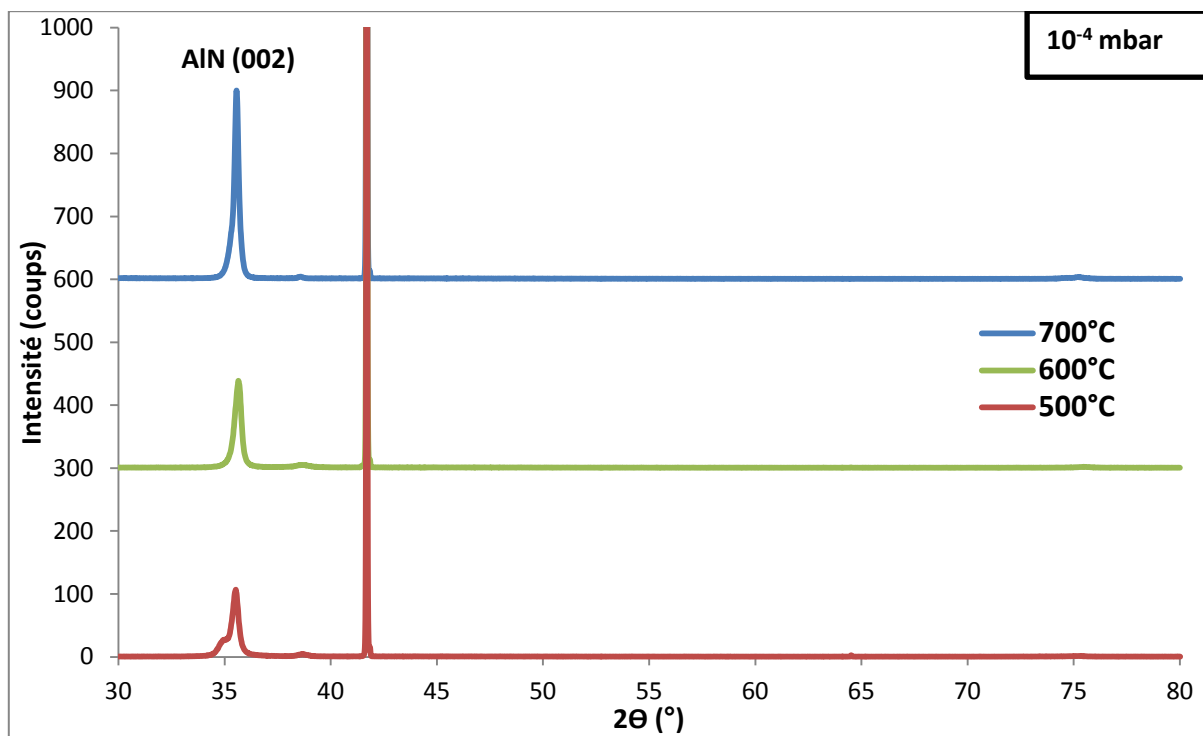
Figure 37: Simulation par une fonction Voigt de la raie (002) de la couche d'AlN réalisée à une pression de 10^{-4} mbar.

Comme on pouvait le prédire à la vue des diagrammes de diffraction, la largeur à mi-hauteur diminue de $0,31^\circ$ à $0,20^\circ$ lorsque la pression d'azote appliquée diminue de $5 \cdot 10^{-4}$ mbar à 10^{-4} mbar, signe d'une meilleure cristallisation de la couche. Il s'ensuit que la taille des domaines de diffraction est plus élevée pour la pression de 10^{-4} mbar avec une taille de 41,7 nm contre 26,9 nm à $5 \cdot 10^{-4}$ mbar.

L'étude des diagrammes de diffraction en fonction de la pression d'azote à 700°C nous a montré que les couches minces d'AlN possèdent l'orientation (002) uniquement pour des pressions d'azote inférieures à 10^{-2} mbar.

2.1.1.2. ETUDE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

L'étude de l'influence de la température de dépôt (gamme de 500-700°C) sur les caractéristiques cristallines de couches d'AlN est réalisée pour différentes pressions d'azote (gamme de 10^{-4} - 10^{-2} mbar). Les diagrammes de diffraction des rayons X sont reportés Figure 38.



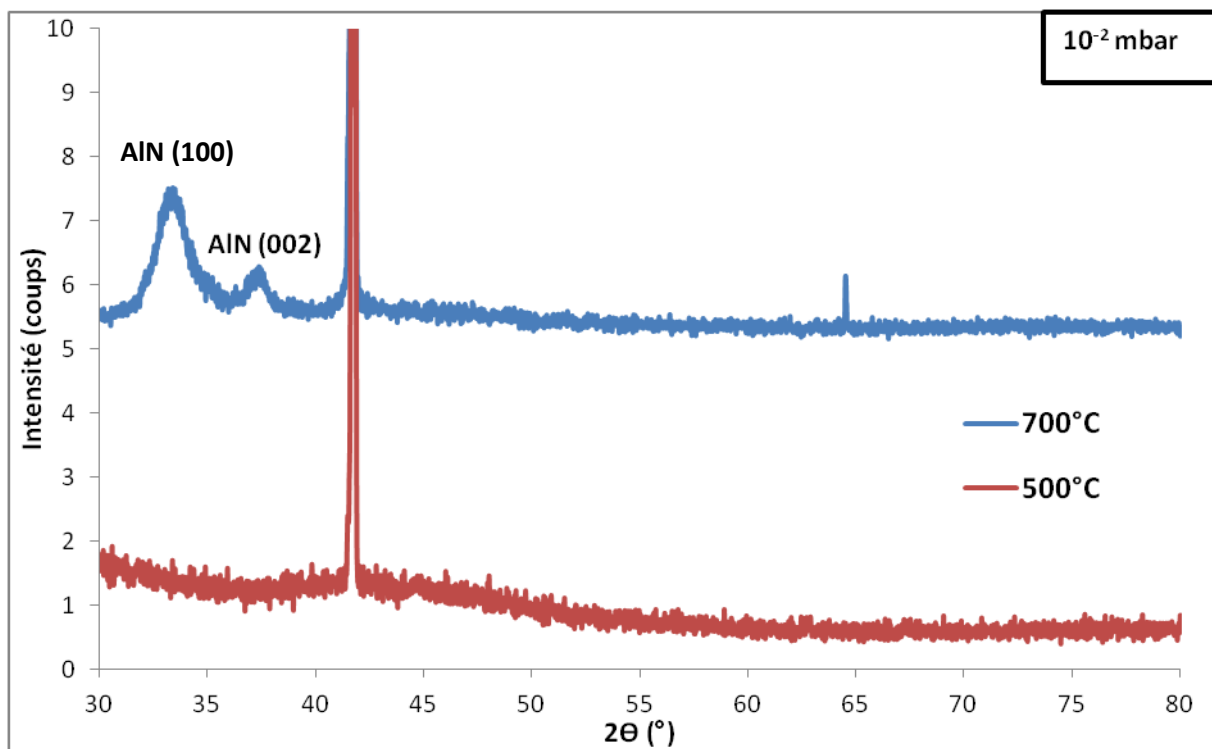
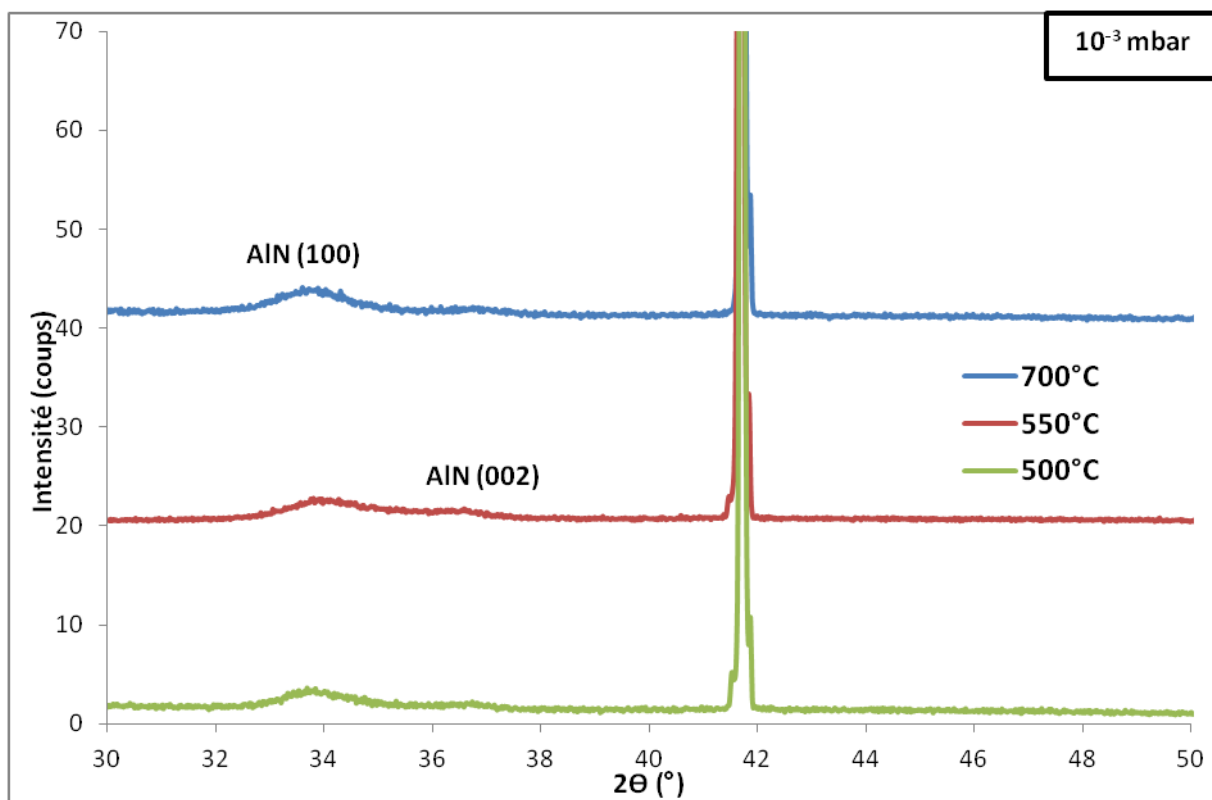


Figure 38: Diagrammes de diffraction des rayons X de couches minces d'AlN déposées à différentes pressions d'azote, en fonction de la température.

Comme nous l'avons vu précédemment seuls les dépôts réalisés à des pressions inférieures à 10^{-2} mbar présentent l'orientation (002) à 700°C.

Pour une pression de 10^{-4} mbar, on observe une forte diminution de l'intensité de la raie (002) avec la température, ainsi qu'une augmentation de sa largeur à mi-hauteur. Il s'ensuit que la taille des domaines de diffraction est plus élevée pour la température 700°C avec une taille de 41,7 nm contre 17,1 nm pour une température de 600°C.

Pour les dépôts réalisés à 10^{-3} mbar, la température du substrat n'a aucune influence significative sur la cristallisation d'AlN, on visualise de la même manière les deux orientations (100) et (002) de très faible intensité.

Enfin, pour une pression de 10^{-2} mbar, une diminution de la température de dépôts entraîne la disparition des deux orientations (100) et (002) présentes à 700°C.

2.1.2. ETAT DE SURFACE

Nous avons observé que l'état de surface des couches se dégrade avec la diminution de la pression d'azote appliquée. C'est pour cette raison que nous n'avons pas pu étudier des échantillons réalisés à des pressions inférieures à 10^{-4} mbar, la couche d'AlN ne tenait pas sur le substrat. Cette observation est d'autant plus gênante que les couches minces d'AlN présentent une très bonne croissance selon l'axe c pour des faibles pressions d'azote. Les images suivantes (Figure 39) ont été réalisées à l'aide d'un microscope optique.

Les images a) et b) de la Figure 39 représentent typiquement les surfaces observées pour des couches minces réalisées à de faibles pressions d'azote. On y observe une présence plus ou moins importante de « filaments » suivant les couches et la température de dépôt. L'image c) correspond à la surface d'une couche mince réalisée à une pression élevée de 10^{-2} mbar; l'état de surface est de meilleure qualité qu'à plus faible pression, il y a aucune présence de « filaments ».

Cette variation d'état de surface est en partie due à la pression d'azote appliquée au cours du dépôt, et peut donc être reliée à l'énergie incidente des particules sur le substrat. A faible pression, l'énergie incidente est plus élevée car le libre parcours moyen des particules éjectées de la cible augmente. Cette augmentation entraîne la réduction du nombre de collisions des particules susceptibles de diminuer leur énergie cinétique. Les particules très énergétiques arrivant à la surface du substrat induisent des contraintes importantes dans les « couches » déjà présentes.

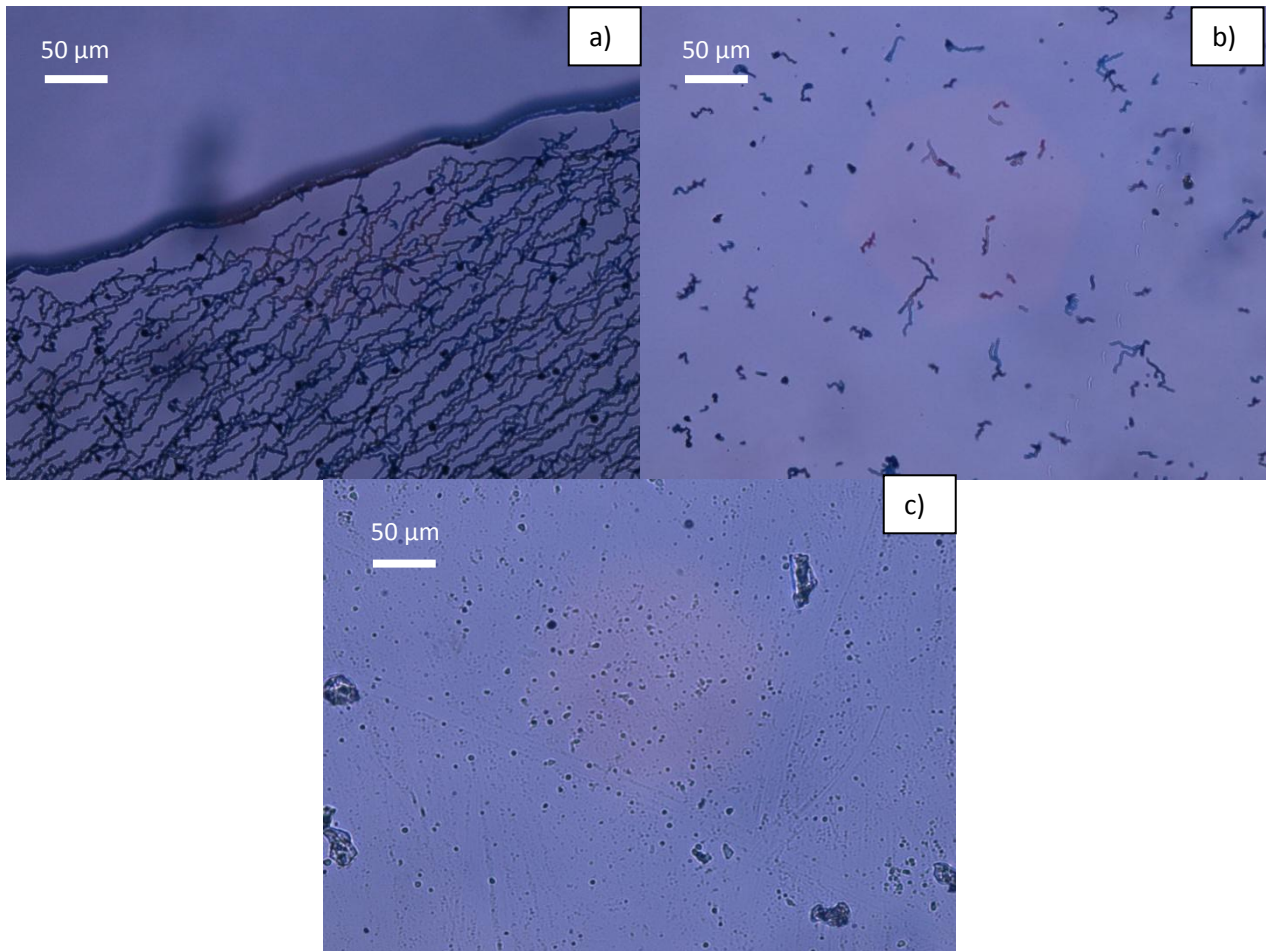


Figure 39: Images de surface de couches d'AlN obtenues au microscope optique a) à 10^{-4} mbar, 600°C, b) à 10^{-4} mbar, 700°C, et c) à 10^{-2} mbar, 700°C.

Conclusion intermédiaire :

D'après les diagrammes de diffraction des rayons X, il est préférable de travailler à la plus faible pression d'azote étudiée: 10^{-4} mbar et à la plus haute température de dépôt (limite expérimentale), soit 700°C. En effet, dans ces conditions de dépôt, nous obtenons la raie (002) d'AlN de plus forte intensité avec une taille des domaines de diffraction la plus élevée. Bien que les diagrammes de diffraction de telles couches minces présentent une raie appartenant à l'orientation (111) de l'aluminium, nous verrons par la suite que cette dernière n'affecte en rien les propriétés des couches d'AlN. De plus, d'après les observations des états de surface, il est impossible de travailler à plus faible pression d'azote, les couches minces d'AlN ne tenant pas sur le substrat.

La couche mince d'AlN référence (**AlN_{réf}**) déposée sur Al₂O₃ (001) sera à présent la couche mince réalisée à une pression d'azote de 10^{-4} mbar et à une température de 700°C.

2.1.3. CARACTERISATION PAR MEB

La morphologie de la couche mince $\text{AlN}_{\text{réf}}$ (700°C ; 10^{-4} mbar) a été observée par microscopie électronique à balayage. La figure 40 montre l'image MEB de la texture observée sur la face latérale du film mince. Nous observons une structure colonnaire du film sur toute l'épaisseur de la couche, avec des largeurs de colonnes inférieures à 50 nm. La croissance colonnaire de couches minces d'AlN orientée (002) a déjà été observée dans de nombreux travaux antérieurs et sur divers substrats tel que l' Al_2O_3 (C) [Jones], [Sakai], [Assouar 1].

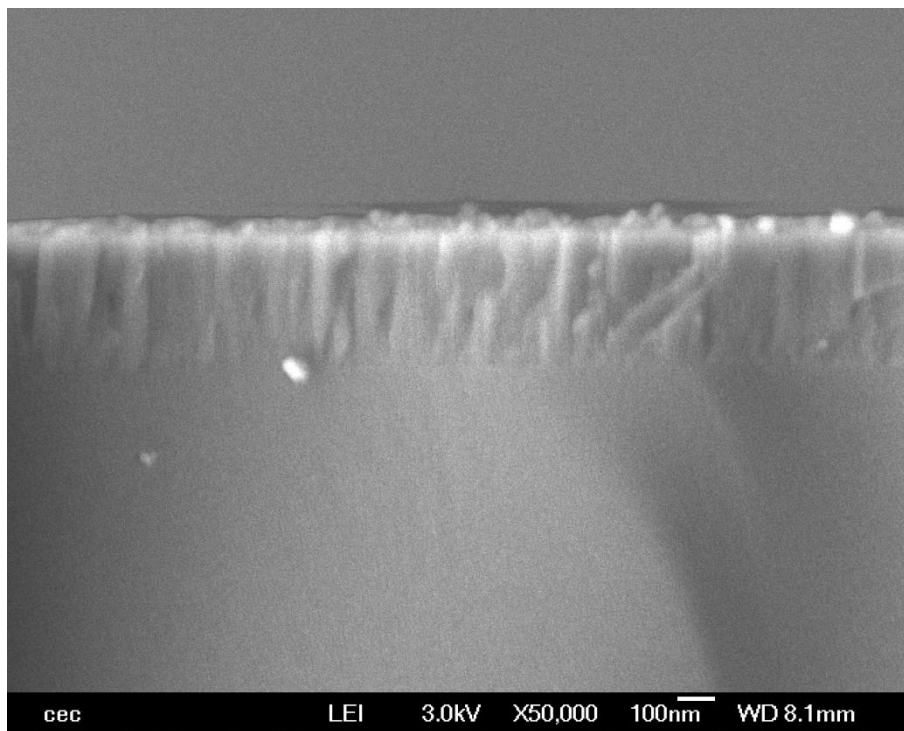


Figure 40: Image MEB de la section latérale de la couche mince $\text{AlN}_{\text{réf}}$.

2.1.4. CARACTERISATIONS OPTIQUES

2.1.4.1. MESURES EN TRANSMISSION

Des analyses par spectroscopie UV-Visible ont été réalisées sur une couche mince d'AlN déposée à une pression de 10^{-4} mbar et à une température de 700°C ($\text{AlN}_{\text{réf}}$) dans une gamme de longueur d'onde 200 à 2000 nm (Figure 41).

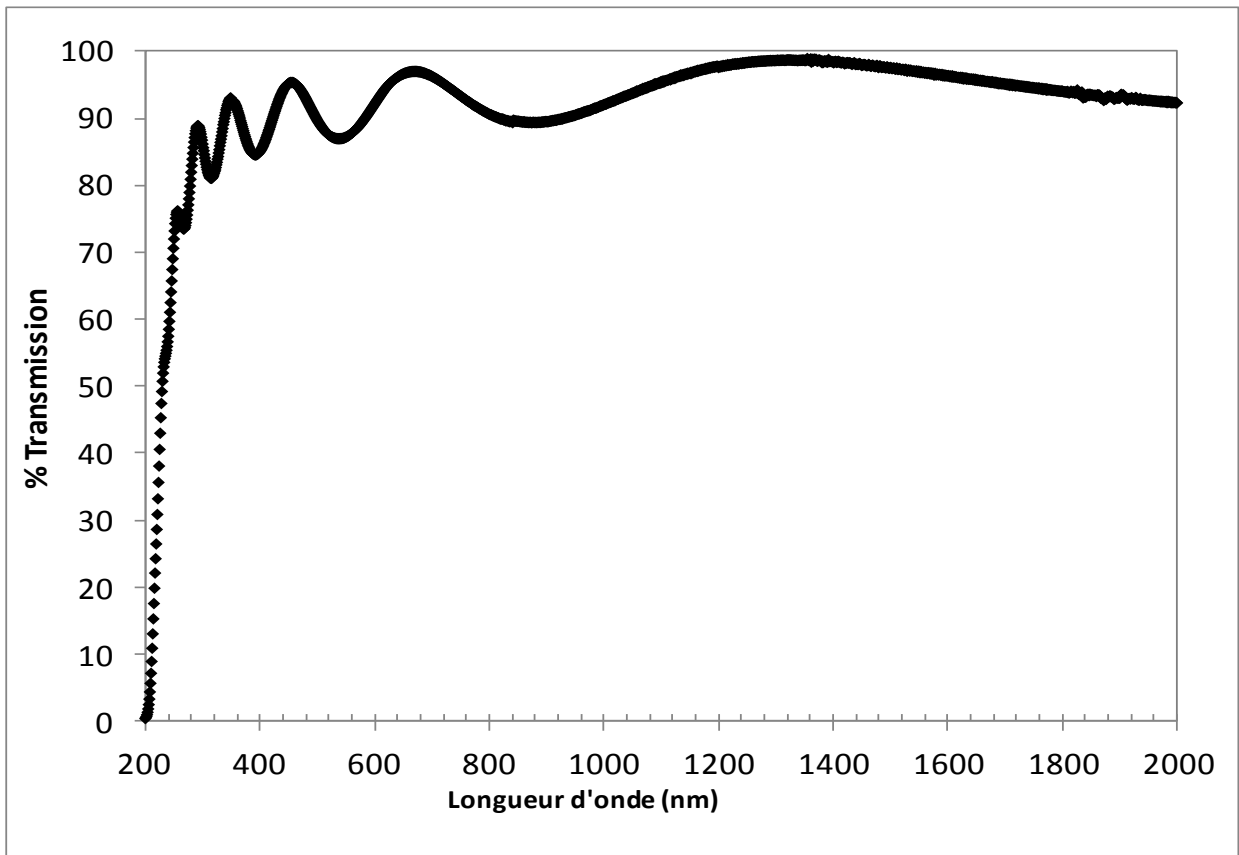


Figure 41: Spectre de transmission optique d'une couche mince d'AlN_{réf} sur Al₂O₃(C).

La figure 41 montre la présence d'une région de forte transparence située au-delà de 300 nm, la valeur de la transmission est de 80% et 100%. Dans cette gamme de longueur d'onde nous observons également des franges d'interférences, elles sont dues aux réflexions multiples sur les deux interfaces du film et à l'uniformité en épaisseur de la couche sur la zone étudiée.

A partir de la région de forte absorbance (< 300 nm), nous avons déduit le gap optique du film d' $\text{AlN}_{\text{réf}}$ (paragraphe 2.5 chapitre 2). Le gap optique est estimé à partir de la courbe $(\alpha \cdot h \cdot \nu)^2 = f(h \cdot \nu)$ (Figure 42), en traçant l'intersection de la tangente de la partie linéaire avec l'axe des abscisses [El-Shair] [Bousquet], [Ahmed].

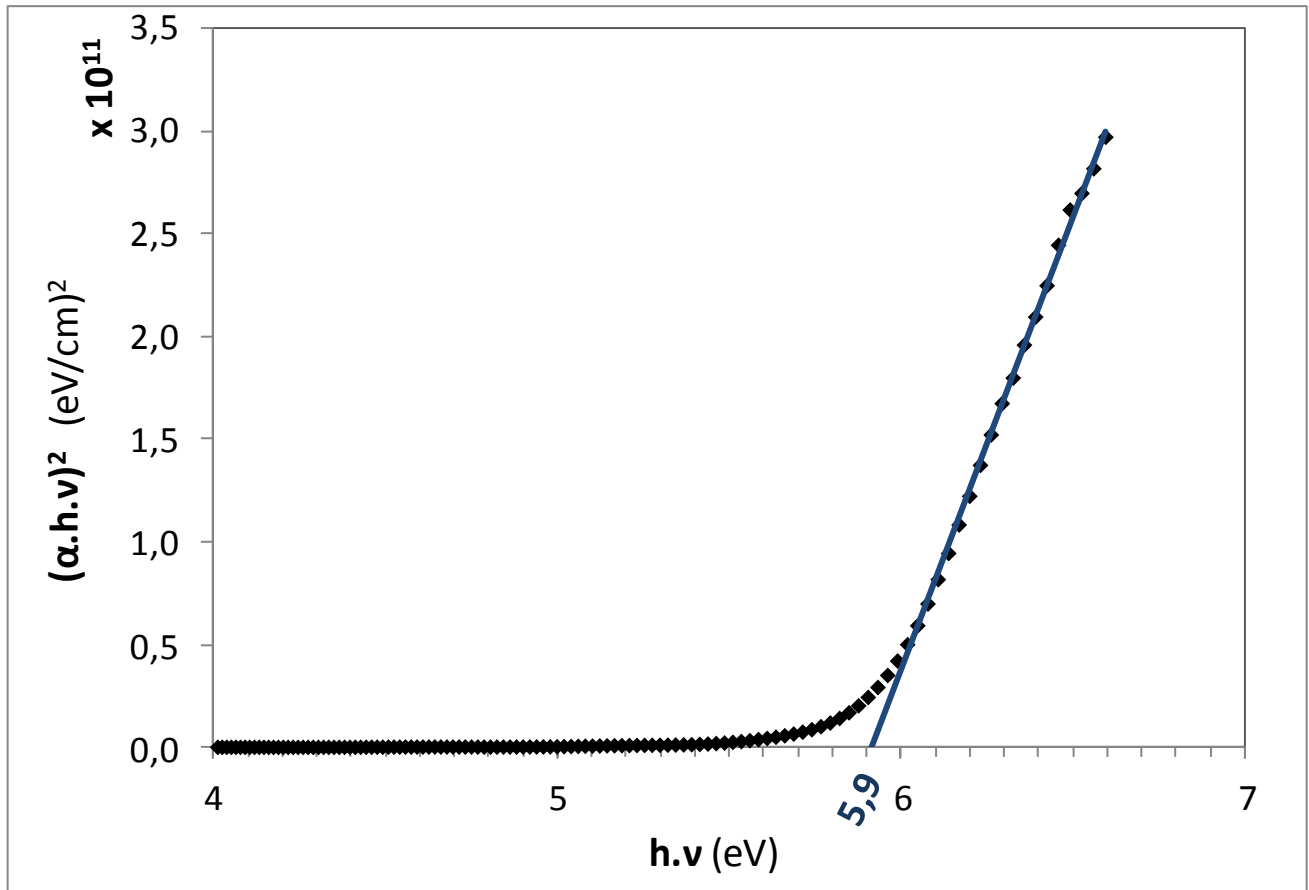


Figure 42: Estimation du gap optique de la couche d' $\text{AlN}_{\text{réf}}$ à partir du spectre de transmission.

Le gap optique mesuré est de 5,9 eV. Cette valeur est en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature ($\approx 6,0$ eV) [Kornitzer], [Silveira].

2.1.4.2. ANALYSE EN ELLIPSOMETRIE SPECTROSCOPIQUE

La technique de l'ellipsométrie a été utilisée pour déterminer les propriétés optiques (indice de réfraction et coefficient d'extinction) de la couche d' AlN déposée sur Al_2O_3 (C) à 700°C sous une pression d'azote de 10^{-4} mbar.

L'acquisition des grandeurs ellipsométriques $\Psi(\lambda)$ et $\Delta(\lambda)$ a été réalisée à un angle d'incidence fixe de 60° dans une gamme de longueurs d'ondes comprises entre 200 nm et 2100 nm. Les courbes dépendent des constantes optiques, de la nature du substrat, et de l'angle d'incidence.

La Figure 43 montre la structure des couches utilisées pour la modélisation. La deuxième couche correspond au substrat, la troisième au film mince d'AlN, et la dernière couche indique la rugosité. Elle est modélisée en utilisant une combinaison de 50% d'AlN et 50% de vide.

50% AlN	50% vide
AlN	
Al ₂ O ₃	
Vide	

Figure 43: Structure des couches utilisées pour la modélisation AlN/Al₂O₃(C).

Pour modéliser le comportement de l'AlN, une formule de dispersion de type « classique » a été utilisée.

La figure 44 montre la comparaison entre le modèle théorique et les résultats expérimentaux obtenus.

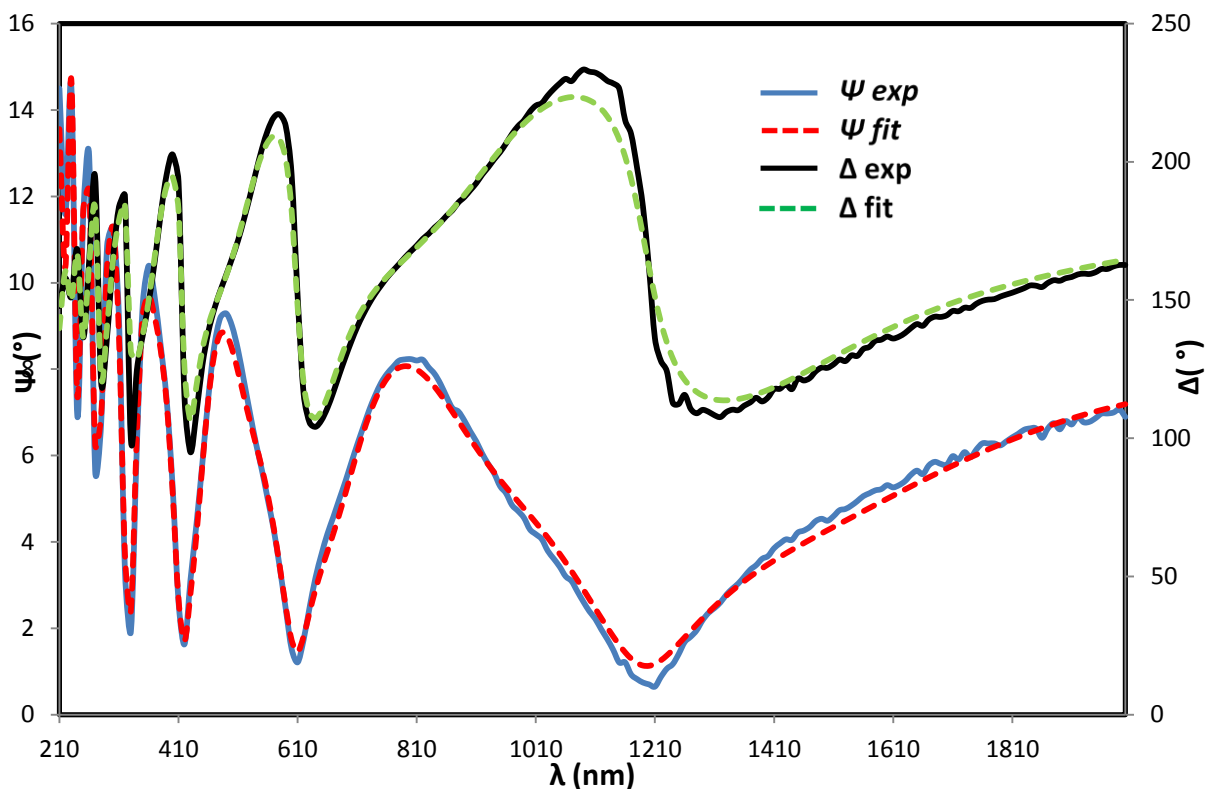


Figure 44: Spectres ellipsométriques $\Psi(\lambda)$ et $\Delta(\lambda)$ théoriques et expérimentaux sur AlN/Al₂O₃(C).

L'ajustement du modèle sur les spectres expérimentaux permet d'estimer l'épaisseur de la couche d'AlN à 330 nm avec une rugosité de surface égale à 6,8 nm.

La figure 45 représente l'évolution de l'indice de réfraction (n) et du coefficient d'extinction (k) en fonction de la longueur d'onde. Dans la gamme de longueur d'onde 200-2000 nm l'indice de réfraction varie de 2,79 à 2,022. Au-delà de 1000 nm l'indice de réfraction n'évolue quasiment plus (n= 2,032 pour $\lambda = 1000$ nm).

Cette valeur d'indice de réfraction ($2,79 > n > 2,022$) est typique d'un film d'AlN de haute qualité cristalline [Strite], [Meng] et est en accord avec des études effectuées sur des couches d'AlN cristallisées selon l'axe c sur Al_2O_3 (c) [Krupitskaya], [Huttel].

Le coefficient d'extinction varie de 0,135 à 0,001 dans la gamme de longueur d'onde étudiée, sa valeur évolue très faiblement pour des longueurs d'ondes supérieures à 1000 nm. Ce résultat est justifié par le spectre de transmission (Figure 41) qui montre la présence d'une région de forte absorbance pour des longueurs d'ondes inférieures à 300 nm. En effet le coefficient d'extinction et le coefficient d'absorption sont liés par la relation:

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (1)$$

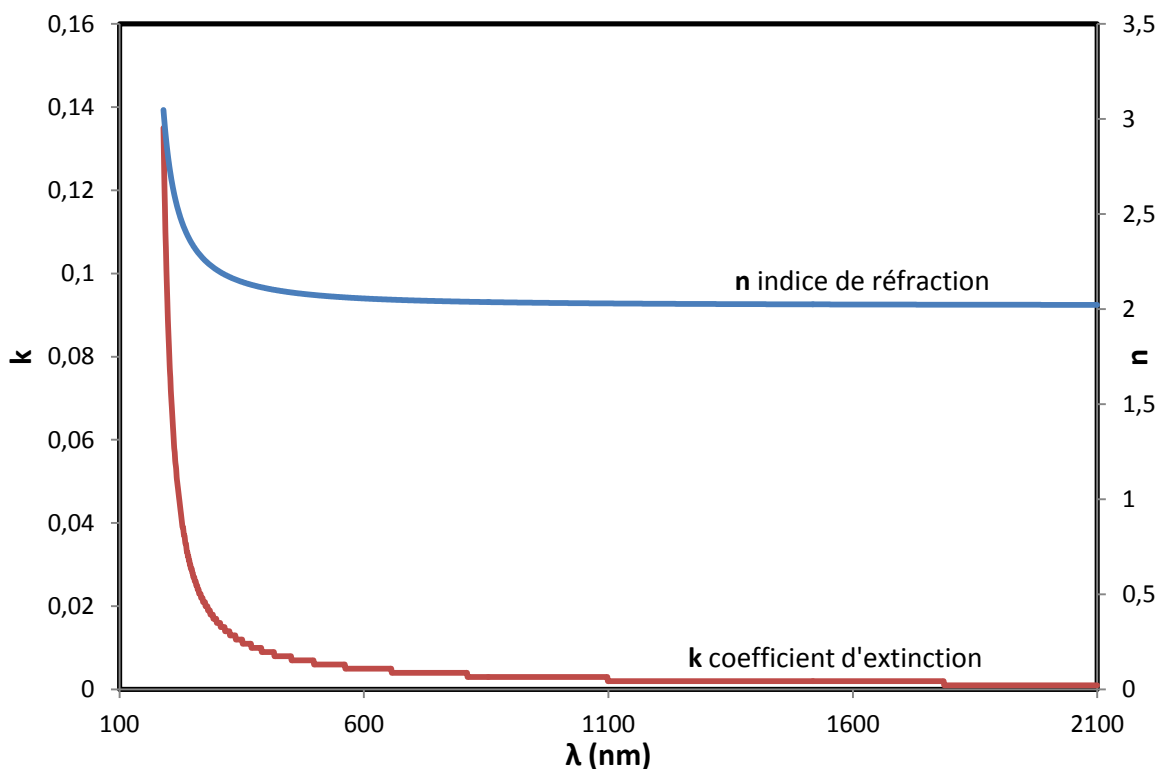


Figure 45: Variation de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde sur AlN/ Al_2O_3 (C).

Afin de caractériser la piézoélectricité des couches minces d'AlN déposées sur Al_2O_3 (C), et dans ce cas de mesurer la vitesse de propagation des ondes de surface, nous avons procédé à la réalisation de SAW (Figure 46) à partir du mince $\text{AlN}_{\text{réf}}$.

Les différentes étapes de fabrication des SAW ont été détaillées dans le chapitre 2 (cf. paragraphe 2.8.).

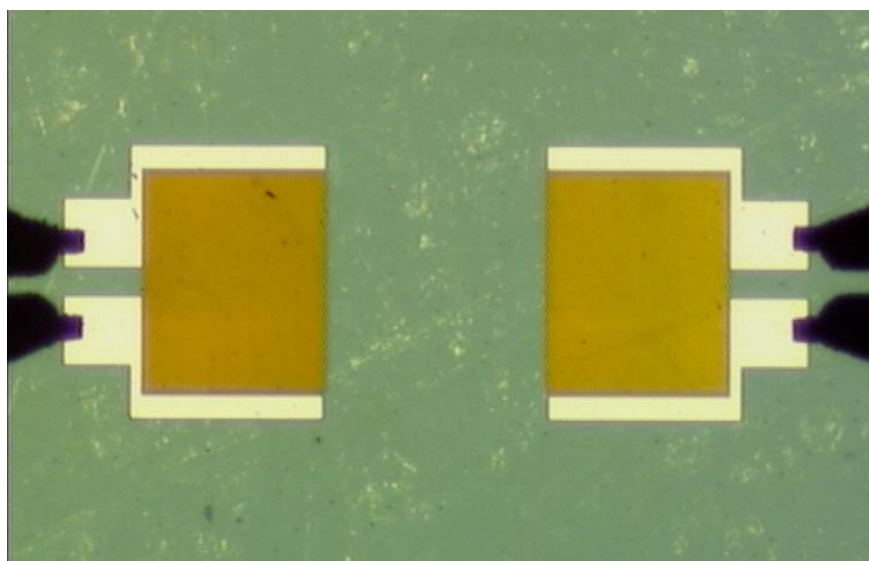


Figure 46: Image au microscope optique d'une paire de transducteur émetteur- récepteur déposée sur $\text{AlN}_{\text{réf}}$.

La figure 47 représente les résultats des mesures du coefficient de transmission S_{21} en fonction de la fréquence obtenue pour deux transducteurs (mesure M1 et M2) ayant une largeur de doigt de $2,5 \mu\text{m}$ (soit $\lambda=10 \mu\text{m}$). Les spectres des mesures M1 et M2 montrent une réponse piézoélectrique à une fréquence proche de 500 MHz, fréquence correspondante à la réponse fondamentale du mode 0 de Rayleigh.

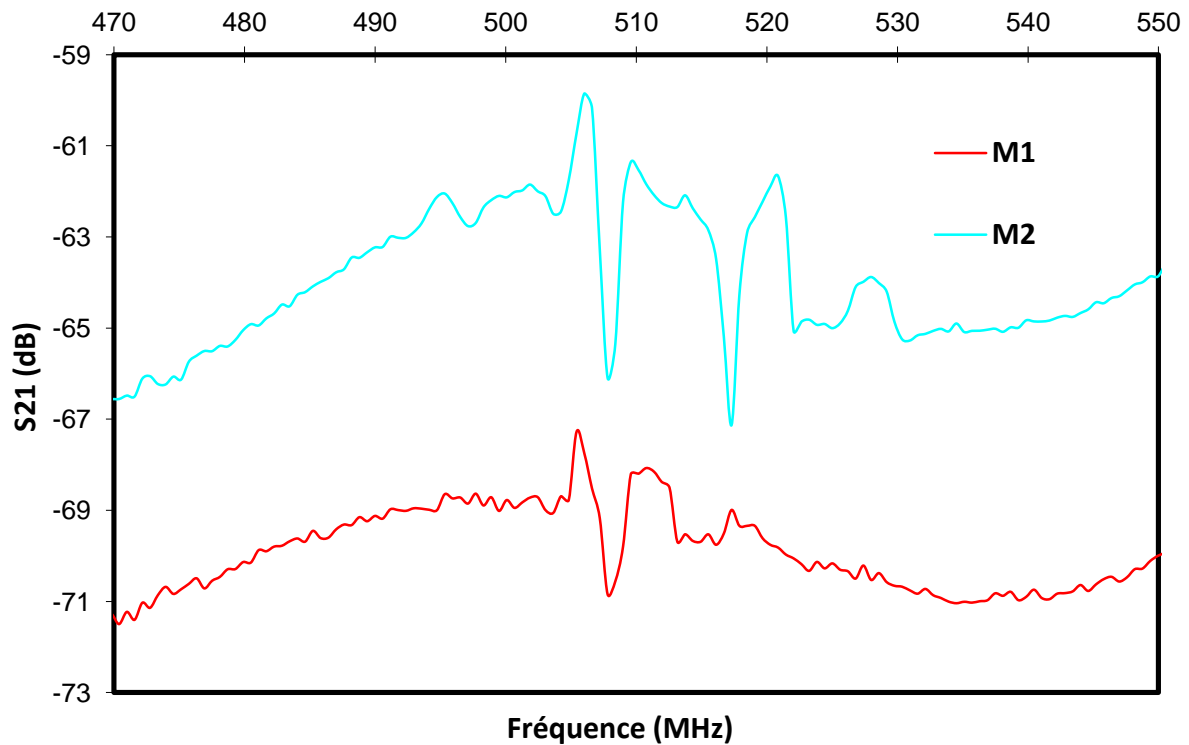


Figure 47: Réponses fréquentielles de deux transducteurs du filtre SAW réalisé avec la couche $AIN_{réf}$ pour $\lambda=10 \mu m$.

La figure 48 met en évidence plusieurs réponses fréquentielles du filtre pour une longueur d'onde de l'onde acoustique égale à $20 \mu m$. Nous remarquons que suivant la zone où est effectuée la mesure, les spectres obtenus présentent plus au moins de pertes d'insertion et des fréquences centrales qui diffèrent. On peut expliquer cette constatation par le fait que les dépôts sont réalisés sur des substrats de grandes dimensions ($15*15 \text{ mm}$ ou $20*20 \text{ mm}$) afin de faciliter la mise en œuvre du procédé lift-off. Or notre dispositif d'ablation laser ne permet d'obtenir des dépôts homogènes en épaisseur que dans une zone quasi-circulaire de diamètre égal à 1 cm^2 . Il s'ensuit que certaines zones de la couche ne sont pas de même épaisseur et/ou n'ont pas exactement les mêmes propriétés structurales. De plus, certains transducteurs peuvent présenter des défauts liés au procédé de fabrication (reste de platine ou de résine).

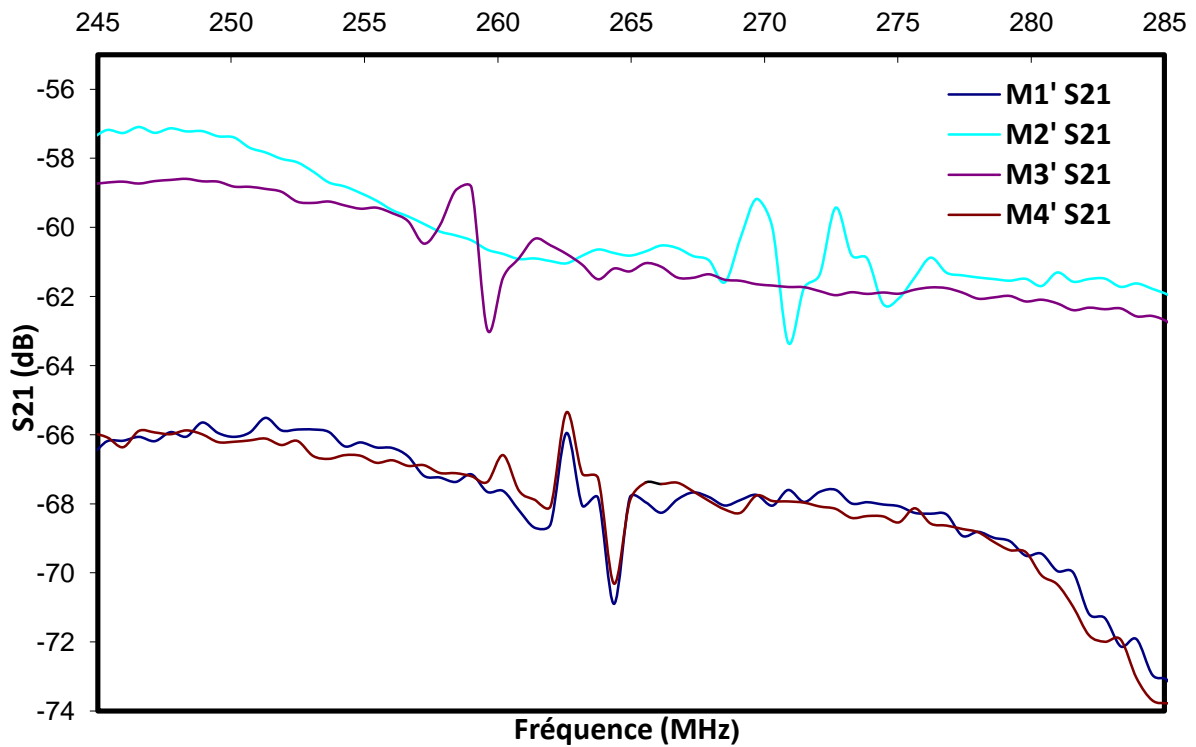


Figure 48: Réponses fréquentielles du filtre SAW réalisé avec la couche AIN_{ref} pour $\lambda=20 \mu m$.

Le tableau 9 est un bilan des résultats obtenus. Il donne la vitesse de propagation des ondes de Rayleigh (mode 0) à partir de la fréquence centrale du filtre SAW (voir paragraphe 2.7 chapitre 2), de la période de l'IDT (λ) et des différentes mesures effectuées.

Longueur d'onde de l'onde acoustique(λ)	Numéro de la mesure	Fréquence centrale (MHz)	Pertes d'insertion (dB)	Vitesse de propagation SAW ($m.s^{-1}$)
10 μm	M1	505,5	67,3	5055
	M2	506	59,8	5060
20 μm	M1'	262,5	66	5250
	M2'	269,5	59,2	5390
	M3'	259	58,8	5380
	M4'	262,5	65,4	5250

Tableau 9: Vitesses de propagation des ondes de surface dans la couche d' AIN_{ref} sur Al_2O_3 (C).

Nous constatons que la vitesse de propagation des ondes acoustiques de surface est plus importante pour une longueur d'onde de l'onde acoustique plus grande, on obtient une vitesse moyenne de 5317 m.s^{-1} pour $\lambda=20 \mu\text{m}$ et une vitesse moyenne obtenue de 5057 m.s^{-1} pour $\lambda=10 \mu\text{m}$. On remarque également que les pertes d'insertion sont importantes.

Différents travaux sur l'intégration de films minces d'AlN déposés sur Al_2O_3 (C) dans des dispositifs SAW ont montré l'obtention de vitesses proches de 5500 m.s^{-1} [Aubert], [Assouar 2], et de 5000 m.s^{-1} [Caliendo], [Palacios]. Dans notre cas, la vitesse moyenne mesurée est d'environ 5231 m.s^{-1} , elle est comprise dans la gamme des vitesses trouvées de la littérature.

2.1.6. BILAN

Dans cette première partie d'étude des couches minces d'AlN à hautes températures, nous avons déterminé les conditions de dépôts permettant d'obtenir la croissance d'AlN suivant l'axe c sur Al_2O_3 (C). Ces conditions (**AIN_{réf}**) sont l'utilisation d'une faible pression d'azote : 10^{-4} mbar et d'une température de dépôt de 700°C . Les analyses effectuées par MEB montrent une croissance colonnaire de ces couches. D'autre part, elles présentent de bonnes propriétés optiques (gap, indice de réfraction et coefficient d'extinction).

L'intégration des couches **AIN_{réf}** dans des dispositifs à ondes acoustiques de surface a montré :

- ✓ qu'elles sont piézoélectriques, on visualise une réponse centrale ;
- ✓ que la vitesse de propagation des ondes acoustiques moyenne soit 5231 m.s^{-1} est proche de celle de l'AlN massif.

2.2. PROPRIETES DES COUCHES D'ALN OBTENUES SUR AL_2O_3 (R)

Les études de couches d'AlN se portent généralement sur l'orientation (001) (axe c perpendiculaire au substrat), ce que nous avons rapporté précédemment. En revanche, les couches telles que l'axe c est parallèle au substrat (majoritairement les orientations (100) et (110)) i.e pour lesquelles l'onde acoustique de surface coïncide avec l'axe c piézoélectrique, sont moins étudiées. Cependant, la littérature montre que l'orientation (100) peut être obtenue plus facilement notamment à fortes pressions, par pulvérisation cathodique et sur des substrats de moindre coût tel que le silicium [Pigeat], [Lee]. En revanche, l'orientation (110) d'AlN est très peu étudiée.

C'est pourquoi afin de tenter de favoriser l'orientation (110) des films minces d'AlN, nous avons réalisé des dépôts sur des substrats d'Al₂O₃ (102) noté d'Al₂O₃ (R).

D'après les résultats obtenus sur le substrat Al₂O₃ (C), la température de dépôt est fixée à 700°C. Les dépôts ont été réalisés avec une fréquence laser de 10 Hz et une fluence sur cible de 3 J/cm² et nous avons étudié l'influence de la pression d'azote.

2.2.1. CARACTERISATIONS STRUCTURALES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

L'étude structurale concerne l'évolution des propriétés des films d'AlN déposés sur des substrats Al₂O₃ (R) en fonction de la pression d'azote appliquée au cours du dépôt.

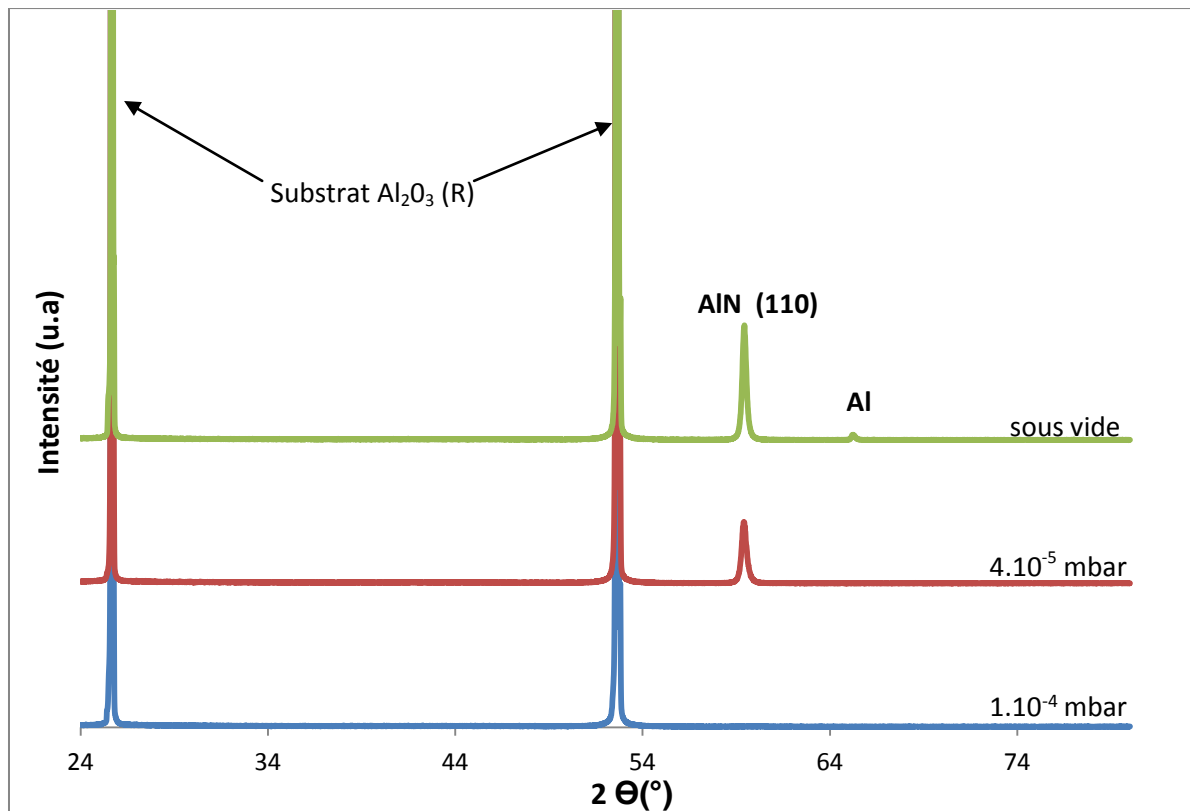


Figure 49: Diagrammes de diffraction des rayons X de couches d'AlN déposées sur Al₂O₃ (R) à 700°C à différentes pressions d'azote.

Les diagrammes de diffraction (Figure 49) montrent que :

- ✓ à partir d'une pression de 10^{-4} mbar l'orientation (110) n'est pas présente;
- ✓ les couches minces d'AlN déposées sur Al_2O_3 (R) possèdent l'orientation (110) d'AlN (raie à 59°) lorsque la pression d'azote appliquée au cours du dépôt est inférieure ou égale à 4.10^{-5} mbar. Ceci reste vrai pour les dépôts effectués sous vide (pression résiduelle de 10^{-6} mbar au cours du dépôt);
- ✓ il n'y a pas de présence d'autre orientation d'AlN au sein de ces films;
- ✓ une raie à 65° apparaît pour la couche réalisée sous vide, cette raie correspond l'orientation (220) de l'aluminium.

La qualité de l'organisation des couches a été déterminée pour les films minces d'AlN présentant l'orientation (110) (c'est-à-dire pour des pressions de 4.10^{-5} mbar et sous vide) par la mesure de la largeur à mi-hauteur en modélisant la raie (110) (Tableau 10) par une fonction de Voigt (Figure 50).

Pression d'azote	Largeur à mi-hauteur ($^\circ$)	2θ ($^\circ$)	Taille des domaines de diffraction (nm)
4.10^{-5} mbar	0,45	59,41	20,3
Sous vide ($P=10^{-6}$ mbar)	0,35	59,43	26,1

Tableau 10: Estimation de la largeur à mi-hauteur de la raie (110) et de la taille des domaines de diffraction, de couches minces d'AlN déposées à faibles pressions sur Al_2O_3 (R).

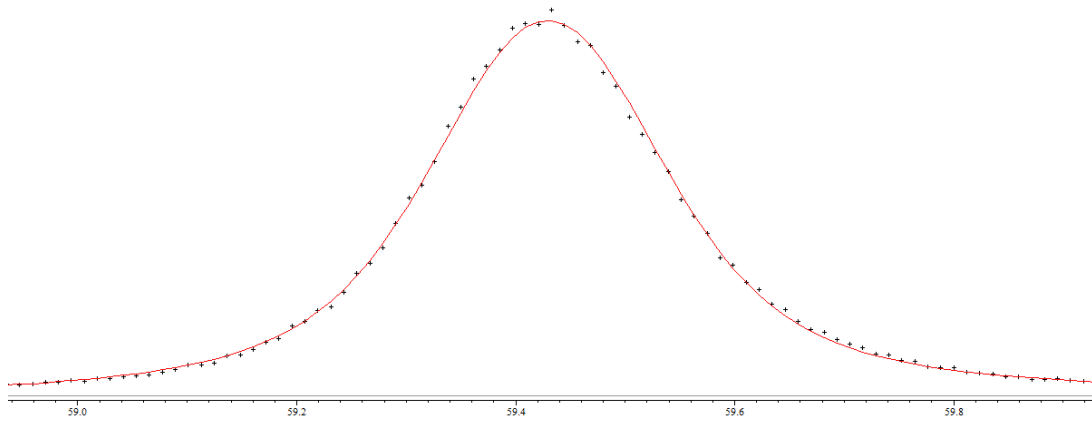


Figure 50: Simulation par une fonction Voigt de la raie (110) de la couche d'AlN réalisée sous vide ($P=10^{-6}$ mbar).

De façon similaire aux résultats obtenus pour les couches minces d'AlN réalisées sur Al_2O_3 (C), la largeur à mi-hauteur diminue de $0,45^\circ$ à $0,35^\circ$ lorsque la pression d'azote appliquée diminue, signe d'une meilleure cristallisation de la couche. Il s'ensuit que la taille des domaines de diffraction est plus élevée pour le dépôt réalisé sous vide avec une taille de 26,1 nm.

2.2.2. ETAT DE SURFACE

Comme dans le cas de l'étude des couches d'AlN/ Al_2O_3 (C), nous avons observé que l'état de surface des couches d'AlN sur Al_2O_3 (R) se dégrade avec la diminution de pression d'azote appliquée et d'autant plus sans azote. On y observe de la même manière, la présence de « filaments » à la surface de ces couches. L'image d'un dépôt réalisé à $4 \cdot 10^{-5}$ mbar après la mise en œuvre du procédé lift-off (qui permet la mise en place des transducteurs) est observée Figure 51. Le dépôt a une surface exploitable et les IDT de platine tiennent bien sur la couche d'AlN.

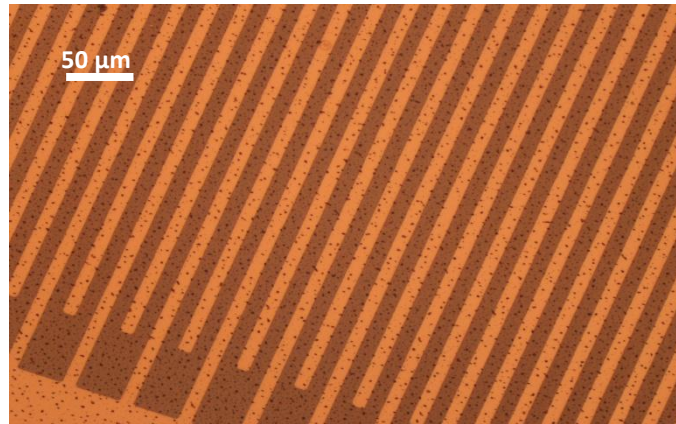


Figure 51: Image de la surface de la couche d'AlN avec les IDT de platine déposés (épaisseur du Pt ≈ 100 nm).

2.2.2. CARACTERISATION PIEZOELECTRIQUE - INTEGRATION SAW

Nous avons réalisé un dispositif SAW sur la couche mince d'AlN déposée sur Al_2O_3 (R) sous une pression d'azote de $4 \cdot 10^{-5}$ mbar à 700°C . La figure 52 représente le résultat de la mesure du paramètre S_{21} en fonction de la fréquence obtenue pour une longueur d'onde de l'onde acoustique de $10 \mu\text{m}$ (λ).

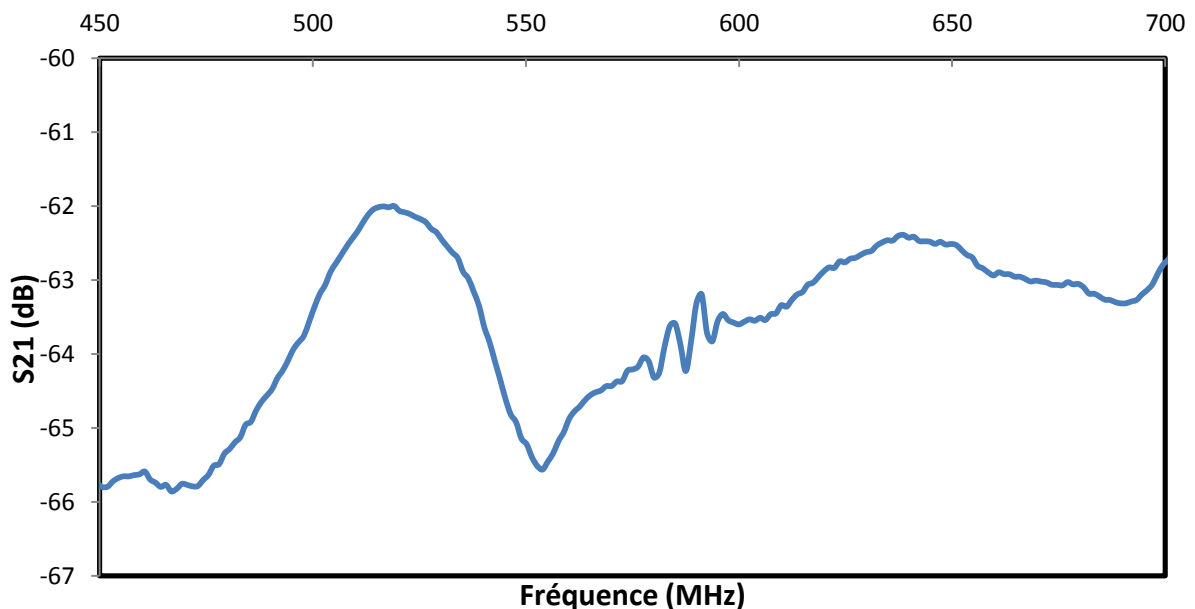


Figure 52: Réponse fréquentielle du filtre SAW réalisé AlN/ Al_2O_3 (R) pour $\lambda=10 \mu\text{m}$.

Nous observons une réponse piézoélectrique du film mince d'AlN. La fréquence centrale obtenue est de 592 MHz et les pertes d'insertion sont importantes de l'ordre de 63 dB. La vitesse calculée de propagation des ondes est égale à 5920 m.s^{-1} . Cette valeur est en accord avec celles de la littérature, Meinschien et al. [Meinschien] obtiennent une vitesse de 5980 m.s^{-1} , tandis que O'Clock [O'Clock] mesure une vitesse de 6050 m.s^{-1} pour des couches d'AlN orientées (110) sur Al_2O_3 (R).

La vitesse des ondes acoustiques de surface obtenue sur la structure AlN (110)/ Al_2O_3 (R) est supérieure à celle sur AlN (002)/ Al_2O_3 (C). Ce résultat attendu peut se justifier par le positionnement de l'axe c d'AlN par rapport à la surface du substrat. Dans le cas d'AlN orienté (110), l'axe c (axe piézoélectrique) est parallèle à la surface du substrat, il coïncide alors avec la direction de propagation des ondes générées, ce qui procure un meilleur coefficient de couplage.

Nous avons montré ici la croissance d'AlN (110) par PLD sur des substrats d' Al_2O_3 (R), ce qui conduit à une vitesse des ondes acoustiques plus importante que sur Al_2O_3 (C). Par la suite, dans un souci de coût de fabrication, nous nous sommes intéressés à la réalisation de couches d'AlN sur substrat de silicium.

3. DEPOTS D'ALN SUR DES SUBSTRATS DE SILICIUM SI (111)

Dans cette partie, nous allons étudier les couches minces d'AlN réalisées sur des substrats de Si (111) afin de favoriser l'orientation (002). En effet, le silicium possède une vitesse d'ondes acoustiques ($\approx 4700 \text{ m.s}^{-1}$) proche de celle d'AlN, ainsi qu'un plus faible coût économique que les substrats de saphir.

Après l'analyse des propriétés structurales et optiques des couches d'AlN obtenues sur Si (111), nous nous intéresserons à leur intégration dans des dispositifs à ondes acoustiques de surface.

3.1. CARACTERISATIONS STRUCTURALES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

Une série de dépôts a été réalisée à une fréquence laser de 10 Hz et une fluence sur cible de $3,4 \text{ J/cm}^2$. La température de dépôt est pour tous égale à 700°C et la pression d'azote en cours de dépôt choisie est dans la gamme sous vide (sans addition d'azote) à 10^{-2} mbar .

La figure 53 présente les diagrammes de diffraction des rayons X de ces couches d'AlN. On note la présence de l'orientation (002) d'AlN en dessous d'une pression d'azote de 10^{-3} mbar. Cette orientation, de faible intensité pour les plus fortes pressions d'azote (10^{-4} et 10^{-3} mbar), est de plus en plus significative en dessous 10^{-5} mbar. Elle est d'autant plus marquée pour les dépôts réalisés sans addition d'azote avec l'apparition du deuxième ordre AlN (004).

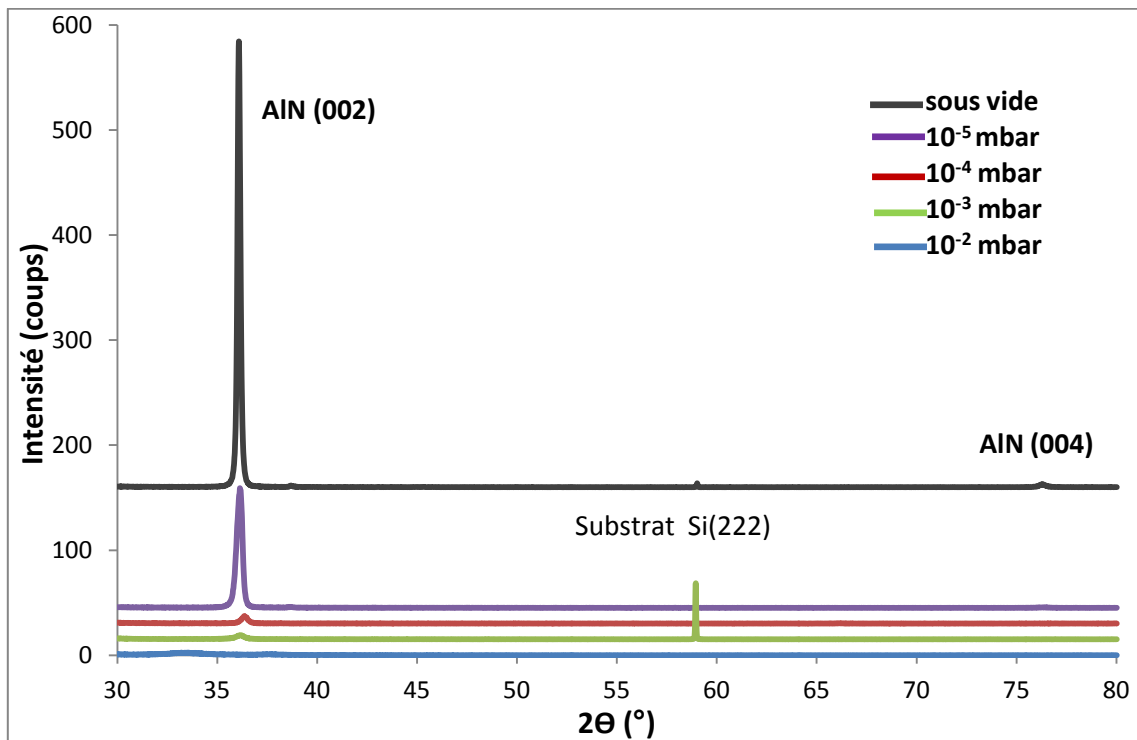


Figure 53: Diagrammes de diffraction des rayons X de couches d'AlN déposées sur Si (111) à 700°C à différentes pressions d'azote.

A 10^{-2} mbar, les films présentent deux raies de diffraction AlN (100) et AlN (101) de très faibles intensités comme le montre la figure 54 qui correspond au diagramme de diffraction de ce dépôt présenté Figure 53 et « zoomé ».

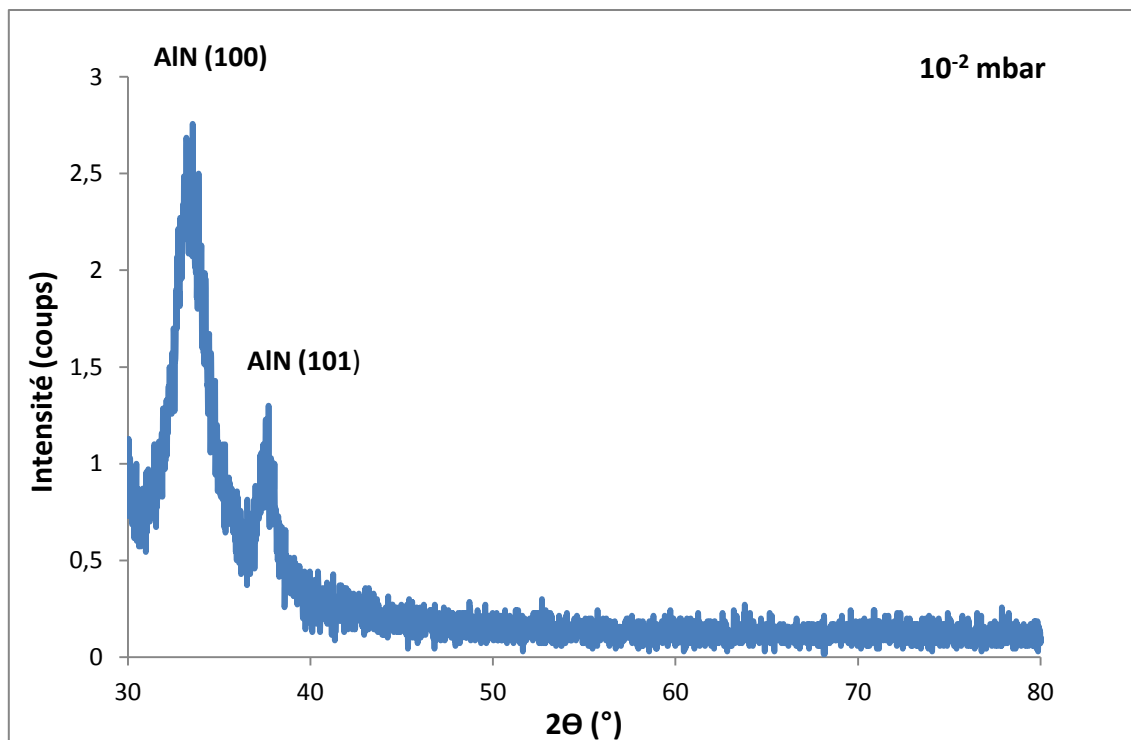


Figure 54: Diagramme de diffraction des rayons X obtenus sur une couche déposée à 10^{-2} mbar (zoom de la figure 53).

Pression d'azote	Largeur à mi-hauteur (°)	2θ (°)	Taille des domaines de diffraction (nm)
10^{-4} mbar	0,50	36,36	16,7
10^{-5} mbar	0,32	36,10	26,1
sous vide	0,23	36,08	36,3

Tableau 11: Estimation de la largeur à mi-hauteur de la raie (002) et de la taille des domaines de diffraction, de couches minces d'AlN déposées à faibles pressions sur Si (111).

La croissance des couches d'AlN déposées à 700°C selon l'axe c sur Si (111) a donc lieu pour des pressions d'azote appliquées inférieures ou égales à 10^{-3} mbar, mais également sous vide. Ce résultat est similaire à celui des couches d'AlN déposées sur substrats d' Al_2O_3 (C). Afin de quantifier l'organisation structurale des couches, la mesure de la largeur à mi-hauteur de la raie diffraction (002) a été obtenue en la modélisant par une fonction Voigt pour les couches d'AlN réalisées à 10^{-4}

mbar, 10^{-5} mbar et sous vide (Tableau 11). Comme observé sur les substrats Al_2O_3 (C), la largeur à mi-hauteur des raies diminue avec la pression de dépôt, induisant une augmentation de la taille des domaines de diffraction. Ceci correspond à une meilleure qualité cristalline pour les couches minces réalisées à faibles pressions, et sous vide. Cependant les tailles de domaine de diffraction d'AIN (002) restent très inférieures sur substrat de Si par rapport à Al_2O_3 (C). En effet, pour une pression d'azote de 10^{-4} mbar, la taille des domaines de diffraction est égale à 41,7 nm pour AIN déposé sur Al_2O_3 (C) et seulement égale à 16,7 nm pour AIN déposé sur Si.

3.2. ETAT DE SURFACE

La figure 55 présente les images de surface obtenues au microscope optique pour des couches d'AIN réalisées à : a) 10^{-2} mbar, b) 10^{-5} mbar et c) sans addition d'azote.

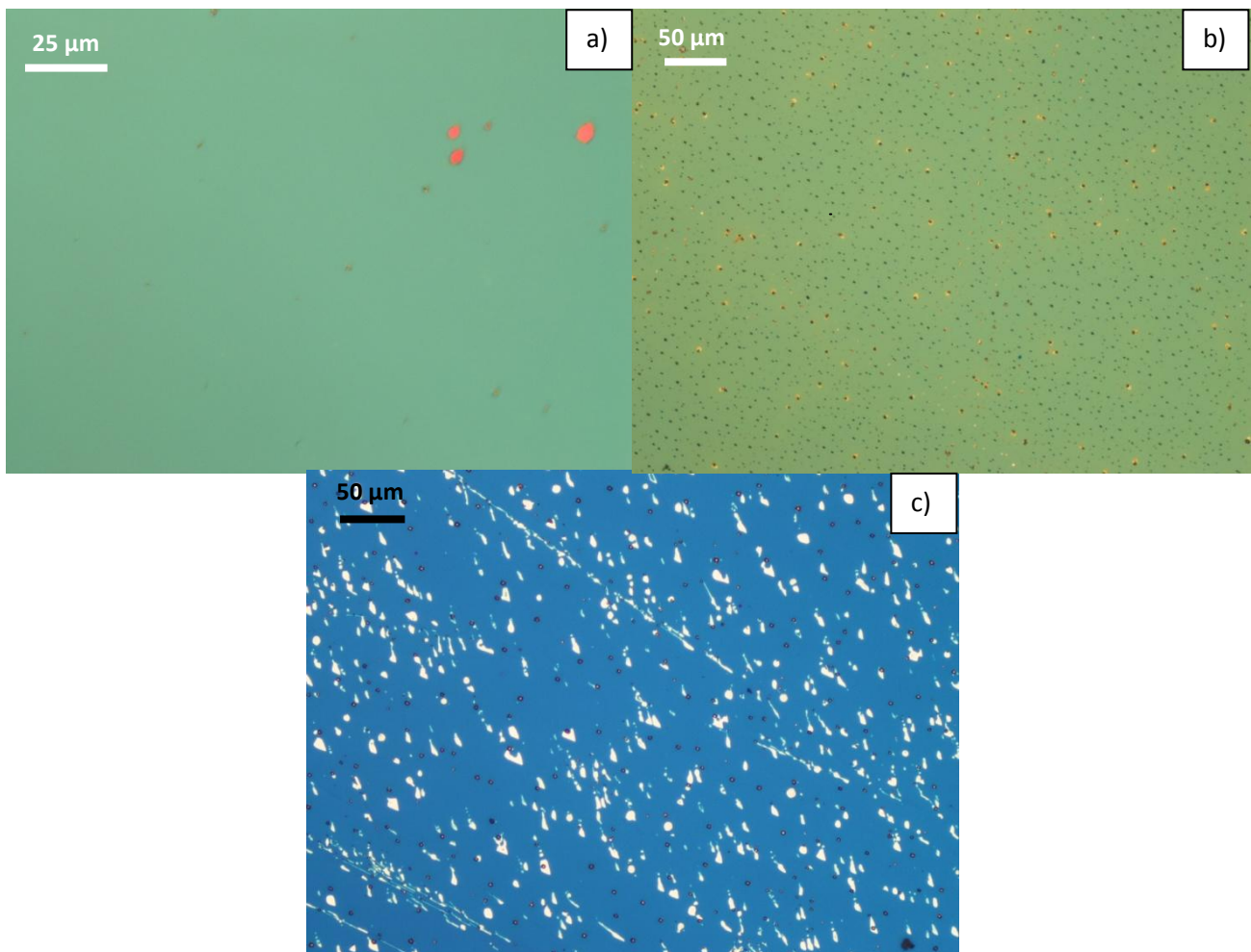


Figure 55: Images de surface de couches d'AIN obtenues au microscope optique a) à 10^2 mbar, b) à 10^5 mbar et c) sous vide.

A 10^{-5} mbar, on note la présence de « gouttelettes » d'environ $1\ \mu\text{m}$ de diamètre réparties uniformément à la surface du dépôt, contrairement à la couche élaborée à plus forte pression (Figure 55 a)) où nous n'observons pas ces défauts. Pour les couches réalisées sans addition d'azote au cours du dépôt (Figure 55 c)), l'état de surface est fortement dégradé et présente même des zones où la couche d'AlN n'a pas tenu.

Ces observations nous amènent aux mêmes conclusions que celles faites sur les substrats de saphir. Utiliser une faible pression d'azote ou réaliser les dépôts sous vide dégrade la surface des films d'AlN, films qui présentent cependant l'orientation désirée et la meilleure qualité cristalline.

3.3. ANALYSES PAR AFM

L'image AFM (Figure 56) montre l'état de surface d'une couche d'AlN de 250 nm d'épaisseur déposée sur Si (111) à 700°C sous une pression d'azote de 10^{-5} mbar.

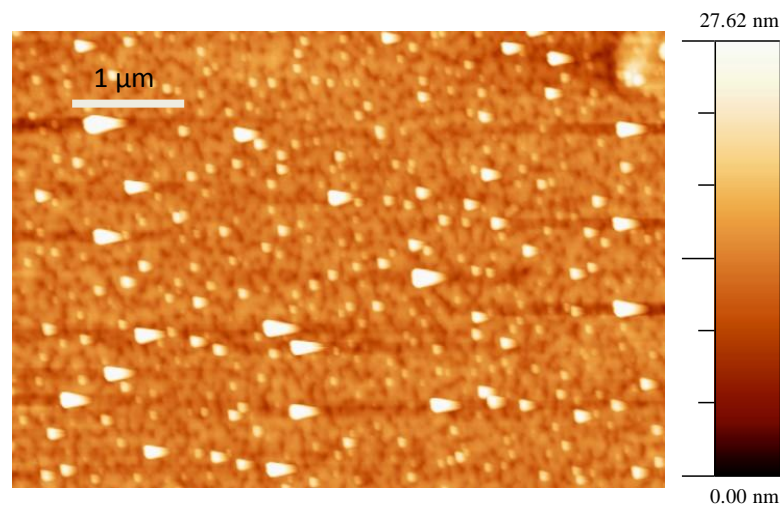


Figure 56: Image AFM d'une couche mince d'AlN déposée sur Si à 700°C à 10^{-5} mbar.

La couche présente une surface granulaire, la rugosité rms obtenue est de 6,6 nm. On peut voir sur cette image, la présence de gros grains d'environ 250 nm dans certaines zones. Ces grains ont fortement dégradé l'analyse AFM, rendant le déplacement de la pointe AFM délicate (d'où la présence de traits noirs après chaque grain de grande taille). La figure 57 montre le profil en Z de la couche, ce profil confirme la présence périodique de grains de grandes tailles (environ 25nm en Z et $0,3\ \mu\text{m}$ en X).

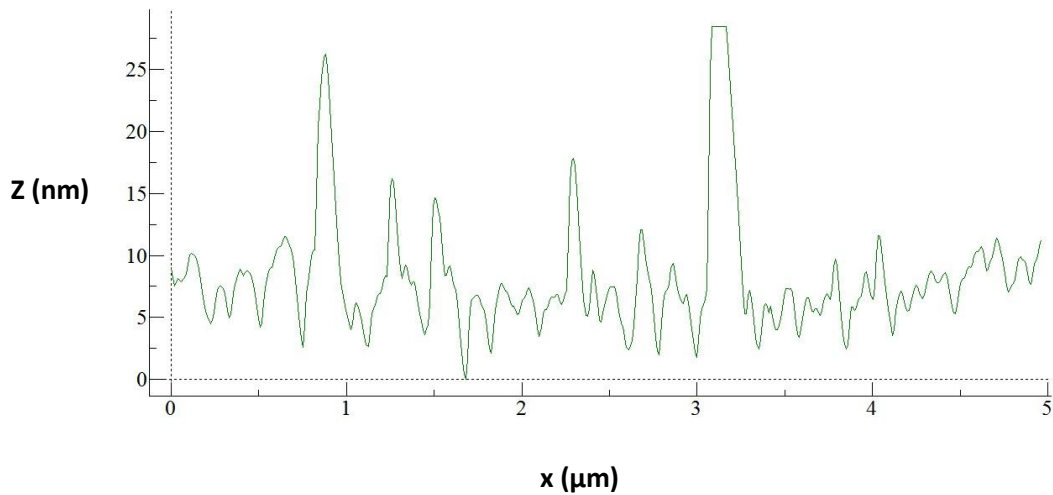


Figure 57: Profil en Z de la couche d'AlN déposée sur Si à 700°C à 10^{-5} mbar.

3.4. CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE PAR MEB

Les analyses MEB des films minces d'AlN sur Si(111) sont reportées Figure 58. On visualise la couche d'AlN d'épaisseur proche de 240 nm sur Si (111). Cette couche est homogène et dense et ne présente a priori pas de structure colonnaire. En dessous, le substrat de silicium est affecté sur quelques centaines de nanomètres sans doute soit, à cause de la cassure pour la préparation de l'échantillon ou du fait du chauffage au cours du dépôt. La présence de SiO₂ est écartée du fait du nettoyage au HF des substrats avant le dépôt et d'autre part par la caractérisation par ellipsométrie (cf.paragraphe suivant).

Enfin, sur l'image Figure 58 b), on visualise un morceau d'électrode de platine appartenant à un transducteur du dispositif SAW, l'épaisseur de la couche de platine est d'environ 100 nm comme attendu (paragraphe 2.7. Chapitre 2).

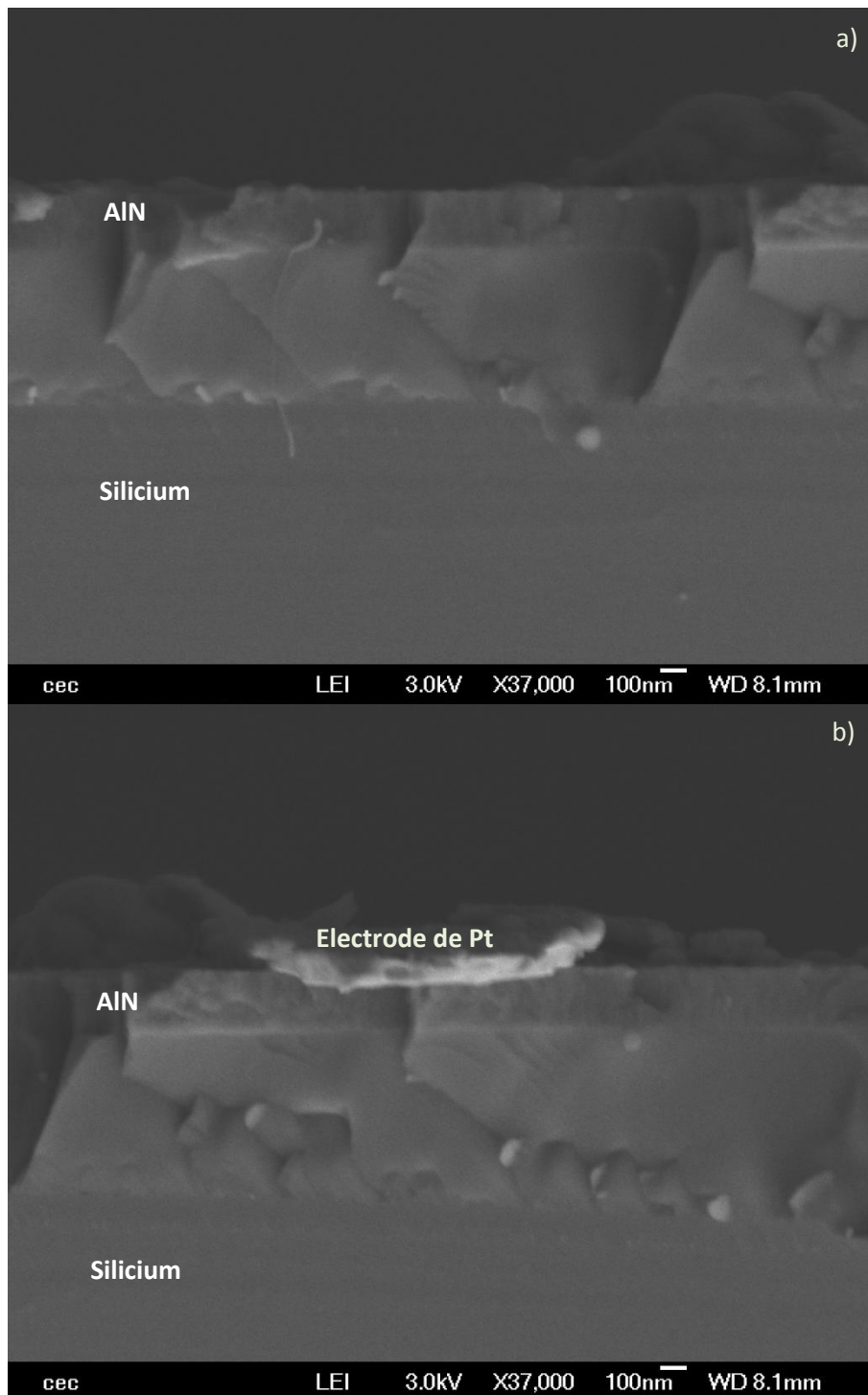


Figure 58: Images MEB d'une couche mince d'AlN sur Si (111) réalisée à 10^{-4} mbar : a) section latérale, b) section latérale avec la présence d'un morceau de transducteur de platine sur la couche d'AlN.

Afin de déterminer les propriétés optiques de couches d'AlN déposées sur Si (111) à 700°C sous une pression d'azote 10^{-5} mbar, nous avons effectué une analyse ellipsométrique. L'acquisition des spectres ellipsométriques $\Psi(\lambda)$ et $\Delta(\lambda)$ a été réalisée à un angle d'incidence fixe de 60° dans une gamme de longueur d'onde comprise entre 200 nm et 2100 nm.

La Figure 59 montre la structure des couches utilisées pour la modélisation. La première couche correspond au substrat de silicium, la deuxième correspond au film mince d'AlN, et la dernière couche indique la rugosité. Cette dernière est modélisée en utilisant une combinaison de 50% d'AlN et 50% de vide.

50% AlN	50% vide
AlN	
Si	

Figure 59: Structure des couches utilisées pour la modélisation d'AlN/Si (111).

Pour modéliser le comportement de l'AlN, une formule de dispersion de type « classique » a été utilisée.

La figure 60 montre la comparaison entre le modèle théorique et les résultats expérimentaux obtenus. On note ici la bonne concordance entre mesures et modèle, validant la structure (Figure 59) choisie.

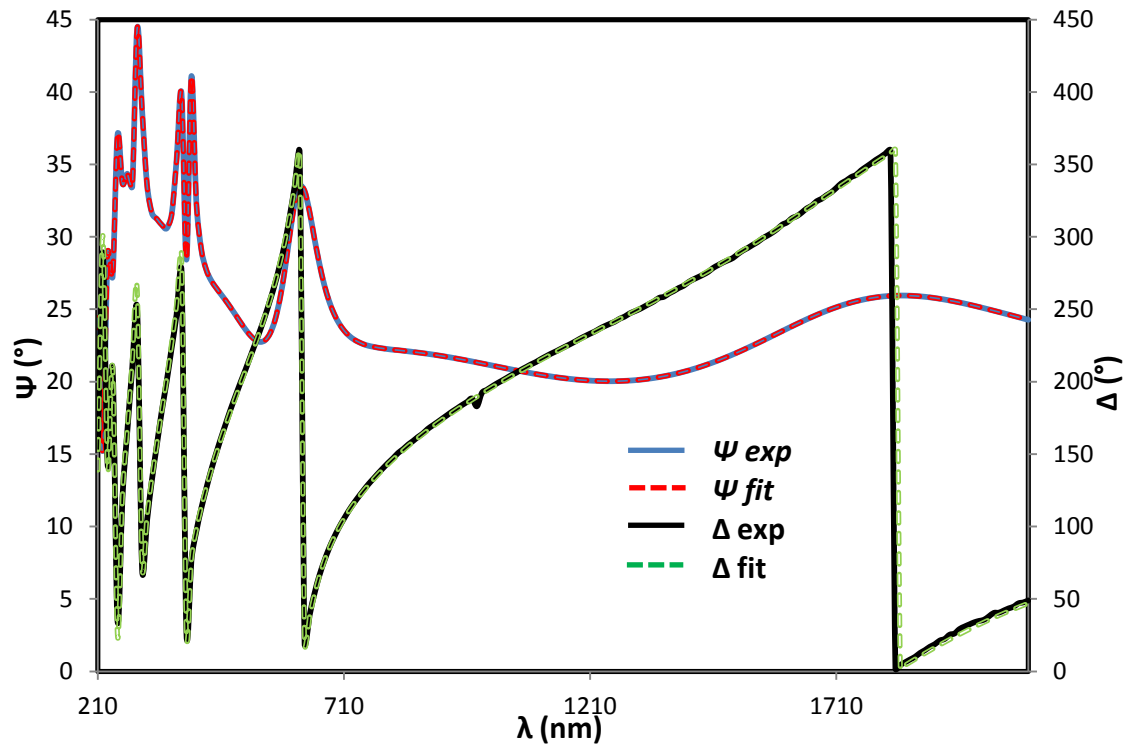


Figure 60: Spectres ellipsométriques $\Psi(\lambda)$ et $\Delta(\lambda)$ théoriques et expérimentaux sur AlN/Si (111).

Ces mesures nous ont permis de déterminer l'épaisseur de la couche d'AlN, de la couche de rugosité de surface, ainsi que l'indice de réfraction d'AlN. L'épaisseur de la couche d'AlN est égale à 245,5 nm, cette valeur est en accord avec celle obtenue au profilomètre ($e = 250$ nm) et au MEB. La couche de rugosité en surface de l'échantillon a une épaisseur de 6,678 nm, cette valeur est proche de la valeur de rugosité rms obtenue par AFM soit 6,659 nm.

La figure 61 montre la variation de l'indice de réfraction (n) et du coefficient d'extinction (k) en fonction de la longueur d'onde. L'indice de réfraction varie de 2,835 à 2,043 dans la gamme de longueur d'onde 200-2000 nm tandis que le coefficient d'extinction prend des valeurs évoluant de 0,118 à 0,001. On remarque, comme sur Al_2O_3 (C), que l'indice de réfraction ainsi que le coefficient n 'évoluent quasiment plus pour des longueurs d'ondes supérieures à 1000 nm.

Les valeurs de n et k sont du même ordre de grandeur que celles obtenues sur AlN/ Al_2O_3 (C), bien qu'un peu supérieures. Ceci peut être expliqué par le fait que si l'on compare les spectres expérimentaux et théoriques (Figure 44 et 60) des structures AlN/ Al_2O_3 (C) et AlN/Si (111), on remarque que la modélisation épouse mieux la courbe expérimentale dans le cas de AlN/Si.

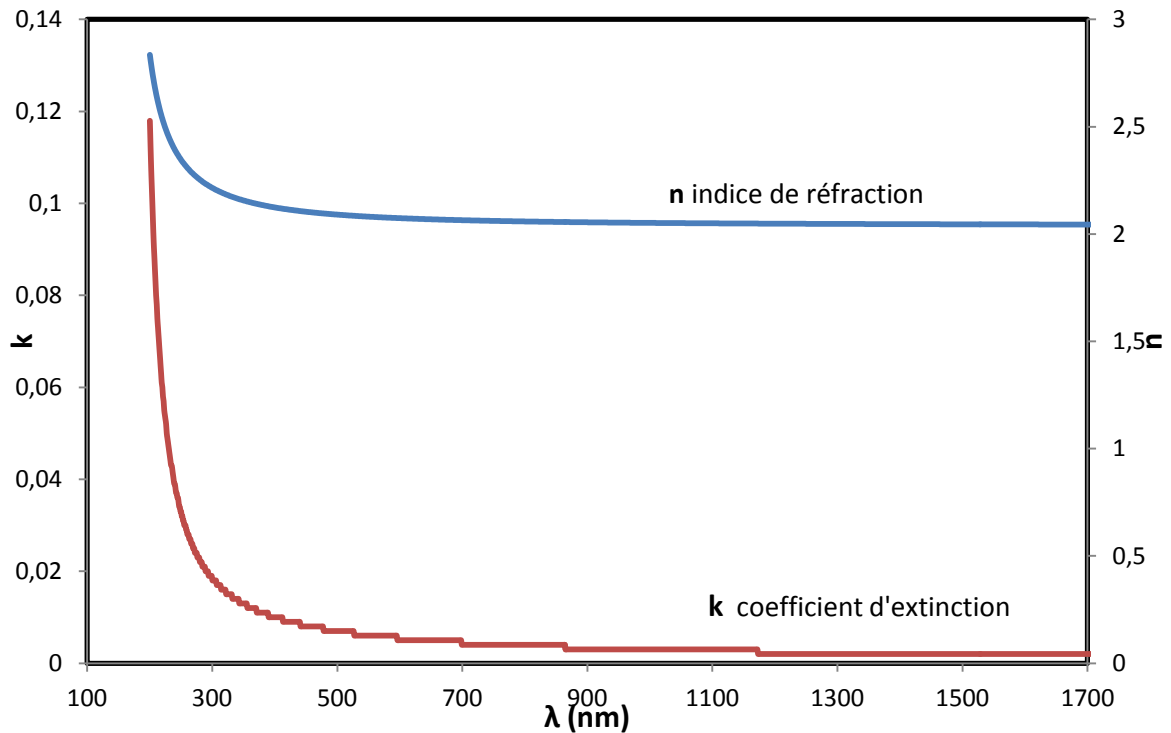


Figure 61: Variation de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde sur AlN/Si (111).

3.6. CARACTERISATION PIEZOELECTRIQUE – INTEGRATION SAW

Une corrélation des résultats obtenus par diffraction des rayons X, MEB et par caractérisation des états de surface des couches d'AlN sur Si (111), indique que les films d'AlN élaborés à 700°C à des pressions d'azote de 10^{-4} mbar et 10^{-5} mbar présentent le meilleur compromis pour les intégrations dans des dispositifs SAW. En effet, ces dépôts d'AlN ont une croissance selon l'axe c et des états de surface convenables.

Des dispositifs SAW (Figure 62) ont donc été réalisés sur des couches d'AlN élaborées pour des pressions d'azote égales à 10^{-5} mbar et 10^{-4} mbar sur Si (111). Il est à noter que nous sommes en présence d'ondes de Rayleigh de mode 0.

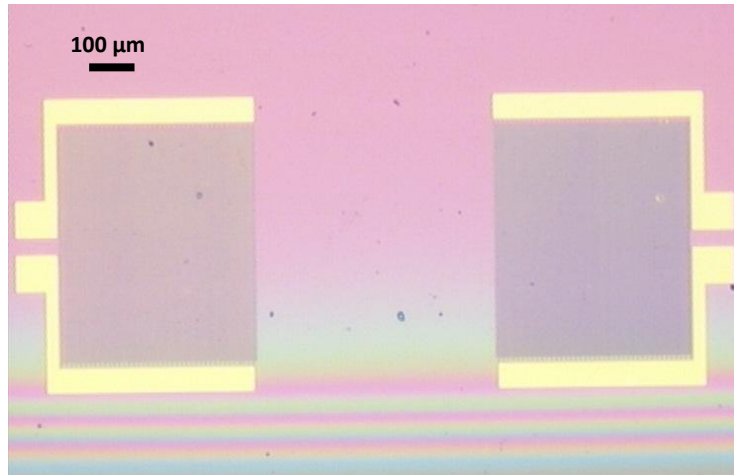


Figure 62: Image au microscope optique de transducteurs ($\lambda = 10 \mu\text{m}$) déposés sur une couche d'AlN (10^{-4} mbar, 700°C).

La figure 63 représente la réponse fréquentielle d'un filtre SAW réalisé sur une couche mince d'AlN élaborée à une pression de 10^{-5} mbar et à 700°C sur Si (111). On observe une réponse piézoélectrique avec une fréquence centrale égale à 221,7 MHz et des pertes d'insertion de l'ordre de 54 dB.

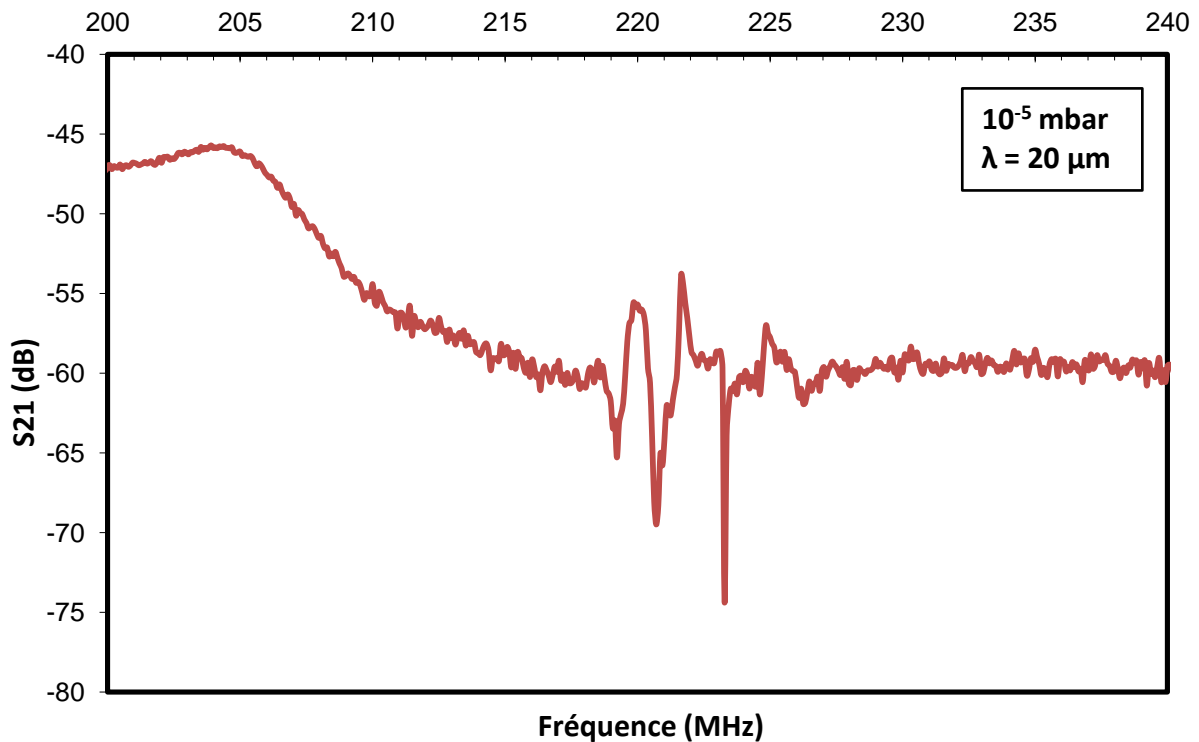


Figure 63: Réponse fréquentielle du filtre SAW réalisé sur AlN/Si (111) déposée à une pression d'azote de 10^{-5} mbar.

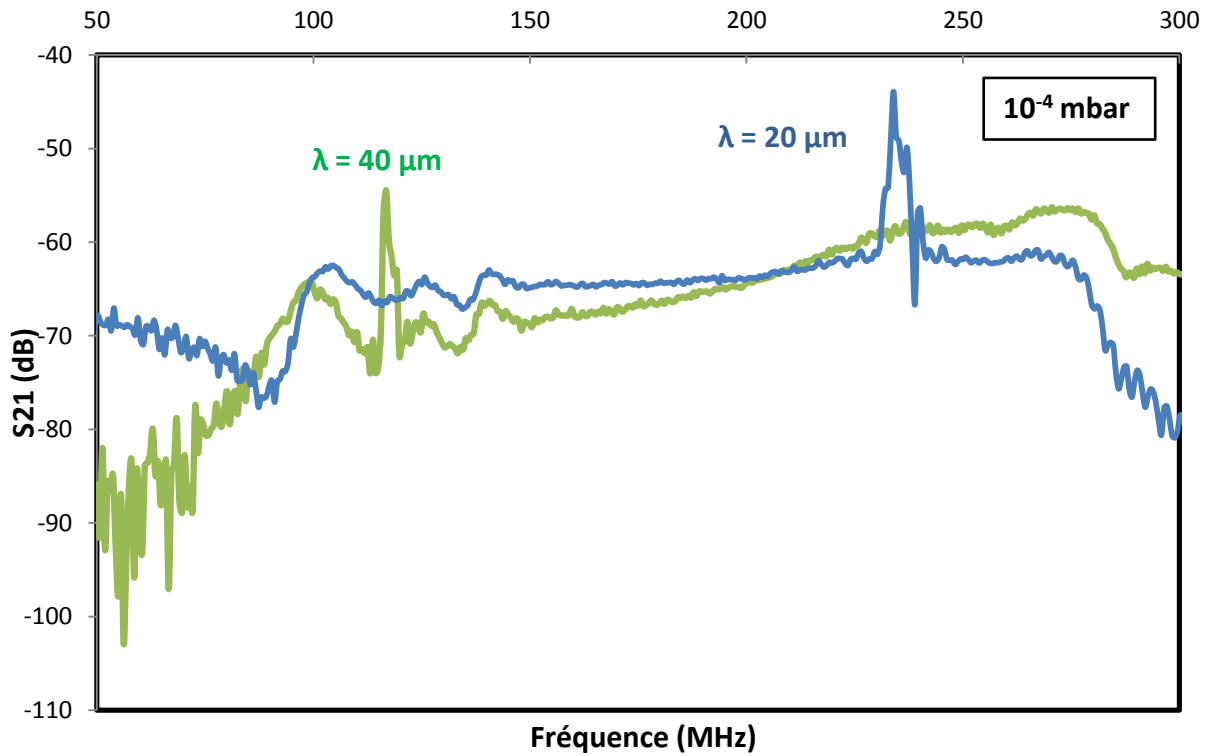


Figure 64: Réponses fréquentielles d'un filtre SAW réalisé sur AlN/Si (111) déposée à une pression d'azote de 10^{-4} mbar.

La figure 64 correspond à la réponse du filtre de la couche d'AlN réalisée à une pression de 10^{-4} mbar. On observe une réponse fréquentielle pour deux périodes d'IDT ($\lambda = 20 \mu\text{m}$ et $\lambda = 40 \mu\text{m}$). Pour $\lambda = 20 \mu\text{m}$, la fréquence centrale est de 234 MHz et les pertes d'insertion associées sont de 54 dB, pour $\lambda = 40 \mu\text{m}$, la fréquence centrale est de 117 MHz et les pertes d'insertion sont de 44 dB.

Pression d'azote	Longueur d'onde de l'onde acoustique (λ)	Fréquence centrale (MHz)	Pertes d'insertion (dB)	Vitesse de propagation SAW (m.s^{-1})
10^{-5} mbar	20 μm	221,7	54	4434
10^{-4} mbar	20 μm	234	54	4680
	40 μm	117	44	4680

Tableau 12: Vitesses de propagation des ondes de surface dans les couches d'AlN déposées sur Si (111).

Le tableau 12 représente le bilan des résultats obtenus et les vitesses de propagation des ondes de Rayleigh (mode 0) calculées, l'incertitude sur les vitesses de propagation des ondes est estimée à 150 m.s^{-1} .

La vitesse de propagation des ondes dans la couche d'AlN réalisée à 10^{-5} mbar est plus faible que dans celle élaborée à 10^{-4} mbar, contrairement à ce que laissent penser les caractérisations structurales de ces deux couches (cf. paragraphe 3.1) où la taille des domaines de diffraction était plus importante pour les couches déposées à 10^{-5} mbar que pour celles obtenues à 10^{-4} mbar. Cet écart de vitesse de propagation des ondes peut provenir de l'état de surface des couches d'AlN. En effet, l'état de surface des couches se dégrade lorsque la pression d'azote au cours des dépôts diminue, ce qui peut nuire à la propagation des ondes de surface. En outre, la qualité des électrodes de platine déposées dessus peut aussi jouer un rôle. De plus, les vitesses obtenues ne dépassent pas la vitesse de propagation des ondes acoustiques du substrat de silicium ($\approx 4700 \text{ m.s}^{-1}$). Ce paramètre est ici limitant et montre l'importance du choix du substrat pour l'optimisation des dispositifs SAW.

Les vitesses de propagation des ondes obtenues sur ces deux couches minces d'AlN sont en accord avec les travaux de [Clement] et [Kipshidze]. Ces auteurs trouvent respectivement des vitesses de 4700 m.s^{-1} et 4569 m.s^{-1} sur des couches minces d'AlN déposées sur Si (111) pour une croissance selon l'axe c.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons réalisé une étude des propriétés de couches d'AlN déposées à haute température par ablation laser sur trois substrats : Al_2O_3 (C), Al_2O_3 (R) et Si (111). Quelque soit le substrat utilisé, et dans les conditions de dépôt adéquates pour chacun, nous obtenons des couches piézoélectriques. Ces couches ont été intégrées dans des dispositifs à ondes acoustiques de surface (SAW). Cependant, elles ont été obtenues à des températures de dépôt élevées (700°C) et possèdent des états de surface dégradés. Une solution pourrait être d'associer au dispositif PLD une décharge RF [Basillais] [Ishihara] ou un faisceau d'ions [Six 1] pour permettre d'augmenter la concentration des espèces atomiques N (espèces actives pour la formation des nitrures) afin de faciliter la croissance de la couche et d'améliorer les états de surface.

Le tableau 13 résume les propriétés structurales et piézoélectriques des couches d'AlN obtenues sur chacun de ces substrats.

Les vitesses obtenues pour les couches d'AlN orientées (002) sur Al₂O₃ (C) et Si (111) sont cohérentes par rapport aux valeurs des vitesses de propagation des ondes de surface respectives de ces deux substrats (Tableau 7), le saphir présentant une vitesse de propagation des ondes supérieure au silicium. Ainsi, nous obtenons des vitesses de propagation des ondes pour les dispositifs SAW AlN/Al₂O₃ (C) plus élevées que pour les dispositifs SAW AlN/Si (111). Ce résultat montre l'importance du choix du substrat afin d'optimiser les dispositifs à ondes acoustiques de surface à base d'AlN. Il est préférable de choisir un substrat présentant une vitesse de propagation des ondes acoustiques de surface supérieure ou équivalente à celle d'AlN.

Structure cristallographique	Substrat	Orientation cristallographique d'AlN	Vitesse moyenne de propagation des ondes (m.s⁻¹)
AlN wurtzite	Al ₂ O ₃ (C)	(002)	5231
	Si (111)	(002)	4598
	Al ₂ O ₃ (R)	(110)	5920

Tableau 13: Bilan des résultats obtenus sur les films minces d'AlN à haute température par ablation laser.

Les couches d'AlN présentant l'orientation (110), avec l'axe c parallèle à la surface de propagation des ondes, possèdent la vitesse de propagation des ondes la plus élevée (quasiment la valeur de l'AlN massif soit 6000 m.s⁻¹). Ce résultat montre qu'il est plus intéressant de travailler avec des couches d'AlN cristallisées avec l'axe c parallèle à la surface. Malheureusement, bien que les deux orientations (100) et (110) d'AlN montrent des propriétés intéressantes, elles restent plus difficiles à obtenir que l'orientation (002) et ont encore été très peu intégrées dans des dispositifs SAW. Par PLD, l'orientation (110) n'est quasiment obtenue que sur Al₂O₃ (R), alors que l'orientation (100) peut être obtenue sur des substrats plus « classiques » en travaillant à de fortes pressions d'azote. Malgré des vitesses de propagation des ondes obtenues inférieures, l'orientation (002) reste la plus évidente à obtenir (et quelques soient les méthodes de dépôt). Elle est la plus utilisée dans l'intégration de films minces d'AlN dans des dispositifs à ondes acoustiques de surface et de volume.

- [Ahmed]** N.M. Ahmed, Z. Sauli, U. Hashim, Y. Al-Dauri, *Int.J. Nanoelectronics and Materials* 2 (2009) 189-195.
- [Assouar1]** M.B. Assouar, R.J. Jiménez Riobóo, O. Elmazria and M. Vila, *Diamond and Related Materials* 16 (2007) 1417-1420.
- [Assouar 2]** M.B. Assouar, O. Elmazria, L. La Brizoual and P. Alnot, *Diamond and Related Materials* 11 (2002) 413-417.
- [Aubert]** T. Aubert, O. Elmazria, B. Assouar, L. Bouvot, M. Oudich, *Applied Physics Letters* 96 (2010) 203503.
- [Basillais]** A. Basillais, C. Boulmer-Leborgne, J. Mathias, J. Perrière, *Applied Surface Science* 186 (2002) 416-422.
- [Bousquet]** M. Bousquet, J.-R. Duclère, E. Orhan, A. Boule, C. Bachelet, C. Champeaux, P. Marchet, *Journal of Applied Physics* 107 (2010) 104107.
- [Caliendo]** C. Caliendo, P. Imparatori, *Journal of Applied Physics*, 96 (2004) 2610.
- [Clement]** M. Clement, L. Vergera, J. Sangrador, E. Iborra, A. Sanz-Hervás, *Ultrasonics* 42 (2004) 403-407.
- [El-Shair]** H.T. El-Shair, *Applied Physics A* 53 (1991) 164-167
- [Hadjoub]** Z. Hadjoub, I. Beldi, M. Bouloudnine, A. Gacem, A. Doghmane, *Electronic Letters*, 34 (1998) 313.
- [Huttel]** Y. Huttel, H. Gomez, A. Cebollada, G. Armelles, M.I. Alonso, *Journal of Crystal Growth* 242 (2002) 116-123.
- [Ishihara]** M. Ishihara, K. Yamamoto, F. Kokai, Y. Koga, *Vacuum* 59 (2000) 649-656.
- [Jones]** K.A. Jones, M.A. Derenge, T.S. Zheleva, K.W. Kirchner, M.H. Ervin, M.C. Wood, R.D. Vispute, R.P. Sharma and T. Venkatesan, *Journal of electronic materials* 29 n°3 (2000) 262-267.
- [Kipshidze]** D.G. Kipshidze, H.P. Schenk, A. Fissel, V. Kaiser, J. Schilze, W. Richter, M. Weihnacht, R. Kunze, J. Kräusslich, *Semiconductors* 33 N°11 (1999) 1241-1246.

- [Kirsch]** P.Kirsch, M.B.Assouar, O.Elmazria,V.Morter,P.Alnot, Applied Physics Letters 88 (2006) 223504.
- [Kornitzer]** K. Kornitzer, W. Limmer, K. Thonde, R. Sauer, D.G. Ebling, L. Steinke and K.W. Ben, Journal of Crystal Growth 201/202 (1999) 441-443.
- [Krupitskaya]** R.Y.Krupitskaya, G.W.Aumer, Journal of Applied Physics 84 (1998) 2861-2865.
- [Lee]** H-C Lee, J-Y Lee, G-H Kim, Thin Solid Films (1995) 50-55.
- [Liu]** J.M.Liu, N.Chong, H.L.W Chan, K.H. Wong, C.L.Choy, Applied Physics A 76 n°1 (2003) 93-96.
- [Meinschien]** J.Meinschien, G.Behme, F.Falk and H. Stafast, Applied Physics A 69 (1999) S683-S686.
- [Meng]** W.J.Meng in *Properties of Group III Nitrides*, edited by J. H. Edgar (INSPEC Short Run Press Ltd., London, 1994), 22–34.
- [O’Clock]** G.D. O’Clock Jr, M.T.Duffy, Applied physics Letters 23 (1973) 55.
- [Palacios]** T.Palacios, F.Calle, E. Monroy, J.Grejal, M. Eickhoff, O.Ambacher, C.Prieto, Materials Science and Engineering B93 (2002) 154-158.
- [Pigeat]** P.Pigeat, T. Easwarakhanthan, Thin Solid Films 516 (2008) 3957-3964.
- [Sakai]** M.Sakai,H. Ishikawa, T.Egawa, T. Jimbo, M. Umeno, T. Shibata, K.Asai, S. Sumiya, Y.Kuraoka, M.Tanako and O.Oda, Journal of Crystal Growth 244 (2002) 6-11.
- [Silveira]** E. Silveira, J.A. Freitas, S.B.Shujman, L.J.Schowalter, Journal of Crystal Growth 310 (2008) 4007-4010.
- [Six]** S.Six, J.W.Gerlach, B. Rauschenbach , Thin Solid Films 370 (2000) 1-4
- [Six 1]** S.Six, J.W. Gerlach, B.Rauschenbach, Surface and Coatings Technology 142-144 (2001) 397-401.
- [Strite]** S.Strite and H. Morkoç, Journal of Vacuum Science of Technology B 10 (1992) 1237.

CHAPITRE 5 : ETUDE DU MATERIAU PIEZOELECTRIQUE ZNO ET REALISATION DE BICOUCHES A BASE D'ALN ET DE ZNO

Lors de la comparaison des matériaux piézoélectriques (Chapitre 1, paragraphe 4.), nous avons vu que le choix entre le nitrure d'aluminium et l'oxyde de zinc n'était pas évident : l'oxyde de zinc pouvant être également un bon candidat pour la réalisation de dispositifs à ondes acoustiques de surface. L'étude menée dans le chapitre précédent a montré que l'obtention de couches minces d'AlN, présentant l'orientation (002), nécessitait de travailler à une température de dépôt élevée (700°C) et à faible pression (10^{-4} mbar). Malgré leurs états de surface, leur intégration dans des dispositifs SAW est concluante. Afin de comparer concrètement ces deux matériaux piézoélectriques, nous allons nous consacrer à la réalisation et à la caractérisation de films minces de ZnO, et évidemment à leur intégration dans des dispositifs SAW.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous allons réaliser des bicouches à base d'AlN et de ZnO, afin d'essayer de combiner les avantages de ces deux matériaux, l'un présentant un coefficient de couplage élevé (ZnO), l'autre une forte vitesse de propagation des ondes acoustiques (AlN).

1. L'OXYDE DE ZINC (ZNO) : MATERIAU PIEZOELECTRIQUE

De nombreux travaux ont déjà été effectués sur le ZnO, y compris sur son intégration dans des dispositifs à ondes acoustiques de surface.

Notre but est ici de comparer les deux matériaux piézoélectriques AlN et ZnO, non seulement d'un point de vue piézoélectrique avec la réalisation de SAW, mais également au niveau de leur élaboration par le procédé d'ablation laser.

1.1. PROPRIETES GENERALES

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe II-VI. Sa structure peut être zinc blende ou wurtzite (hexagonale). De la même manière que pour le nitrure d'aluminium, nous nous intéressons uniquement à la structure hexagonale de ZnO pour sa propriété piézoélectrique suivant l'axe cristallographique c (Figure 65).

Ses paramètres de mailles ont pour valeur : $a=b= 3,244982 \text{ \AA}$ et $c= 5,20661 \text{ \AA}$ (Fiche JCPDS 00-036-1451). Les principales propriétés de ZnO sont regroupées dans le tableau 14.

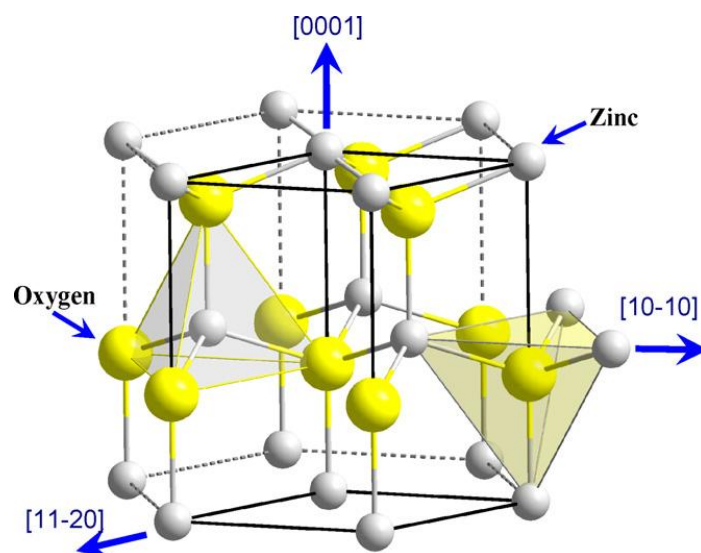


Figure 65: Schéma de la structure cristalline wurtzite de ZnO [Fu].

Energie bande interdite (eV)	3,4
Dureté (GPa) [9]	4-5
Module de Young (GPa)	110-140
Permittivité diélectrique	8,6
Indice de refraction	1,9
Coefficient de couplage électromécanique	7-8 %
Vitesses des ondes acoustiques de surface (m.s ⁻¹)	2800
Vitesses des ondes acoustiques de volume (m.s ⁻¹)	6300
Coefficient de dilatation thermique (10 ⁻⁶ /K)	4

Tableau 14: Propriétés générales de ZnO.

Comparativement à AlN, ZnO présente un coefficient de couplage électromécanique plus élevé, mais la vitesse des ondes de Rayleigh y est beaucoup plus faible. Cependant, du fait de sa non dangerosité biologique, ZnO est actuellement très utilisé dans des d'analyses applications biomédicales et microfluidiques [Yan] [Du]. De plus, d'après la littérature, le contrôle de la stœchiométrie d'une couche mince ZnO et de sa texture est plus facile que pour des couches minces d'AlN [Jagadish].

1.2. DEPOTS DE FILMS MINCES DE ZNO/AL₂O₃ (C) PAR ABLATION LASER

1.2.1. CONDITIONS DE DEPOTS

Les films minces de ZnO ont été réalisés dans la même enceinte ultra-vide et avec le même laser à excimères LPX 210i de LAMBDA PHYSIK que les films minces d'AlN étudiés dans le chapitre précédent.

Les cibles de ZnO ont été réalisées au laboratoire SPCTS par J.C Orlianges à partir de poudre de ZnO pure à 99,9%. Elles ont été frittées sans ajout dans un four à compression uniaxiale à température de 1000°C, une pression de 5 tonnes et sous pression atmosphérique pendant 6h.

Les films minces de ZnO ont été déposés sur des substrats d'Al₂O₃ (C) possédant une vitesse acoustique plus élevée que ZnO et permettant, d'après la littérature, d'obtenir la relation d'épitaxie : (001) ZnO// (001) Al₂O₃ et [100] ZnO//[110] Al₂O₃ [Vispute]. Le tableau 15 expose les principales caractéristiques des substrats utilisés ainsi que les désaccords de maille respectifs. AlN figure en substrat dans ce tableau, nous verrons son utilité dans le prochain paragraphe.

Substrat	Vitesse des ondes acoustiques	Système cristallin	Paramètre de maille (Å)	Désaccord de maille $\Delta a/a$	
				Axe a ZnO a=3,2450Å	Axe c ZnO c=5,2066Å
Al ₂ O ₃	$\approx 5500 \text{ m.s}^{-1}$	rhomboédrique	a=b= 4,75	31,7%	-9,6%
			c= 12,99	75%	59,9%
AlN	$\approx 5000 \text{ m.s}^{-1}$ sur Al ₂ O ₃ (c)	hexagonal	a= b= 3,1114 Å	-4,3%	-67,3%
			c= 4,9792 Å	34,8%	-4,6%

Tableau 15: Principales caractéristiques des substrats utilisés pour les dépôts de ZnO.

L'ensemble des dépôts a été réalisé avec une distance cible substrat de 5 cm, une fréquence de répétition laser de 10Hz, une fluence sur cible de 3J/cm² et sous pression d'oxygène égale à 10⁻² mbar. Le refroidissement des couches est réalisé sous une pression en oxygène de 10⁻² mbar.

La figure 66 présente les diagrammes de diffraction des rayons X de couches de ZnO déposées sur des substrats d' Al_2O_3 (001) sous une pression d'oxygène de 10^{-2} mbar en fonction de la température de dépôt dans la gamme de température : T_{ambiante} à 700°C .

Ces diagrammes de diffraction montrent que l'orientation (002) à $34,4^\circ$ de ZnO dès 200°C . Les couches minces réalisées à température ambiante ne présentent aucune orientation cristallographique. La raie de diffraction (002) de ZnO est décalée vers les faibles angles, et de plus en plus dissymétrique lorsque la température de dépôt diminue. Cette observation est typique de la présence de contraintes extensives au sein des films. Enfin, l'intensité de la raie (002) diminue fortement lorsque la température de dépôt devient inférieure à 450°C tandis que la largeur à mi-hauteur de la raie augmente de manière significative.

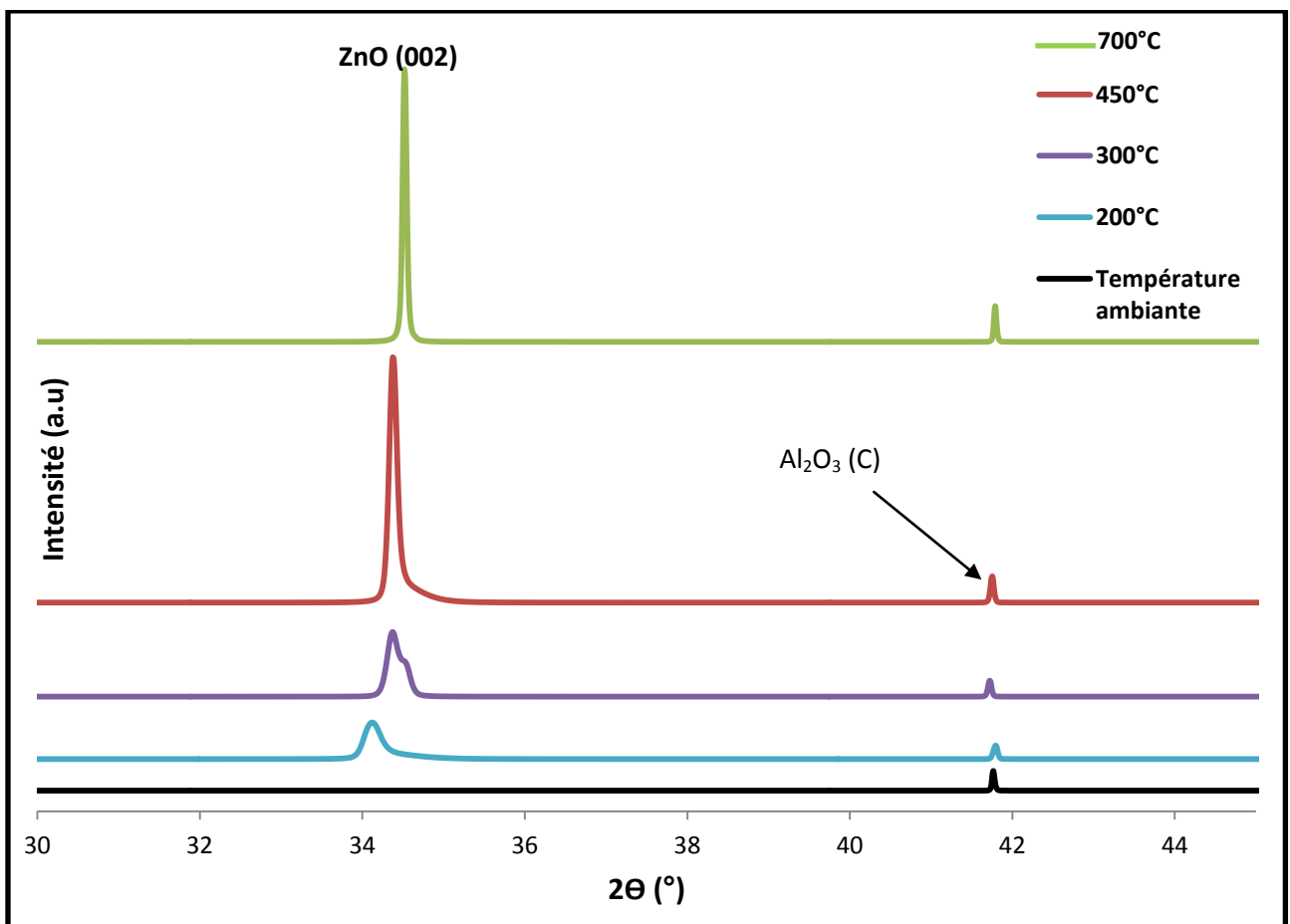


Figure 66: Diagrammes de diffraction des rayons X de couches minces de ZnO déposées à une pression d'oxygène de 10^{-2} mbar à différentes températures.

Bien que les couches de ZnO présentent une orientation (002) pour les plus faibles températures de dépôt, nous allons nous intéresser principalement aux couches déposées à haute température (450°C et 700°C) du fait de leurs meilleures caractéristiques. Ainsi, la qualité de l'organisation des couches a été déterminée par la mesure de la largeur à mi-hauteur en simulant la raie (002) de ZnO (Tableau 16) par une fonction de Voigt. La largeur à mi-hauteur diminue lorsque la température de dépôt augmente, elle passe de 0,15° pour 450°C à 0,07° pour 700°C. Il s'ensuit que la taille des domaines diffractants augmente de 55,4 nm à 119 nm, montrant une meilleure qualité cristalline pour les couches réalisées à 700°C.

Ce résultat est en accord avec de nombreux travaux réalisés sur ZnO/Al₂O₃ (C) par PLD [Sun] [Zhao] [Ayouchi]. Les épaisseurs de ces deux couches de ZnO ont été déterminées par profilométrie, on obtient une épaisseur égale à 360 nm pour la couche à 700°C et 810 nm pour la couche réalisée à 450°C.

Température de dépôt	Largeur à mi-hauteur (°)	2θ (°)	Taille des domaines de diffraction (nm)
450°C	0,15	34,38	55,4
700°C	0,07	34,52	119

Tableau 16: Estimations de la largeur à mi-hauteur de la raie (002) et de la taille des domaines de diffraction, de couches minces de ZnO déposées à 450°C et 700°C sur Al₂O₃ (C).

1.2.3. ANALYSES PAR AFM

L'état de surface et la rugosité des couches de ZnO déposées à température ambiante et 700°C ont été analysés par microscopie à force atomique (Figure 67).

Ces analyses montrent que ces couches présentent une surface granulaire. Ce type de surface peut être le signe d'un mode de croissance colonnaire.

La rugosité rms obtenue pour ces deux couches est faible. Elle est de 3,1 nm pour le dépôt réalisé à température ambiante et de 2 nm pour celui réalisé à haute température (700°C)

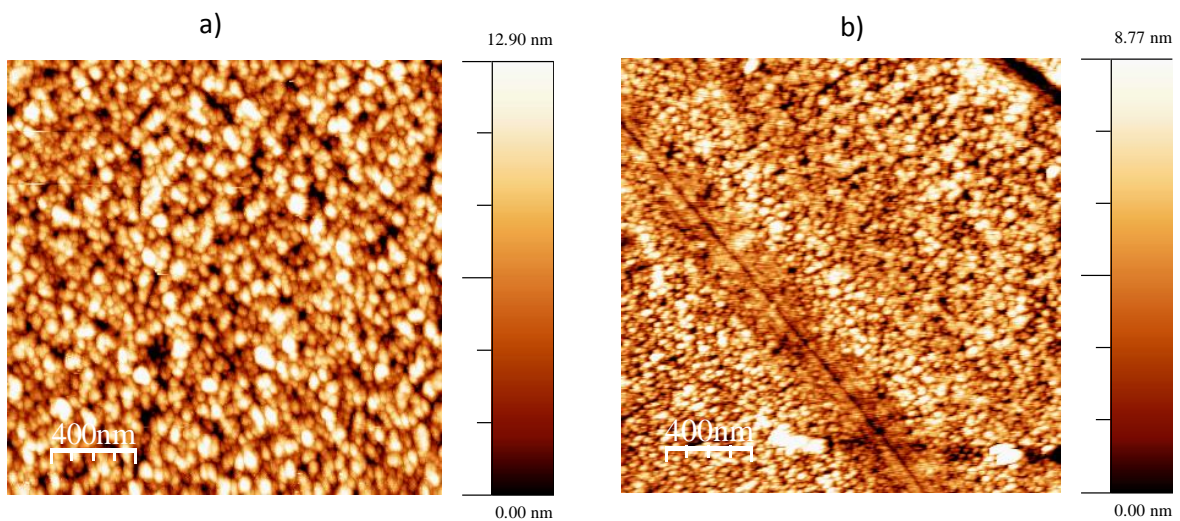


Figure 67: Balayages AFM ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$) de couches minces de ZnO sur Al_2O_3 (C) à température ambiante (a) et 700°C (b).

1.2.4. CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE PAR MEB

Les couches de ZnO déposées à 450°C et 700°C ont été analysées par microscopie électronique à balayage (Figure 68). Les couches sont denses et homogènes. Elles ne présentent pas de structure colonnaire malgré la présence d'une orientation préférentielle (002) visualisée par DRX et une surface granulaire observée par AFM.

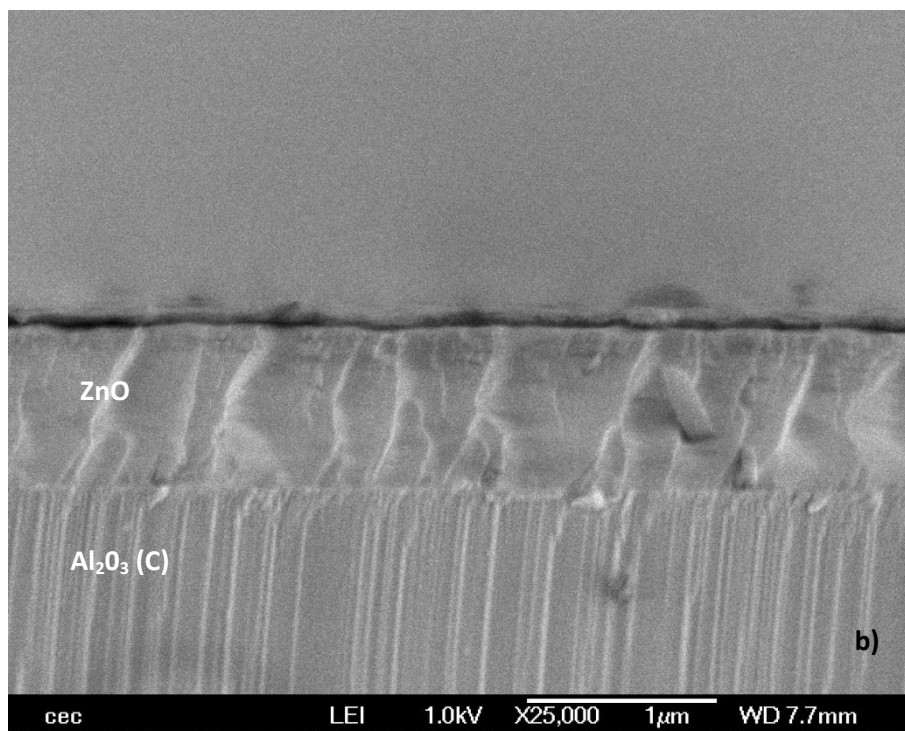
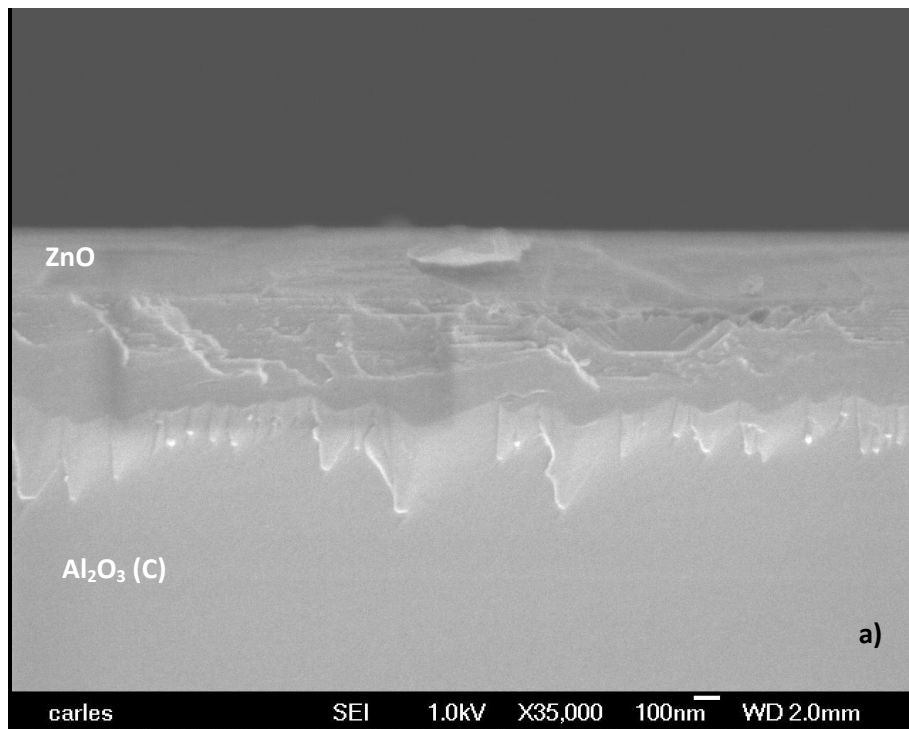


Figure 68: Image MEB réalisée sur une couche mince de ZnO/Al₂O₃(C) déposée sous 10⁻² mbar d'oxygène a) à 700°C et b) 450°C.

L'analyse ellipsométrique réalisée sur une couche mince de ZnO élaborée à 700°C permet de déterminer ses propriétés optiques. L'acquisition des spectres ellipsométriques $\Psi(\lambda)$ et $\Delta(\lambda)$ a été réalisée à un angle d'incidence fixe de 60° dans une gamme de longueur d'onde comprise entre 200 nm et 2100 nm.

La figure 69 montre la structure des couches utilisées pour la modélisation. La deuxième couche correspond au substrat, la troisième au film mince de ZnO et la dernière couche indique la rugosité. Elle est modélisée en utilisant une combinaison 50% de ZnO et 50% de vide.

50% ZnO	50% vide
ZnO	
Al ₂ O ₃	
Vide	

Figure 69: Structure des couches utilisées pour la modélisation ZnO/Al₂O₃ (C).

Pour modéliser le comportement de ZnO, une formule de dispersion Adachi-New Forouhi a été utilisée.

La figure 70 montre la comparaison entre le modèle théorique et les résultats expérimentaux.

La corrélation entre modélisation et résultats expérimentaux est obtenue pour une épaisseur de ZnO de 346 nm et une couche de rugosité de 5,4 nm. Ces deux valeurs sont respectivement en accord avec celles déterminées par profilométrie et AFM. Le modèle Adachi-New Forouhi permet également d'obtenir directement la valeur du gap optique: $E_g = 3,20$ eV. Cette valeur est en accord avec celles données dans la littérature. Sun et al. trouvent une valeur de 3,3 eV [Sun], tandis que Zhang et al. [Zhang] mettent en évidence la variation de la valeur du gap en fonction de la pression partielle d'oxygène (de 50% à 100%) pour des dépôts réalisées par pulvérisation RF et obtiennent des gaps compris dans une gamme de 3,098-3,182 eV.

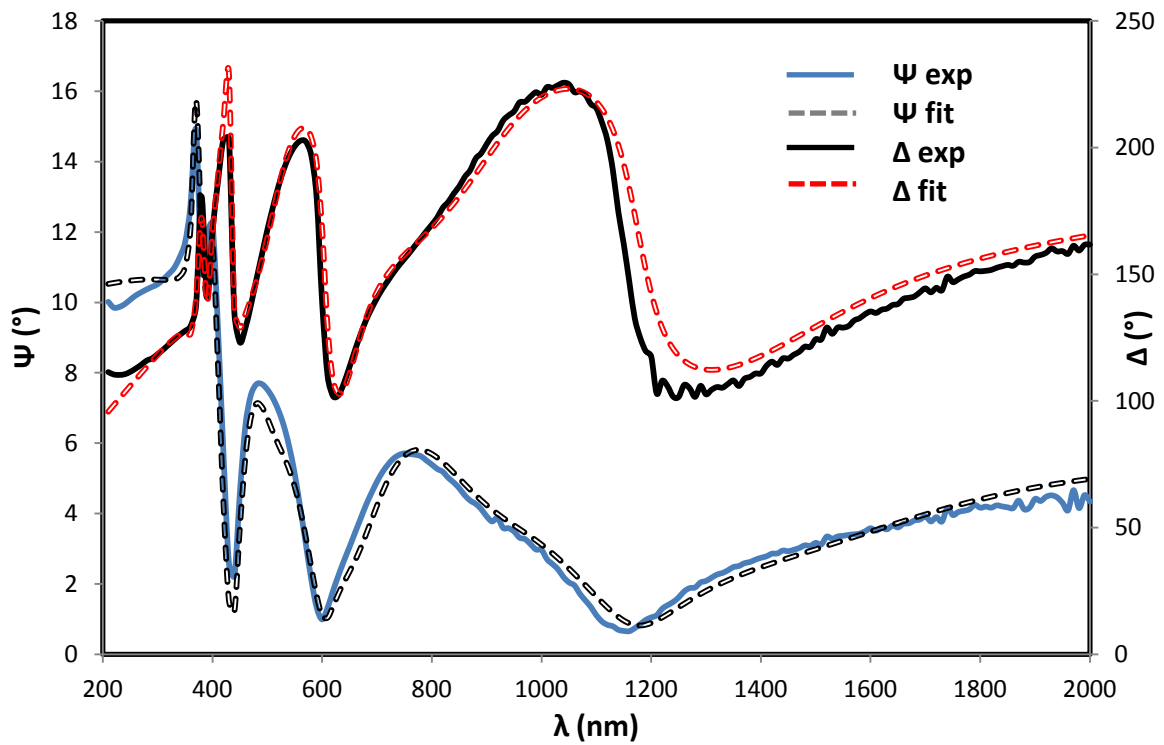


Figure 70: Spectres ellipsométriques $\Psi(\lambda)$ et $\Delta(\lambda)$ théoriques et expérimentaux de ZnO/Al₂O₃ (C).

La figure 71 met en évidence l'évolution de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde. L'indice de réfraction est constant sur la gamme explorée, égal à 1,94, hormis aux environs de 380 nm où il varie brutalement. Ce « pic » est dû à la forte absorption de ZnO à cette longueur d'onde. De plus, le coefficient d'extinction est nul au-delà de 400 nm, cette gamme de longueur d'onde correspond à la région transparente de ZnO.

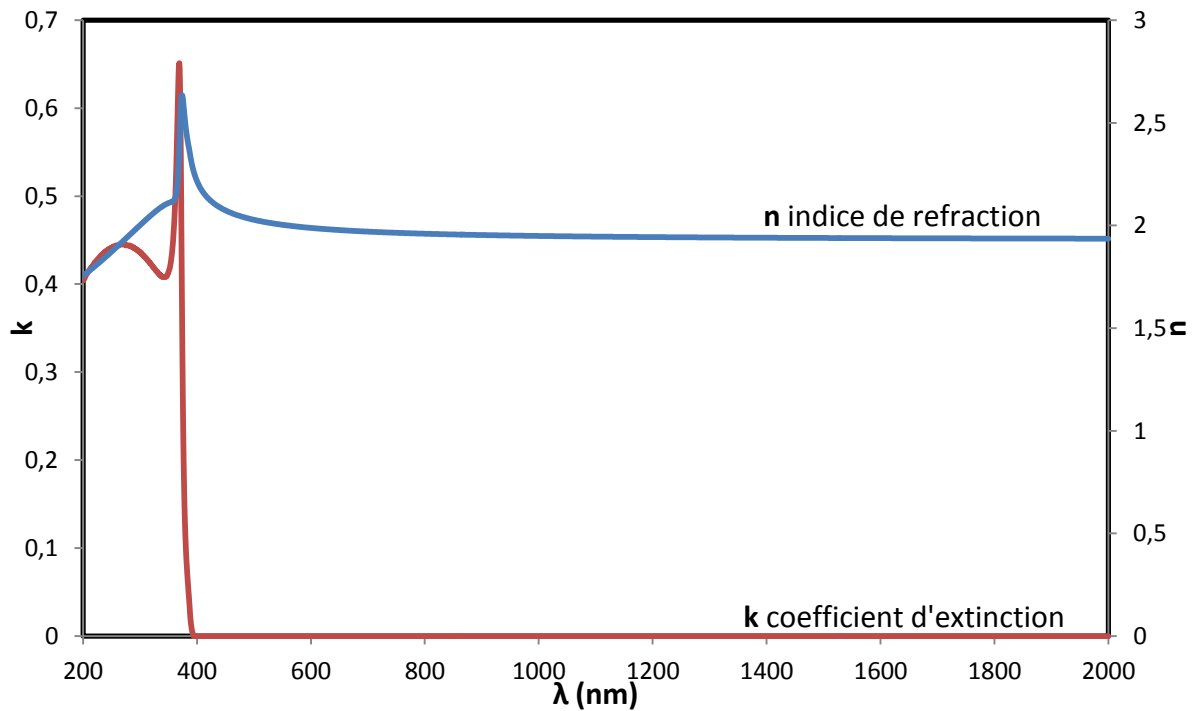


Figure 71: Variation de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde sur ZnO/Al₂O₃ (C).

1.3. REALISATION DE DISPOSITIFS SAW

A partir des couches ZnO/Al₂O₃ (C) présentant une croissance selon l'axe c piézoélectrique et élaborées à hautes températures (450°C et 700°C), nous avons réalisé des dispositifs SAW.

La figure 72 présente la réponse fréquentielle d'un filtre SAW réalisé sur une couche mince de ZnO de 350 nm d'épaisseur élaborée à 700°C. Dans la gamme de fréquence 200-2000 MHz, on observe trois pics en fréquence qui correspondent respectivement aux trois harmoniques du mode 0 de Rayleigh, M0h1 à 535 MHz, M0h2 à 1005 MHz et M0h3 à environ 1400 MHz. On note que la valeur en fréquence des harmoniques n'est pas strictement multiple de la fréquence fondamentale en raison du comportement dispersif de la vitesse de propagation des ondes.

La vitesse de propagation des ondes est calculée à partir de la fréquence de M0h1 et est égale à 5350 m.s⁻¹. Les pertes d'insertion sont d'environ de 61 dB.

(Notation : M0h1 est la réponse fondamentale du mode 0 ou mode de Rayleigh etc...)

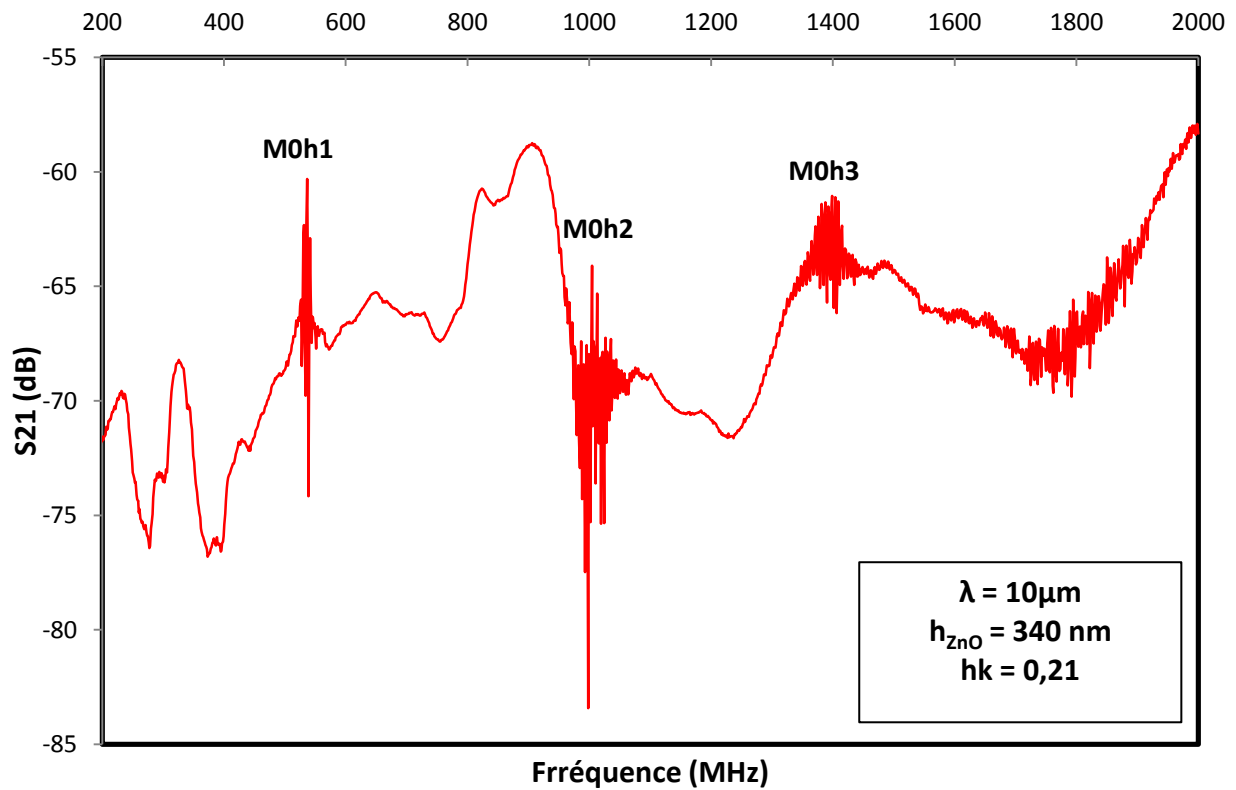


Figure 72: Réponse fréquentielle du filtre SAW réalisé sur ZnO/Al₂O₃ (C) déposée à 700°C.

La figure 73 correspond à la réponse fréquentielle d'un filtre SAW réalisé sur une couche mince de ZnO de 800 nm d'épaisseur élaborée à 450°C. Trois réponses fréquentielles sont visibles : M0h1 à 512 MHz, M1h1 à 674 MHz (réponse fondamentale du mode 1, qui correspond à un ordre supérieur au mode 0 de Rayleigh, également appelé Sezawa) et M0h2 à 876 MHz.

La vitesse de propagation des ondes obtenues pour le fondamental du mode 0 est de $5120\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, alors que celle obtenue pour le fondamental du mode 1 (Sezawa) est beaucoup plus élevée, soit $6740\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

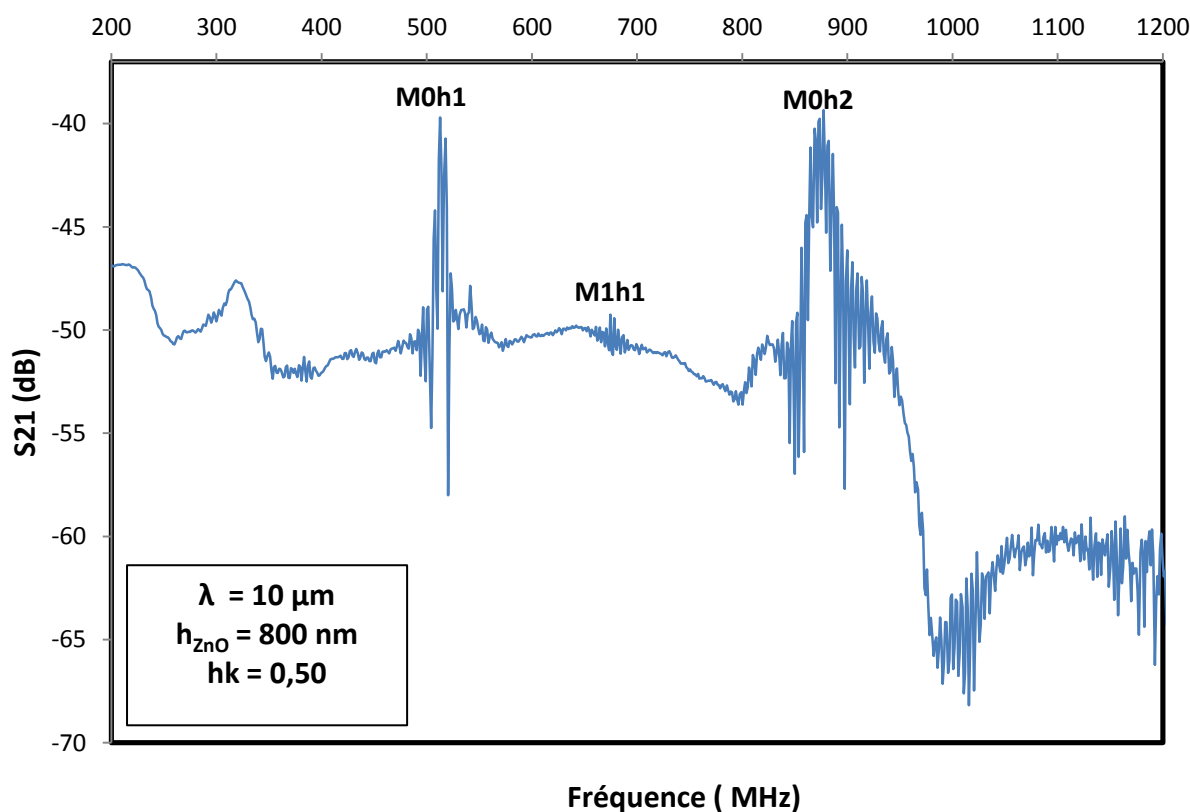


Figure 73: Réponse fréquentielle du filtre SAW réalisé sur ZnO/Al₂O₃ (C) déposée à 450°C.

Afin de mieux interpréter ces résultats le tableau 17 résume les différentes caractéristiques des couches et des réponses fréquentielles obtenues pour chacune d'entre elles. Le facteur hk correspond à l'épaisseur h de la couche de ZnO multiplié par le coefficient k , le module du vecteur d'onde. Ce coefficient dépend de la taille des transducteurs selon la relation : $k=2\pi/\lambda$.

Film mince ZnO/ Al ₂ O ₃ (C)	Facteur hk ($\lambda = 10 \mu\text{m}$)	Fréquence centrale fondamentale (MHz)		Pertes d'insertions (dB)	Vitesse de propagation des ondes (m.s^{-1})
700°C $h_{\text{ZnO}} = 350 \text{ nm}$	0,21	Mode 0	535	≈ 61	5350
		Mode 1	-	-	-
450°C $h_{\text{ZnO}} = 800 \text{ nm}$	0,50	Mode 0	512	≈ 40	5120
		Mode 1	674	≈ 49	6740

Tableau 17: Bilan des résultats obtenus sur les SAW réalisés sur les couches de ZnO/ Al₂O₃ (C).

Les résultats obtenus pour la mode 0 et pour les deux couches de ZnO sont en accord avec les résultats trouvés dans la littérature. Lee et al. [Lee] mesurent une vitesse de 5750 m.s^{-1} , alors que Wu

et al. [Wu] obtiennent une vitesse de propagation plus faible de 4959 m.s^{-1} . Cet écart peut s'expliquer par des couches de qualité cristalline différente et/ou par l'épaisseur du film mince.

Le mode Sezawa (ou le mode 1 de Rayleigh) apparaît uniquement pour la couche de ZnO la plus épaisse. En effet, comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, le mode 0 de Rayleigh n'est généré que dans des films de faible épaisseur. Quand l'épaisseur de la couche augmente et dans le cas où le substrat possède une vitesse de propagation d'onde supérieure à la couche [Armstrong], le mode 1 peut être obtenu. Dans le cas de nos dépôts de ZnO, le mode 1 apparaît au moins pour une valeur du facteur hk supérieure à 0,50, du fait de l'augmentation de l'épaisseur du film mince.

Le mode Sezawa de ZnO a déjà été obtenu et étudié par d'autres auteurs, par exemple [Le Brizoual] et [Du1] avec des films minces de ZnO déposés sur Si par pulvérisation magnétron. En effet, ce mode est particulièrement intéressant pour des applications hautes fréquences. Pour une épaisseur identique de ZnO, il permet d'obtenir des fréquences plus élevées et ainsi des vitesses de propagation des ondes bien supérieures (6740 m.s^{-1}) au mode 0 (5120 m.s^{-1}).

De plus, on remarque la forte influence du substrat Al_2O_3 (C) sur les valeurs des vitesses de propagation des ondes obtenues pour ZnO en couche mince, rappelons qu'à l'état massif, sa vitesse de propagation des ondes n'est que de 2800 m.s^{-1} .

1.4. CONCLUSION

Nous avons vu dans cette première partie de ce chapitre, l'élaboration et l'intégration des couches minces de ZnO dans des dispositifs à ondes acoustiques de surface. La première constatation que nous pouvons faire est que ZnO est beaucoup plus simple à élaborer par ablation laser qu'AlN : l'orientation (002) de ZnO peut être obtenue pour des températures de substrat faibles (200°C) contrairement au nitrure d'aluminium. De plus, l'oxyde de zinc permet de travailler avec des taux de dépôts plus élevés, et les couches minces obtenues présentent un état de surface plus compatible avec une intégration dans des systèmes électroniques. D'un point de vue des propriétés piézoélectriques, malgré son coefficient de couplage électromécanique supérieur à AlN, l'inconvénient de ZnO est sa vitesse de propagation des ondes acoustiques inférieure à celle d'AlN. Cependant en utilisant des substrats appropriés nous avons vu qu'il est possible d'atteindre une vitesse égale à celle d'AlN, voire supérieure avec le mode Sezawa.

La suite de notre étude est consacrée à l'association des deux matériaux AlN et ZnO afin de combiner les avantages de chacun pour la réalisation de SAW.

2. REALISATION DE BICOUCHES A BASE D'ALN ET DE ZNO – INTEGRATION DANS DES DISPOSITIFS SAW

Dans cette dernière partie nous allons réaliser des bicouches à base d'AlN et de ZnO, afin de tirer profit des caractéristiques de ces deux matériaux piézoélectriques. ZnO présente un bon coefficient de couplage électromécanique alors qu'AlN massif a une forte vitesse de propagation d'onde acoustique. Comme ces deux matériaux présentent une même structure wurtzite avec un désaccord de maille faible $\approx 4\%$ (Tableau 15), la croissance selon l'axe c d'une couche sur l'autre devrait être facilitée.

2.1. REALISATION DES BICOUCHES (ALN, ZNO) SUR Al_2O_3 (C)

2.1.1. CONDITIONS DE DEPOTS

Les bicouches ont été réalisées sur des substrats Al_2O_3 (C), puisque nous avons préalablement étudié les paramètres de dépôts permettant d'obtenir des films minces de ZnO et d'AlN présentant une croissance selon l'axe c sur ce substrat. Les cibles des matériaux utilisées restent les mêmes que précédemment.

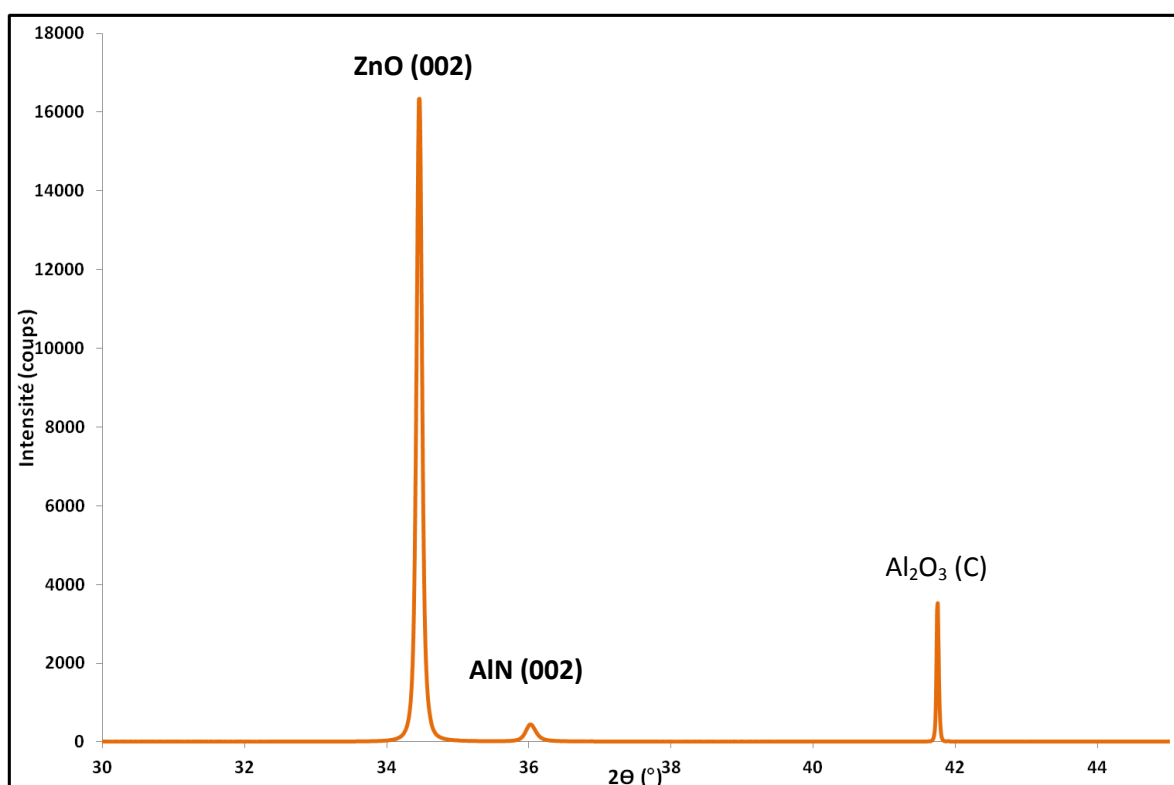
Deux types de bicouches ont été réalisés : ZnO/AlN/ Al_2O_3 (C) et AlN/ZnO/ Al_2O_3 (C) à haute température (700°C) et dans des conditions similaires. En effet, les couches d'AlN et de ZnO ont été réalisées dans des conditions optimisées (Tableau 18) et décrites dans le chapitre 4 pour AlN et dans le paragraphe précédent pour ZnO. La fluence et la température de dépôts sont prises identiques, respectivement de 2,4-2,7 J/cm² et 700°C. Le temps de dépôt pour ZnO a été choisi inférieur à celui d'AlN, du fait de son taux de dépôt supérieur pour obtenir des couches de 200 nm chacune. La première couche déposée est systématiquement refroidie jusqu'à température ambiante. Une purge des lignes de gaz entre chaque dépôt de monocouche est effectuée afin d'éviter les pollutions.

Matériau	Température	Pression de dépôt	Fluence Laser (10Hz)	Pression Refroidissement	Temps de dépôt
ZnO	700°C	10 ⁻² (O ₂)	2,4-2,7 J/cm ²	10 ⁻² mbar (O ₂)	30 min
AlN	700°C	10 ⁻⁴ (N ₂)	2,4-2,6 J/cm ²	10 ⁻³ mbar (N ₂)	40 min

Tableau 18: Conditions de dépôts d'AlN et ZnO pour l'élaboration des bicouches.

2.1.2. CARACTERISATIONS STRUCTURALES

La figure 74 représente les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus pour les deux bicouches réalisées. Sur chacun des diagrammes, nous pouvons distinguer deux raies : une intense vers 34°C correspondant à l'orientation (002) de ZnO et une autre moins intense à 36° correspondant à l'orientation (002) d'AlN. Nous pouvons donc affirmer que les couches de ZnO et d'AlN présentent une orientation selon l'axe c dans les deux cas.



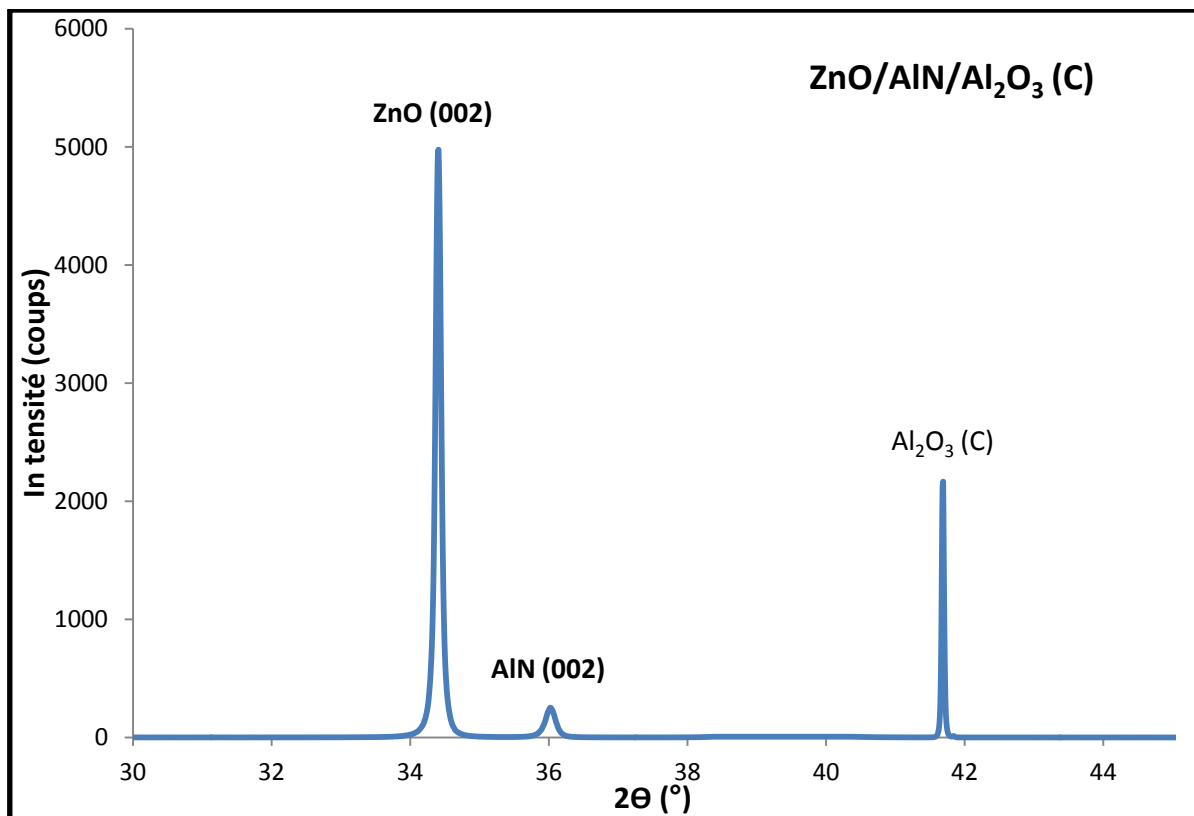


Figure 74: Diagrammes de diffractions des rayons X des deux bicouches AlN/ZnO et ZnO/AlN.

La qualité de l'organisation des deux bicouches a été déterminée par la mesure de la largeur à mi-hauteur en simulant les raies (002) de ZnO et d'AlN par une fonction de Voigt (Tableau 20).

Bicouche		Largeur à mi-hauteur (°)	2θ (°)	Taille des domaines de diffraction (nm)
AlN/ZnO	AlN	0,18	36,02	46,4
	ZnO	0,12	34,46	69,3
ZnO/AlN	AlN	0,23	36,01	36,3
	ZnO	0,13	34,40	63,9

Tableau 19: Estimation de la largeur à mi-hauteur des raies (002) et de la taille des domaines de diffraction d'AlN et de ZnO dans le cas des deux bicouches.

Les largeurs à mi-hauteur des raies (002) de ZnO et d'AlN obtenues pour la bicouche AlN/ZnO sont plus faibles que celles obtenues pour la bicouche ZnO/AlN. Les tailles des domaines de diffraction d'AlN et de ZnO sont de l'ordre de 40 nm pour AlN et de 70 nm pour ZnO, signifiant la meilleure qualité cristalline du ZnO. Ces tailles sont aussi plus élevées pour la bicouche AlN/ZnO que pour la bicouche ZnO/AlN.

Il semble donc que ZnO soit un substrat intéressant pour déposer des couches d'AlN. La taille des domaines diffractants d'AlN est environ la même que pour les couches d'AlN réalisées sur Al₂O₃ (C), ce qui implique une qualité cristalline du même ordre. Il faut surtout noter que l'état de surface de la couche d'AlN est de bien meilleure qualité et donc plus propice à des intégrations dans des dispositifs à ondes acoustiques.

2.1.3. CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE (MEB)

La morphologie des deux bicouches AlN/ZnO et ZnO/AlN a été observée par microscopie électronique à balayage.

La figure 75 montre l'image MEB de la texture observée sur la face latérale du film mince AlN/ZnO/Al₂O₃(C). Nous observons des couches denses et homogènes de ZnO sur Al₂O₃(C), puis d'AlN sur ZnO. Nous constatons qu'aucune interface n'est visible entre AlN et ZnO. L'épaisseur respective des couches est d'environ 150 nm pour AlN et 250 nm pour ZnO.

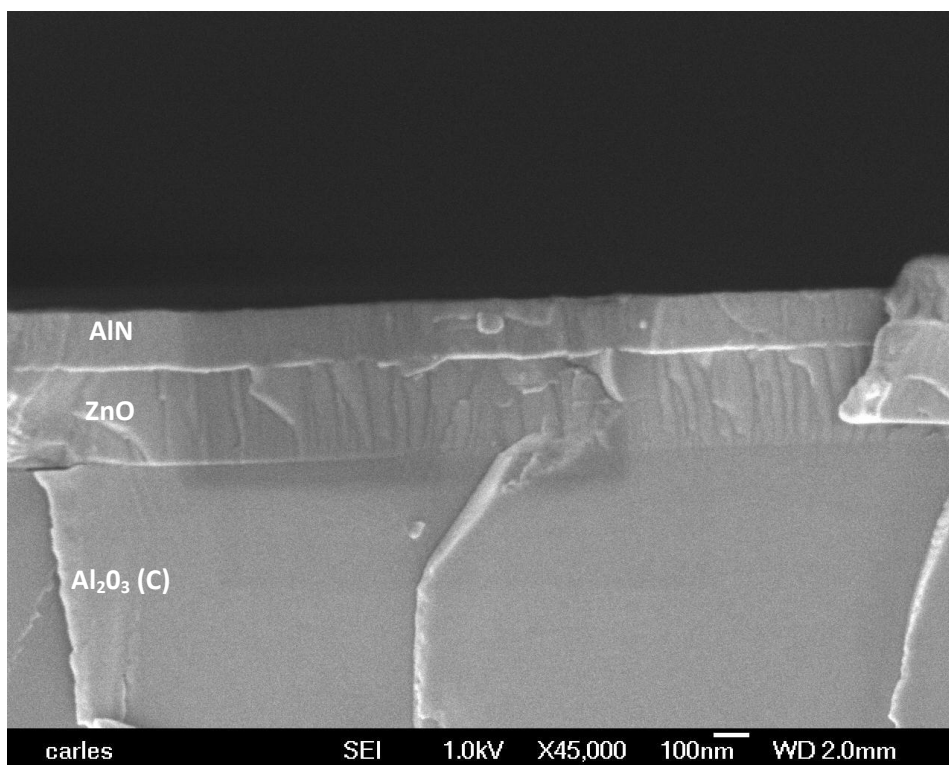


Figure 75: Image MEB de la section latérale de la bicouche AlN/ZnO.

Il a été très difficile d'obtenir une image MEB (Figure 76) de la bicouche ZnO/AlN, ainsi que de définir clairement où se situe la couche d'AlN, bien que l'on visualise trois couches distinctes à l'image. Il semblerait d'après la composition chimique, que la couche d'AlN ait diffusée dans la couche de ZnO, avec une possibilité de formation d'AlON dû au dépôt de ZnO réalisé à haute température et sous forte pression d'oxygène sur celle-ci. Cette observation est surprenante au vu du diagramme de diffraction des rayons X de cette bicouche (Figure 74) montrant clairement et uniquement les deux raies de diffraction d'AlN et de ZnO.

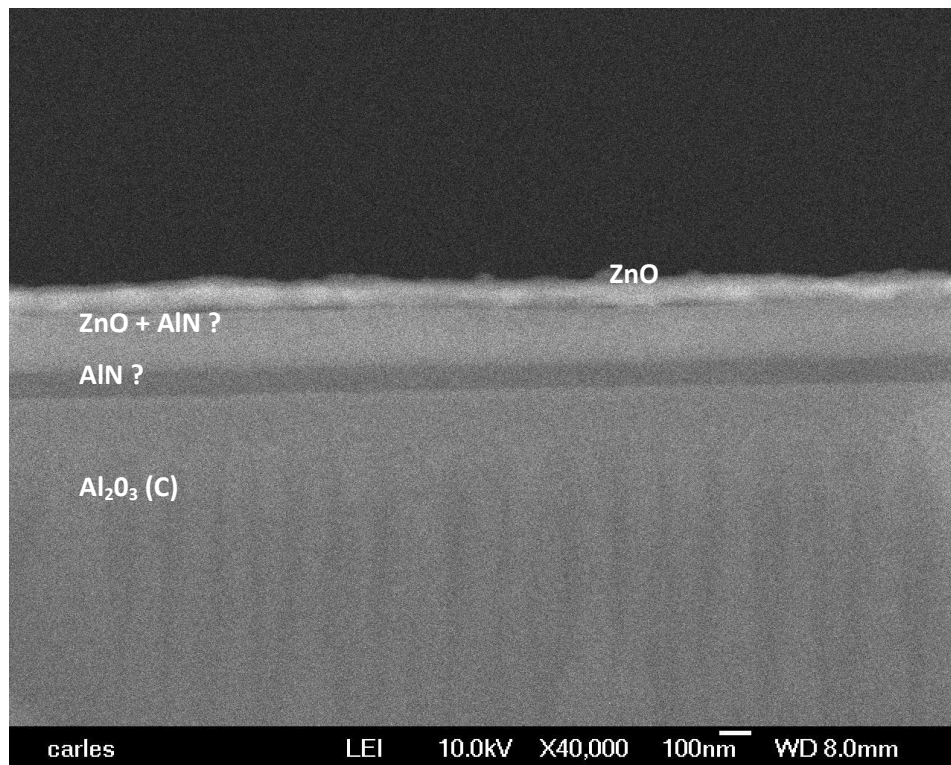


Figure 76: Image MEB de la section latérale de la bicouche ZnO/AlN.

Nous avons vu que le ZnO présente l'orientation (002) pour des températures de dépôts plus faibles (à partir de 200°C), il est donc possible de réaliser ce bicouche à plus faible température, ce qui permettrait peut-être de limiter la diffusion de la couche d'AlN lors du dépôt de ZnO sur celle-ci. En effet, Rahmane et al [Rahmane] ont réalisé par pulvérisation magnétron des bicouches ZnO/ AlN à température ambiante sur silicium. Ils ont montré que la couche de ZnO déposée sur une couche d'AlN orientée (002) était épitaxiée et que l'interface entre les deux couches ne présentait aucun défaut.

2.2. INTEGRATION DES BICOUCHES DANS DES DISPOSITIFS A ONDES ACOUSTIQUES DE SURFACE SAW

Des dispositifs SAW ont été réalisés sur les deux bicouches. L'objectif visé est d'induire dans les réponses fréquentielles des variations de fréquence centrale du dispositif (donc de la vitesse des ondes acoustiques), par rapport à AlN et ZnO déposés en monocouche sur $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{C})$.

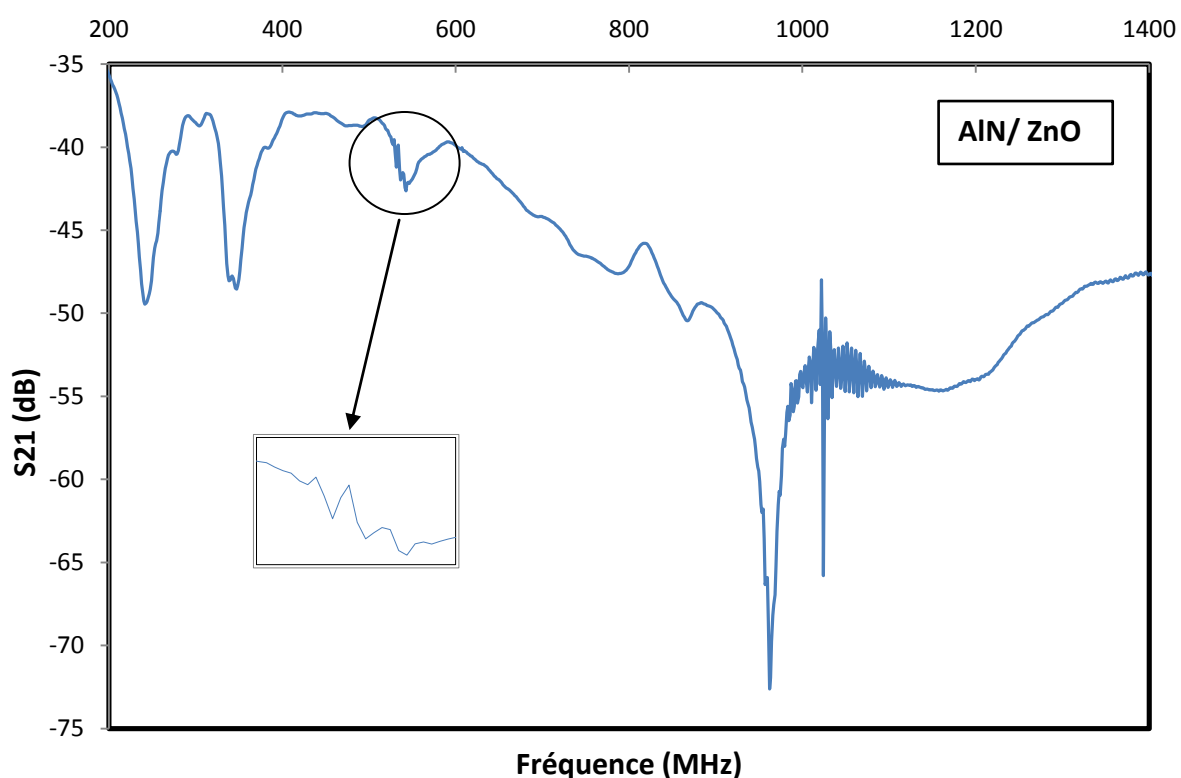


Figure 77: Réponses fréquentielles de filtre SAW réalisé sur AlN/ZnO/ $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{C})$.

La figure 77 présente les réponses fréquentielles du filtre SAW ($\lambda = 10 \mu\text{m}$) réalisé sur la bicouche AlN/ZnO/ $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{C})$. On visualise deux réponses. Le premier « pic » vers 534 MHz, avec des pertes d'insertion de 40 dB, correspond au fondamental du mode 0 de Rayleigh, et le deuxième à 1022 MHz avec 48 dB de pertes d'insertion est la première harmonique. La vitesse de propagation des ondes obtenue avec cette bicouche est de $5340 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Les réponses fréquentielles obtenues pour le filtre SAW réalisé sur la bicouche ZnO/AlN/ $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{C})$ sont présentées sur la Figure 78. On visualise de la même manière que pour le premier filtre deux pics, le premier vers 536 MHz avec des pertes d'insertion de 58 dB, et le deuxième à 1037 MHz avec 66 dB de pertes d'insertion. La vitesse de propagation des ondes obtenue ici est de $5360 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

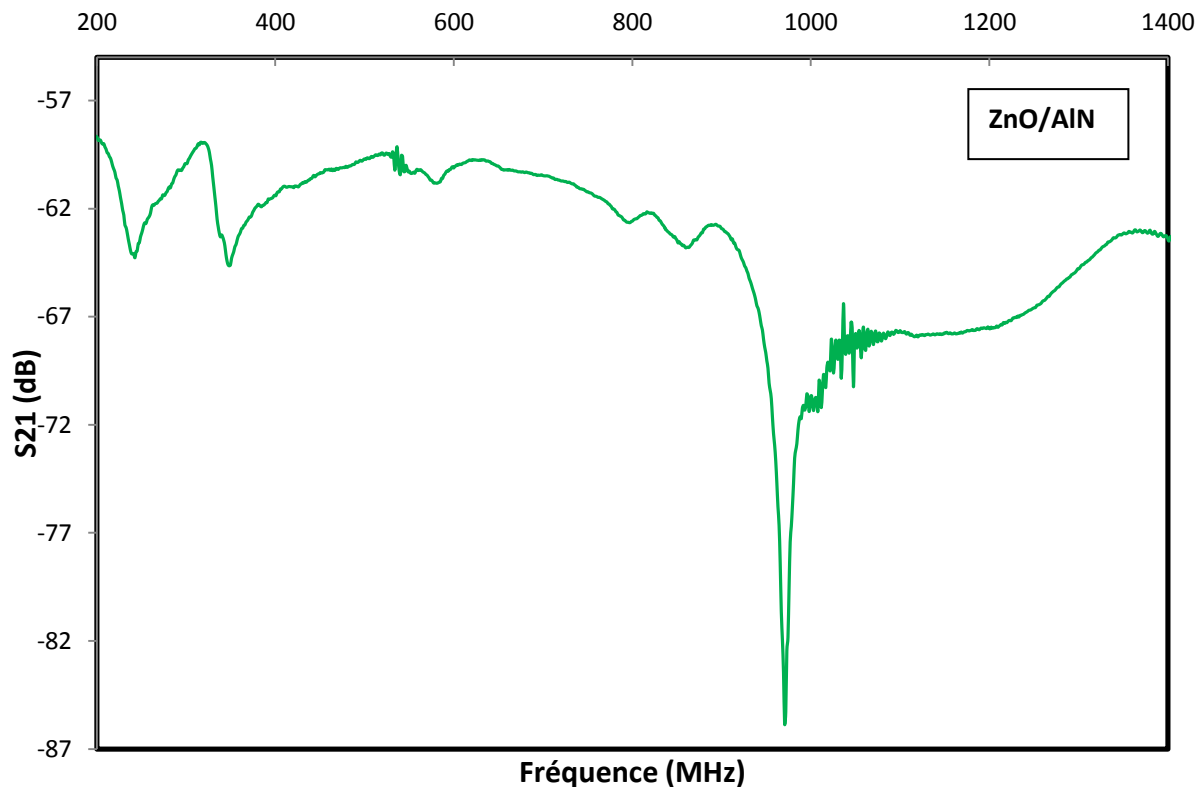


Figure 78: Réponses fréquentielles de filtre SAW réalisé sur ZnO/AlN/Al₂O₃ (C).

Bien qu'une différence morphologique existe entre ces deux bicouches, nous obtenons des réponses fréquentielles quasi identiques. Les pertes d'insertion sont cependant moins importantes pour le filtre réalisé sur ZnO/AlN, probablement dû à un état de surface de meilleure qualité et des couches mieux organisées (Figure 75 et 76).

La vitesse de propagation des ondes obtenue pour ces deux bicouches est d'environ 5350 m.s⁻¹. Cette valeur était prévisible. En effet, nous avons obtenu dans le chapitre 4 et 5 une vitesse moyenne pour AlN sur Al₂O₃(C) de 5231 m.s⁻¹ et une vitesse de 5350 m.s⁻¹ pour la couche de 350 nm de ZnO sur Al₂O₃(C) et le substrat a lui-même une vitesse de 5000 m.s⁻¹. L'épaisseur des bicouches étant de l'ordre celles des monocouches décrites précédemment pour réaliser les filtres, il n'y a donc pas de raison que des modes supérieurs au mode 0 de Rayleigh apparaissent, donc que les fréquences centrales augmentent.

D'autres études ont montré l'intérêt de réaliser des bicouches à base d'AlN et de ZnO. Jung et al. [Jung] ont réalisé des filtres ($\lambda=10\mu\text{m}$) à partir de différentes couches ZnO/Si, ZnO/AlN/Si et ZnO/AlN(épitaxiée)/Si. Les fréquences centrales de résonance respectives sont de 332 MHz, 558 MHz et 564 MHz. En effet, le substrat de silicium ayant une vitesse de propagation des ondes faible, ils mettent en évidence l'influence de la présence de la couche d'AlN entre ZnO et Si pour l'obtention

de fréquences supérieures. Des filtres SAW réalisés sur des bicouches ZnO/AlN/diamant ont été étudiés par Hakiki et al [Hakiki]. Ces travaux montrent l'importance des épaisseurs respectives d'AlN et de ZnO pour optimiser la valeur du coefficient de couplage électromécanique et des fréquences des filtres et de l'utilisation d'un substrat présentant une vitesse de propagation acoustique très élevée. Enfin Elmazria et al. [Elmazria] ont réalisé des guides d'onde WLAW (Waveguiding layer acoustic wave) à partir de AlN/ZnO sur diamant. Ce type de dispositif a pour objectif de confiner l'onde acoustique dans la couche de ZnO. L'avantage est que l'onde acoustique n'est pas perturbée par des modifications de surface (humidité, oxydation...). Mais ces dispositifs nécessitent cependant des épaisseurs de couches de plusieurs micromètres.

2.3. CONCLUSION

Deux types de bicouches ont été déposés sur Al_2O_3 (C): ZnO/AlN et AlN/ZnO. L'analyse par diffraction des rayons X montre, dans les deux cas, une orientation (002) d'AlN et de ZnO. En revanche, d'après les observations MEB de la bicouche ZnO/AlN, il semble que la couche d'AlN ait diffusée dans la couche de ZnO.

L'intégration de ces deux bicouches dans des dispositifs SAW a montré des réponses fréquentielles quasi identiques dans les deux cas. La vitesse des ondes acoustiques de surface obtenue est d'environ $5350 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Afin de compléter notre étude, il serait intéressant de faire varier les épaisseurs des couches, de manière à obtenir des modes supérieurs (Sezawa), donc à des fréquences de fonctionnement induisant des vitesses de propagation des ondes acoustiques plus élevées et ce, sur différents substrats. Ceci permettrait de faire apparaître des ordres supérieurs à celui de Rayleigh, et par conséquent des fréquences de fonctionnement plus élevées ainsi que de réaliser d'autres types de dispositifs comme des guides d'onde par exemple.

CONCLUSION

Dans ce dernier chapitre nous avons tout d'abord entrepris la réalisation et la caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Ce matériau est plus simple à élaborer par ablation laser que l'AlN. En effet, l'orientation (002) de ZnO peut être obtenue pour des températures de dépôts faibles (à partir de 200°C) et les couches de ZnO sont beaucoup moins contraintes que les couches d'AlN. La vitesse de propagation des ondes acoustiques de surface dans ZnO est plus faible qu'AlN. Nous avons montré qu'il est possible de compenser cet inconvénient en utilisant un substrat adapté.

De plus, ce chapitre a été consacré à la réalisation de bicouches à base d'AlN et de ZnO, afin de combiner les avantages de ces deux matériaux. Les bicouches sont orientées (002). Leur intégration dans des dispositifs SAW conduit à une réponse fréquentielle similaire, donnant une vitesse de propagation des ondes de surface d'environ 5350 m.s^{-1}

BIBLIOGRAPHIE

- [Armstrong]** G.A Armstrong, S. Crampin, Electronics Letters 9 (1973) 322-323.
- [Ayouchi]** R. Ayouchi, L.Bentes, C.Casteleiro, O. Conde, C.P.Marques, E.Alves, A.M.C. Moutinho, H.P. Marques, O.Teodoro and R.Schwarz, Applied Surface Science 255 (2009) 5917-5921.
- [Du]** X.Y.Du, Y.Q.Fu, J.K.Luo, A.J. Flewitt and W.I.Milne, Journal of Applied Physics 105 (2009) 024508.
- [Du1]** X.Y. Du, Y.Q. Fu, S.C. Tan, J.K. Luo, A.J.Flewitt et al., Applied physics Letters 93 (2008) 094105.
- [El Hakiki]** M. El Hakiki, O. Elmazria, M.B. Assouar, V. Mortet, L. Le Brizoual, M. Vanecek, P. Alnot, Diamond and Related Materials 14 (2005) 1175-1178.
- [Elmazria]** O. Elmazria, S. Zhgoon, L. Le Brizoual, F. Sarry, D. Tsimbal and M.A. Djouadi, Applied Physics Letters 95 (2009) 233503.
- [Fu]** Y.Q. Fu, J.K.Luo, X.Y.Du, A.J.Flewitt, Y.Li, G.H.Markx, A.J.Walton and W.I.Milne, Sensors and Actuators B 143 (2010) 606-619.
- [Jagadish]** C. Jagadish and S.J. Pearton, Zinc oxide bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties and Applications, Elsevier, 2006.
- [Jung]** J-P. Jung, J-B. Lee, J-S Kim, J-S. Park, Thin Solid Films 447-448 (2004) 605-609.
- [Le Brizoual]** L. Le Brizoual, O. Elmazria, F. Sarry, M. El Hakiki, A. Talbi and P. Alnot, Ultrasonics 45 (2006) 100-103.
- [Lee]** J-B. Lee, M-H Lee, C-K. Park and J-S. Park, Thin Solid Films 447-448 (2004) 296-301.
- [Rahmane]** S. Rahmane, B. Abdallah, A. Soussou, E. Gautron, P.Y. Jouan, L. Le Brizoual, N. Barreau, A. Soltani and M.A. Djouadi, Physica Status Solidi A 207 (2010) 1604-1608.
- [Sun]** X.W.Sun and H.S. Kwok, Journal of Applied Physics 86 (1999) 408-411.
- [Vispute]** R.D. Vispute, V.Talyansky, Z. Trajanovic, S. Choopun and M.Downes, Applied Physics Letters 70 (1997) 2735
- [Wu]** T-T. Wu and W-S. Wang, Journal of Applied Physics 96 (2004) 5249-5253.
- [Yan]** Z. Yan, X.Y. Zhou, G.K. Pang, T.Zhang, W.L. Liu, Applied Physics Letters 90 (2007) 143503.

[Zhang] J.P. Zhang, G. He, L.Q. Zhu, M. Liu, S.S. Pan and L.D. Zhang, Applied Surface Sciences 253 (2007) 9414-9421.

[Zhao] Y.Zhao, Y. Jiang and Y. Fang, Journal of Crystal Growth 307 (2007) 278-282.

L'objectif de ce travail concernait l'élaboration par ablation laser de films minces et de multicouches à base de deux matériaux piézoélectriques : le nitrure d'aluminium (AlN) et l'oxyde de zinc (ZnO) pour des intégrations dans des dispositifs à ondes acoustiques de surface (SAW). L'approche choisie concerne les caractérisations microstructurales de ces différents films minces et leur intégration dans des dispositifs à ondes acoustiques de surface (SAW). Ces dispositifs permettant également une caractérisation directe des propriétés piézoélectriques.

Dans un premier chapitre, nous avons d'abord présenté la piézoélectricité et la propagation des ondes acoustiques de surface. Après une description de la configuration et des caractéristiques des dispositifs à ondes acoustiques de surface, a été discuté l'intérêt d'utiliser les deux matériaux piézoélectriques AlN et ZnO, et plus particulièrement le nitrure d'aluminium (vitesse des ondes acoustiques élevées, stabilité chimique, absence de contamination...).

Dans le deuxième chapitre, est tout d'abord présentée la technique de dépôt utilisée à savoir l'ablation par laser ainsi que ses spécificités. Viennent ensuite les principales techniques de caractérisations des couches minces que nous avons utilisées afin de déterminer les propriétés des films déposés.

Le troisième chapitre concerne une étude des propriétés structurales de films minces d'AlN élaborés par PLD à température ambiante. En effet, une étude précédente avait montré que des couches minces synthétisées avec une pression d'azote de 10^{-3} mbar et dans une gamme de fluence comprise entre 3 et 6 J/cm² possédaient un coefficient piézoélectrique compris entre 2,1 et 3,8 pm.V⁻¹. Cependant, bien qu'en retrouvant des caractéristiques structurales quasi identiques par microscopie électronique en transmission, c'est-à-dire une matrice amorphe dans laquelle sont noyées des nanoparticules d'AlN, l'intégration de ces couches d'AlN déposées à température ambiante sur des substrats Al₂O₃ (C) au sein de dispositifs SAW n'a montré aucune réponse piézoélectrique à l'échelle macroscopique. Par conséquent, nous avons consacré la suite de l'étude aux couches minces d'AlN réalisées à haute température.

L'objectif du chapitre 4 est d'obtenir des couches d'AlN hexagonal orientées (002) avec l'axe c (axe piézoélectrique) perpendiculaire au substrat mais également des films minces d'AlN possédant l'orientation (110) où l'axe c est parallèle au substrat. L'onde acoustique de surface est respectivement perpendiculaire ou parallèle l'axe c piézoélectrique du film. Ces couches minces ont été intégrées dans des dispositifs à ondes acoustiques de surface.

Couches minces d'AlN hexagonal orientées (002).

Après une étude structurale des couches minces d'AlN déposées avec une fluence de 4 J/cm² sur des substrats d'Al₂O₃ (C) en fonction de la température et de la pression d'azote, nous avons déterminé les conditions de dépôts permettant d'obtenir des couches minces d'AlN orientées (002), à savoir une faible pression d'azote : 10⁻⁴ mbar et une température de dépôt de 700°C. Les analyses effectuées au MEB montrent une croissance colonnaire de ces couches. Celles-ci présentent de bonnes propriétés optiques (gap optique, indice de réfraction et coefficient d'extinction). L'intégration de ces couches minces d'AlN dans des dispositifs SAW montre une réponse piézoélectrique avec une vitesse moyenne de propagation des ondes acoustiques d'environ 5230 m.s⁻¹, soit une valeur proche de celle de l'AlN massif.

L'orientation (002) de couches minces d'AlN a également été obtenue sur des substrats de silicium (111) à une température de dépôt de 700°C pour des pressions d'azote inférieures ou égales à 10⁻³ mbar. Contrairement aux couches minces obtenues sur Al₂O₃ (C), ces couches ne présentent pas de croissance colonnaire. La réalisation de SAW a montré qu'elles possédaient des vitesses de propagation des ondes acoustiques de l'ordre de 4500 m.s⁻¹. Cette valeur inférieure à celle obtenue pour AlN (002) sur Al₂O₃ (C) est liée au silicium qui possède une vitesse de propagation des ondes inférieure à Al₂O₃ (C). Ce résultat montre l'importance du choix du substrat à utiliser afin d'optimiser les dispositifs SAW.

Couches minces d'AlN hexagonale orientées (110).

Des couches minces d'AlN hexagonal orientées (110) ont été obtenues sur des substrats Al₂O₃ (R). Une telle orientation présente l'avantage que la direction de propagation de l'onde acoustique de surface coïncide avec l'axe piézoélectrique d'AlN. La réalisation de SAW à partir de ces couches d'AlN orientées (110) a montré qu'elles présentaient une vitesse des ondes acoustiques proche de 6000 m.s⁻¹ et donc supérieure à celle des couches d'AlN orientées (002).

Ce résultat indique l'intérêt de travailler avec des couches d'AlN cristallisées avec l'axe c parallèle à la surface pour des intégrations dans des dispositifs SAW. Cependant ces orientations restent très peu étudiées car plus difficile à obtenir que l'orientation (002) quelque soit la méthode de dépôt.

Les couches d'AlN réalisées dans ce travail présentent de bonnes caractéristiques piézoélectriques sur les différents substrats utilisés et pour les deux orientations cristallographiques (002) et (110). Cependant, elles ont été obtenues à des températures de dépôt élevées (700°C), ce qui constitue un handicap pour leur intégration dans des dispositifs à ondes acoustiques. C'est

pourquoi à la suite de ces résultats, nous nous sommes intéressés à un autre matériau piézoélectrique très couramment utilisé ces dernières années : l'oxyde de zinc (ZnO).

L'étude de couches minces de ZnO élaborées par PLD a fait l'objet du premier paragraphe du chapitre 5. Les couches de ZnO déposées sur des substrats d' Al_2O_3 (C) sous une pression d'oxygène de 10^{-2} mbar présentent l'orientation (002) dès une température de dépôt égale à 200°C . Les caractérisations par ellipsométrie conduisent à un gap optique égal à 3,20 eV et une évolution de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde en accord avec la littérature. Les filtres SAW réalisés sur des couches ZnO/ Al_2O_3 (C) montrent la présence d'une réponse fréquentielle, signe de la propriété piézoélectrique avec une vitesse de propagation des ondes acoustiques pour le mode 0 de Rayleigh de $5350 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour les couches élaborées à 700°C et de $5120 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour celles obtenues à 450°C . L'oxyde de zinc présentant un taux de dépôt supérieur à AlN, nous avons pu déposer des films plus épais, et ainsi faire apparaître un mode de propagation des ondes supérieur au mode 0 de Rayleigh, c'est-à-dire le mode 1 ou encore mode de Sezawa. L'avantage de ces modes supérieurs est l'obtention de fréquences, donc de vitesses de propagation des ondes plus élevées. Ainsi, pour les couches de ZnO ayant une épaisseur élevée (800 nm), nous obtenons à la fois le mode 0 et le mode 1 de propagation des ondes, avec une vitesse de propagation des ondes de $6740 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour le mode 1, vitesse bien supérieure à celle du mode 0.

Il s'avère donc que ZnO présente plusieurs avantages par rapport à AlN. Tout d'abord, on peut élaborer des couches de ZnO orientées (002) à de faibles températures de dépôt. De plus, l'oxyde de zinc permet de travailler avec des taux de dépôts plus élevés, ce qui permet de faire apparaître des modes de propagation des ondes supérieurs au mode 0 de Rayleigh. Nous avons également constaté que les couches minces obtenues présentaient un état de surface plus compatible avec leurs intégrations dans des systèmes électroniques. Cependant, en ce qui concerne les propriétés piézoélectriques, malgré son coefficient de couplage électromécanique supérieur à celui d'AlN, l'inconvénient de ZnO est sa vitesse de propagation des ondes acoustiques inférieure à celle d'AlN. Cet inconvénient peut être corrigé en utilisant des substrats appropriés permettant d'atteindre une vitesse égale à celle d'AlN, voire supérieure avec le mode Sezawa.

Dans le deuxième paragraphe de ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la réalisation de bicouches à base d'AlN et de ZnO, afin d'essayer de combiner les avantages de ces deux matériaux piézoélectriques, l'un présentant un bon coefficient de couplage électromagnétique (ZnO), l'autre une forte vitesse de propagation des ondes acoustiques (AlN). Nous avons ainsi réalisé et étudié deux types bicouches sur Al_2O_3 (C): ZnO/AlN et AlN/ZnO. Les conditions expérimentales utilisées pour l'élaboration de ces bicouches correspondent à celles optimisées dans les parties précédentes.

L'analyse par diffraction des rayons X montre dans les deux cas, une orientation (002) d'AlN et de ZnO. L'intégration de ces deux bicouches dans des dispositifs SAW conduit à des réponses fréquentielles quasi identiques. La vitesse des ondes acoustiques de surface obtenue est d'environ $5350 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Concernant les perspectives, il serait intéressant de déposer des couches minces d'AlN et de ZnO sur d'autres substrats, tel que le SiC ou le diamant. En effet, ces deux substrats présentent des vitesses de propagation des ondes acoustiques très supérieures au saphir et au silicium; ils permettraient ainsi d'augmenter les vitesses de propagation des ondes acoustiques et donc de réaliser des dispositifs SAW fonctionnant à des fréquences plus élevées. De même en ce qui concerne les bicouches à base d'AlN et ZnO, il serait nécessaire dans un premier temps de compléter ces travaux avec une étude sur l'influence des épaisseurs des monocouches sur les réponses fréquentielles des filtres SAW. Par la suite, une étude détaillée de la structure même de l'architecture bi-matériaux (alternance de couches...) permettrait un « contrôle » de la vitesse de propagation des ondes et d'envisager d'autres types de dispositifs à ondes acoustiques.

Enfin, d'autres perspectives intéressantes concernent l'oxyde de zinc. Nous avons vu qu'il était possible d'obtenir des couches minces de ZnO orientées (002) à de faibles températures de dépôts, ce qui facilite son intégration dans la fabrication des dispositifs SAW. Une étude plus détaillée de ces couches serait donc nécessaire, en particulier outre son couplage avec AlN évoqué précédemment, son dopage pourrait être envisagé. En effet des études récentes [Yang], [Luo] ont montré l'intérêt de doper l'oxyde de zinc par du vanadium. Il y est montré que de telles couches présentent des propriétés piézoélectriques fortement améliorées (d_{33}).

Bibliographie:

[Luo] J.T.Luo, F. Zeng, F. Pan, H.F. Li and J.B.Liu, Applied Surface Science 256 (2010) 3081-3085.

[Yang] Y.C.Yang, C.Song, X.H.Wang, F.Zeng and F.Pan, Applied Physics Letters 92 (2008) 012907.

Résumé

La synthèse de films minces et de multicouches à base de matériaux piézoélectriques, AlN et ZnO, a été réalisée par PLD pour des intégrations dans des dispositifs à ondes acoustiques de surface (SAW). L'orientation (002) de couches minces d'AlN hexagonal a été obtenue sur des substrats d'Al₂O₃(C) et Si (111). Ces couches piézoélectriques ont des vitesses moyennes de propagation des ondes acoustiques respectives de 5230 m.s⁻¹ et 4500 m.s⁻¹. L'orientation (110) d'AlN obtenue sur Al₂O₃ (R), pour laquelle coïncide la direction de propagation de l'onde acoustique de surface avec l'axe piézoélectrique, permet d'atteindre des vitesses de propagation des ondes acoustiques supérieures d'environ 6000 m.s⁻¹. Les films minces de ZnO orientés (002) sur Al₂O₃(C) ont montré de bonnes propriétés piézoélectriques, offrant la possibilité de travailler avec des modes de propagation des ondes acoustiques supérieurs qui induisent des fréquences de fonctionnement plus élevées. Finalement, des bicouches à base de ZnO et AlN ont également été réalisées et intégrées dans des dispositifs SAW afin de combiner les avantages de ces deux matériaux.

Mots clés :

PLD, matériaux piézoélectriques, dispositifs SAW.

Abstract

Thin films and multilayers, of piezoelectric materials AlN and ZnO, were prepared by PLD to be integrated in surface acoustic waves devices (SAW). AlN films orientation (002) was obtained on Al₂O₃ (C) and Si (111) substrates. These piezoelectric layers present average acoustic velocities, respectively of 5230 m.s⁻¹ and 4500 m.s⁻¹. (110) AlN thin films obtained on Al₂O₃ (R), with acoustic wave propagation along the piezoelectric axis, achieved superior acoustic velocities about 6000 m.s⁻¹. On Al₂O₃ (C) ZnO thin films oriented (002) have shown good piezoelectric properties, allowing to work with superior propagation modes of acoustic waves, leading to higher frequencies. Finally multilayers combining the advantages of AlN and ZnO were also realized and integrated in SAW devices.

Key words:

PLD, piezoelectric materials, SAW devices.