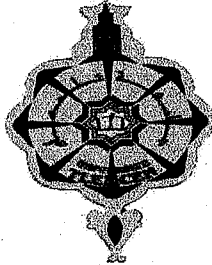
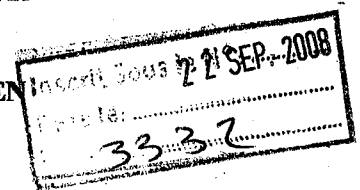


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ ABOU BEKR BELKAID TLEMCEEN
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE
UNITE DE RECHERCHE MATERIAUX
ET ENERGIES RENOUVELABLES



Thèse
Présentée pour l'obtention du titre de
Docteur de l'Université Abou Bekr Belkaïd, Tlemcen

Spécialité : Physique Energétique et Matériaux

par Souhila BENSMAINE née MEDJADI

**Dépôt de couches minces d'oxyde de zinc avec axe c
incliné par la pulvérisation magnétron et la réalisation
des dispositifs à ondes acoustiques de surface SAW**

Soutenue le 01 Juillet 2008 devant la commission d'examen :

Président :	Mr N. E. GHOUALI	Professeur à l'Université de Tlemcen
Directeur de thèse :	Mr B. BENYOUCEF	Professeur à l'Université de Tlemcen
Co-Directeur :	Mr O. ELMAZRIA	Professeur à l'Université de Nancy I
Examineurs :	Mr J. P. CHARLES	Professeur à l'Université de Metz
	Mr N. E. CHABANE-SARI	Professeur à l'Université de Tlemcen
	Mr A. KADDOUN	Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbas
	Mr L. LE BRIZOUAL	MC HDR à l'Université de Nancy I

Dédicaces

Je dédie ce travail

- à mes parents, ma belle mère Fatiha qui a assuré la prise en charge de mes enfants pendant ma formation a l'étranger, malgré son âge avancé.

- à mon frère, mes sœurs et a toute ma belle famille pour leur soutien moral.

- à ma plus grande réussite dans ma vie, mes enfants, Nihel et Boumediène, en leur souhaitant un avenir prospère et radieux

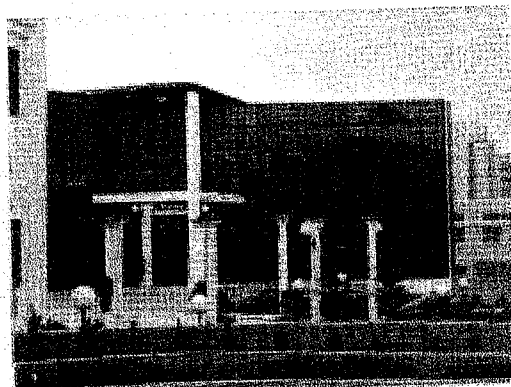
- à mon cher mari Hadj Mohammed

- à tous mes proches et amis que je porte dans mon cœur, pour leur soutien et leur compréhension et que je n'ai pas citer nommément.

Remerciements



**Université Henri Poincaré
Nancy**



**Université Abou-Bekr Belkaid
Tlemcen**

Le travail de cette thèse a été effectué au sein des deux laboratoires : Laboratoire de Physique des Milieux Ionisés et Applications LPMIA de l'Université Henri Poincaré Nancy 1 en France et Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables de l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen en Algérie, sous la direction du Professeur B. BENYOUCEF et la Co-direction du Professeur O. ELMAZRIA.

Je tiens à cette occasion à remercier Messieurs les professeurs O. ELMAZRIA et B. BENYOUCEF, encadrants pour leur précieuse contribution durant toute ma formation doctorale et qui n'ont pas cessé de me prodiguer leurs précieux conseils sur la conception et l'élaboration de cette thèse.

Je remercie vivement Monsieur O. ELMAZRIA, Professeur à l'Université Henri Poincaré (Nancy I) et Chef d'Equipe des « Micro et Nano-systèmes » du LPMIA pour m'avoir accueilli dans son équipe durant la durée de mon stage et de mettre à ma disposition tous les moyens dont j' avais besoin.

J'adresse, mes remerciements les plus respectueux à Monsieur B. BENYOUCEF, Professeur à l'Université de Tlemcen pour la confiance qu'il a placé en moi tout au long de la durée de ma formation doctorale et pour ses précieux conseils.

Je tiens aussi à exprimer toute ma gratitude et adresser également mes remerciements les plus sincères à Monsieur L. LE BRIZOUAL, Maître de Conférence à l'Université Henri Poincaré (Nancy I), pour son aide, sa disponibilité, ses précieux conseils et encouragements durant mon séjour en France.

Je remercie sincèrement Monsieur L. BOUVOT, Ingénieur de Recherche au LPMIA pour son aide et pour le bon déroulement de mes expériences en salle blanche.

Aussi j'adresse mes sincères remerciements à Monsieur B. ASSOUAR, Chargé de Recherche CNRS au LPMIA et Monsieur M. BELMAHI Professeur à l'Université Henri Poincaré (Nancy I), pour toutes les discussions constructives.

Je remercie Monsieur A. KOHLER pour son aide sur les analyses par microscope à balayage.

J'adresse ma profonde reconnaissance aux membres examinateurs de cette thèse, qui ont accepté de juger mon travail et de me faire honneur pour leur participation à ce jury :

- | | |
|-------------------------|---|
| - Mr J. P. CHARLES | Professeur à l'Université de Metz |
| - Mr N. E. CHABANE-SARI | Professeur à l'Université de Tlemcen |
| - Mr A. KADDOUN | Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbes |
| - Mr L. LE BRIZOUAL | MC HDR à l'Université de Nancy I |

Je suis particulièrement heureuse que Monsieur N. GHOUALI, Professeur et Recteur de l'Université de Tlemcen ait accepté de présider ce jury. Je l'en remercie vivement.

A mon mari HADJ MOHAMMED, pour sa compréhension, son réconfort moral, ses encouragements, et surtout la prise en charge de mes enfants durant toute ma formation à l'étranger. C'est grâce à lui que mes efforts seront récompensés. Je lui dois en grande partie, à la réussite de ma carrière.

Enfin mes remerciements s'adressent à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Sommaire.....	1
Introduction générale	6
Chapitre I : Le matériau monoxyde de zinc (ZnO) et ses applications en couches minces	
I.1 INTRODUCTION.....	10
I.2 ZNO AVEC AXE C INCLINE DANS LA LITTERATURE.....	12
I.3 CARACTERISTIQUES DU MATERIAU ZNO.....	16
I.3.1 Existence du ZnO dans la nature.....	16
I.3.2 Structure et classification du ZnO.....	16
I.3.3 Propriétés et applications du ZnO.....	18
I.3.4 Principaux paramètres pour les matériaux piézoélectriques.....	21
I.4 LA PROPAGATION DES ONDES ELASTIQUES DE SURFACE.....	23
I.4.1 Déformations.....	23
I.4.2 Contraintes.....	25
I.4.3 Loi de Hooke.....	26
I.4.4 Phénomène piézoélectrique.....	27
I.4.4.1 Principe.....	28
I.4.5 Equations générales de propagation.....	29
I.4.6 Les ondes de surface.....	31
I.4.6.1 L'onde de Love.....	31
I.4.6.2 L'onde de Rayleigh.....	31
I.4.6.3 L'onde de Bleustein Gulyaev.....	32
I.4.6.4 L'onde de Lamb.....	33
I.5 CONCLUSION.....	33
REFERENCES.....	34
Chapitre II : Différentes techniques de dépôt et de caractérisation des couches minces. Microtechnologies de réalisation des microsystèmes	
II.1 INTRODUCTION.....	40
II.2 DIFFERENTES TECHNIQUES DE DEPOT DE COUCHE MINCES.....	40
II.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur CVD.....	40

II.2.2 Dépôt physique en voie vapeur PVD.....	41
II.2.2.1 Ablation laser.....	41
II.2.2.2 Evaporation.....	43
II.2.2.3 Epitaxie par jets moléculaires.....	44
II.2.2.4 La pulvérisation cathodique	45
a) <i>Transfert de moment</i>	45
b) <i>Elévation de la température</i>	45
c) <i>Théorie des moments</i>	45
d) <i>Phénomène d'éjection des particules de la cible</i>	47
e) <i>principe de fonctionnement</i>	49
II.2.2.5 La pulvérisation réactive.....	50
II.2.2.6 La pulvérisation Radio-fréquence.....	51
II.2.2.7 Seuil de pulvérisation.....	51
II.2.2.8 Rendement de pulvérisation.....	52
II.2.2.9 Les décharges magnétron.....	53
II.3 APPAREILLAGE EXPERIMENTAL.....	55
II.3.1 Description du bâti de dépôt AC 450.....	55
II.3.1.1 Enceinte de dépôt.....	55
II.3.1.2. Alimentation.....	58
II.3.1.3 Vide et alimentation de gaz.....	58
a) <i>Vide du sas</i>	58
b) <i>Chambre de réaction</i>	58
c) <i>Alimentation de gaz</i>	59
II.3.1.4 Cibles.....	59
II.4 DIFFERENTES TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS STRUCTURELLES.....	59
II.4.1 diffraction des rayons X.....	59
II.4.2 Microscope Electronique à Balayage.....	62
II.4.3 Spectroscopie par dispersion d'énergies des photons X.....	63
II.4.4 Mesure des épaisseurs des films par profilométrie et vitesse de dépôt.....	63
II.5 MICRO-TECHNOLOGIES DE REALISATION DES SAW.....	65
II.5.1 Dispositifs à ondes élastiques de surfaces SAW.....	65
II.5.2 Dépôt de couche d'aluminium pour la réalisation des transducteurs interdigités.....	66
II.5.3 Lithographie.....	68
II.5.3.1 Les outils expérimentaux.....	69

a) <i>Le photo masque</i>	69
b) <i>Résine pour la photolithographie</i>	70
c) <i>Outils d'insolation et leurs limites</i>	71
II.5.3.2 <i>Méthodologie de la photolithographie pour la réalisation des dispositifs</i>	
SAW.....	74
a) <i>Dépôt de la résine</i>	74
b) <i>Recuit</i>	75
c) <i>L'insolation</i>	76
d) <i>Développement</i>	77
II.5.4 <i>Gravure</i>	79
II.5.4.1 <i>Gravure sèche</i>	80
II.5.4.2 <i>Gravure humide</i>	82
II.6 CONCLUSION	84
REFERENCES.....	85

Chapitre III : Optimisation des paramètres de dépôt et analyse expérimentale des C-M de ZnO.

III.1 INTRODUCTION	91
III.2 PROCEDURE EXPERIMENTALE DE DEPOT	92
III.2.1 <i>Préparation des substrats de silicium</i>	92
III.2.2 <i>Montage de l'échantillon</i>	93
III.2.3 <i>Protocole de dépôt</i>	93
III.3. RESULTAS DES PROPRIETES STRUCTURELLES DES COUCHES MINCES DE ZNO	93
III.2.1 <i>Influence de la température : Première série d'échantillons effectuée à différentes températures du substrat</i>	94
III.2.2.1 <i>Caractérisation par diffraction de rayons X</i>	94
III.2.2.2 <i>Vitesse de dépôt</i>	96
III.2.2 <i>Influence du taux d'oxygène dans le mélange gazeux réactif : deuxième série d'échantillons élaborée à différents pourcentages d'oxygène</i>	97
III.2.2.1 <i>Caractérisation par diffraction de rayons X</i>	97
III.2.2.2 <i>Analyse morphologique MEB pour des échantillons à différents pourcentages d'oxygène</i>	101

III.2.2.3 La composition atomique des échantillons à différent pourcentage d'oxygène.....	104
III.2.2.4 Vitesse de dépôt.....	107
III.2.3 Influence de la puissance injectée à la cible sur la qualité cristalline des échantillons	
III.2.3.1 Caractérisation par diffraction de rayons X.....	109
III.2.3.2 Vitesse de dépôt.....	111
III.2.4 Influence de la pression de dépôt.....	112
III.2.4.1 Caractérisation par diffraction de rayons X et morphologie.....	113
III.3 MODIFICATIONS INTRODUITES DANS LA CHAMBRE DE DEPOT.....	114
III.3.1 procédé I : Décalage de l'échantillon par rapport à la cible.....	115
III.3.1.1 Incidence oblique	117
III.3.1.2 Dépôt d'une couche tampon SiO ₂	121
III.4.2 Procédé II : Utilisation d'un support métallique ayant un angle α avec l'anode....	124
III.5 CONCLUSION.....	130
REFERENCES.....	131

Chapitre IV : Croissance de ZnO avec axe c incliné sur le diamant par pulvérisation magnétron pour les applications SAW

IV.1 INTRODUCTION.....	135
IV.2 PROPRIETES DU DIAMANT.....	135
IV.3 LA STRUCTURE ZNO/DIAMANT.....	139
IV.4 DEPOT D'OXYDE DE ZINC SUR DES SUBSTRATS DE DIAMANT.....	140
IV.4.1 Appareillage utilisé.....	141
IV.4.2 Conditions de dépôt.....	141
IV.4.3 Calcul de la vitesse de phase ou la vitesse de la propagation et le coefficient de couplage électromécanique.....	145
IV.4.3.1 Equations de calcul.....	145
IV.4.3.2 Etude des ondes élastiques par la méthode matricielle : Modèle de la permittivité piézoélectrique de surface.....	146
IV.4.4 Résultats et discussions.....	149
IV.5 CONCLUSION.....	153
REFERENCES.....	154
Conclusion générale et perspectives.....	157

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Depuis une trentaine d'années, l'attention est dirigée vers les dispositifs à ondes acoustiques de surface OES (Surface Acoustic Wave : SAW), qui peuvent être développés comme : résonateurs, capteurs ou encore filtres passe-bande. De ce fait, les dispositifs SAW ont pris une importance considérable dans le domaine des télécommunications en raison du développement des transmissions mobiles et en particulier des téléphones mobiles.

Le premier dispositif SAW a été réalisé en 1965 [White 1965]. En 1971, Chauvin et al, ont réalisé l'un des premiers filtres SAW passe-bande fonctionnant à 33Mhz [Chauvin 1971]. Depuis, ces dispositifs ont connu un grand développement dans des applications à hautes fréquences.

L'intégration de dispositifs SAW dans des systèmes électroniques, a permis de réduire la taille des dispositifs en liaison avec un fonctionnement à des fréquences élevées tout en bénéficiant de bandes passantes plus larges. Les avantages des dispositifs SAW présentent également un atout pour les applications capteurs puisqu'ils permettent d'améliorer leurs sensibilités.

La génération des ondes acoustiques de surface nécessite une couche mince piézoélectrique. De ce fait, nous avons choisi le matériau d'oxyde de zinc ZnO, matériau piézoélectrique, pour la croissance de tous nos films. L'optimisation de ces films et la réalisation de dispositifs SAW ont été faites dans la salle blanche du LPMIA de l'université de Nancy I, équipée d'appareils et d'outils nécessaires pour les dépôts de couches minces ainsi que pour la réalisation de dispositifs microniques.

Notre travail est essentiellement d'ordre expérimental permettant de développer les aspects technologiques des dispositifs à ondes acoustiques de surface SAW. Le principal aspect expérimental se focalise sur la croissance de couches minces d'oxyde de zinc avec axe c incliné par la technique de la pulvérisation magnétron, la caractérisation de ces films et la réalisation des dispositifs SAW.

Ce manuscrit se compose de quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, nous abordons le choix du matériau ZnO pour le faire croître en couches minces piézoélectriques. Un aperçu sur les travaux antérieurs réalisés sur le dépôt de ZnO avec axe c incliné, est donné. Après avoir détaillé les caractéristiques et les propriétés physiques de ce matériau piézoélectrique utilisé dans plusieurs domaines technologiques, nous présentons la théorie de la propagation des ondes élastiques avec un rappel sur les notions élémentaires contraintes, déformations, loi de Hooke et sur la description des différents types d'ondes élastiques.

Le second chapitre est consacré aux techniques de dépôt et de caractérisation des couches minces. Nous nous intéressons particulièrement au développement de la pulvérisation magnétron, technique avec laquelle nous avons déposé toutes nos couches minces de ZnO. La partie qui succède est portée sur les techniques de caractérisations structurales et morphologiques utilisées dans l'analyse de ces couches. Les procédés technologiques intervenant dans la fabrication des dispositifs à ondes acoustiques de surface SAW à savoir le dépôt de couche mince d'aluminium, la photolithographie et la gravure, sont aussi détaillés dans ce chapitre.

L'optimisation des paramètres de dépôt de la pulvérisation magnétron (température, puissance, pression et pourcentage gazeux) ainsi que l'influence de ces paramètres de croissance sur la qualité cristalline des films ZnO font l'objet d'une première partie du chapitre III. Le but principal que nous avons fixé au début de nos recherches, est la croissance de couches minces de ZnO piézoélectriques avec un axe c incliné par rapport à la surface du substrat de silicium (100). Pour ceci, nous introduisons deux modifications dans l'enceinte de dépôt du bâti de la pulvérisation magnétron à savoir le décalage du porte-substrat par rapport à la cible et l'utilisation d'un support incliné. Nous consacrons la deuxième partie du chapitre III à la description de ces deux procédés. Par la suite, nous souhaitons la réalisation d'un dispositif SAW avec une structure ZnO/SiO₂/Si.

A l'instar du troisième chapitre, dans le chapitre IV nous reprenons exactement la même démarche d'investigations scientifiques mais appliquée cette fois-ci à des dépôts de couches minces ZnO avec axe c incliné sur des substrats de diamant et la réalisation d'un SAW à base de la structure ZnO/diamant.

Les caractérisations structurales sont effectuées par la diffraction des rayons X (χ -scan). Le calcul de la vitesse de phase et du coefficient de couplage des couches ZnO, font l'objet d'une dernière partie de ce chapitre.

Une conclusion générale permet de faire la synthèse de nos principaux résultats et donnera les perspectives des travaux à venir, à savoir :

- le dépôt du ZnO avec axe c incliné sur du silicium en utilisant Al_2O_3 comme couche amorphe
- le dépôt du ZnO avec axe c incliné sur du quartz
- la réalisation des dispositifs SAW avec les structures ZnO/ Al_2O_3 /Silicium et ZnO/Quartz.

REFERENCES

[Chauvin 1971] D. Chauvin, G. Coussot, E. Dieulsaint,
Electronics Lett., Vol.7, 491 (1971).

[White 1965] R. M. White, F. W. Voltmer,
Appl. Phys. Lett., Vol. 7, 314 (1965).

CHAPITRE I

Le matériau monoxyde de zinc (ZnO) et ses applications en couches minces

I.1 INTRODUCTION

Il est naturel de développer des structures sur le silicium, substrat de prédilection de la microélectronique. La génération des ondes élastiques de surface est basée sur l'effet piézoélectrique. Le silicium ne possède pas cette propriété, d'où la nécessité d'intégrer avec le silicium des matériaux qui possèdent cette propriété et dont les techniques d'élaboration sont compatibles avec la microélectronique. Ces derniers sont très souvent déposés en couches minces. De nombreuses études ont été menées depuis une trentaine d'années sur l'élaboration de couches minces piézoélectriques.

Les applications des couches minces piézoélectriques sont diverses. Notamment en microélectronique comme transducteurs piézoélectriques à base de dispositifs à ondes élastiques de surface SAW (Surface Acoustic Wave : SAW) [Look 2001] [Djurisic 2002], et en photovoltaïque comme électrodes transparentes dans une cellule solaire [Fay 2000] [Kushiya 2003][Kassis 2003].

Les couches minces de ZnO sont largement utilisées pour exciter les ondes élastiques de surface et les ondes élastiques de volume. Ces couches offrent un bon coefficient de couplage électromécanique.

Le premier film de ZnO réalisé par pulvérisation date de 1965 [Rozgonyi 1966]. Le ZnO fut le premier matériau piézoélectrique en couche mince à être commercialisé (1976) il s'agissait de ligne à retard pour la télévision [Fujishima 1976].

Les films ZnO ayant un axe c incliné par rapport à la normale sont d'un intérêt particulier pour l'excitation des modes de cisaillement [Foster 1969]. Ceux-ci sont particulièrement intéressants lorsque le fonctionnement dans les liquides est souhaitable [Link 2005], mais aussi comme biocapteurs [Gabl 2004].

ZnO peut être déposé en utilisant différentes techniques physiques ou chimiques mais toujours en phase vapeur, y compris la pulvérisation magnétron. Il est relativement facile de préparer des films avec une orientation perpendiculaire pour des transducteurs qui fonctionnent en mode longitudinal.

Toutefois, la croissance de films ZnO polycristallin avec une structure inclinée est plus difficile. En fait, la forte tendance de ZnO à cristalliser dans la direction perpendiculaire à la

surface doit être surmontée, et les axes c de tous les grains doivent pointer dans la même direction pour avoir un coefficient de couplage K^2 plus élevé.

Ainsi, il faut être en mesure de contrôler l'orientation préférentielle de l'axe c le long de deux directions.

Pourquoi choisir l'oxyde de zinc ?

L'oxyde de zinc est le principal matériau qui se distingue dans tout notre travail, tant par sa technique d'élaboration compatible avec la microélectronique que par ses propriétés intrinsèques et exceptionnelles. Nous avons donc opté pour l'utilisation de l'oxyde de zinc comme film piézoélectrique à grand gap (3.33eV) ayant des propriétés physiques et électroniques pour des dispositifs fonctionnant à haute fréquence comme les dispositifs SAW. Le ZnO est apprécié pour son couplage électromécanique et ses propriétés piézoélectriques qui sont relativement importants comparées aux autres matériaux piézoélectriques non céramiques [Kirk 1988]. Les méthodes de dépôt du ZnO en couche mince avec des propriétés piézoélectriques sont bien maîtrisées. La méthode de dépôt retenue est *la pulvérisation magnétron*.

Après avoir justifié le choix de ZnO comme film piézoélectrique, nous rappelons un l'historique des travaux antérieurs publiés sur ZnO incliné en littérature, ses propriétés cristallographiques du matériau ZnO, sa composition atomique ainsi que son rôle en tant que matériau utilisé pour des applications en couches minces. Nous rappelons aussi le principe de la piézoélectricité, phénomène découvert en 1880 par les frères Curie.

Dans la dernière partie du premier chapitre, nous abordons la théorie de la propagation des ondes élastiques de surface, avec un rappel des notions de contraintes et déformations dans les solides et la loi Hooke.

I.2 ZNO AVEC AXE C INCLINE DANS LA LITTERATURE

La littérature a révélé quatre méthodes avec les quelles des films de ZnO avec axe c inclinés sont obtenus :

1) La croissance épitaxiale sur des substrats monocristallins :

Une inclinaison totale de 90° avec une orientation (100) est obtenue pour une croissance épitaxiale de ZnO sur un substrat monocristallin comme le saphir [Kim 1997]. Cette méthode donne des films homogènes et une bonne surface monocristalline est atteinte. Ce qui rend la tâche difficile pour la fabrication d'une couche acoustique ou un électrode en dessous du ZnO. Ce genre de couches est soit amorphe ou polycristallin.

Kadota et al, ont dopé la couche ZnO avec de l'aluminium. Ils l'ont utilisée comme électrode qui maintient une orientation appropriée. La résistivité de la couche résultante est élevée ($3 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$) comparée à celles des métaux (quelques $10^{-6} \Omega \text{cm}$); les pertes électriques sont considérables. Les auteurs n'ont pas fourni d'informations sur Le coefficient de couplage électromécanique K^2 [Kadota 2002].

2) Incorporation d'autres matériaux (des impuretés) dans le film :

le choix du substrat est divers c'est-à-dire qu'il peut être un substrat amorphe ou autre.

Foster et al, ont utilisé un substrat d'or (Au). L'incorporation des hydrocarbures crée au dépôt du dépôt un film à base de polymère organique sur lequel va être déposé un film ZnO ayant une orientation parallèle [Foster 1969].

Lehmann et al, ont obtenu des films pulvérisés ayant des orientations parallèles à la surface du substrat. Le dépôt de ZnO est effectué sur l'oxyde d'indium (ITO) déjà déposé sur un substrat de quartz [Lehmann 1973].

Wasa et al, ont co-pulvérisé le ZnO avec un taux faible d'aluminium dans un atmosphère oxydée. Ils ont utilisé une couche amorphe de SiO_2 et un substrat d'or. Les films ont montrés une orientation (110) parallèle à la surface du substrat. Ils ont trouvés des coefficients de couplage de 0.05 à 0.08 pour des films ZnO ayant des épaisseurs de 1 à $5 \mu\text{m}$ respectivement [Wasa 1974].

Veselov et al, et Yanagitani et al, ont montré que le ZnO incliné peu être obtenu en pulvérisant du ZnO sur des films fins d'aluminium polycristallin. Cependant, puisque l'aluminium s'oxyde rapidement en présence de l'oxygène, alors ils ont pulvérisé du ZnO sur une couche fine d' Al_2O_3 appelée couche amorphe [Veselov 2000] [Yanagitani 2005].

3) Influence des paramètres de pulvérisation (pression, position du substrat, magnetron...) :

Quelques auteurs ont traité l'influence de **la position du substrat** et la pression des gaz.

Kupranidhi et Sayer ont trouvé que l'orientation du film déposé dépend de la position du substrat par rapport au centre de la cible lorsque la pression est en dessous de 10mTorr [Kupranidhi 1984].

Jen et al. ont utilisé la méthode de Kupranidhi à partir de laquelle ils ont obtenu des films avec une inclinaison égale à 16° pour exciter les ondes de cisaillement mais ils n'ont pas donné le coefficient de couplage correspondant [Jen 1988].

D'autres auteurs ont étudié l'influence de *l'épaisseur de la couche* sur l'orientation de cette dernière [Lee 1996]. Il a été observé que lorsque l'épaisseur du film devient grande, l'orientation de l'axe c change de la perpendiculaire au parallèle par rapport au substrat, c'est-à-dire de l'orientation (002) au (101) au (110). La densité atomique diminue aussi dans cet ordre.

Dans cette même idée, et à *haute pression de dépôt*, la pulvérisation résulte des films avec des orientations (100) et (110) alors que l'orientation (002) est favorisée à basse pression. Ce pendant les orientations (100) et (110) nécessitent moins d'énergie pour leurs formations [Assouar 2001].

Krishnaswamy et al ont déposé des films de ZnO de 10 à 15° d'inclinaison sur des substrats de verre, placés avec un décalage d'environ 1 pouce par rapport au centre de la cible. Les colonnes obtenues sont orientées vers le centre de la cible [Krishnaswamy 1982].

Velselov et Dzhumaliev ont montré qu'il est possible d'obtenir des films inclinés par *l'adaptation de la forme du plasma (mélange gazeux)* [Velselov 2000]. Ils ont déduit qu'un plasma inhomogène est la cause d'une densité variable de particules pulvérisées; ce qui explique la formation d'une texture inclinée par la migration des atomes. Ils n'ont mesuré, ni l'angle d'inclinaison, ni le coefficient de couplage de leurs films.

Wang et Lakin ont étudié l'influence du *champ électrique*, ils ont obtenu une inclinaison de 25° du film ZnO avec une épaisseur de $2.8 \mu\text{m}$ sur un substrat de silicium [Wang 1982]. La structure périphérique de l'anode avec un potentiel de 40V est utilisée pour collecter les électrons du courant. La distribution du champ électrique créée par l'anode a un effet évident sur l'orientation du film. Wang et Lakin ont déposé des films avec une épaisseur de $2.8 \mu\text{m}$ mais ils n'ont pas fourni d'informations sur des films plus minces.

Aussi, Cerven et al, ont proposé une influence du champ électrique sur leurs films déposés [Cerven1993].

4) *Substrat incliné et incidence oblique des particules :*

Une vaste majorité des articles publiés, présente la croissance de ZnO incliné en utilisant la modification du substrat incliné pour l'obtention d'une *incidence oblique des particules*.

En 1969, Foster a montré que certaines directivités des particules pulvérisées sont essentielles pour le contrôle de la texture de ses films inclinés à 90° [Foster 1969].

Lehmann et Widmer, ont utilisé la pulvérisation cathodique pour le dépôt de ZnO avec une orientation parallèle à la surface. Ils ont réalisé la structure ZnO/ITO/Quartz. Ils ont utilisé un support incliné de 45° par rapport à l'anode sur lequel ils ont fixé leur échantillon. Ils ont déposé du ITP suivi du ZnO tout en gardant le même angle. Avec ces films, ils ont calculé un coefficient de couplage égal à 0.21 [Lehmann 1973].

En inclinant le substrat avec 15° par rapport à l'anode, Wang et Lakin ont ajouté une inclinaison de 15° pour leur films de ZnO déjà réalisés avec 25° d'inclinaison sur des substrats de silicium; ce qui leur a permis en finale d'avoir des films de 40° d'inclinaison [Wang 1983].

Howell et al, ont obtenu des films ZnO de 40° d'inclinaison en utilisant un support incliné de 40° par rapport à l'anode, sur lequel est fixé le substrat de silicium (111) [Howell 1987] [Howell 1988]. Ils ont aussi utilisé des couches amorphes de SiO₂ et d'Al₂O₃. Ils ont traité l'influence de la distance cible-substrat sur leurs dépôts. Pas de détails fournis sur le coefficient de couplage.

Cerven et al, ont pulvérisé des films ZnO avec une épaisseur 1.5µm sur du TiN et SiO₂ déjà déposés sur des substrats de silicium qui l'ont incliné de 0° à 60°. Ils ont obtenu des inclinaisons de l'axe c qui varient de 0.4° à 6.6° respectivement. Ils ont confirmé le fait d'augmenter l'angle d'inclinaison du support implique l'augmentation de l'angle d'inclinaison de l'axe c du film ZnO.

Lee et al, ont étudié l'effet de la pulvérisation avec incidence oblique sur les microstructurales modifications des films ZnO. En inclinant le substrat SiO₂ de 0° à 90°, ils ont obtenu des films avec une orientation (002) pour des faibles inclinaisons et une orientation (101) pour des fortes inclinaisons du support [Lee 1997].

Recemment, Yanagitani et al, ont obtenu une inclinaison complète de 90° de l'axe c en utilisant l'incidence oblique à 30°. Ils ont calculé un coefficient de couplage K² égal à 0.24 avec un substrat couvert par de l'aluminium [Yanagitani 2005].

[Link 2006] a bien expliqué le mécanisme de croissance pour des couches minces ZnO inclinées. Il a exploité trois procédés de dépôt à savoir :

- Procédé I : Pas de modification introduite à l'enceinte du dépôt. Il a observé 0° d'inclinaison pour le ZnO déposé face au centre de la cible par contre sur les côtés, il a obtenu des inclinaisons qui varient de 3.7° jusqu'à 11.9° , bien sûr avec l'utilisation du SiO_2 comme couche amorphe.
- Procédé II : l'utilisation d'un cache entre les deux électrodes. Il a déposé une couche amorphe de SiO_2 d'une épaisseur de 100nm sur un substrat de silicium. Il a obtenu un angle d'inclinaison de ZnO égal à 8° . Concernant, l'utilisation de Al_2O_3 de 100nm d'épaisseur comme couche amorphe, il a obtenu des inclinaisons qui varient de 3.5° jusqu'à 16° , tout dépend de la pression, de la puissance et de la température du substrat.
- Procédé III : Link, a utilisé un système complexe de 12 caches. Il a obtenu une couche ZnO avec 10° d'inclinaison par rapport à la surface, tout en utilisant une couche amorphe d' Al_2O_3 .

I.3 CARACTERISTIQUES DU MATERIAU ZNO

I.3.1 Existence du ZnO dans la nature

Le matériau ZnO se trouve dans la nature sous forme du minéral zincite. Il est produit en grande quantité dans les fonderies de zinc et est préparé de manière pure en brûlant du zinc à l'air ou en calcinant du carbonate de zinc ou du nitrate de zinc. Il a été longtemps utilisé en tant que pigment pour les peintures et en tant que revêtement en émail.

I.3.2 Structure et classification du ZnO

L'oxyde de zinc est un matériau qui cristallise dans la structure hexagonale wurtzite, il appartient à la classe 6mm, figure I.1 [Van de Pol 1996] [Cady 1964].

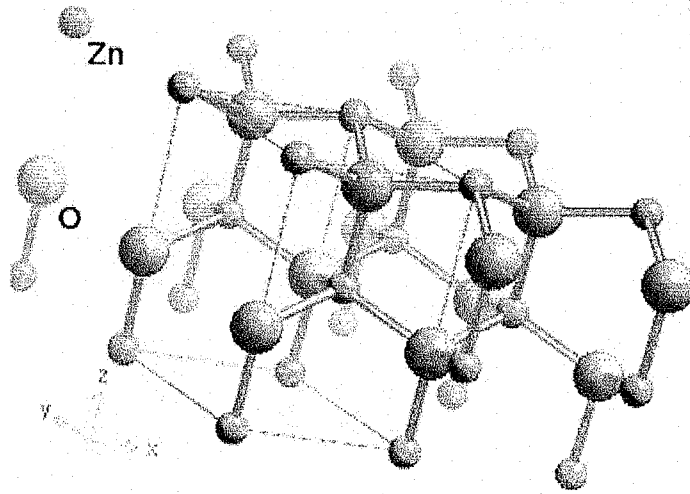


Figure I.1 : La structure hexagonale wurtzite de ZnO

Les ions oxygènes sont déposés suivant un réseau de type hexagonal compact. Un empilement atomique de type compact signifie que l'arrangement des sphères dans un même plan est le plus étroitement serré. Pour obtenir dans l'espace l'assemblage occupant le plus faible volume, il suffit de réaliser la superposition la plus dense de tels plans. Sur la figure I.1, on remarque que les ions de zinc de diamètre environ deux fois plus petits, occupent la moitié des cavités (ou bien les positions interstitielles) tétraédriques ayant le même arrangement relatif aux ions d'oxygène.

L'axe préférentiel de croissance pour le ZnO est l'axe c perpendiculaire (orientation 002), comme il peut être incliné ou parallèle à la surface.

La distance entre les plus proches voisins dans la direction de l'axe c, est petite par rapport aux trois autres directions. Ceci est à l'origine de la pyroélectricité de ZnO; ainsi le matériau est caractérisé par une polarisation électrique spontanée qui peut être modifiée en faisant varier la température. Chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène et vice versa. Donc le nombre de coordination est 4 ; 4 (Zn ; O) [Ravallei 1979]

Les dimensions de la maille hexagonale sont :

$$a = 3.24 \text{ \AA} \text{ et } c = 5.19 \text{ \AA} \text{ donc } \frac{c}{a} = 1.6$$

La valeur du rapport c/a est proche de celle de la structure hexagonale compacte idéale dont le rapport c/a est égale 1.63.

La distance séparant les plans réticulaires est donnée par la relation :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{I.1})$$

(h,k,l) sont les indices de Miller. La figure I.2 montre le système hexagonal avec ses dimensions et ses axes.

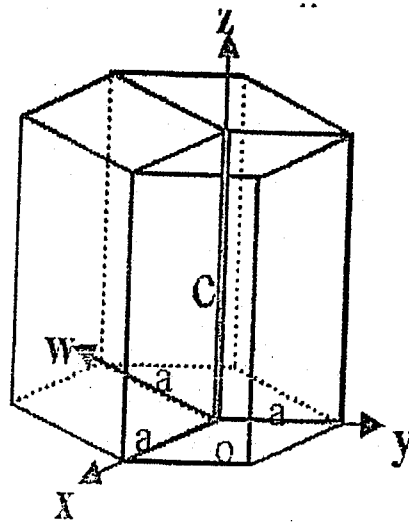


Figure I.2 : Le système hexagonal avec ses axes et ses dimensions

I.3.3 Propriétés et applications du ZnO

Les propriétés attractives de l'oxyde de zinc (semi-conducteur, photoconducteur) font de lui un matériau intéressant pour une application en optoélectronique et microélectronique. L'oxyde de zinc est un semi-conducteur II-VI de type n, sa bande interdite est large de l'ordre de 3.2eV. Il est connu pour sa stabilité chimique (comportement chimique amphotère) et pour ses propriétés photoélectriques [Inukai 1995] [Subramaniam 1999].

L'oxyde de zinc possède une grande transparence optique dans la région du visible et un indice de réfraction assez haut et sensiblement compris entre 1.996 et 2.006. Il a un grand coefficient de couplage électromécanique et de bonnes propriétés piézoélectriques. Grâce à ses excellentes propriétés piézoélectriques et l'avantage de pouvoir se graver facilement, le ZnO est utilisé dans plusieurs domaines microtechnologiques, exemple de la fabrication des filtres et des capteurs à base de dispositifs SAW [Lee 2003].

ZnO est un matériau anisotrope dont l'axe préférentiel de croissance cristalline est l'axe c perpendiculaire au substrat [Van de Pol 1996]. Les couches minces de ZnO servent comme couches guidantes en tant que transducteurs piézoélectriques dans les capteurs couvrant la gamme de fréquence allant de quelques kilohertz à une dizaine de gigahertz et dans les gammes acoustiques.

Les forts coefficients acousto-optique, électro-optique et optique non linéaire du ZnO, permettent également son utilisation comme guide d'onde optique. Le paramètre principal qui est le faible coût du ZnO, fait de lui un bon candidat pour *plusieurs applications industrielles notamment dans l'électronique, la microélectronique [Ben Amor 1998] et le photovoltaïque.*

Sur les tableaux I.1, I.2, nous présentons les constantes élastiques, piézoélectriques, diélectriques et la masse volumique du cristal de ZnO. Le tableau I.3 donne le coefficient de couplage électromécanique K^2 du ZnO. Les données relatives à la structure hexagonale de ZnO (JCPDS 80-0075) sont présentées sur le tableau I.4 et les principales données caractéristiques de différents matériaux piézoélectriques sont résumées dans le tableau I.5.

Système	classe	Régidités (10^{10} N/m ²)					Masse Volumique (g.cm ⁻³)
		C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₃₃	C ₄₄	ρ
Hexagonal							
Oxyde de Zinc (ZnO)	6mm	20.97	12.11	10.51	21.09	4.25	5.676

Tableau I.1 : Constantes élastiques et Masse volumique du ZnO.

Système	classe	Constantes Piézoélectriques (C/m ²)			Permittivité (10 ⁻¹¹ F/m)	
		e ₁₅	e ₃₁	e ₃₃	ε ₁₁	ε ₃₃
Hexagonal						
Oxyde de Zinc(ZnO)	6mm	-0.59	-0.61	1.14	8.33	8.81

Tableau I.2 : Constantes piézoélectriques et diélectriques du ZnO.

Coefficient	ZnO	Références
Coefficient de couplage électromécanique K ² (%)	6	[Emanetoglu 1997]
	7.8	[Royer 1996]

Tableau I.3 : Coefficient de couplage électromécanique K² de ZnO.

2θ (°)	hkl
31.7	1 0 0
34.4	0 0 2
36.2	1 0 1
47.5	1 0 2
56.5	1 1 0

Tableau I.4 : Données relatives à la structure hexagonale de ZnO (JCPDS 80-0075).

Matériaux	Coef. Piézo d (m/V)	Coef. Elastique (10^{-12} m ² /N)	Permittivité ϵ (10^{-11} F/m)	K_{ij} (%)
Quartz	2.31	12.79	3.9	0.103
LGS	6.36	8.73	16.77	0.17
LGN	6.43	9.2	17.7	0.16
LGT	7	9.5	16.4	0.18
LBO	2.6	8.81	7.4	0.10
GaPO ₄	4.5	17.93	5.13	0.15
GeO ₂	4.1	18	6.56	0.12
LiNbO ₃	20.8	5.78	39	0.44
LiTaO ₃	7	4.87	37.7	0.16
AlN	26.5	35.3	9.5	0.45
ZnO	5.4	7.86	7.83	0.22
BaTiO ₃ (4mm)	34	8.2	149	0.31
PZT5H	274	16.5	1300	0.39
PZN-PT	970	82	880	0.50

Tableau I.5 : Principales données caractéristiques de différents matériaux piézoélectriques.

I.3.4 Principaux paramètres pour les matériaux piézoélectriques

Le choix du matériau piézoélectrique est essentiel pour l'optimisation des performances du dispositif SAW. En effet, il faut, entre autres, que la masse volumique du matériau piézoélectrique soit proche de celle du substrat pour assurer un couplage de puissance efficace et que les matériaux composant la structure multicouche présentent un bon accord de maille.

En plus de la vitesse de propagation des ondes acoustiques de surface. Le choix de matériaux piézoélectriques pour des applications données est basé sur des paramètres essentiels tels que :

- Le coefficient du couplage électromécanique K^2 ; ce coefficient traduit l'efficacité de la conversion de l'énergie électrique en énergie mécanique et vice versa.

Caractérisant les matériaux piézoélectriques, il peut être mesuré en s'appuyant sur la formule suivante :

$$K^2 = 2 \left(\frac{V_0 - V_m}{V_0} \right) \quad (1.2)$$

V_0 et V_m sont respectivement les vitesses des ondes acoustiques de surface mesurées sur une surface libre et sur une surface métallisée.

- Le coefficient de température fréquence (Temperature coefficient Frequency : TCF), traduit la dérive de la fréquence sous l'effet de la température. Le tableau I.6 présente la valeur de ces deux coefficients pour quelques matériaux piézoélectriques.

Matériaux	Coupe cristallographique	K^2 (%)	TCF (ppm/°C)
Quartz	ST	0.14	0
	36Y	0.11	0
LiNbO ₃	128Y	5.50	74
	64Y	11.30	79
LiTaO ₃	X	0.64	18
	36Y	4.70	45
ZnO/saphir		4.50	43
ZnO/diamant		1.20	22
		5.00	30
SiO ₂ /ZnO/diamant		1.20	0
		3.90	0
LiNbO ₃ /diamant		9.00	25

Tableau I.6 : Coefficients K^2 et TCF pour quelques matériaux piézoélectriques et quelques structures [Dischler 1998].

I.4 LA PROPAGATION DES ONDES ELASTIQUES DE SURFACE

Nous abordons une étude théorique de la propagation des ondes élastiques de surface dans les solides et des différentes propriétés physiques qui caractérisent ces solides. Cette étude est nécessaire pour la conception et la réalisation des dispositifs à ondes élastiques. Elle est indispensable pour l'optimisation des performances du dispositif à réaliser et la réponse aux spécifications de l'application envisagée.

Nous rappelons les notions principales des contraintes, des déformations, la loi de Hooke ainsi que le phénomène de la piézoélectricité.

Nous présentons les équations générales de propagations des ondes de surface dans le but de présenter l'aspect physique du matériau ZnO utilisé comme couche mince.

I.4.1 Déformations

Sous l'action de forces extérieures, un solide subit une déformation si ses particules (atomes, ensemble d'atomes ou de molécules) se déplacent relativement les unes par rapport aux autres. Des contraintes dues aux forces moléculaires, qui tendent à le ramener dans son état de repos, apparaissent [Royer 1996].

Soit un repère orthogonal $(Ox_1x_2x_3)$ avec deux points M et N appartenant au solide et séparés d'une distance :

$dx = ON - OM$ de composantes dx_i :

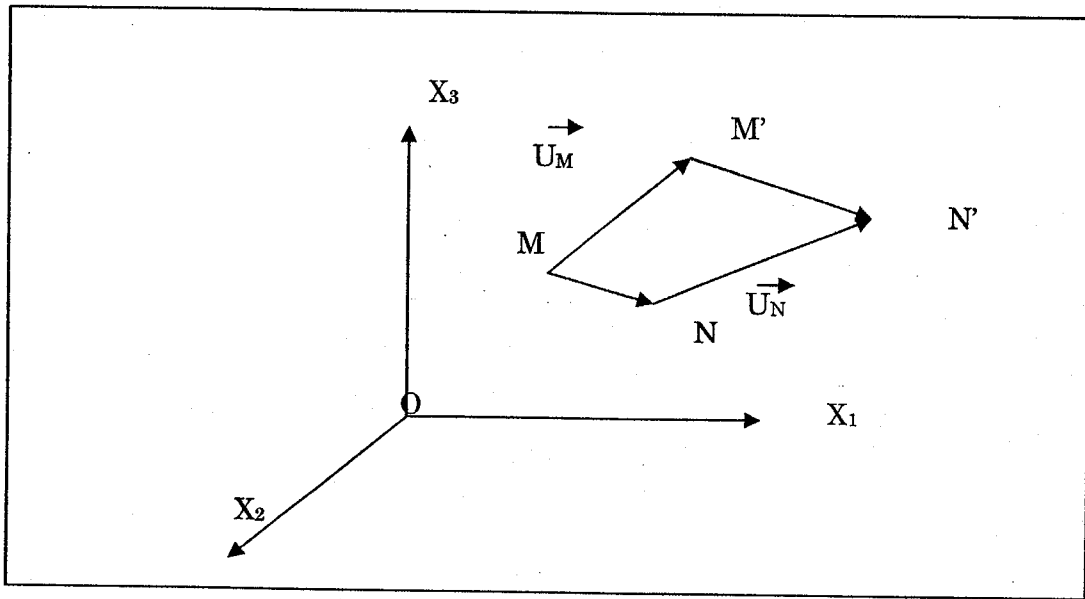


Figure I.3 : Déformation d'un solide.

Sous l'action des forces extérieures, le point M se déplace en M', figure I.3.

Ces deux points se déplaçant indépendamment, nous aurons en conséquence :

$$U_N = U_M + du \quad \text{d'où}$$

$$du = U_N - U_M \quad (I.3)$$

avec la convention des indices répétés, nous avons alors :

$$du = \frac{\partial u}{\partial x_i} dx_i \quad i = 1, 2, 3 \quad (I.4)$$

Après déformation, les deux points sont séparés par une distance dx' :

$$dx' = ON' - OM'$$

$$dx' = dx + du \quad (I.5)$$

Le carré de la distance dx' est donné par :

$$(dx')^2 = (dx + du)^2$$

$$(dx')^2 = (dx)^2 + 2(dx)(du) + (du)^2 \quad (\text{I.6})$$

Avec la relation (I.4) il devient :

$$(dx')^2 - (dx)^2 = \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \frac{\partial u_k}{\partial x_j} \right) dx_i dx_j \quad (\text{I.7})$$

Nous obtenons un tenseur symétrique de déformation d'ordre 2 sous la forme : [Landau 1959]

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \frac{\partial u_k}{\partial x_j} \right) \quad (\text{I.8})$$

Dans le cas des faibles déformations, le déplacement u_i est faible, $\frac{\partial u_i}{\partial x_j} \ll 1$. Ce qui permet de négliger le terme du second ordre $\left(\frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial u_k}{\partial x_j} \right)$ dans la relation (I.8).

La composante du tenseur des déformations est alors notée :

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (\text{I.9})$$

I.4.2 Contraintes

Soit un solide soumis à des forces extérieures et soit un élément de surface dS de normale n soumis à une force dF de composantes dF_i .

La surface dS peut être représentée par un vecteur de trois composantes :

$$dS_j = n_j ds$$

Alors nous pouvons déduire ce qui suit :

$$dF_i = T_{ij} dS_j$$

T_{ij} est le tenseur symétrique d'ordre 2 des contraintes.

Physiquement, T_{ij} représente la $i^{\text{ème}}$ composante de la force agissant sur l'unité de surface de normale parallèle à la direction j .

I.4.3 Loi de Hooke

Pour les faibles déformations, il a été observé expérimentalement que les déformations d'un solide sont linéairement proportionnelles aux contraintes qui lui sont appliquées.

Quand les déformations sont plus importantes, cette relation devient non linéaire mais le solide revient à son état initial quand les contraintes sont supprimées. Par contre, quand les déformations augmentent et dépassent une certaine limite, ces déformations ne sont plus élastiques.

Dans un solide non piézoélectrique, il existe une relation entre les contraintes et les déformations. A cet effet, le solide est élastique et il est en régime linéaire de déformation. Cette relation est connue sous le nom de loi d'Hooke et s'écrit sous la forme [Roy 1996]:

$$T_{ij} = C_{ijkl} S_{kl} \quad (\text{I.10})$$

Les C_{ijkl} sont les éléments du tenseur d'ordre 4 des rigidités élastiques et dépendent de la nature du matériau et de ses propriétés de symétrie. Les tenseurs T_{ij} et S_{kl} étant symétriques, nous notons ce qui suit :

$$C_{ijkl} = C_{jikl} \quad i, j, k \text{ et } l=1, 2, 3$$

La loi de Hooke peut aussi s'écrire en fonction des gradients de déplacements sous la forme :

$$T_{ij} = C_{ijkl} \frac{\partial U_l}{\partial X_k} \quad (\text{I.11})$$

I.4.4 Phénomène piézoélectrique

La piézoélectricité est un phénomène qui a été découvert en 1880, par Pierre et Paul-Jacques Curie [Curie 1880]. Elle est observée sur un grand nombre de matériaux cristallins. C'est la propriété que possèdent certains corps de se polariser électriquement sous l'action d'une force mécanique (effet direct) et, réciproquement, de se déformer lorsque nous leur appliquons un champ électrique (effet inverse). Dans ce cas, la loi de Hooke ne permet pas de décrire complètement la réponse d'un solide sous l'effet d'une contrainte. Ceci nous oblige à réécrire les dites relations en y ajoutant les termes d'origine piézoélectrique.

La relation contraintes - déformations devient :

$$T_{ij} = C_{ijkl} S_{kl} - e_{kij} E_k \quad (\text{I.12})$$

E_k est le champ électrique dérivé du potentiel Φ tel que :

$$E_k = -\frac{\partial \Phi}{\partial x_k} \quad (\text{I.13})$$

e_{kij} sont les constantes piézoélectriques en Coulomb/m². Le tenseur e_{kij} est symétrique

par rapport à ces deux derniers indices i et j :

$$e_{kij} = e_{kji}$$

Nous notons aussi que l'effet piézoélectrique direct modifie l'expression du vecteur déplacement électrique de la façon suivante :

$$D_i = \varepsilon_{ik} E_k + e_{ikl} S_{kl} \quad (I.14)$$

L'effet piézoélectrique est du au déplacement d'ions dans le cristal dont la cellule élémentaire est asymétrique [Cady 1964]. Sous l'effet de la compression, les ions de toutes les cellules élémentaires sont déplacés, ce qui engendre l'apparition d'une polarisation. Comme la structure cristalline est régulière, cette polarisation se propage vers d'autres cellules, créant ainsi une différence de potentiel entre certaines faces du cristal. Nous appelons ceci un dipôle. Nous pouvons alors imaginer une orientation des atomes définie par des vecteurs. Dans un monocristal, tous ces vecteurs sont dans un même sens et dans une même direction. Au contraire dans un polycristal, ces vecteurs vont dans tous les sens et toutes les directions.

Sous l'effet de la chaleur (agitation thermique), les atomes des polycristaux se déplacent facilement et rapidement, ce qui permet la production de l'effet piézoélectrique.

L'effet piézoélectrique inverse sera utilisé dans notre étude. Lorsque nous appliquons un champ électrique, une force importante est créée, causant un déplacement de quelques nanomètres.

I.4.4.1 Principe

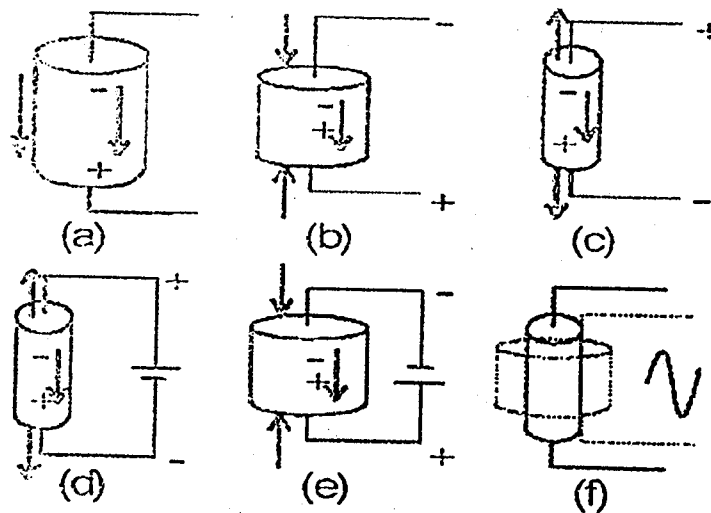


Figure I.4 : Principe de l'effet piézoélectrique.

Le principe est celui que nous utilisons dans les résonateurs à cristal; plus la lame est fine, plus la fréquence est haute. De plus lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au cristal, les ions, des cellules élémentaires sont déplacés par des forces électrostatiques; ce qui engendre la déformation mécanique du cristal. Ainsi nous voyons qu'avec un courant alternatif, le cristal se comprime et s'étire, figure I.4. Ce sont ces oscillations qui produisent le son.

Dans le matériau ZnO, la liaison zinc-oxygène est essentiellement polaire. L'électronégativité dans l'échelle de Pauling [Kobiakov 1980] de l'oxygène et du zinc est respectivement 3.5 et 1.6. Si nous isolons un tétraèdre composé d'un atome de zinc et quatre atomes d'oxygène et si nous négligeons le moment résultant lié à la pyroélectricité de ZnO, la somme des quatre moments dipolaires à l'équilibre, est nulle. Une compression du tétraèdre induit un moment dipolaire résultant qui est à l'origine de la piézoélectricité ZnO.

Sur le tableau I.5, nous présentons les principales données caractéristiques de différents matériaux piézoélectriques [Royer 1996].

I.4.5 Equations générales de propagation

Considérons un solide piézoélectrique localement en mouvement sous un champ électrique. En absence de force de volume, la relation fondamentale de la dynamique est définie par [Royer 1996]:

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} \quad (\text{I.15})$$

Si nous considérons que le champ magnétique créé par le champ électrique est quasiment nul (approximation dite quasi-statique), alors E dérive d'un potentiel et ses composantes sont alors données par l'expression (I.13).

En reportant (I.13) et (I.9) dans les relations (I.12) et (I.14) nous avons :

$$T_{ij} = \frac{\partial}{\partial x_k} [C_{ijkl} U_l + e_{kij} \phi] \quad (\text{I.16})$$

$$D_j = \frac{\partial}{\partial x_k} [e_{jkl} U_l - \varepsilon_{jk} \phi] \quad (\text{I.17})$$

L'application de l'équation de la dynamique (I.15) et de l'équation de Poisson suivante :

$$\frac{\partial D_j}{\partial x_j} = 0 \quad (\text{I.18})$$

donnent deux équations générales de la propagation des ondes élastiques, s'écrivant sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} &= C_{ijkl} \frac{\partial^2 u_l}{\partial x_j \partial x_k} + e_{kij} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_j \partial x_k} \\ e_{jkl} \frac{\partial^2 u_l}{\partial x_j \partial x_k} - \varepsilon_{jk} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_j \partial x_k} &= 0 \end{aligned} \quad (\text{I.19})$$

U_i et Φ sont respectivement le déplacement mécanique et le potentiel électrique.

ρ , C_{ijkl} , e_{kij} et ε_{jk} sont respectivement la masse volumique, le tenseur de rigidité, le tenseur de la piézoélectricité et le tenseur de la permittivité.

Le choix des solutions de ces deux équations générales permet de faire la distinction entre les ondes de volume et les ondes de surface. En effet, les ondes qui se propagent dans un substrat, continu et infini (sans limites), seront appelées les ondes élastiques de volumes.

En revanche, les ondes qui se propagent dans une partie confinée en dessous de la surface du substrat (quelques longueurs d'ondes), seront appelées les ondes élastiques de surface. Dans ce travail, nous nous limitons aux ondes élastiques de surface.

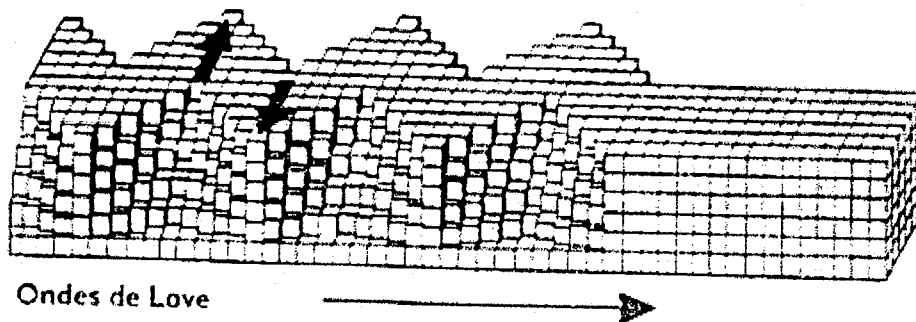
I.4.6 Les ondes de surface

Ce sont des ondes guidées par la surface de la terre. Leur effet est comparable aux rides formées à la surface d'un lac.

Elles sont moins rapides que les ondes de volume mais leur amplitude est généralement plus forte.

Nous pouvons distinguer :

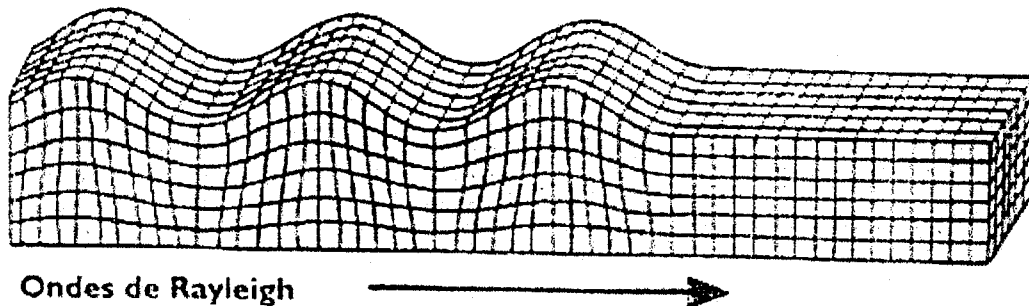
I.4.6.1 L'onde de Love : le déplacement est sans mouvement vertical. En 1911, Love montra l'existence d'une onde transversale polarisée horizontalement, se propageant dans une couche déposée sur un substrat semi-infini.



I.4.6.2 L'onde de Rayleigh [Viktorov 1967] : le déplacement des particules est à la fois horizontal et vertical. A la surface de tout milieu semi-infini, une onde complexe portant le nom de Rayleigh, qui fut découverte par celui-ci en 1885, peut être guidée. Son amplitude décroît exponentiellement pour s'annuler à quelques longueurs d'onde suivant la normale à la surface.

Dans le cas d'un solide isotrope, l'onde de Rayleigh est constituée d'une composante longitudinale et d'une composante transversale déphasées de $\pi/2$ contenues dans le plan sagittal, plan défini par le vecteur d'onde et la normale à la surface.

Dans le cas anisotrope, une troisième composante transversale s'ajoute. Le vecteur de polarisation décrit alors une ellipse inclinée par rapport au plan sagittal.



I.4.6.3 L'onde de Bleustein Gulyaev [Bleustein 1968][Gulyaev 1969] : la surface d'un milieu semi-infini piézoélectrique, la propagation d'une onde purement transversale, de polarisation parallèle à la surface, est théoriquement possible, figure I.5. L'épaisseur de la matière mise en vibration est plus grande que celle correspondante à celle de Rayleigh.

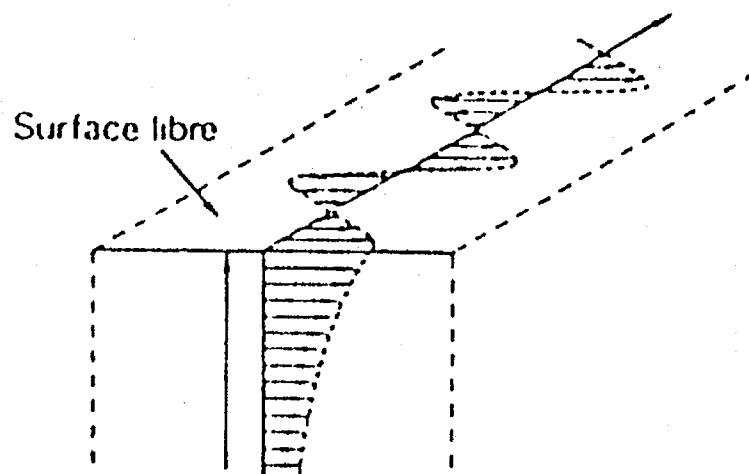


Figure I.5 : Onde de Bleustein-Gulyaev se propageant à la surface d'un matériau piézoélectrique [Royer 1996].

I.4.6.4 L'onde de Lamb [Viktorov 1967] : lorsque le matériau est limité par deux plans parallèles, deux ondes de Rayleigh indépendantes peuvent se propager sur chacun des plans tant que leur distance est grande devant la longueur d'onde. Quand l'épaisseur du matériau est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde, la superposition cohérente des deux ondes, conduit à des ondes de Lamb, symétriques ou antisymétriques, figure I.6.

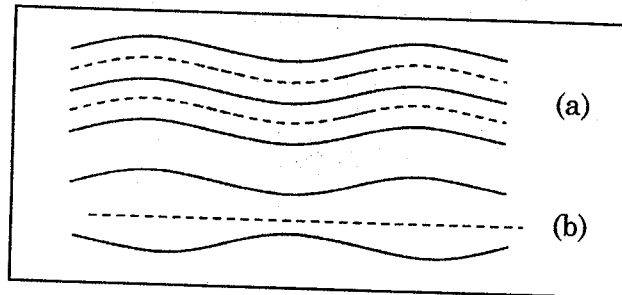


Figure I.6 : Ondes de Lamb. Déformation de la plaque : (a) mode antisymétrique, (b) mode symétrique.

I.5 CONCLUSION

Dans ce premier chapitre, en première partie, nous avons mené une étude théorique sur les caractéristiques structurales, la composition atomique, les propriétés du matériau d'oxyde de zinc ainsi que son rôle pour des applications en couches minces. Ce dernier est un matériau stable chimiquement et possédant une large bande interdite utilisée dans plusieurs domaines technologiques.

Nous avons donné un aperçu historique sur les travaux antérieurs effectués sur le dépôt des couches minces de ZnO avec axe c incliné en utilisant les quatre principales méthodes.

Par la suite, nous avons présenté le phénomène de la piézoélectricité, les déformations, les contraintes, la loi de Hooke ainsi que les équations générales de propagation des ondes acoustiques de surface.

REFERENCES

- [Assouar 2001] M. B. Assouar,
« Etude de dispositifs à ondes acoustiques de surface SAW à structure multicouche AlN/Diamant : croissance de matériaux en couches minces et technologie de réalisation »,
Thèse de doctorat, UHP Nancy I, p.154 (2001).
- [Ben Amor 1998] S. Ben Amor, G. Baud, M. Jacquet, N. Pichon,
Surface and Coatings Technology, p. 63, 102 (1998).
- [Bleustein 1968] L. Bleustein,
« A new wave in piezoelectric materials », Appl. Phys. Lett., Vol. 13, p.p. 412-413, (1968).
- [Cady 1964] Z. G. Cady,
« Piezoelectric », Ed. Dover, tome 1, chap. 8, (1964).
- [Curie 1880] M. Curie. P. Curie.,
Bull. Soc. Min. Paris 3, 90 (1880).
- [Dischler 1998] B. Dischler, C. Wild,
« Low-Pressure Synthetic diamond, manufacturing and applications », Springer (1998).
- [Djurisic 2002] A.B. Djurisic, Y. Chan, E.H. Li,
Mater. Sci. Eng., R 38, 237 (2002).
- [Emanetoglu 1997] N. W. Emanetoglu, S. Liang, C. Gorla, Y. Lu, S. Jen, R. Subramanian.
IEEE, New York, USA, p. 195, 1 (1997).
- [Fay 2000] S. Fay, S. Dubail, U. Kroll, J. Meier, Y. Zeigler, A. Shah,
Proceedings of the 16th Photovoltaic Solar Energy Conference, 362 (2000).
- [Foster 1969] N. F. Foster,
J. Appl. Phys. 40, 3887 (1969).

- [Fujishima 1976] H. Fujishima,
Proceeding 30th Ann. Symp. On Frequency Control, p.119, (1976).
- [Gabl 2004] R. Gabl, H. D. Feucht, H. Zeininger, G. Eckstein, M. Schreiter, R. Primig, D. Pitzer, W. Wersing,
« First results on label-free detection of DNA and protein molecules using a novel integrated sensor technology based on gravimetric sensor principales », Biosensors and bioelectronics 19, pp. 615-620, (2004).
- [Gulyaev 1969] Y. V Gulyaev,
« Electroacoustic surface waves in solids », JEPT lett, Vol 9, pp 37-38, (1969).
- [Howell 1987] D. Howell, L. Goddard, B. T. Khuri-yakub,
Proc. IEEE Ultrason. Symp., 381 (1987).
- [Howell 1988] D. Howell, S. Akamine, L. J. LaComb, B. Hadimioglu, T. R. Albrecht, B. T. Khuri-yakub, L. C. Goddard, T. E. Carver,
Proc. IEEE Ultrason, Symp., 677 (1988).
- [Inukai 1995] T. Inukai, M. Matswaka, K. Ono,
Thin Solid Films, p.22, 257 (1995).
- [Jen 1988] C. K. Jen, K. Sreenivas, M. Sayer,
J. Acoust. Soc. Am. 84, 26 (1988).
- [Kassis 2003] A. Kassis and M. Saad,
Solar Energy Materiels and solar cells, p.491, 80 (2003).
- [Kim 1997] Y. J. Kim, Y. T. Kim, H. K. Yang, J. C. Park, J. I. Han, Y. E. Lee, H. J. Kim, J.
Vac. Sci. Technol. A 15, 1103 (1997).

- [Kirk 1988] D. M Kirk and K. Kuramoto,
Proc. Of the 38th Electr. Components Conference, p.p. 114-118, New York (1988).
- [Kobiakov 1980] I. B. Kobiakov,
Sol. Stat. Com., p. 305, 135 (1980).
- [Krishnaswamy 1982] S. V. Krishnaswamy, B. R. McAvoy, W. J. Takei,
Proc. IEEE Ultrason. Symp., 476 (1982).
- [Kupranidhi 1984] S. B. Kupranidhi, M. Sayer,
J. Appl. Phy. 56, 3308 (1984).
- [Kushiya 2003] K. Kushiya, M. Ohshita, I. Hara, Y. Tanaka, B. Sang, Y. Nagoya, M. Tachiyuki, O. Yamase,
En. Mat. Sol. Cells, 75, 171 (2003).
- [Landau 1959] L. D Landau, E. M. Lifschitz,
« Theory of elasticity », Pergamon Press Ltd., (1959).
- [Lee 1996] Y. E. Lee, J. B. Lee, Y. J. kim, H. K. Yang, J. C. Park, H. J. Kim,
J. Vac. Sci. Technol. A 14, 1943 (1996).
- [Lee 2003] J. B. Lee, H. J. Kim, S. G. Kim, C. Seong, H. Wang, S. H. Hong, Y. H. Shin,
Neung. H. Lee,
Thin Solid Films, p.179, 435 (2003).
- [Lehmann 1973] H. W. Lehmann, R. Widmer,
J. Appl. Phys. 44, 3868 (1973).
- [Link 2005] M. Link, M. Schreiter, J. Weber, R. Primig, D. Pitzer, R. Gabl,
« Solidly mounted ZnO Shear Mode Film Bulk Acoustic Resonators for sensing Applications
in liquids », IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control,
Vol.53, No.2, pp.492-496, (2006).

[Look 2001] D.C. Look,
Mater. Sci. Eng., B 80, 383 (2001).

[Ravaille 1979] M. Ravaille,
« Chimie Générale », Ed. J. B. Baillière, Paris, (1979).

[Royer 1996] D. Royer, E. Dieulesaint,
« Ondes élastiques dans les solides », ed. Masson, Tome 2, chap.3 (1996).

[Rozgonyi 1966] G. A Rozgonyi and W. J. Polito,
Appl. Phys. Lett. 8, p.220, (1966).

[Subramanuam 1999] T. K. Subramanuam, B. Srinivasulu. Naidu, S. Uthanna,
Cryst. Res. Technol, p. 981, 8(34)(1999).

[Van de Pol 1996] C.M Van de Pol,
« Thin Film ZnO-Properties and Applications », Department of Electrical Engineering,
University. Vol. 69, N°12, (1996).

[Veselov 2000] A. G. Veselov, A. S. Dzhumaliev,
Techn. Phys. 45, 497 (2000).

[Viktorov 1967] I. A. Viktorov
« Rayleigh and Lamb waves », Plenum Press, New York (1967).

[Wang 1982] J. S. Wang, K. M. Lakin,
Proc. IEEE. Ultrason. Symp., 480 (1982).

[Wang 1983] J. S. Wang, K. M. Lakin,
Appl. Phys. Lett. 42, 352 (1983).

[Wasa 1974] K. Wasa, S. Hayakawa, T. Hada,
IEEE Trans. Sonics. Ultrason. SU-21, 298 (1974).

[Yanagitani 2005] Yanagitani, N. Mishima, M. Matsukawa, Y. Watanabe,
Proc. IEEE ultrason. Symp., 1824 (2005).

CHAPITRE II

**Différentes techniques de dépôt et de
caractérisation des couches minces.**

**Microtechnologies de réalisation des
microsystemes**

II.1 INTRODUCTION

L'appellation couche mince est réservée à des films d'épaisseur micronique ou submicronique . Les techniques utilisées pour déposer les films minces sont nombreuses et sont souvent liées aux propriétés que l'on souhaite obtenir. Le précurseur peut être gazeux, liquide ou solide. Les principales techniques utilisées pour réaliser des couches minces sous vide font appel à la technique de dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition : CVD) et de dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapor Deposition : PVD).

La technique qui nous intéresse plus particulièrement, dite PVD, utilise un précurseur solide dont nous éjectons les atomes pour créer une vapeur atomique qui se condense sur le substrat. Nous avons effectué des mesures expérimentales sur différents appareils disponibles au sein de la salle blanche du LPMIA. Nous présentons Les procédés technologiques intervenant dans la fabrication des dispositifs à ondes acoustiques de surface SAW à savoir le dépôt de couche mince d'aluminium, la photolithographie et la gravure.

II.2 DIFFERENTES TECHNIQUES DE DEPOT DE COUCHE MINCES

[Richard 1997]

II.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur CVD [Hu 1992]

La technique de dépôt par voie chimique permet de réaliser des dépôts sur un substrat chauffé, à partir de la décomposition de précurseurs gazeux tels que, les hydrocarbures, les organométalliques (Metal Organic chemical Vapor Deposition : MOCVD) [Shimizu 1982] et les hydrures. L'épaisseur des dépôts peut aller du micromètre voir plus de vitesses de dépôt pouvant varier de quelques micromètres à plusieurs dizaines de micromètres par heure. Cette technique permet de déposer des couches minces cristallines, polycristallines et amorphes, métalliques, diélectriques et supraconductrices. La structure granulaire et l'orientation cristallographique de croissance peuvent être contrôlées [Wittstruck 2003].

Cette technique possède cependant un inconvénient majeur lié à la température de dépôt. En effet, le substrat doit être chauffé à une température qui est en général comprise, selon les matériaux à déposer, entre 500°C et 2000°C, afin que les réactions chimiques voulues puissent avoir lieu. Or, de nombreux matériaux ne peuvent pas être chauffés à ces températures sans se détériorer ou subir des modifications de caractéristiques physiques. C'est pourquoi, le plus souvent, ce procédé de dépôt est assisté par plasma (Pulsed-Enhanced Chemical Vapor Deposition : PECVD) [Haga 2000]. Cette technique permet de réaliser des dépôts solides à partir de précurseurs gazeux et de réactions chimiques assistées par une décharge électrique. Ces décharges électriques peuvent être de différents types :

- Soit des plasmas thermiques tels que des arcs électriques à la pression atmosphérique.
- Soit des plasmas « froids » tels que les décharges entretenues (alternatives) à basses pressions : décharge DC, basse fréquence, radio-fréquence ou micro-onde (Micro wave : MPECVD).

Pour obtenir des grandes surfaces homogènes, la CVD a été modifiée en (Close Spaced Vapor Transport : CSVT) [ElHadj 2002] .Ceci est réalisable en diminuant la distance source-substrat à des valeurs de l'ordre du mm. Cette configuration permet aussi d'augmenter le taux de dépôt sans dépendre de la géométrie du substrat, ni de la vitesse du gaz de transport. La matière se dépose en face du point de départ, donc minimum de perte.

II.2.2 Dépôt physique en voie vapeur PVD

Le dépôt en phase vapeur physique PVD présente quelques avantages par rapport au dépôt chimique en phase vapeur. Il faut noter que les couches minces sont denses, le processus est facile à contrôler et il n'y a pas de pollution. Différentes techniques utilisant le PVD comme processus de dépôt, existent dont les plus courantes seront citées ci-dessous.

II.2.2.1 Ablation laser (Pulsed Laser Deposition PLD) [Jin 2000][Jin 2001]

L'ablation laser est une technique qui offre de larges possibilités pour l'élaboration de différents matériaux. Elle consiste à vaporiser dans une enceinte (figure II.1), sous vide ou en présence, d'un gaz neutre, une cible d'un matériau avec un faisceau laser à impulsion nano - pico - ou femtoseconde pour des densités de puissance suffisamment élevées (10^8 à 10^{10} W.cm⁻²) [Singh 1998] [Muller 1998] [Vispute 1998].

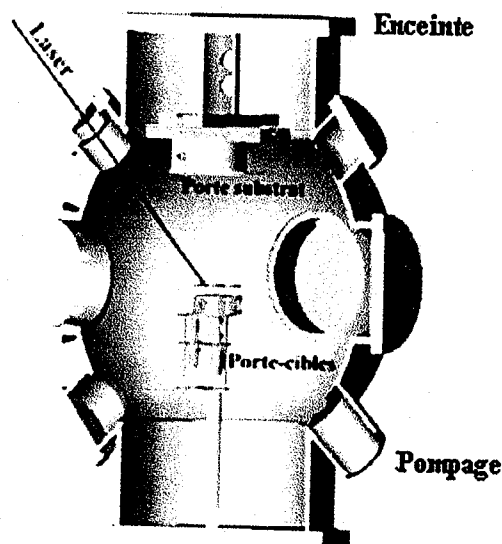


Figure II.1 : Schéma de l'enceinte ultravide et de son contenu.

Le plasma est généré perpendiculairement à la surface de la cible, constitué d'espèces (atomes, molécules, agrégats...) partiellement ionisées, que l'on peut collecter sur un substrat adéquat. Les caractéristiques physico-chimiques des dépôts obtenus dépendent des propriétés de la cible irradiée, des conditions d'irradiation (densité d'énergie, longueur d'onde et durée de l'impulsion laser), de la température du substrat et enfin de la nature et de la pression du gaz ambiant. Sous vide, les films obtenus présentent généralement une composition identique ou proche de celle de la cible irradiée. En présence d'un gaz réactif, le plasma peut interagir de manière complexe avec le milieu ambiant et conduire à la formation de couches présentant des propriétés très diversifiées, en terme de composition chimique, de structure cristalline et de morphologie. Le principal avantage de cette technique est le dépôt à température ambiante permettant ainsi le revêtement sur tous types de substrat allant des semi-conducteurs aux matériaux polymères.

II.2.2.2 Evaporation [Hanna 2001][Nakada 1998]

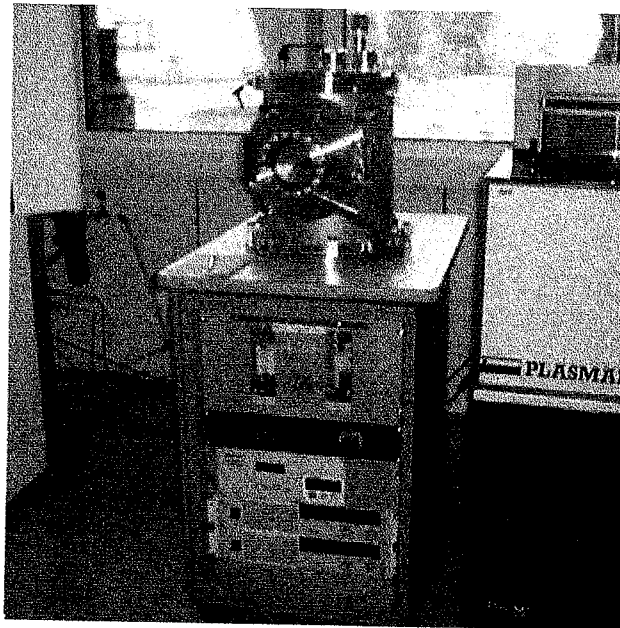


Figure II.2 : Dispositif d'évaporation disponible à la salle blanche du LPMIA.

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau déposé dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température, figure II.2 . Le matériau évaporé est déposé par condensation sous forme de film sur le substrat à recouvrir. Les diélectriques peuvent être déposés en présence d'oxygène pour les oxydes ou d'ammoniac pour les nitrures. Il existe plusieurs méthodes pour chauffer le matériau :

- à l'aide d'un filament réfractaire par Effet Joule,
- à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique, typiquement 5 à 10keV.
- à l'aide d'un laser.

Le premier sert à l'évaporation de matériau facile à fondre et le deuxième sert à l'évaporation de matériaux **réfractaires**. La vitesse de dépôt dépend de la température de la source, de la distance entre le creuset et le substrat mais aussi du coefficient de collage des espèces évaporées sur le substrat. Cette vitesse varie classiquement de 1nm/min à 10 μ m/min.

II.2.2.3 Epitaxie par jets moléculaires (MBE : Molecular Beam Epitaxy)

L'épitaxie sous vide ou par jet moléculaire est surtout employée pour l'élaboration de couches minces de semi-conducteurs III.V et II.VI, [Bean 1981][Favennec 1994][Chen 2001].

Le principe de l'épitaxie par jets moléculaires consiste à évaporer les matériaux dans une chambre où règne un vide de base de $5 \cdot 10^{-11}$ mbar environ, ce qui évite toute pollution de la surface; les flux atomiques ou de molécules sont dirigés simultanément de façon symétrique vers le substrat, dont la température peut varier. La stabilité thermique de la source d'évaporation permet d'atteindre des vitesses de dépôt aussi faibles que la monocouche par minute, figure II.3.

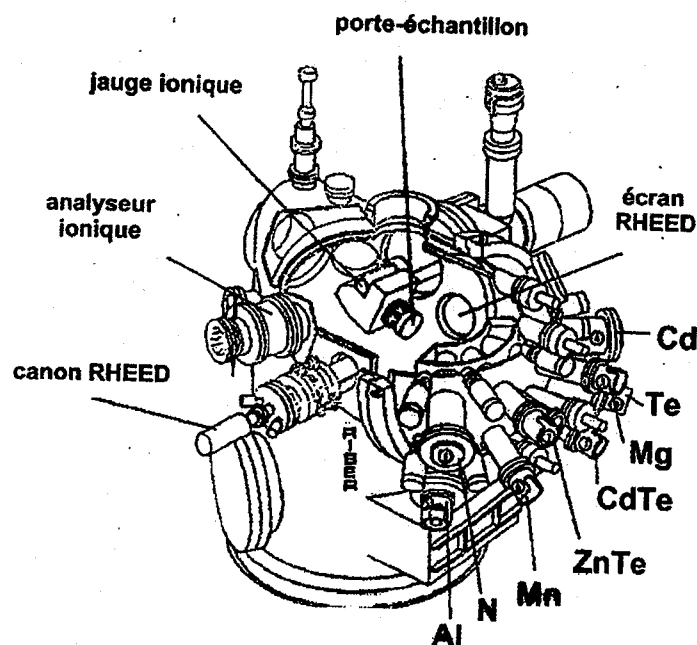


Figure II.3 : Vue d'ensemble de la chambre d'épitaxie par jet moléculaire et les différents composés utilisés.

Cette technique est particulièrement intéressante pour réaliser des échantillons bien cristallisés et monocristallins, des systèmes multicouches de couche très minces à base de semi-conducteurs ou de couches magnétiques. Par rapport aux autres techniques exposées, il s'agit de celle qui donne les couches minces les mieux cristallisées et atteignant des épaisseurs aussi minces que des fractions de monocouches.

De plus cette technique permet d'avoir : [Woodall 1992]

- un bon état de surface : rugosité inférieure à 10 Å,
- l'obtention de variations de dopage et/ou de compositions abruptes,
- d'opérer à une température de substrat relativement faible, ce qui permet d'éviter des phénomènes de diffusion couche-substrat,
- un bon contrôle de vitesse de croissance malgré qu'elle soit très faible, elle ne dépend pas de la température du substrat, mais par contre elle dépend de la distribution du flux de jet,
- une pureté des dépôts liée à la technique se faisant sous ultra-vide ($P \leq 5.10^{-11}$ Torr).

Des travaux ont été publiés sur le dépôt de ZnO par épitaxie par jets moléculaires comme ceux de [Fons 1999] [Chen.1998][Izyumskava 2004].

II.2.2.4 La pulvérisation cathodique (sputtering)

De nombreuses hypothèses concernant le mécanisme de la pulvérisation cathodique ont été avancées [Maclanahan 1991][Maissel. 1970]. Seulement trois hypothèses ont retenu l'attention mais, en réalité aucune n'est totalement acceptable. Les trois mécanismes doivent intervenir simultanément dans la pulvérisation cathodique par décharge à régime continu et seulement, suivant les conditions, un ou deux de ces mécanismes sont prépondérants. Nous analysons chacun d'eux.

a) Transfert de moment

La pulvérisation est l'effet résultant du transfert de moment entre l'ion incident et un des atomes du réseau cristallin (de la cible).

b) Élévation de la température

Un ion incident cède son énergie sur une petite surface hémisphérique de quelques distances atomiques de diamètre et provoque une volatilisation locale de la surface.

c) Théorie des moments

Cette théorie se base sur :

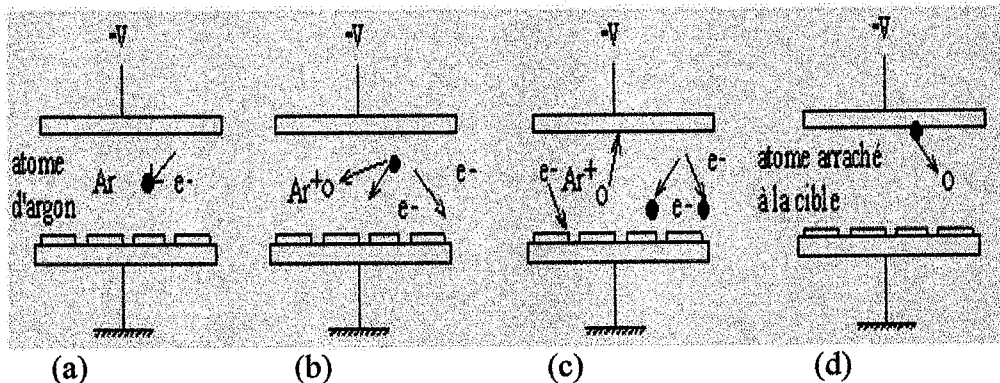
- Le taux de pulvérisation cathodique dépend de la masse des ions autant que de leur énergie; il est très sensible à l'angle d'incidence des ions de bombardement.
- Il existe un seuil d'énergie au dessous duquel le phénomène de pulvérisation n'apparaît pas.

- Le taux de pulvérisation décroît à très haute énergie du fait de la pénétration plus profonde des ions incidents dans le réseau cristallin (de la cible).
- Les atomes pulvérisés à partir de cibles monocristallines proviennent des directions de plus grande densité atomique.
- Il n'y a pas de pulvérisation sous impact électronique, excepté à très haute énergie.

Le bombardement d'une surface solide avec des ions énergétiques va éjecter des particules soit sous forme d'atomes isolés, ou bien des molécules [Richard 1994].

Ces projections se condensent sur un substrat et forment progressivement un revêtement dont l'épaisseur varie de quelques Å à quelques μm . Ce processus se déroule toujours dans une chambre à vide. La cible et le substrat sont placés dans celle-là et un vide est créé inférieur à 10^{-6} Torr. Les ions qui viennent frapper la cible sont le plus souvent des ions lourds issus d'un plasma de gaz neutre. Des gaz rares sont essentiellement utilisés parce qu'ils sont inertes chimiquement. Dans les conditions normales de température et de pression, les gaz ne conduisent pas l'électricité, en effet, ils ne comportent pas de charges libres mais uniquement des molécules neutres. Par contre, des conditions particulières telles qu'une élévation de température, une irradiation par photons ou l'application d'un champ électrique intense, font apparaître des charges libres dans le milieu qui devenant conducteur [Boulouz 1997]. Dans une enceinte à vide, sont placées deux électrodes planes et parallèles, distantes de quelques centimètres, la cathode étant reliée au pôle négatif d'un générateur de tension et l'anode à la masse [Thornton 1982]. Après avoir évacué la chambre à vide (10^{-7} Torr), un flux gazeux est introduit de façon contrôlée pour y ramener la pression à une valeur de 10^{-3} à 10^{-2} Torr selon les cas. Le champ électrique appliqué entre les deux électrodes provoque l'ionisation du gaz résiduel. Cette ionisation apparaît sous forme d'une zone luminescente localisée entre les deux électrodes. Au moment même, un courant électrique s'établit entre l'anode et la cathode. Ce courant est dû au fait que le gaz résiduel devient conducteur. Il contient alors des électrons qui sont attirés par l'anode et des ions positifs qui sont attirés par la cible.

Si le gaz introduit est de l'argon, le gaz ionisé se compose de molécules d'Ar, d'ions Ar^+ et d'électrons. Les charges libres peuvent se recombiner, soit dans le volume soit sur les parois de l'enceinte de pulvérisation. C'est pourquoi il faut un apport permanent d'énergie pour assurer un taux d'ionisation qui compense les pertes de charge : c'est le rôle du champ électrique. Les particules chargées acquièrent de l'énergie sous l'influence du champ électrique et vont par collisions échanger cette énergie avec d'autres molécules chargées ainsi qu'avec des molécules neutres. Les collisions inélastiques entre les molécules neutres et les électrons assurent l'ionisation du milieu et les collisions élastiques contribuent à établir l'isotropie de la distribution des vitesses et l'équipartition de l'énergie entre les particules.



- (a) : choc d'un électron sur un atome d'argon.
 (b) : ionisation de l'argon avec production d'un électron
 (c) : bombardement de l'ion argon sur la cible, choc des électrons sur des atomes d'argon et neutralisation d'électrons.
 (d) : éjection (émission) d'un atome de la cible vers les substrats.

Figure II.4 : Principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique.

d) Phénomène d'éjection des particules de la cible

Le bombardement ionique de la cible permet l'éjection de particules de la cible. Au moment de son émission la particule est caractérisée par son angle d'éjection et sa vitesse initiale, ainsi que sa position de départ à la surface de la cible.

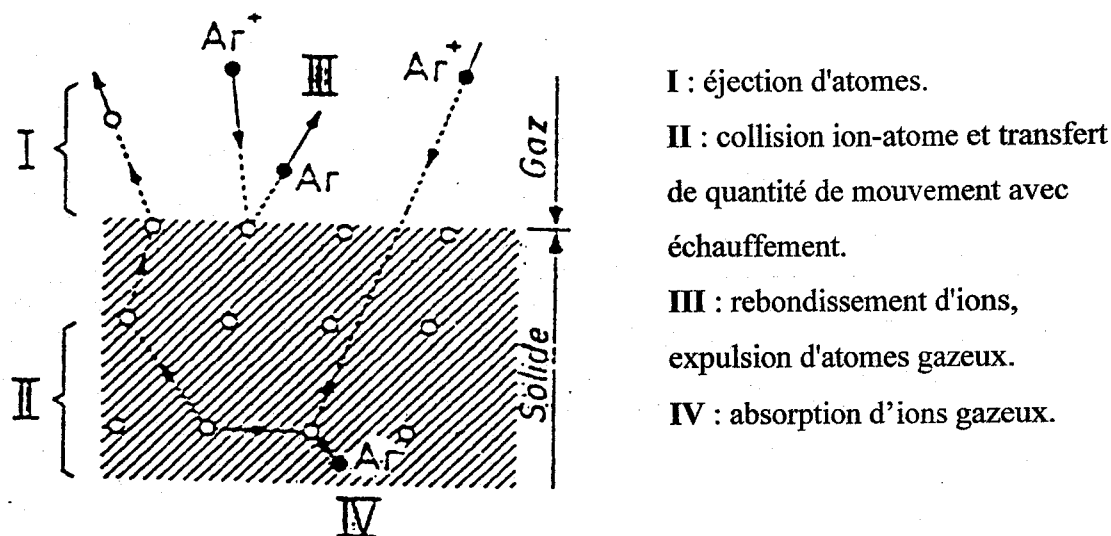


Figure II.5 : Mécanismes du phénomène d'éjection des particules de la cible.

Prenons le cas d'une particule de masse M_i (masse de l'ion incident) et de vitesse V_i qui impacte perpendiculairement à la cible avec une particule de masse M_t au repos. Tout d'abord le transfert d'énergie de M_i à M_t va repousser M_t vers l'intérieur de la cible, figure II.5. Cela signifie que pour qu'il y ait éjection, il faut qu'il ait une série de collision à l'intérieur de celle-ci. Le mécanisme de transfert d'énergie proprement dit se produit principalement dans une zone limitée à 10 Å sous la surface de la cible. Dans le cas d'une collision simple, une partie de l'énergie cinétique de la particule de M_i est transférée à M_t , cette énergie peut s'écrire comme suit :

$$\varepsilon = \frac{4 M_i M_t}{(M_i + M_t)^2} E \quad (\text{II.1})$$

E est l'énergie de l'ion incident. Nous évaluons le rapport de l'énergie transmise aux atomes contenus dans la cible à l'énergie incidente par la relation :

$$\frac{\varepsilon}{E} = \frac{4 M_i M_t}{(M_i + M_t)^2} = R_{\text{incident}} \quad (\text{II.2})$$

Quand on passe de l'argon ($Ar = 40$) à l'oxygène ($O = 16$), ce rapport passe de la valeur $R_{Ar} = 0.85$ à la valeur $R_O = 0.5$. Le phénomène de réflexion sur la cible est donc beaucoup plus important pour les atomes d'oxygène que pour ceux d'argon.

Pour le dépôt de toutes nos couches minces de ZnO, nous avons utilisé la technique de la pulvérisation magnétron. Cette dernière permet de déposer toutes sortes de matériaux : (métaux, diélectriques et céramiques). Il suffit que ceux-ci puissent supporter un léger échauffement d'une centaine de degrés et d'être mis sous vide.

d) Principe de fonctionnement

La pulvérisation cathodique a pour principe l'éjection entre une anode et une cathode d'atomes sous l'effet du bombardement d'une cible par des ions créés par décharge gazeuse, sous une atmosphère réduite (vide secondaire via une pompe turbo moléculaire), figure II.6. La cible source est portée par la cathode, le substrat sur lequel se déposent les atomes éjectés est également relié à la masse. La décharge est reliée par une tension qui est alternative avec une fréquence de 13.6 MHz.

La solution pour déposer de l'oxyde ou du diélectrique est de créer la décharge avec une tension alternative. L'Argon est toujours ionisé par le rayonnement cosmique. Il y a des ions positifs Ar^+ et des électrons dans l'enceinte. Lorsque la tension est positive, la cible va être bombardée par des électrons qui ont une très grande mobilité. Lorsque la tension est négative, ce sont les ions qui bombardent la cible. Au départ l'arrivée majoritaire d'électrons sur la cible par rapport aux ions positifs tend à charger la cible négativement. Or en se chargeant négativement, la cible aura tendance à attirer de plus en plus d'ions. Au final, il un état d'équilibre et une tension négative apparaissent sur la cathode. C'est la tension d'autopolarisation.

Pour optimiser le système de pulvérisation cathodique, nous utilisons une cathode magnétron possédant un champ magnétique crée parallèlement à la surface de la cathode. Grâce à ce champ confinant le plasma nous observons l'effet d'ionisation des électrons en nombre augmenté car le champ allonge leur trajectoire. Le bombardement ionique sur l'anode est diminué, ce qui permet de ne pas échauffer le substrat et d'éviter l'effet de ré-pulvérisation.

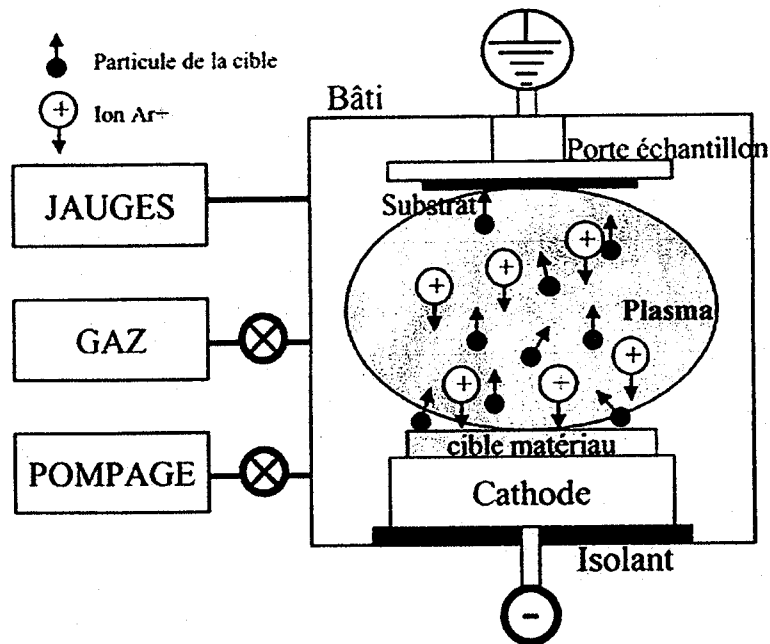


Figure II.6 : Schéma de fonctionnement de la pulvérisation cathodique.

II.2.2.5 La pulvérisation réactive [Zhang 2001][Lin 2001]

La pulvérisation est dite réactive lorsque nous utilisons en plus du gaz neutre de pulvérisation (l'argon), un gaz réactif tel que l'oxygène pour former des oxydes, ou de l'azote pour élaborer des nitrures.

En effet, pour la pulvérisation réactive, le choix de la cible et du gaz permet d'obtenir des films minces de compositions et de propriétés différentes. Dans une décharge de pulvérisation réactive, les électrons jouent un rôle important dans la dissociation, l'excitation et l'ionisation des molécules du gaz réactif.

Les avantages de la pulvérisation réactive sont :

- ❖ la possibilité de déposer des couches et de nombreux composés complexes à partir de cibles métalliques.
- ❖ le dépôt de couches de composition variable en faisant varier le pourcentage de gaz réactif.

Dans notre travail pour la croissance des couches minces d'oxyde de zinc, nous utilisons une cible ZnO dans un mélange gazeux d'argon et d'oxygène.

II.2.2.6 La pulvérisation Radio-fréquence

Un matériau isolant ne peut pas être pulvérisé en courant continu. La surface de cible se comporte comme un élément isolé électriquement et une charge d'espace positive se forme, réduisant progressivement la vitesse des ions incidents et le phénomène d'ionisation lui-même.

Pour remédier à cet effet, on utilise un procédé diode radiofréquence qui consiste à appliquer à la cible une tension qui s'inverse périodiquement, les deux alternances étant dissemblables. Les fréquences autorisées sont 13.56 MHz ou 27.12 MHz. Cette technique permet de déposer avec un seul appareil des couches minces isolantes, semi-conductrices et conductrices, comme notre cas le ZnO et d'autres matériaux comme l'AlN, GaAs, GaN, CdSe, SiO₂, ZrO₂, etc [Hisoyuki 1994].

II.2.2.7 Seuil de pulvérisation

L'effet de pulvérisation n'est sensible qu'à partir d'un certain niveau d'énergie de l'ion incident appelé seuil de pulvérisation. Ce niveau d'énergie dépend de l'ion incident, et du matériau bombardé. Il se situe toujours entre 10 et 30eV. Nous présentons quelques seuils de pulvérisation de quelques couples ions-cibles, sur le tableau II.1.

Cible	Ion	Ne	Ar	Kr	Xe
	Al	13	13	15	18
	Ti	22	20	17	20
	Cr	22	20	18	20
	Fe	22	20	25	23
	Ni	23	21	25	20
	Cu	17	17	16	15

Tableau II.1 : Seuils de pulvérisation, en eV, de quelques ions dont l'argon.

II.2.2.8 Rendement de pulvérisation

Le phénomène de pulvérisation est caractérisé au moyen d'un paramètre appelé rendement η . C'est un paramètre fondamental qui dépend des mécanismes de pulvérisation. Il est défini par le nombre d'atomes éjectés par ions incidents :

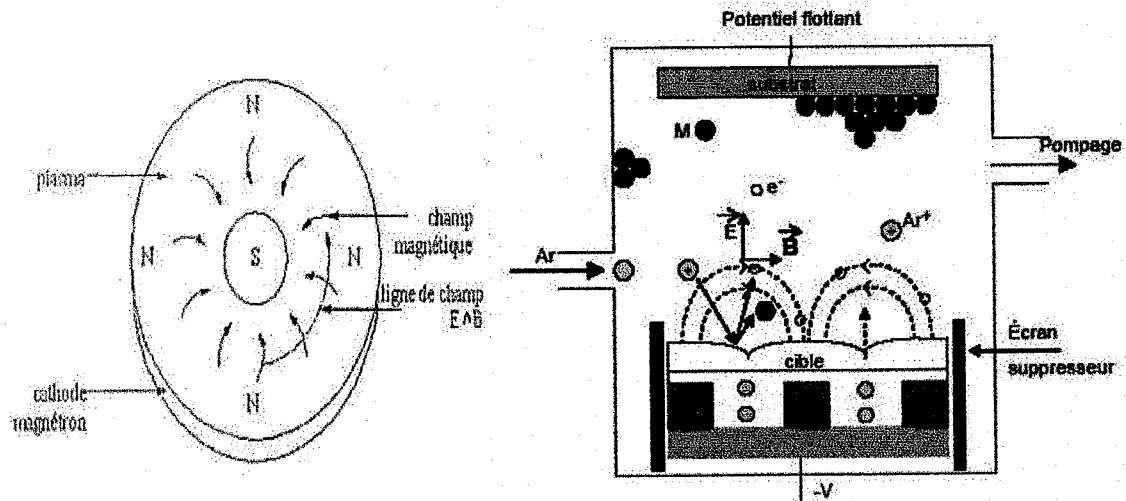
$$\eta = \frac{\text{nombre d'atomes éjectés}}{\text{nombre d'ions incidents}}$$

$$\eta = (C_{\text{est}}) \varepsilon \frac{E}{U} \alpha \left(\frac{M_t}{M_i} \right) \quad (\text{II.3})$$

$\alpha \left(\frac{M_t}{M_i} \right)$ est une fonction pratiquement linéaire de $\left(\frac{M_t}{M_i} \right)$, U est la chaleur de sublimation pour le matériau de la cible, E est l'énergie de l'ion incident, M_t est la masse de l'ion incident, M_i est la masse d'une particule de la cible en repos et ε est l'énergie cinétique partielle de l'ion incident.

Le rendement dépend à la fois de la nature des atomes constitutifs de la cible, du plasma et de l'énergie des ions incidents. Un facteur très important dans le mécanisme de la pulvérisation est la chaleur de sublimation U du matériau cible. Ceci est une différence marquée avec le processus thermique qui dépend essentiellement d'une énergie d'activation. Nous remarquons que la pulvérisation est une technique relativement indépendante des propriétés du matériau de la cible. Grâce à cette technique de dépôt, tous les éléments du tableau périodique ainsi que les alliages et les composés définis, ont pu être réalisés en technologie couche mince. C'est un avantage remarquable pour des réalisations de structure tels que les capteurs, les filtres, etc.

II.2.2.9 Les décharges magnétron



(a) : Vue de haut d'une cathode magnétron. (b) fonctionnement de la cathode magnétron.

Figure II.7 : La cathode magnétron (a) et son fonctionnement à l'intérieur de l'enceinte (b).

Le champ magnétique dans le dispositif magnétron détermine la zone de confinement électronique. Il constitue un piège à électrons; les courants électroniques $E \wedge B$ se referment sur eux mêmes. Par suite, les électrons présents dans le plasma (électrons indispensables au maintien de la décharge puisque ceux sont eux qui recréent constamment des ions par choc avec les molécules de gaz résiduel) sont déviés de leur trajectoire sous l'action du champ. Ils se déplacent dans une direction qui est à la fois perpendiculaire au champ électrique et au champ magnétique. Les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ, augmentant du même coup les probabilités d'ionisation par choc, lorsque le champ magnétique est concentré au voisinage de la cible et orienté de telle manière que les lignes de champ soient parallèles à la surface bombardée par des ions, les électrons secondaires, émis sous l'effet de l'impact des ions, sont concentrés devant la cible. Ils augmentent considérablement la densité ionique de la zone de plasma située devant la cible. Pour une même tension appliquée à la cible, les ions sont attirés vers la cible. Comme un ion expulse en moyenne le même nombre d'atomes d'un matériau donné, nous obtenons un effet de pulvérisation de beaucoup plus important notamment en présence de champ magnétique.

Pour résumer, il faut noter que l'intensité du champ magnétique permet d'augmenter l'efficacité du confinement. La zone où le champ magnétique est parallèle à la cathode, elle forme un tunnel de plasma dense conduisant localement à une pulvérisation plus importante de la cible. Aussi l'utilisation des cathodes magnétron permet d'obtenir des vitesses de pulvérisation élevées et/ou une utilisation à des pressions très basses (4×10^{-4} Torr). La cathode magnétron et son fonctionnement à l'intérieur de l'enceinte sont représentés sur la figure II.7 (a) et (b).

Une conséquence importante de l'effet de confinement des électrons au voisinage de la cible est la diminution considérable de l'échauffement du substrat. En effet, une part importante de cet échauffement est due au bombardement électronique du substrat par des électrons secondaires provenant de la cible. Le champ magnétique parallèle à la cible, piège ces électrons, les détourne de la trajectoire directe (cible-substrat) et permet de maintenir le substrat à une température voisine de la normale.

La pulvérisation cathodique est une technique fine qui dépend de plusieurs paramètres tels que , le débit et la pression des espèces gazeuses, la puissance appliquée à la cible, la température du substrat, la distance inter électrode et le bombardement ionique [Ondo Ndong 2003]. La pulvérisation est préférable à d'autres techniques de dépôts dans plusieurs applications et est due au large choix du matériau de la cible avec une meilleure adhésion sur le substrat [Madou 2002].

Cette technique présente beaucoup d'avantages tels que :

- ❖ la croissance de la couche peut être effectuée à température ambiante,
- ❖ une bonne adhésion des films sur le substrat,
- ❖ l'obtention d'un taux de dépôt assez élevé,
- ❖ la pulvérisation ne nécessite pas que le métal soit fondu,
- ❖ une bonne couverture de marches,
- ❖ la possibilité de nettoyer « in-situ » les substrats,
- ❖ la possibilité de déposer n'importe quel matériau,
- ❖ l'automatisation (débit, puissance, pression, temps, positionnement).

II.3 APPAREILLAGE EXPERIMENTAL

II.3.1 Description du bâti de dépôt AC 450

Nos dépôts de couches minces d'oxyde de zinc sont tous réalisés dans le bâti de pulvérisation cathodique AC 450 de type industriel. Il est installé à la salle blanche du LPMIA figure II.8, et est réalisé et adapté à la demande du LPMIA par la société Alliance Concept.

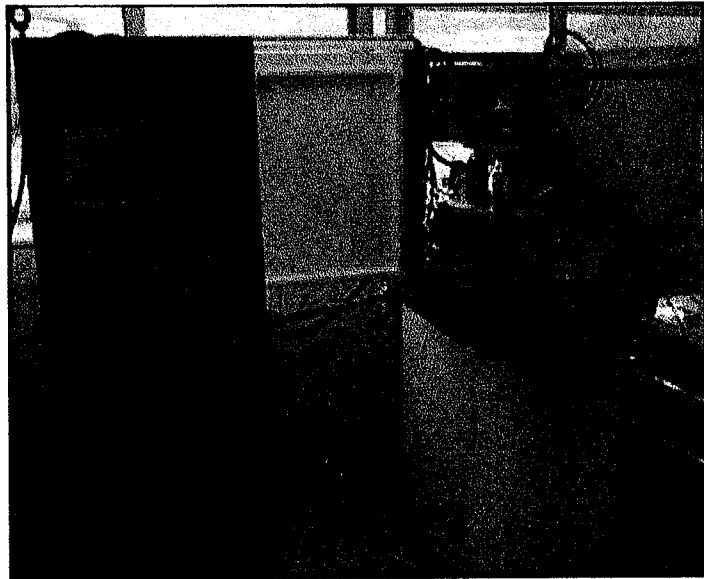


Figure II.8 : Bâti AC 450 disponible en salle blanche du LPMIA.

L'acquisition de ce bâti est faite pour répondre aux exigences du LPMIA, dans le but de pouvoir déposer des matériaux avec des propriétés bien déterminées, notamment des propriétés de piézoélectricité. Ce bâti purement expérimental se présente comme suit :

II.3.1.1 Enceinte de dépôt

Le bâti AC 450 est constitué d'une chambre de réaction réalisée en acier austénitique inoxydable et d'un sas. La chambre de réaction contient quatre cathodes, de 100mm de diamètre, sur lesquelles sont montées quatre cibles, deux d'aluminium, une d'oxyde de zinc et une de silicium. Elle contient aussi un porte-substrat mobile pour des substrats allant jusqu'à 3 pouces. La distance entre la cathode et l'anode est réglable et peut atteindre 100mm.

La chambre de réaction contient deux lignes d'introduction des gaz, un orifice de pompage secondaire, deux hublots : un de visualisation, un pour une caractérisation in-situ et une bride de montage du sas de chargement et de déchargement.

Le sas de chargement et de déchargement réalisé en aluminium, permet le transfert de substrat, il permet aussi d'atteindre un vide poussé dans la chambre de réaction dans un temps relativement faible. Le mécanisme de transfert à commande manuelle est constitué d'un ensemble axe, levier et permet de déposer l'échantillon sur le porte-substrat. Il est isolé de la chambre de réaction par une vanne à clapet. Ce sas dispose d'orifices pour le pompage primaire et pour la jauge à vide *Pirani* (10 mbar à 10^{-3} mbar), d'un orifice pour la pompe secondaire *ALCATEL* (ATP 80), d'une électrovanne de mise à l'atmosphère (azote sec), d'une sécurité d'ouverture de la vanne d'isolation (communication sas/chambre possible uniquement si le sas est sous vide) et d'une sécurité de fermeture de la vanne d'isolation (fermeture impossible en cours de transfert).

Le porte-substrat est une monoplaque et peut accueillir des substrats de 2 à 3 pouces. Ils sont chargés sous vide à partir du sas. Le porte-substrat dispose d'une partie active de 75 mm de diamètre qui peut être chauffée jusqu'à 800°C et peut être aussi polarisée en RF. Il est mobile en rotation motorisée et équipé des éléments suivants :

- ❖ un élément chauffant permettant d'atteindre 800°C et un dispositif de mesure et de régulation de la température,
- ❖ un système de refroidissement par circulation d'eau,
- ❖ une liaison à un générateur RF de 300W à travers un passage rotatif approprié et un adaptateur d'impédance automatique,
- ❖ un dispositif de mesure de la tension d'autopolarisation du substrat,
- ❖ un système de rotation motorisé du porte-substrat autour de l'axe du réacteur pour positionner le substrat en regard de la cible en mode dynamique et statique.

Concernant la disposition des cibles dans la chambre de réaction, la platine inférieure de cette chambre comporte quatre orifices périphériques et un orifice central permettant de loger :

- a) les quatre cathodes magnétron DC/RF de 100 mm de diamètre, refroidies à l'eau, équipées de supports des cibles qui sont fixés à clampage permettant le remplacement facile et un excellent refroidissement.

Chaque cathode est équipée des éléments suivants :

- 1) un système de translation manuelle commandé de l'extérieur pour régler en hauteur la position des cibles avec une course de ± 20 mm par rapport à la position moyenne. Dans la position moyenne la distance cible-substrat est de 70 mm,
- 2) un système d'écrans protecteurs démontables pour éviter la contamination d'une cible par les autres,
- 3) un dispositif de commutation manuelle des cibles aux alimentations DC et RF.
- b) Quatre caches cibles indépendants manuels, actionnés par un vérin pneumatique et commande à bouton (automate programmable).

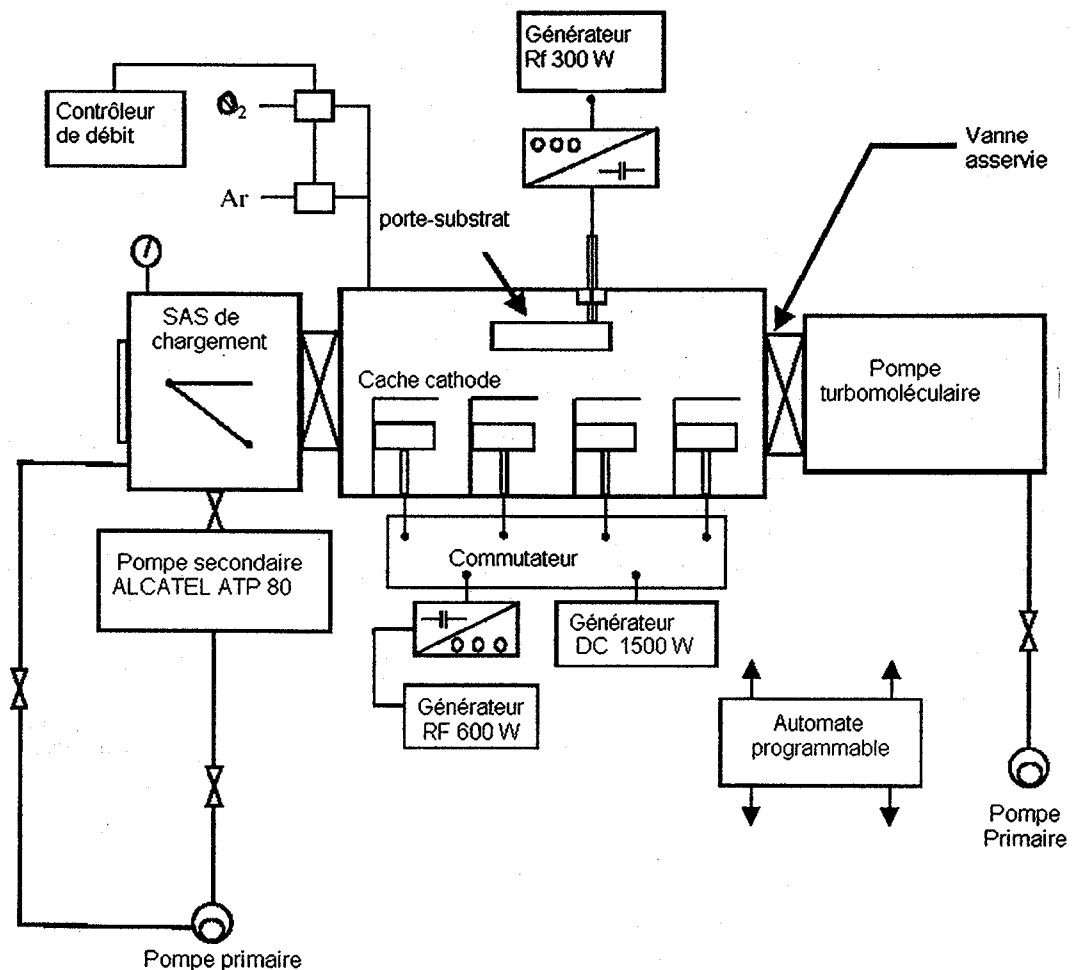


Figure II.9 : Schéma du dispositif expérimental AC 450.

II.3.1.2 Alimentation

a) Alimentation cibles : les cibles peuvent être polarisées en RF ou en DC, les sources d'alimentation consistent en :

- ❖ un générateur radio fréquence *HUTTINGER* (13.56 MHz) de 600 W et son adaptateur d'impédance automatique. Ce générateur comprend un wattmètre pour la puissance incidente et un wattmètre pour la puissance réfléchie.

- ❖ un générateur à courant continu *HUTTINGER* de 1.5 kW, équipé aussi de deux wattmètres pour la mesure de la puissance incidente et réfléchie.

Chaque générateur peut être manuellement et indifféremment vers l'une ou l'autre des cathodes.

b) Alimentation porte-substrat : elle consiste en un générateur radio fréquence *HUTTINGER* (13.56 MHz) de 300 W et son adaptateur d'impédance pour le porte-substrat (dépôt d'isolants).

II.3.1.3 Vide et alimentation de gaz

a) Vide du sas : il est assuré tout d'abord par une pompe primaire à palettes *ALCATEL* 2005 (5m³/h) isolée par une vanne; elle est équipée d'un filtre anti-rétrodiffusion d'huile. Le vide secondaire est assuré par une pompe turbomoléculaire *ALCATEL* ATP 80 (80l/s). La mesure de la pression s'effectue à l'aide d'une jauge.

b) Chambre de réaction : le dispositif de pompage dans la chambre de réaction permet d'obtenir un vide limite de 9.10^{-8} mbar, et comprend :

- ❖ une pompe primaire à palettes *ALCATEL* 2015 (15m³/h) équipée d'un filtre anti-rétrodiffusion d'huile,

- ❖ une vanne d'asservissement de la pression équipée d'un dispositif motorisé. La pression est ainsi ajustée grâce à un asservissement assuré via la jauge capacitive,

- ❖ une vanne d'équerre de prévidage,

- ❖ une vanne de remise à l'atmosphère (azote sec),

- ❖ une pompe secondaire turbomoléculaire *ALCATEL* ATP 400 (400l/s).

La mesure de pression est effectuée par :

- ❖ une jauge capacitive ($10 - 10^{-3}$ mbar) pour la mesure de la pression de travail,
- ❖ une jauge *Penning* pour la mesure de la pression limite,
- ❖ une jauge *Pirani*.

c) Alimentation de gaz : l'enceinte de dépôt comprend deux lignes de gaz en acier inoxydable. Chaque ligne comprend une vanne d'arrêt électromagnétique et un régulateur de débit massique qui pourra être calibré via l'automate en fonction du gaz utilisé.

II.3.1.4 Cibles

Sur les quatre cathodes du bâti sont placées quatre cibles : deux cibles d'aluminium pour le dépôt d'aluminium et le dépôt de nitrure d'aluminium, une cible de silicium et une cible d'oxyde de zinc. Ces quatre cibles d'un diamètre de 107.5 mm et d'une épaisseur de 6.35 mm, présentent une pureté de 99.99%.

II.4 DIFFERENTES TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS STRUCTURELLES

Puisqu'il est nécessaire de déterminer les propriétés des couches minces élaborées en vue de la réalisation des dispositifs à ondes élastiques de surface OES, des méthodes de caractérisations structurelles ont été utilisées pour trouver les meilleures qualités cristallines des ces couches. La structure cristalline est étudiée par la technique de diffraction de rayons X. la morphologie de surface de nos couches est observée par le microscope électronique à balayage MEB. La composition atomique de nos films est donnée par la Spectroscopie par Energie dispersive des rayons X et les épaisseurs de nos couches minces sont mesurées par le profilomètre Dektak et sont ensuite confirmées par le microscope électronique à balayage.

II.4.1 Diffraction des rayons X

Technique de base de la caractérisation des matériaux, la diffraction de rayons X permet la détermination des phases minérales micro et poly-cristallines des matériaux. Cette méthode n'est applicable qu'à des matériaux composés d'un nombre relativement important de cristaux aux orientations non préférentielles (céramiques, roches et monocristaux).

L'état cristallin est caractérisé par la répartition tri périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires (hkl). Les distances interréticulaires sont de l'ordre de 0.15 Å - 15 Å et dépendent de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Elles sont constantes, caractéristiques du cristal et peuvent être calculées grâce à la diffraction de rayons X.

L'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière donne naissance au phénomène de diffusion cohérente dans toutes les directions. Lorsque la distribution des atomes est périodique, les ondes diffusées peuvent conduire à des interférences si elles sont en phase. Les directions pour lesquelles les ondes émises sont en phase correspondent à la condition de diffraction définie par la relation de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (\text{II.4})$$

d_{hkl} étant la distance inter-réticulaire d'une famille de plan (hkl), θ est l'angle d'incidence des rayons X par rapport à la surface de l'échantillon, λ est la longueur d'onde du faisceau incident, n est un entier qui représente l'ordre du mode de diffraction. Cette condition dépend de la distance des plans réticulaires du réseau cristallin. Ainsi, chaque famille de plans de distance inter-réticulaire d_{hkl} est à l'origine d'un faisceau diffracté sous l'angle d'incidence θ unique. Les spectres de rayons X obtenus nous permettent de calculer les paramètres cristallins de nos matériaux selon l'équation suivante :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{II.5})$$

L'intensité de l'onde diffractée est mesurée par un compteur disposé symétriquement à la source X par rapport à la normale à l'échantillon. Le principe du diffractomètre θ - 2θ est de fixer la source de rayons X et de faire tourner le compteur d'un angle 2θ lorsque le goniomètre qui porte l'échantillon, tourne d'un angle θ , figure II.10. Un balayage des angles θ est alors effectué. Lorsqu'un angle correspondant à une famille de plans (hkl) dans les conditions de Bragg est atteint, le compteur enregistre une augmentation de l'intensité réfléchie. Ainsi, la position des pics sur le diagramme d'intensité réfléchie en fonction de l'angle d'incidence θ est caractéristique du réseau cristallin.

La procédure d'identification du réseau cristallin est basée sur la méthode des poudres dans laquelle on suppose que la probabilité de trouver une famille (hkl) en position de Bragg est identique à toute famille $(h'k'l')$, ce qui est le cas dans un assemblage de fins cristaux en nombre suffisant ou dans un échantillon polycristallin où la taille des grains ne dépasse pas $50\mu\text{m}$. C'est de cette façon qu'est construite la banque de données d'échantillons de référence des fichiers ASTM, (American Society for Testing and Materials) [ASTM 2001].

Une fois le composé identifié, il devient alors possible d'estimer l'orientation préférentielle de l'échantillon en comparant les intensités diffractées de chaque pic avec celles de l'échantillon de référence en poudre. La réflectométrie θ - 2θ de nos échantillons est suffisante et peut être assimilée à un diagramme de poudre en rayons X. Ainsi, pour un composé polycristallin, si un pic de diffraction correspondant à une famille de plans (hkl) a une intensité plus importante sur l'échantillon que sur la référence ASTM, toutes les intensités des pics principaux normalisées, nous parlons alors d'orientation préférentielle suivant la direction (hkl) .

Tous nos films minces ont été caractérisés par le dispositif de diffraction de rayons X situé au Laboratoire de Chimie du Solide Minérale (LCSM) de l'université Henri Poincaré Nancy I. le diffractomètre utilisé est composé d'un goniomètre CGR type C, d'une source de rayons X produisant les radiations $K\alpha$ et $K\beta$ du cuivre ($\text{Cu}K\alpha$) d'une longueur d'onde $\lambda = 0.154 \text{ nm}$, d'un monochromateur qui élimine les radiations $K\alpha_2$ et $K\beta$ et d'un détecteur. Le rayonnement $K\alpha$ s'effectue sous une tension de 40kV et un courant de 20mA .

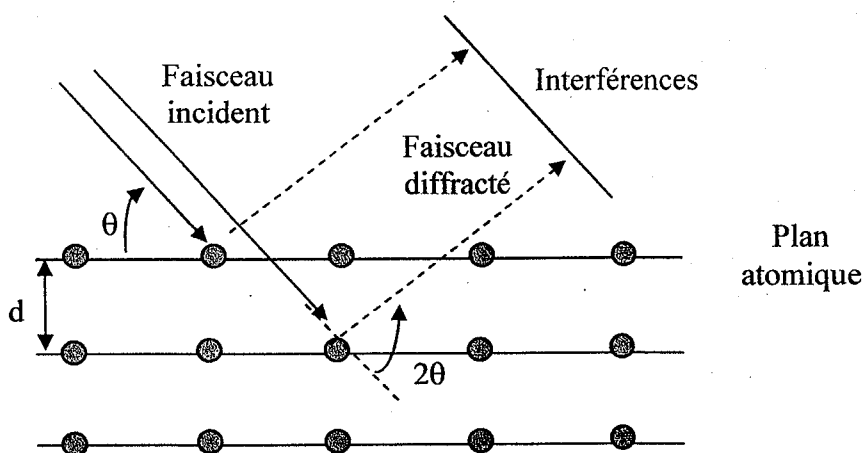


Figure II.10 : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives pour un matériau cristallin. Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre.

II.4.2 Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage est un moyen de caractérisation structurale très poussée. Sa technique consiste à balayer un élément de surface de l'échantillon pour lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident [Rossi 1997]. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. L'interaction de ce faisceau avec la surface à observer induit l'émission d'électrons secondaires, qui après détection de manière synchrone avec le balayage du faisceau d'électrons primaires, permet de reconstruire en noir et blanc l'image de la surface analysée. En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former les images. Pour être détecté, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements.

Le principal avantage de cette technique est qu'il ne nécessite pas de préparation particulière de l'échantillon. Cependant, l'échantillon doit être conducteur pour éviter une accumulation des charges en surface. Les substrats isolants sont métallisés avec une fine couche d'or.

Durant nos analyses, nous avons utilisé successivement trois types de microscopes électroniques à balayage :

- Le microscope électronique du LPMIA, il est de type JOEL 6500F, c'est un microscope à émission de champ à cathode chaude.
- L'ancien microscope du Service Commun Microscopie Electronique et Micro-sonde (SCMEM) de l'université Henri Poincaré, de Nancy I. C'est un microscope de marque « HITACHI » et de type S2500 (LaB₆) avec une cathode chaude.
- Et le nouveau microscope électronique installé en mois de Mars 2007 au (SCMEM). C'est un « HITACHI » S4800 avec un canon à effet de champ et une cathode froide.

La caractérisation de nos films minces d'oxyde de Zinc par cette technique permet d'analyser la morphologie structurale de la surface de ces films ainsi que de mesurer leurs épaisseurs avec une grande précision et confirmer celles déjà mesurées par profilométrie.

II.4.3 Spectroscopie par dispersion d'énergies des photons X : (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy : EDXS)

Nous avons utilisé cette technique de caractérisation pour obtenir la composition atomique des couches minces ZnO déposées sur silicium. Elle nous donne avec une bonne précision, le taux de zinc et d'oxygène dans les films.

L'analyse EDXS utilise l'interaction du faisceau d'électrons du microscope électronique à balayage avec l'échantillon à analyser. Cette interaction produit, entre autre, une émission de rayons X. Les rayons X émis proviennent des raies d'émission des niveaux profonds qui sont excités par le faisceau d'électrons. Ces raies d'émission, caractéristiques des atomes présents dans le film, sont analysées par un détecteur multicanal et nous obtenons le spectre d'émission du matériau. L'analyse quantitative est effectuée par comparaison avec l'analyse de standards de composition connue. Cette analyse permet de sonder un volume important de matériau. L'épaisseur analysée dépend de l'énergie des électrons, dans notre cas, elle est de l'ordre de quelques microns.

II.4.4 Mesure des épaisseurs des films par profilométrie et vitesse de dépôt

Pour mesurer les épaisseurs de nos couches de ZnO déposées, nous avons utilisé un profilomètre haute résolution DEKTAK³ST disponible en salle blanche du LPMIA, figure II.6. Cette appareil scanne de façon mécanique la surface d'un échantillon. Une pointe est déplacée à la surface de l'échantillon et les variations de hauteur sont enregistrées par l'appareil et analysées par un logiciel installé sur un ordinateur à côté. Pour mesurer l'épaisseur des couches de ZnO, nous avons effectué des marches (trous) sur la surface des l'échantillons, en appliquant une résine qui recouvre l'oxyde de zinc suivie par la technique lift-off.

La pointe de ce profilomètre est en diamant et présente un rayon de courbure de 2.5 μm ; la résolution en hauteur est comprise entre 1 à 2 nm, l'amplitude du scanne est entre 50 μm à 50 mm, l'appareil possède une force de contact réglable de 1 à 50 mg et l'épaisseur des échantillons utilisables ne doit pas dépasser les 40 mm.

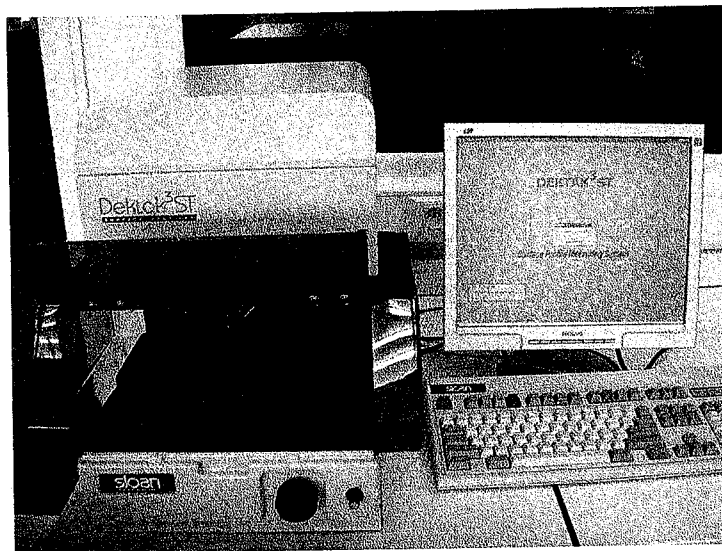


Figure II.11 : Photo d'un profilomètre disponible en salle blanche du LPMIA.

La taille de nos échantillons est de (1.5cm*1.5 cm), la longueur de balayage est de 300 μm avec 6000 points de mesures et la force de contact entre la pointe et l'échantillon est de 0.2 mN.

L'épaisseur de la couche déposée, nous donne la vitesse de croissance v de cette couche en connaissant le temps t nécessaire du dépôt, suivant la relation suivante :

$$v = \frac{e}{t} \quad (\text{II.6})$$

II.5 MICRO-TECHNOLOGIES DE REALISATION DES DISPOSITIFS A ONDES ELASTIQUES DE SURFACES.

Après avoir présenté les différentes techniques de dépôt des couches minces et de caractérisations structurelles dans la première partie de ce chapitre, l'objectif visé dans cette deuxième partie est de développer les technologies de réalisation des transducteurs à électrodes interdigitées (IDTs) sur la surface d'un matériau piézoélectrique qui est l'oxyde de zinc dans notre cas. La mise en œuvre d'un IDT nécessite plusieurs micro-technologies de la microélectronique à savoir le dépôt de la couche mince d'aluminium, la photolithographie et la gravure. Nous présentons les appareils expérimentaux qui nous ont permis d'accomplir ces procédés et les études réalisées par cet appareillage.

Il faut noter que l'évolution considérable que les procédés technologiques ont connus ces dernières années, a permis de réaliser des composants électroniques, optoélectroniques et photoniques de plus en plus performants, plus sophistiqués et miniatures, grâce notamment au grand développement des techniques de lithographie.

II.5.1 Dispositifs à ondes élastiques de surfaces SAW

Les dispositifs à ondes élastiques de surface ont connu ces dernières années une forte évolution grâce à leurs domaines d'applications tels que les télécommunications mobiles et capteurs de pression, de gaz, de température et liquide. La course perpétuelle vers les hautes fréquences a mené les chercheurs à réfléchir sur les nouveaux moyens pour pouvoir réaliser des dispositifs SAW fonctionnant à de très hautes fréquences (supérieur à 1 Ghz).

Le principe de fonctionnement d'un dispositif à onde acoustique de surface est basé sur le pouvoir d'un matériau piézoélectrique de transformer des signaux électriques en vibrations mécaniques et vice-versa, doté d'une structure métallique interdigitale.

Le schéma de principe d'un tel filtre est présenté sur la figure II.12. Le signal électrique d'entrée génère une déformation qui devient une onde progressive dans un matériau piézoélectrique recouvert avec des électrodes interdigitées.

Cette onde de déformation se propage à la vitesse du son vers l'extrémité opposée et engendre, par effet piézoélectrique inverse, une tension qui est la réplique de la tension d'entrée. L'effet fibre apparaît dans le fait que seuls, sont propagés les signaux ayant une fréquence dans une bande de fréquence (bande passante). Elle est centrée sur une fréquence moyenne :

$$f_0 = \frac{V_R}{4d} = \frac{V_R}{\lambda} \quad (\text{II.7})$$

où V_R représente la vitesse du son dans le matériau piézoélectrique et λ la périodicité spatiale des électrodes interdigitées, qui est souvent quatre fois la largeur d'un doigt ou la distance entre deux doigts voisins.

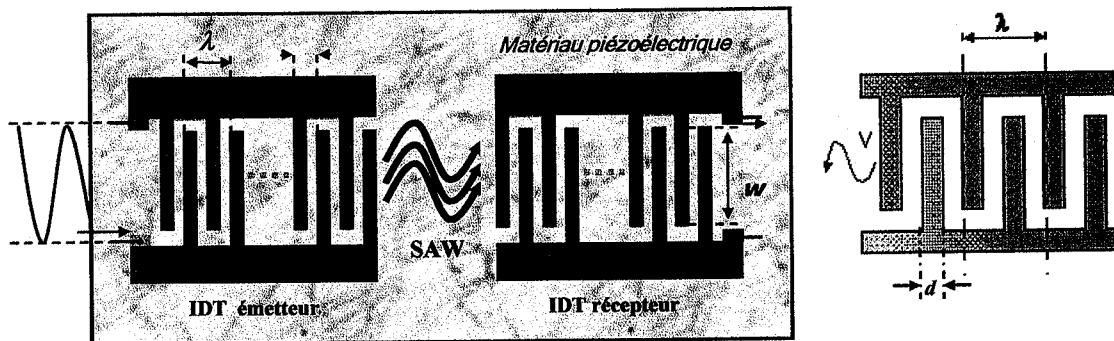


Figure II.12 : Schéma de principe d'un dispositif à ondes acoustiques de surface.

L'augmentation de la fréquence $f_0 = \frac{V_R}{4d} = \frac{V_R}{\lambda}$ peut être réalisée, entre autres, par l'accomplissement d'une structure multicouche composée d'un matériau à forte vitesse de propagation des ondes élastiques, tels que le diamant ou le silicium et d'une couche d'un matériau piézoélectrique. Ce genre de structure a commencé à être développé depuis une quinzaine d'années.

II.5.2. Dépôt de couche d'aluminium pour la réalisation des transducteurs interdigités

Les dispositifs à ondes élastiques de surface sont composés d'un substrat piézoélectrique sur lequel, sont déposés deux transducteurs interdigités.

Les transducteurs interdigités sont, en général, réalisés à partir d'une couche d'or ou le plus souvent d'aluminium à cause du paramètre coût. Nous ferons le choix de les réaliser à base d'une couche d'aluminium essentiellement pour deux raisons :

- le dépôt d'aluminium est plus facile à réaliser que celui de l'or, vu que le dépôt de ce dernier nécessite le pré dépôt d'une couche d'adhérence Nickel/Chrome.
- vu sa faible masse volumique par rapport à celle de l'or, les IDTs à base d'aluminium sont mieux disposés à vibrer en haut fréquences. De plus, l'utilisation d'un matériau léger réduit l'amortissement des ondes de surface [Campbell 1998].

Le dépôt d'aluminium est réalisé dans une décharge d'argon magnétron en courant continu (DC) figure II.13. La cible est alors bombardée par des ions positifs du plasma. Suite à ces interactions, il y a éjection d'atomes ou d'ions de la cible. Les atomes ainsi pulvérisés dans toutes les directions, se condensent notamment sur le substrat placé au dessus de la cible.

Le dépôt d'aluminium est effectué sur des substrats piézoélectriques. Ses derniers sont chargés dans la chambre de réaction via le sas. Le vide résiduel dans la chambre est de 2×10^{-7} mbar. La chambre de réaction est tout d'abord mise en laminage, puis nous ouvrons la vanne de la ligne d'argon, nous réglons la pression de la chambre à 3×10^{-3} mbar par la vanne du laminage, puis nous injectons une puissance continue de 100w. Le plasma d'argon est amorcé entre la cible et son cache qui la sépare du porte-substrat. Nous procédons à une pulvérisation de quelques minutes (5 à 10 minutes) afin d'éliminer toute contamination et toute oxydation ou nitruration de la surface de la cible dûes aux autres dépôts précédents effectués dans le même bâti. Après la pré-pulvérisation, nous ouvrons le cache et nous lançons le décompte simultanément. Une fois le dépôt terminé, nous déchargeons le porte-substrat via le sas et nous récupérons nos substrats métallisés. Le contrôle de l'épaisseur des couches déposées est réalisée par la mesure du temps de dépôt à partir du moment d'ouverture du cache isolant la cible par rapport au substrat.

Les conditions de dépôt d'aluminium sont regroupées dans le tableau II.2 suivant :

Ar (débit sccm)	Pression (mbar)	Puissance (W)	Temps de dépôt (s)	Vitesse de dépôt (nm/min)
16	3×10^{-3}	100	90	100

Tableau II.2 : Conditions de dépôt de couches d'aluminium [Assouar 2001].

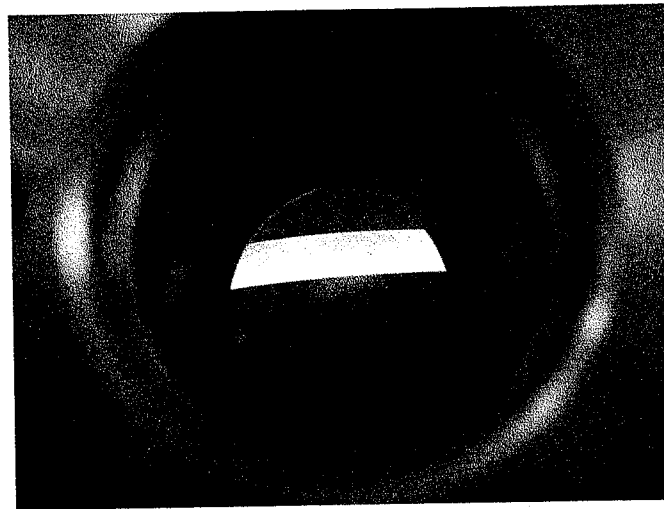


Figure II.13 : Photo prise à travers l'hublot de l'enceinte d'un plasma d'argon au cours du dépôt d'une couche d'aluminium.

II.5.3 Lithographie

L'industrie de la microélectronique dont les technologies sont en évolution permanente, recherche à obtenir des composants avec des motifs de plus en plus petits et des densités d'intégration de plus en plus grandes.

La lithographie est la technique de base permettant la fabrication de microstructures; elle permet de reproduire la forme du dispositif dans une couche sacrificielle, la résine, pour mettre en forme la couche active lors d'une étape de transfert [Kirchauer 1998][Connedera 1999].

Elle consiste à transférer les motifs désirés sur un substrat. L'inscription de ces motifs dans un film mince de résine est réalisée à l'aide d'une interaction localisée entre cette couche et un faisceau de particules. Les différentes techniques de lithographie se caractérisent ensuite par le type d'interaction utilisé.

La lithographie nécessite, d'abord, la fabrication d'un masque présentant les motifs à transférer. Ensuite une couche de résine photosensible aux rayons UV est appliquée sur le substrat de façon uniforme en utilisant une tournette à force centrifuge. La résine est exposée au travers d'un masque à l'aide d'une lampe UV pour un temps déterminé. Le substrat est enfin immergé dans une solution alcaline afin de développer l'image transférée. La résine restante sur le substrat va servir de masque pour la gravure.

Il existe ainsi des différentes lithographies : (photolithographie, lithographie électronique, lithographie ionique..). Pour notre application, nous nous sommes intéressés à la photolithographie.

La photolithographie est une technique qui consiste à transférer des motifs de taille micrométrique d'un masque sur un substrat. Cette transformation est rapide et simultanée, mais elle dépend de la qualité du masque. La technique de la photolithographie s'apparente à la photographie, puisqu'elle comporte une étape d'insolation, de révélation puis de développement.

II.5.3.1 Les outils expérimentaux

a) Le photo masque

Le masque utilisé est généralement une plaquette de verre recouverte d'une couche de chrome ou d'oxyde de fer dans laquelle sont gravés les motifs. Le substrat de verre employé doit être homogène et d'une grande transparence optique au rayonnement utilisé.

Après le dépôt de la couche métallique (aluminium), la plaquette est insolée aux endroits désirés puis révélée. Une telle méthode permet d'atteindre des motifs de l'ordre d'un micron. Pour des dimensions plus fines, une insolation électronique est nécessaire.

Selon leur principe de fonctionnement, les masques de photolithographie sont divisés en deux catégories :

- Masque binaire conventionnel dont la caractéristique de transmission est binaire, 1 pour transparent et 0 pour opaque,
- Photo masque à déphasage, plus performant que le masque binaire du fait que dans ce cas l'amplitude et la phase sont employées pour stocker les informations concernant la transmission du masque.

Le masque que nous avons employé au LPMIA pour la réalisation des dispositifs SAW est fabriqué au Laboratoire d'Analyse et Architecture des Systèmes (LAAS).

b) Résine pour la photolithographie

Une résine photosensible est une solution organique sensible aux photons de longueur d'onde allant de 200 à 500nm. Selon sa composition, elle a deux comportements possibles quand nous l'exposons sous un rayonnement de photons émettant dans la gamme des ultraviolets. On peut utiliser deux types de résine photosensible :

- **La résine positive** qui permet de reproduire le motif du masque mère. L'illumination ultraviolette provoque une fragmentation des chaînes polymériques et favorise la solubilité du polymère aux développeurs hydroxydiques. La partie insolée est dissoute par la base, tandis que la résine non exposée a une solubilité très faible.

Une résine positive conventionnelle se compose généralement de trois éléments [Conneder 1999].

La matrice est un polymère qui améliore la résistance mécanique du film de résine, le composé photosensible (PAC) est un composé organique (Diazoquinone) qui absorbe les photons dans une gamme de longueur d'onde donnée et qui confère à la résine la sensibilité aux radiations UV. Le solvant maintient la résine en état liquide pour permettre l'étalement (P.G.M.E.A : 1-méthyl-2-propyl-acétate)

- **La résine négative** utilisée pour le procédé lift-off, où le négatif du motif du masque mère est reproduit. La résine insolée ne se dissout pas dans le développeur au contraire de la résine non insolée (polymérisation de la résine).

Dans la plupart des résines négatives, la polymérisation induite par le rayonnement entraîne une augmentation du poids moléculaire, ce phénomène de gonflement limite la résolution pendant l'étape de développement. Pour cette raison, les résines négatives sont remplacées par les résines positives lorsque la résolution des traits devient inférieure à 2 μm . La résine positive présente de meilleures caractéristiques que la résine négative et une utilisation plus aisée. Par conséquent, la résine négative ne sera utilisée que lorsque le procédé ne permet pas d'utiliser la résine positive ou du moins, quand l'utilisation de celle-ci négative s'avère plus pratique (cas du lift-off).

c) Outils d'insolation et leurs limites

Les machines les plus utilisées pour accomplir ce procédé sont appelées machines de duplication ou plus couramment machines d'alignement de masque. La figure II.14 montre que l'insolation de la plaquette peut se réaliser de différentes manières :

- par contact,
- par proximité,
- par projection.

Chacune d'entre elles présente ses avantages et ses inconvénients. Par exemple, la technique par contact donne théoriquement la meilleure définition des motifs, et nous oblige à une parfaite planéité des masques et des substrats, ce qui peut détériorer le masque après chaque opération de masquage en raison des frottements importants à l'échelle microscopique. La projection semble a priori moins bonne en résolution, comme le montre la figure II.15, en raison des effets de diffraction de la lumière, mais permet par contre d'effectuer une réduction; dans ce dernier cas, la fabrication du masque est plus simple puisqu'elle n'exige pas une définition au moins égale à celle du motif reporté sur la plaquette. Actuellement la fabrication dans tous les semi-conducteurs en technologie 0,18 μm se fait par projection.

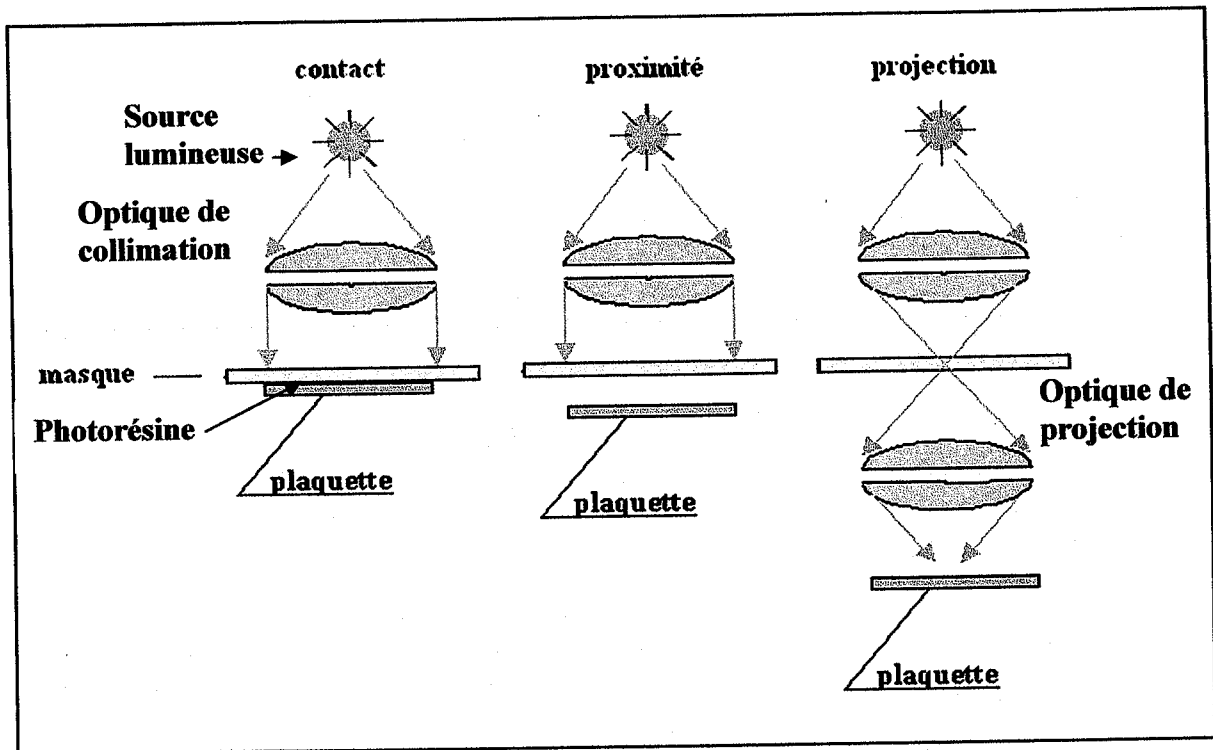


Figure II.14: Différentes techniques d'insolation : par contact, par proximité et projection.

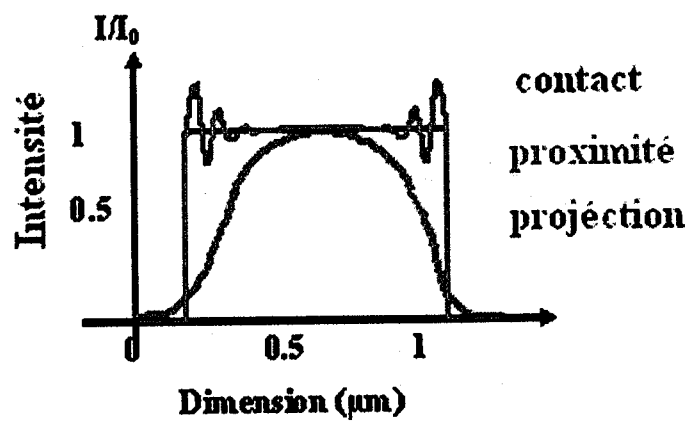


Figure II.15 : Intensité de la lumière au niveau de la résine photosensible après insolation par contact, par proximité ou par projection [Skinner 1973].

Les procédés de photolithographie classiques utilisant des rayons lumineux dans les limites du domaine visible (proche Ultra Violet) ne permettront pas à l'avenir d'atteindre une définition suffisante pour les nouvelles technologies en développement. Ceci est essentiellement dû au phénomène physique de diffraction. Aussi l'évolution des dimensions entraîne la mise au point de nouveaux procédés tels que la lithographie par rayons X, la lithographie par faisceau d'électrons. Il est à noter que depuis les 20 dernières années, des progrès considérables en lithographie UV ont toujours repoussé le passage aux rayons X.

La lithographie par faisceau d'électrons est un procédé très intéressant mais dont il faut connaître les limites. La longueur d'onde associée aux électrons peut être suffisamment faible puisqu'elle est simplement liée à l'énergie d'accélération. La tâche de diffraction associée peut donc être de quelques dizaines d'Angström. Cependant, il faut tenir compte du fait que toute la surface doit être balayée en pilotant le faisceau. Ce procédé convient à la fabrication d'un photomasque mais, à cause de sa lenteur, il est inadapté à la production de masse de composant à faible coût.

Au laboratoire nous avons utilisé une machine d'alignement de masque (*KARLSUSS MA 750*) par contact équipée d'une lampe à vapeur de mercure d'une puissance de 200W, de porte substrat qui peuvent charger des substrats de 2, 3 pouces ou des fragments de tranche, figure II.16.

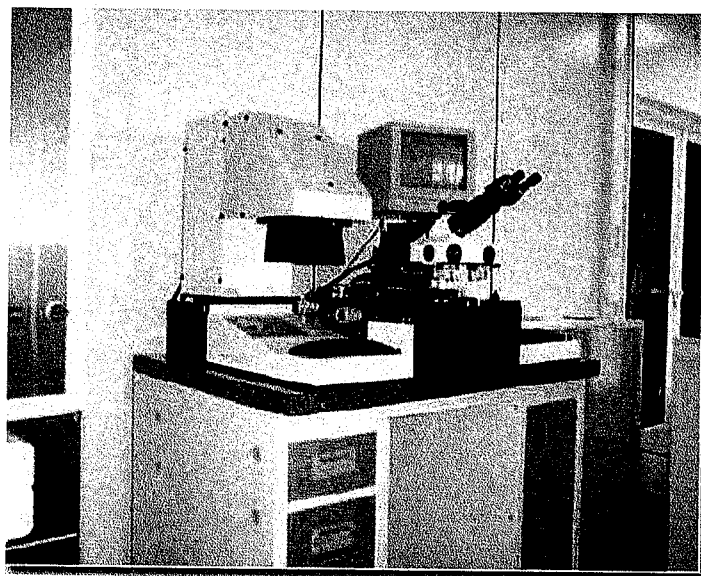


Figure II.16 : Machine d'alignement de masque (MA 750) disponible en salle blanche du LPMIA

II.5.3.2 Méthodologie de la photolithographie pour la réalisation des dispositifs SAW

Les différentes étapes effectuées dans les procédés de photolithographie pour la réalisation des dispositifs SAW sont :

a) Dépôt de la résine

L'échantillon subit d'abord une préparation préalable grâce à un traitement chimique à l'intérieur d'une pallece chimique, figure II.17. Ce traitement consiste à nettoyer l'échantillon dans un bain d'acétone soumis à des ultrasons pendant 5min, de le rincer avec de l'eau désionisée et enfin de le sécher (*déshydratation*) avec de l'azote sec. Le rôle de ce traitement est d'éliminer toute particule ou polluant qui empêche la bonne adhérence de la résine sur l'échantillon.



Figure II.17 : Pallece chimique pour le nettoyage des échantillons.

Le dépôt de la résine s'effectue dans une tournette *Gyrset* (figure II.18), qui, à l'inverse des tournettes conventionnelles, possède un couvercle permettant d'avoir une atmosphère saturée en solvant. En effet, lors du dépôt de résine, le solvant de celle-ci s'évapore, le couvercle de la *Gyrset* confine ce solvant et le garde en contact avec la couche de résine, ce qui permet d'avoir un meilleur étalement par rapport à l'étalement de la résine dans une tournette conventionnelle.

Dans notre cas, on dépose une résine positive (Shipley 1818) avec une épaisseur d'environ $1\mu\text{m}$. L'opération s'effectue par centrifugation au moyen d'une tournette composée d'un système permettant la mise en rotation à grande vitesse de 3000tr/min de la plaque à enrésiner pendant 30 secondes. La plaque est maintenue par aspiration à vide sur un support solidaire du plateau en rotation. L'épaisseur finale de la couche de résine est principalement fonction de la quantité de la résine déposée sur l'échantillon, de sa viscosité, et des conditions de rotation (accélération, vitesse, temps). L'épaisseur est définie par la relation suivante :

$$e = \frac{K p^2}{\sqrt{V}} \quad (\text{II.7})$$

K une constante propre à la tournette, p la viscosité de la résine et V la vitesse de la tournette en (tours/minute).

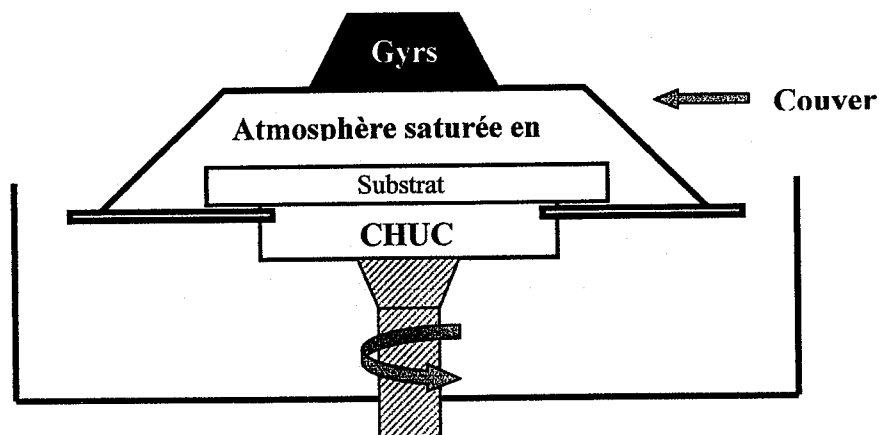


Figure II.18 : Tournette Gyrsset

b) Recuit

La résine photosensible, visqueuse après son étalement sur l'échantillon, est alors durcie sur une plaque chauffante. La cuisson s'effectue immédiatement après la centrifuge. Elle permet de réduire les solvants qui sont retenus tenacement dans le polymère avant son insolation, elle permet aussi de réduire l'épaisseur, durcir la résine, améliorer l'adhésion au substrat et établir les propriétés photosensibilité de la résine, figure II.19.

La température de chauffage doit être réglée avec précision afin d'éviter de détruire le composé photosensible. Une température trop élevée provoque la décomposition des structures polymériques photosensibles de la résine tandis qu'une température de cuisson trop basse n'évapore pas convenablement les solvants. Cette étape est réalisée à une température de 115°C pendant un temps de 1 minute.



Figure II.19 : Appareil de séchage de la résine.

c) L'insolation

Pour l'alignement et l'insolation de motifs d'un masque sur l'échantillon, on utilise la machine d'alignement de masque MA 750, permettant le masquage par contact. L'échantillon est positionné avec précision par rapport au masque sous le microscope de la machine, figure II.20.

Lorsque le positionnement est correct, l'échantillon est mis en contact avec le masque par aspiration et est insolé pendant une durée comprise entre 2 et 5 secondes, selon l'épaisseur de résine et la réflexion du substrat. L'appareil comporte une lampe UV à vapeur de mercure ($\lambda = 350 - 500 \text{ nm}$).

La dimension du motif doit rester très supérieure à la longueur d'onde pour éviter les phénomènes de diffraction, ce qui explique pourquoi l'insolation se fait avec une lumière ultraviolette.

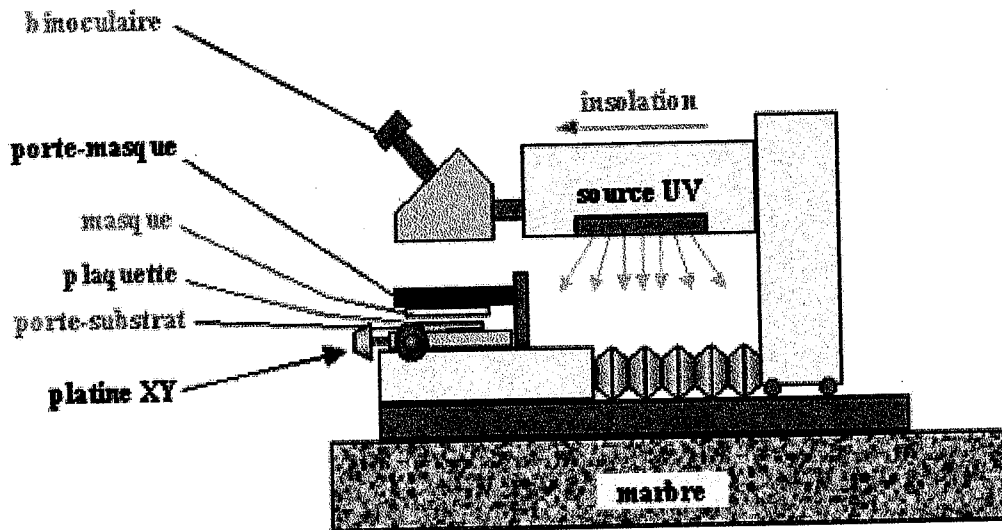


Figure II.20 : Principe de fonctionnement d'une machine d'alignement de masque.

L'insolation de motifs du masque de nos dispositifs SAW dure 2 secondes, ce qui correspond à des énergies de $35\text{mJ}/\text{cm}^2$ avec un rayonnement d'une longueur d'onde égale à 365nm.

d) Développement

Cette étape consiste à développer la résine insolée en utilisant le développeur pendant une durée de temps qui dépend entre autre du temps d'insolation et de l'épaisseur de la résine. Dans notre cas la résine utilisée est dite positive et se sont les parties insolées qui vont être dissoutes au cours du développement. Ce dernier s'effectue dans un bain de MF319 en agitant l'échantillon. Le temps d'immersion dans le développeur est égal à 40s.

Ensuite nous stoppons le développement par un rinçage abondant avec de l'eau déionisée pendant 3 minutes et à la fin nous séchons avec l'azote sec. Les motifs de chrome présents sur le masque sont reproduits à la surface de l'échantillon.

Les paramètres expérimentaux du procédé de photolithographie qui ont été utilisés au cours de notre expérimentation sont résumés dans le tableau II.3. Les étapes des deux procédés, lift-off et gravure, sont résumés dans la figure II.21.

Méthodologie de la photolithographie	Les conditions de photolithographie		
Application de la résine (Shipley1818)	3000 tr/min	30s	
Recuit	115°C	1min	
Insolation (S1818)	$\lambda=365\text{nm}$	2s	35mJ.cm^{-2}
Développement (S1818)	MF319	40s	
Gravure d'aluminium	Mélange d'acide nitrique, acide phosphorique, et eau déionisée, durée=5min		
Rinçage et Séchage	eau déionisée et flux d'azote 3mm		

Tableau II.3 : Méthodologie et conditions optimales utilisés dans le procédé de la photolithographie.

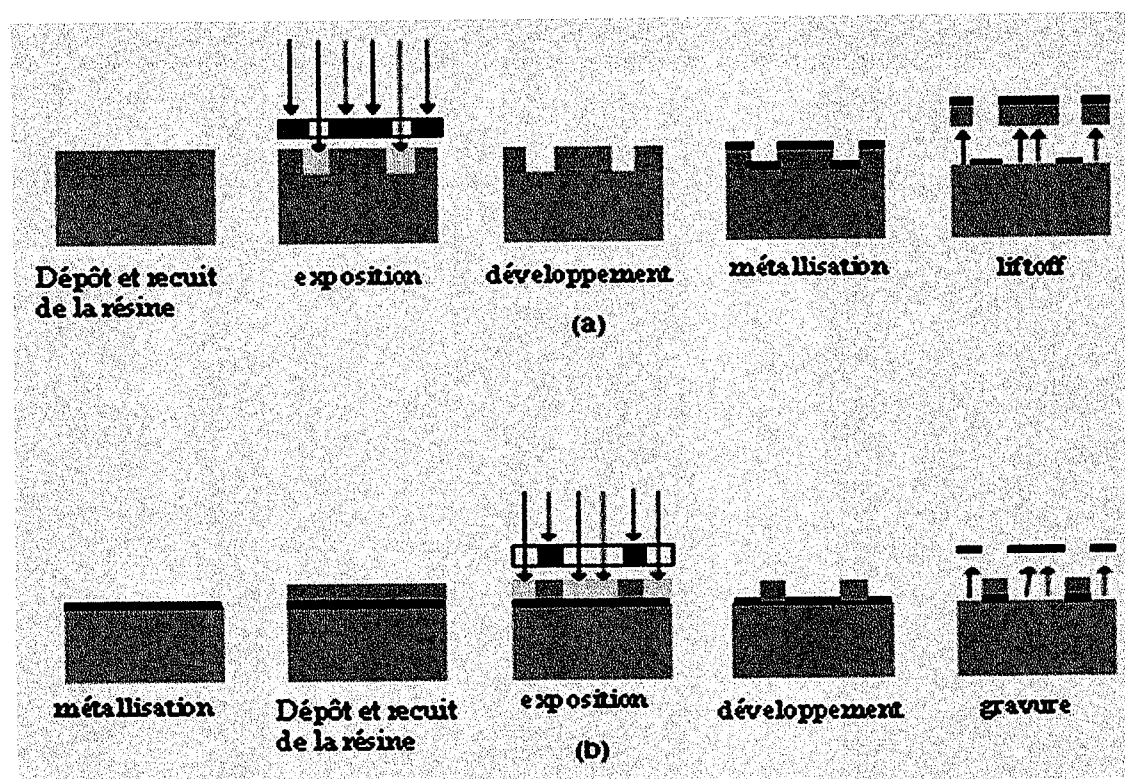


Figure II.21 : a) Procédé Lift-off, b) Procédé de gravure.

II.5.4 Gravure

La gravure consiste à enlever des couches ou des films non protégés afin de créer des motifs avec une grande sélectivité. Le procédé de la gravure est défini en général par quatre paramètres qui sont les suivants [Cardinaux 2000] :

- a) La vitesse de gravure : elle dépend du procédé (notion d'anisotropie) et du matériau à graver (notion de sélectivité).
- b) Sélectivité : on définit la sélectivité de gravure du matériau que l'on veut graver aux matériaux que l'on ne veut pas graver par les rapports des vitesses de gravure entre ces derniers.
- c) Uniformité : l'épaisseur du matériau à graver n'est pas toujours uniforme. Si le plasma ou l'agent (gravure humide) n'est pas uniforme, la vitesse de gravure ne l'est pas.
- d) Anisotropie : un procédé de gravure est anisotrope lorsque la vitesse de gravure d'un matériau dépend de la direction de la gravure dans le matériau. On définit le degré d'anisotropie en fonction des vitesses de gravure latérale et perpendiculaire par le facteur A.

$$A = 1 - \frac{\text{vitesse de gravure latérale}}{\text{vitesse de gravure perpendiculaire}}$$

Une gravure totalement anisotrope donne un facteur égal à 1, vu que la vitesse de gravure latérale est négligeable devant celle de la gravure perpendiculaire. La figure II.22, montre la différence entre une gravure isotrope et une gravure anisotrope.

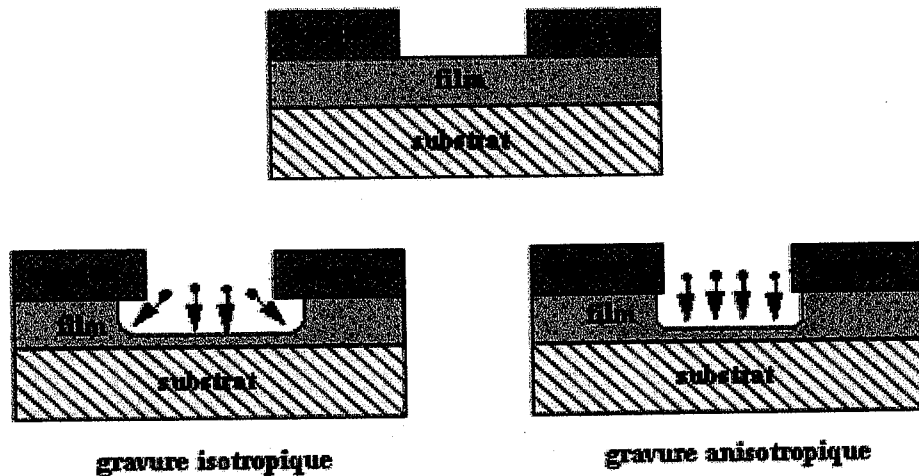


Figure II.22 : Gravure isotropique et anisotropique.

Nous pouvons distinguer deux types de gravure : la gravure sèche et la gravure humide. Chacune d'elle est utilisée pour des réalisations spécifiques.

II.5.4.1 Gravure sèche

La gravure sèche est en réalité une technique de *gravure plasma* dans laquelle interviennent à la fois les effets de bombardement par des ions et la réaction chimique. Nous la dénommons aussi *la gravure ionique réactive* (Reactive Ion Etching : R.I.E), figure II.23, [Grandchamp 1999]. Le mécanisme de la gravure plasma peut être défini comme étant l'enlèvement sélectif d'un matériau par une espèce chimique réactive créée à l'intérieur d'une décharge électrique capacitive entre deux plateaux parallèles baignant dans un plasma réactif. Les substrats à graver se trouvent sur la cathode. La superposition d'un bombardement ionique de faible énergie à une attaque chimique dans le plasma permet de contrôler l'anisotropie de la gravure en activant l'attaque sur les surfaces soumises au bombardement ionique.

Sans polarisation particulière des électrodes, l'attaque est en général isotropique, c'est-à-dire identique suivant toute les directions. Cependant, lorsque les matériaux à graver ont des orientations préférentielles, c'est le cas des cristaux semiconducteurs, la gravure peut se faire préférentiellement suivant des plans réticulaires ou axes cristallographiques.

Le réacteur est en général équipé d'un système de contrôle de gravure ou plus exactement de fin de gravure. Il s'agit d'un interféromètre à laser dont la période du signal détecté change lors d'un changement d'espèces gravées.

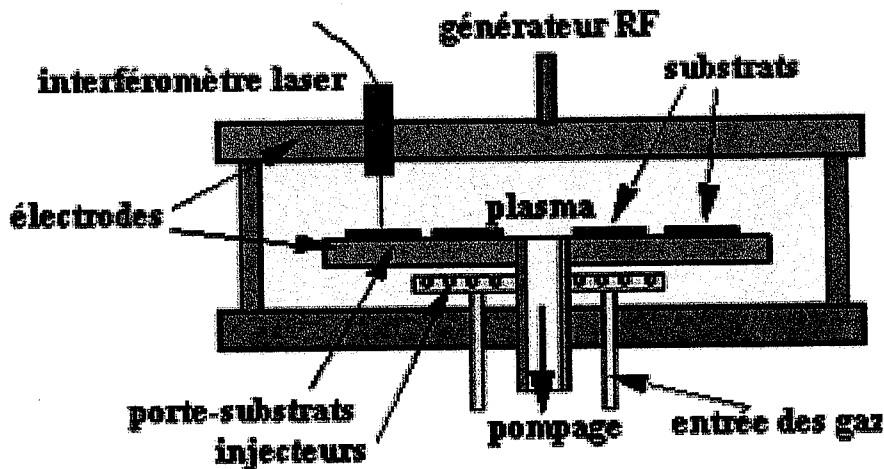


Figure II.23 : Réacteur de gravure plasma.

Le principe du procédé est résumé comme suit [Engelmark 2002]:

- génération dans le plasma des espèces pouvant attaquer chimiquement la couche,
- transfert des espèces réactives depuis le plasma vers la surface de la couche à graver,
- adsorption de l'espèce attaquante à la surface,
- réaction avec le matériau de surface. Le matériau produit par la réaction doit être volatil pour pouvoir quitter la surface,
- désorption du produit de réaction,
- diffusion dans l'environnement gazeux.

Si toutes ces conditions sont remplies, on peut alors espérer avoir une bonne gravure plasma. Notons que pour la mise au point de cette étape technologique, la difficulté est de générer des espèces volatiles après réaction en surface.

II.5.4.2 Gravure humide

La gravure par voie humide se fait par attaque chimique en solution aqueuse (bain contenant de l'eau). Par exemple, l'oxyde de silicium est gravé par une solution partiellement diluée d'acide fluorhydrique (HF) tamponnée par du fluorure d'ammonium (NH₄F). Suivant les concentrations de l'espèce réactante, on étalonne les vitesses de gravure pour un type de couche. En général, par voie humide, la couche est attaquée de façon équivalente suivant toutes les directions de l'espace. On dit que la gravure est *isotropique*.

Dans de très nombreuses filières technologiques, la gravure humide est utilisée majoritairement car elle est relativement simple à mettre en oeuvre et que dans des grands bacs, un lot complet pouvant contenir jusqu'à 200 plaquettes peut être traité en une seule opération, figure II.24 .

Cela constitue un gain de temps considérable. Par contre, il faut après traitement chimique rincer abondamment et sécher les plaquettes. Le rinçage se fait aussi dans des bacs. Durant le rinçage à l'eau déionisée, la résistivité de l'eau est contrôlée afin de déterminer la quantité d'ions contaminants encore désorbés par les plaquettes. Lorsque la résistivité devient supérieure à 16 MΩcm, nous s'approchons de la résistivité de l'eau ultra pure (18MΩcm) et on peut arrêter le rinçage. Le séchage s'effectue dans de très grandes centrifugeuses ou par soufflette d'azote ou d'air sec.

Les mécanismes d'attaque en gravure humide se présentent en plusieurs formes, et peuvent être résumés comme suit [Cardinaux 2000] :

- diffusion de l'agent vers la surface,
- adsorption de l'agent sur la surface,
- réaction et formation d'un complexe en surface : en général oxydoréduction,
- dissociation du complexe en produits,
- désorption des produits (dissolution),
- diffusion des produits dans la solution.

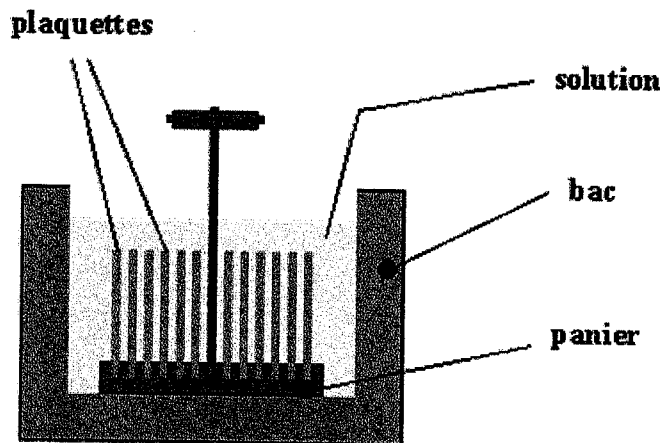


Figure II.24 : Gravure d'un panier de plaquette par voie humide.

La gravure humide présente aussi d'autres inconvénients, à savoir :

- la gravure est *isotropique* (toutes les directions de l'espace) ce qui crée des *attaques latérales* notamment dans les zones protégées par la résine,
- la vitesse de gravure dépend de la concentration et du type d'impureté que contient le film à graver. Cette vitesse de gravure dépend de la quantité des substrats traités, l'efficacité d'attaque diminuant après plusieurs lots,
- le point de fin de gravure est difficilement contrôlé. Cela peut entraîner une surgravure latérale ou verticale dans le cas d'une faible sélectivité.

Applications à la gravure d'aluminium

Dans notre cas, la gravure d'aluminium par voie humide se fait dans un composé ayant un agent de gravure compatible avec le ZnO et les résines utilisées, le mélange qui constitue cet agent est composé de 1g KOH, 10g $K_3 Fe (CN)_6$ et 600ml de H_2O , la vitesse de gravure est de l'ordre de $0.2 \mu m/min$, [Vellekoop 1990]. Nous avons donc réalisé un dispositif à ondes élastique de surface sur la structure ZnO/SiO₂/Si. Sur la figure II.25, nous avons représenté une image des IDTs de ce dispositif SAW prise par le microscope optique.

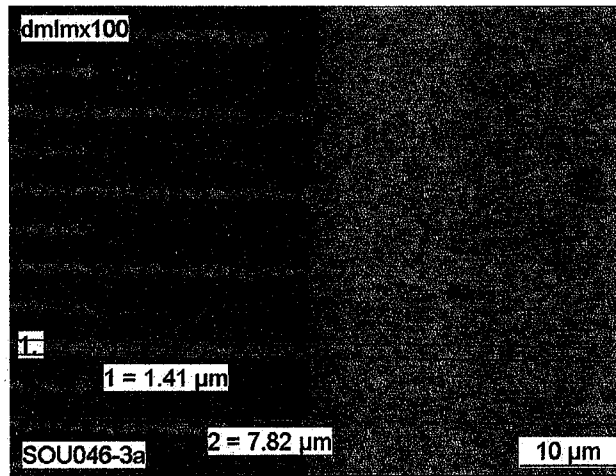


Figure II.25 : Image du transducteur interdigité réalisé sur notre échantillon (S46).

II.6 CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons traité trois grandes parties très importantes pour toutes nos manipulations et pour la fabrication des dispositifs à ondes élastiques de surfaces.

Nous avons exposé en détail la technique de la pulvérisation magnétron car c'est la seule procédure utilisée pour le dépôt de toutes nos couches minces de ZnO. Les techniques de caractérisations des films tels que la diffraction par rayons X, EDXS et le MEB, ont fait l'objet de la deuxième partie de ce chapitre. Finalement, nous avons détaillé les trois principales étapes de la réalisation des micro-systèmes à savoir : la métallisation des couches piézoélectriques par l'aluminium, la photolithographie et la gravure.

REFERENCES

- [Assouar 2001] M. B. Assour,
Thèse de doctorat. « Etude de dispositifs à ondes acoustiques de surface (SAW) à structure multicouche AlN/Diamant : croissance de matériaux en couches minces et technologie de réalisation ». Université de Nancy I, (2001).
- [Richard 1997] A. Richard, A.M. Durand,
« Les couches minces et les couches dures ». Edition In Fine (1997).
- [Richard 1997] A. Richard, A.M. Durand,
« Les interactions ions énergétiques-solides », Edition In Fine (1997).
- [Wittstruck 2003] R. H. Wittstruck, X. Tong, N. W. Emanetoglu, P. Wu, Y. Chen, S. Muthukumar, Y. Lu, A. Ballato,
IEEE Trans. Ultrason. Ferroel. Freq. Contr. 50, 1272 (2003).
- [El Hadj. 2002] G. W. El Haj Moussa, Ariswan, M. Abdelali, A. Khoury, F. Guastavino, C. Linarés,
Journal of Materials Sciences. (2002).
- [Singh 1998] R. Singh, D. Lowndes, D. Chrisey, J. Narayan, T. Kawai, E. Fogarassy,
Mater. Res. Soc. Proc. 526, San Francisco, CA (1998).
- [Muller 1998] J. Muller, F. Antoni, E. Fogarassy and F. Le Normand,
Carbon. 36, 5-6, 565 (1998).
- [Vispute 1998] R. D. Vispute et al.,
Appl. Phys. Lett. 73, 348 (1998).
- [Favennec 1994] P.N. Favennec,
« Technologies pour les composants à semiconducteurs : principes physiques », Masson (1994).

[Fons 1999] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, and K. Matsubara, J. Cryst. Growth 201-202, 627 (1999).

[Chen.1998] Y. Chen, D. M Bagnall, H. J. Koh, K. T. Park, K. Hiraga, Z. Q. Zhu, and T. Yao, J. Appl. Phys. 84, 3912 (1998).

[Izyumskaya 2004] N. Izyumskaya, V. Avrutin, W. Schoch, W. A. El-Shaer, F reuss, T. Gruber, and A. Waag, J. Cryst. Growth 269, 356 (2004).

[Maclanahan 1991] E. D. Maclanahan, N. Laegreid, « Sputtering by bombardement III », Berlin. Springer Verlag, p. 139, (1991).

[Maissel 1970] L. Maissel, R. Glang, «Handdook of thin films technology », New York : McGraw-hill, (1970).

[Richard 1994] A. Richard, A. M. Durant, «le vide : les couches minces, les couches dures» », Ed. INFINE, Paris, (1994).

[Boulouz 1997] M. Boulouz, Thèse de doctorat. « Propriétés structurelles, optiques et électriques de la zircone stabilisée déposés par évaporation thermique et pulvérisation réactive ». (1997).

[Thorton 1982] J. A. Thorton, « Coating deposition by sputtering, Deposition technologies for films and coatings ». Development and applications. Ed Noyes, p. 170, (1982).

[Hisoyuki 1994] Hisoyuki Nasu, Jun Matsuoka, Kanichi Kamiya, Journal of Non Crystalline Solids, p. 148, 178 (1994).

[Ondo Ndong 2003] R. Ondo-Ndong, F. Pascal-Dellanoy, A. Boyer, A. Giani, A. Foucaran, Materials Science and Enginneering, p. 68, 97 (2003).

[Ondo Ndong 2003] R. Ondo-Ndong, G. Ferblantier, M. Al Kalfioui, A. Boyer, A. Foucaran, Journal of Crystal Growth, p. 130, 255 (2003).

[Ondo Ndong 2003] R. Ondo-Ndong, G. Ferblantier, F.P. Delannoy, A. Boyer, A. Foucaran, Microelectronics Journal, p.1087, 34 (2003).

[Shimizu 1982] M. Shimizu, T. Horit, T. Shiosaki, A. Kwabata. Thin Solid Films, vol.96, n°2, p.149 (1982).

[Bean 1981] J. C. Bean,
« Silicon Molecular Beam Epitaxy as a VLSI Processing Technique », IEEE. Proc. Int. Electron Device Meet. p.6, (1981).

[Woodall 1992] J. M. Woodall,
« Semiconductor Technology », pp.45-63, (1992).

[ASTM 2001] Annual book of ASTM Standards. (2001).

[Rossi 1997] A. Rossi,

« Microanalyse par rayon X avec spectrométrie par dispersion d'énergie montée sur un microscope électronique à balayage ». Montpellier (1997).

[Skinner 1973] J.G. Skinner,
Proc. Kodak Interface 73, vol 53, (1973).

[Campbell 1998] C.K. Campbell,
« Surface acoustic wave devices for mobile and wireless communications », Academic press, (1998).

[Kirchauer 1998] H. Kirchauer,
« Photolithography and simulation » Dissertation, institute for microelectronic, TU Vienna, (1998).

[Conneder 1999] V. Conneder,

«Techniques de lithographie », Atelier d'initiation aux microtechnologies, formation CNRS, Orsay, juin (1999).

[Cardinaux 2000] C. Cardinaux,

«Couches minces», formation SFV-CNRS, septembre (2000).

[Grandchamp 1999] J. P. Grandchamp,

«Techniques de gravure sèche », Atelier d'initiation aux microtechnologies, formation CNRS, Orsay, juin (1999).

[Engelmark 2002] H. Engelmark

Appl. Phys.Lett., p.311,10 (1969).

[Vellekoop 1990] M. J. Vellekoop, C. C, G. Visser, P. M. Sarro and A. Venema,
Sensors and Actuators, A21-A23, 1027 (1990).

[Madou 2002] M. J. Madou,

Fundamentals of Microfabrication, CRC Press, Baccarat, FL (2002).

[Hu 1992] J. Hu , R.G. Gordon,

J. Appl. Phys., Vol 71(2), 880 (1992).

[Haga 2000] K. Haga, M. Kamidaira, Y. Kashiwaba,

J. Cryst. Growth. Vol.77, 217 (2000).

[Jin 2000] B.J. Jin, S. Im, S.Y. Lee,

Thin Solid Films, 366, 107 (2000).

[Jin 2001] B.J. Jin, H.S. Woo, S. Im, S.H. Bae, S.Y. Lee,

Appl. Surf. Sci.169/170, 521(2001).

[Vispute 1998] R. D. Vispute et al.,
Appl, Phys. Lett. 73, 348 (1998).

Wittstruck 2003] R. H. Wittstruck, X. Tong, N. W. Emanetoglu, P. Wu, Y. Chen, S.
Muthukumar, Y. Lu, A. Ballato,
IEEE Trans. Ultrason. Ferroel. Freq. Contr. 50, 1272 (2003).

[Woodall 1992] J. M. Woodall,

« Semiconductor Technology », pp.45-63, (1992).

[Zhang 2001] G.B. Zhang, C.S. Shi, z.f. Han, J.Y. Shi,
Phys Lett. 18, 441 (2001).

CHAPITRE III

Optimisation des paramètres de dépôt et analyse expérimentale des couches minces de ZnO

III.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous décrivons nos résultats de la caractérisation DRX et de la morphologie donnée par le MEB des couches minces de ZnO fabriquées par pulvérisation magnétron, ainsi que la stœchiométrie de ces couches.

Ces caractérisations sont faites dans le but d'optimiser les paramètres de dépôt et de croissance des couches minces d'oxyde de zinc présentant des propriétés piézoélectriques permettant la réalisation des dispositifs SAW.

Nous présentons en première partie, les résultats des caractérisations structurales obtenus par diffraction X et microscope électronique à balayage MEB dans le but d'étudier l'influence des paramètres de dépôt sur la qualité de l'orientation cristalline et la morphologie de surface.

Puisque notre but est toujours de faire croître des couches de ZnO avec axe c incliné, alors nous avons mené des modifications dans la chambre de dépôt. La présentation détaillée des deux procédés de modification dans la chambre est décrite dans une deuxième partie.

Les structures multicouches qui sont les plus étudiées jusqu'à présent, théoriquement et expérimentalement, sont : (ZnO/Diamant/Si), (ZnO/Saphir), (AlN/Saphir) [Meinschien 1999][Nakah 1994], (ZnO/verre) [Moustaghfir 2003].

L'étude de l'intérêt d'utiliser une couche amorphe appelée couche tompon fera l'objet d'une troisième partie dans ce chapitre. Cette couche est l'oxyde de silicium (la silice) SiO₂ déposée avec 100nm d'épaisseur.

D'autres travaux ont été réalisés en utilisant la couche amorphe SiO₂ [Krishnaswamy 1982][Bjurström2004][Bjurström2005][Link2006]

III.2 PROCEDURE EXPERIMENTALE DE DEPOT

La procédure expérimentale de dépôt des couches de ZnO sur des substrats de silicium est basée sur trois étapes fondamentales.

III.2.1 Préparation des substrats de silicium

Un agent important dans la formation de la zone d'interface pendant le dépôt est la présence de contaminants de surface qui empêchent les réactions chimiques ou la diffusion. La densité de nucléation des atomes adsorbés est affectée par les atomes d'impuretés de surface. Dans tous les cas, les particules incontrôlées et la rugosité sont des sources importantes de formation de trous et de porosité dans les films déposés.

Dans ce chapitre la croissance de nos couches d'oxyde de zinc est effectuée uniquement sur des substrats de silicium et dans le même bâti de pulvérisation (AC450) déjà décrit dans le chapitre II.

Le silicium type n orienté dans le plan (100), ayant une résistivité électrique de $0.025\Omega\text{cm}$, est utilisé comme substrat. Les échantillons sont obtenus par clivage du substrat de silicium de 3 pouces pour donner des échantillons de petites tailles de $1.5\text{cm} \times 1.5\text{cm}$.

Avant le dépôt, nous faisons subir au substrat une série de traitements chimiques :

- Dégraissage : il s'agit du nettoyage dans un bain de RBS soumis à des ultrasons puis rinçage à l'eau désionisée. (RBS est un détergent liquide, concentré, neutre et moussant. Il convient pour le nettoyage par trempage et en bains à ultrasons)
- Nettoyage dans un bain d'acétones soumis à des ultrasons pendant quelques minutes $\approx 5\text{mn}$.
- Nettoyage dans un bain d'isopropanol soumis à des ultrasons
- Puis rinçage à l'eau désionisée
- Et enfin, séchage à l'azote sec.

Ce traitement a pour objectif l'éliminer les particules polluantes adsorbées à la surface des substrats et nuisant à la bonne adhérence des couches minces déposées.

III.2.2 Montage de l'échantillon

Le montage de l'échantillon est réalisé d'une façon délicate et minutieuse sur le porte-échantillon à l'aide des vis et à l'extérieur du bâti, en utilisant des gants protecteurs.

III.2.3 Protocole de dépôt

Après l'étape du nettoyage de la surface du substrat, nous réalisons le dépôt en suivant plusieurs étapes :

- La première étape consiste à placer le porte-substrat dans le sas de chargement mis sous vide avant l'introduction dans la chambre sous vide de 10^{-7} mbar.
- Nous mettons la chambre en laminage, nous ouvrons le débitmètre d'argon et nous amorçons la décharge d'argon en injectant une puissance continue de 100W. Nous appelons cette opération une pré-pulvérisation, elle dure 10mn et elle sert à éliminer toute contamination pouvant exister à la surface de la cible d'oxyde de zinc. Ensuite nous ouvrons la vanne d'oxygène et nous procédons au réglage des débits de gaz, de la pression et de la puissance. Pour commencer le dépôt, nous ouvrons le cache de la cible de zinc et nous lançons simultanément le décompte de pulvérisation. L'arrêt de dépôt se fait automatiquement en coupant la puissance injectée. Nous refermons le cache de la cible et nous mettons les vannes des gaz à zéro.
- La dernière étape consiste à décharger le porte-substrat dans le sas, isoler la chambre du sas ensuite et ventiler ce dernier pour pouvoir récupérer les échantillons. Dans le cas d'un dépôt à température élevée, il faut laisser l'échantillon se refroidir dans le sas au moins 2 heures avant de le faire sortir pour éviter tous accident de brûlure.

III.2 RESULTAS DES PROPRIETES STRUCTURELLES DES COUCHES MINCES DE ZNO

Pour optimiser les conditions de dépôt d'un film ZnO, nous avons effectué des séries de dépôt et pour chaque série nous avons étudié la variation d'un paramètre spécifique, soit la température du porte-substrat, soit le taux d'oxygène dans le mélange, soit la puissance injectée à la cible ou bien la pression.

Nous exploitons les résultats des analyses de diffraction de rayons X, du microscope électronique à balayage et de la composition atomique de nos échantillons effectués par pulvérisation magnétron dans le but d'examiner la structure du matériau et l'orientation cristalline.

III.2.1 Influence de la température : Première série d'échantillons effectuée à différentes températures du substrat

III.2.1.1 Caractérisation par diffraction de rayons X

La qualité cristalline des couches minces de ZnO réalisées par pulvérisation magnétron dépend de plusieurs paramètres tel que, la température du substrat, la puissance appliquée à la cible, le taux d'oxygène injecté dans le mélange gazeux réactif (argon-oxygène) et la distance cible-substrat.

Notons que pour tous nos dépôts, la distance cible-substrat est invariable et est fixée à 7cm.

La première étude que nous avons entreprise, concerne l'influence du paramètre température de substrat sur la structure cristalline de nos couches de ZnO. Les autres paramètres expérimentaux que nous utiliserons pour débiter cette étude, ont été déterminés en se basant sur des travaux antérieurs. Nous avons effectué une série d'échantillons dont les conditions de dépôt sont illustrées dans le tableau III.1.

Echantillon	Température du substrat (°C)	Puissance appliquée à la cible (W)	Pression des gaz (mbar)	Mélange gazeux argon-oxygène (%-%)	Temps de dépôt (s)
S01	31	100	2×10^{-2}	50-50	3000
S03	200				
S04	400				
S05	600				
S06	760				

Tableau III.1 : Conditions de dépôt pour une série d'échantillons réalisée à différentes températures du substrat.

Dans le chapitre présent, Tus nos échantillons sont réalisés sur des substrats de silicium orientés (100). *Mais pourquoi le choix des wafers (substrats) de silicium ?*

Les wafers de silicium sont garantis nettoyés, parfaitement plans, non transparents, disponibles et de moindre coût, plus ou moins rigides car le substrat est considéré comme étant un support mécanique pour l'échantillon.

Cette première série est réalisée à différentes températures de substrat en partant de la température ambiante de la chambre fixée à 31°C jusqu'à une température de 760°C. La distance cible-substrat est constante dans tous nos dépôts et est fixée à 7 cm. Les spectres de diffusion de rayons X de cette première série de dépôts, sont présentés dans la figure III.1.

Nous remarquons que seulement le pic (002) est présent indiquant une orientation cristalline selon l'axe c perpendiculaire à la surface du substrat. En augmentant la température du substrat, les atomes se refroidissent moins vite, leur diffusion devient plus large et la cristallinité des films s'améliore [Meng 1994][Messaoudi 1995][Castaneda 2006]. Cependant à des températures supérieures à 600°C, nous remarquons que l'intensité du pic (002) diminue légèrement, ce qui est probablement due à la formation de défaut dans la couche de ZnO menant à la diminution de la qualité cristalline [Jeong 2001] [Mosbah 2005].

Ce que nous remarquons aussi, c'est que la meilleure qualité cristalline est obtenue à une température de 400°C avec une bonne intensité du pic (002) et possède une largeur à mi-hauteur la plus fine, ce qui explique l'obtention des tailles de grains plus grandes.

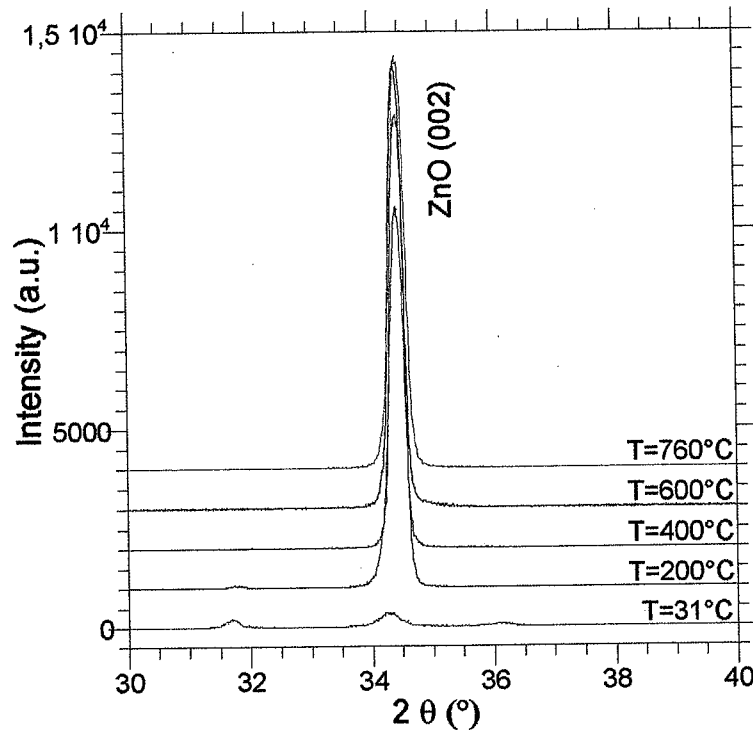


Figure III. 1 : Spectres de diffraction de rayons X pour une série d'échantillons à différentes températures [Bensmaine 2007-2]

III.2.2.2 Vitesse de dépôt

Afin de réaliser des mesures précises de la vitesse de dépôt (le taux de croissance) pour les différentes températures du porte-substrat, nous avons mesuré par profilométrie les épaisseurs des couches élaborées. Le tableau III.2 donne l'épaisseur mesurée pour couche synthétisée et la vitesse de dépôt qu'on a calculée à partir de cette mesure.

Echantillon	Température du substrat (°C)	Epaisseur (nm)	Vitesse de dépôt (nm/s)
S01	31	786.8	0.262
S03	200	686.9	0.229
S04	400	631.3	0.210
S05	600	587.5	0.195
S06	760	499.2	0.166

Tableau III.2 : Epaisseurs et vitesse de dépôt pour une série d'échantillons à différentes températures.

La figure III.2 représente l'évolution de la vitesse de dépôt des couches d'oxyde de zinc en fonction de la température du porte-substrat.

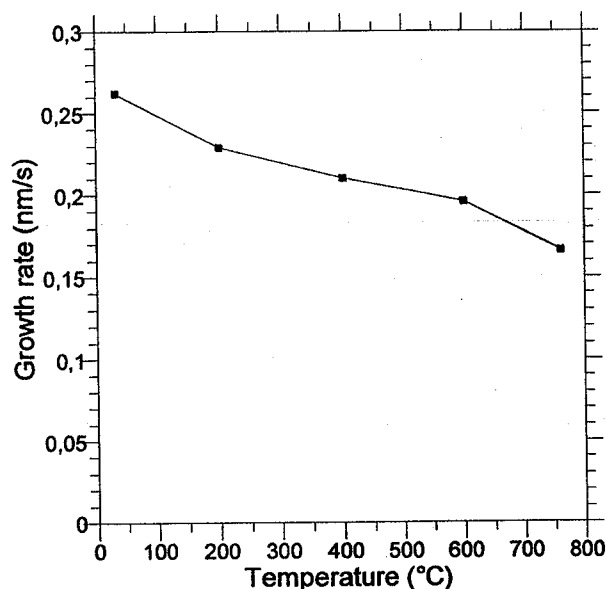


Figure III.2 : Evolution de la vitesse de dépôt des couches d'oxyde de zinc en fonction de la température du porte-substrat.

On remarque que la variation de la vitesse de dépôt est inversement proportionnelle à la température du dépôt (porte-substrat). Ce ci est expliqué par le fait qu'un atome extrait de la cible et qui va se déposer sur le substrat, a plus de chance d'être stable en température ambiante qu'en température élevée. Là où il y a une agitation thermique sur le substrat, le taux de dépôt est plus élevé et l'épaisseur sera plus grande.

Ce phénomène peut être expliqué par le fait qu'à grande température, la densité des atomes est plus grande et l'épaisseur est plus petite.

III.2.2 Influence du taux d'oxygène dans le mélange gazeux réactif : deuxième série d'échantillons élaborée à différents pourcentages d'oxygène.

III.2.2.1 Caractérisation par diffraction de rayons X

Dans le but de connaître l'influence du pourcentage d'oxygène sur la qualité cristalline

de nos films ZnO, nous avons réalisé une série d'échantillons avec un pourcentage d'oxygène variant de 10% jusqu'à 90% dans le mélange gazeux. Le tableau III.3 représente les paramètres expérimentaux de cette deuxième série d'échantillons.

Echantillon	Température du substrat (°C)	Puissance appliquée à la cible (W)	Pression des gaz (mbar)	Pourcentage d'oxygène dans le mélange gazeux (%)	Temps de dépôt (s)
S14	Ambiante \cong 35	100	2×10^{-2}	10	3000
S15				30	
S02				50	
S16				70	
S17				90	

Tableau III.3 : Conditions de dépôt pour une série d'échantillons réalisée à différents pourcentage d'oxygène dans le mélange gazeux (Ar-O₂).

En partant d'un pourcentage d'oxygène de 10 jusqu'à 90% dans le mélange gazeux, nous avons réalisé une deuxième série d'échantillons. La figure III.3, représente les spectres de diffusion de rayon X. Nous remarquons que l'augmentation du taux d'oxygène dans le mélange gazeux (Ar-O₂) entraîne la diminution de l'intensité du pic principal (002) du ZnO ; ce qui explique la dégradation de la qualité cristalline de nos couches minces de ZnO. La plus grande intensité de la raie (002) est obtenue à 10% d'oxygène, tandis qu'à 90% d'oxygène elle est la plus faible, ce qui dénote que la quantité d'oxygène qui s'incorpore à la surface du film, est plus importante que le flux d'atomes du zinc. Dans ce cas, la surface du film en croissance, est saturée par l'oxygène et la raie (002) devient minimale.

Ce phénomène explique que le pourcentage d'oxygène élevé pendant la pulvérisation des couches minces, diminue l'efficacité de la pulvérisation magnétron.

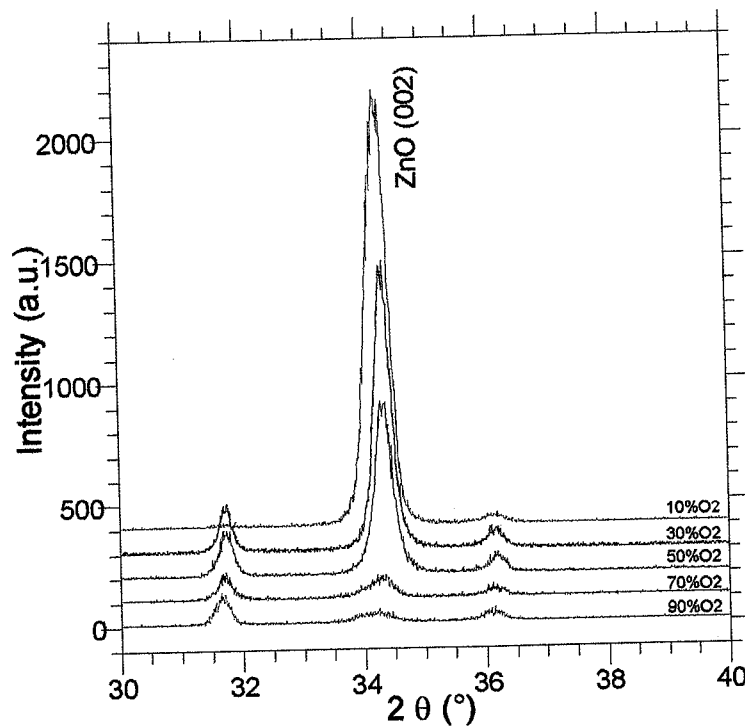
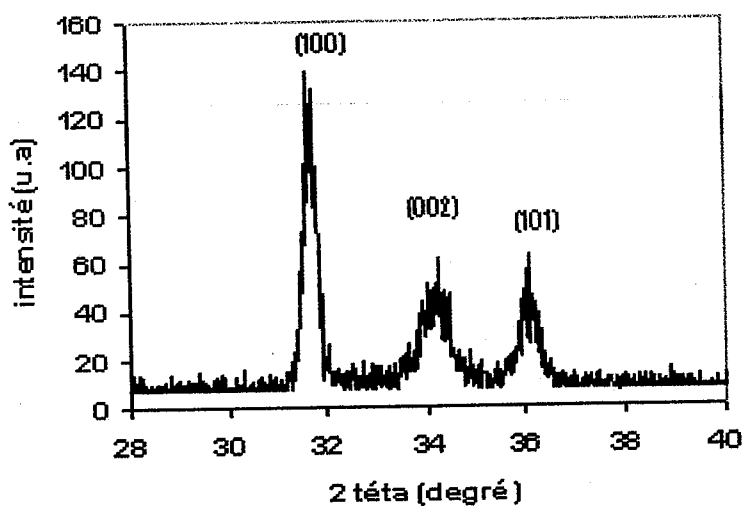


Figure III. 3 : Spectres de diffraction de rayons X pour une série d'échantillons à différents pourcentages d'oxygène dans le mélange gazeux (Ar-O₂) [Bensmaine 2007-2].

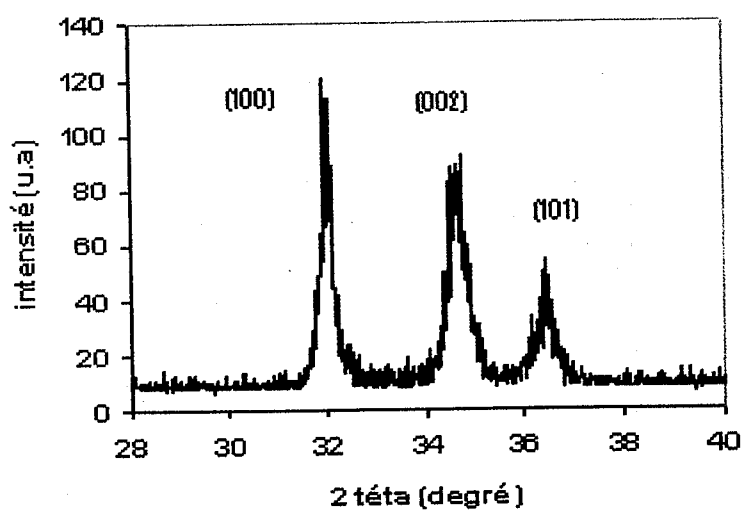
Ce que nous observons aussi sur les spectres, c'est qu'à 50% d'oxygène, le pic (002) est moyennement intense, par contre plus fin, c'est à dire que sa largeur à mi-hauteur FWHM est la plus petite ; ce qui donne une meilleure grandeur de la taille des grains du film déposé.

Dans le but de connaître l'effet du recuit thermique sur la cristallinité de couche, nous avons effectué un recuit-lent sur l'échantillon S17, pendant 8 heures et à une température de 600°C. D'après les résultats de la XRD sur la figures III.4, nous constatons que le recuit a pu augmenter légèrement les deux pics (002) et (101) et diminuer le pic (100). Cela s'explique par le fait que pendant le dépôt, plusieurs atomes sont déposés d'une façon non appropriée. Mais en utilisant le traitement du recuit-lent, les atomes vont recevoir une énergie leur permettant d'occuper des positions d'équilibre. Ce phénomène réduit les contraintes, augmente d'une façon plus parfaite la cristallinité de la couche et diminue les micro-vides [Lu 2001] [Hao 2001].

Ainsi, concernant l'évolution structurale, le recuit produit une augmentation de la taille des grains, de la densité et également une absorption d'oxygène, se traduisant par une augmentation du rapport atomique O/Zn.



(a)

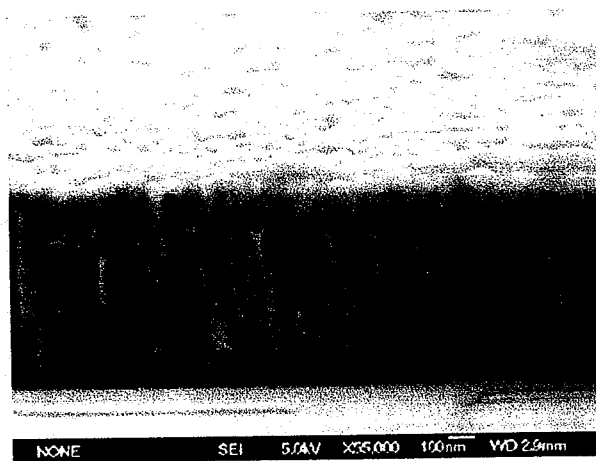


(b)

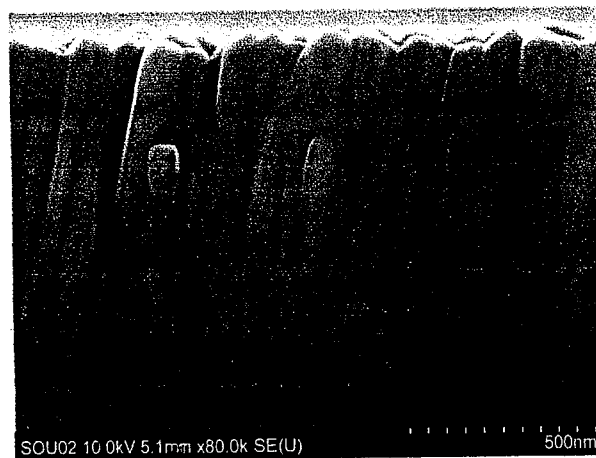
Figure III.4 : Résultats XRD avant le recuit (a) et après un recuit thermique de 8h (b).

III.2.2.2 Analyse morphologique MEB pour des échantillons à différents pourcentages d'oxygène

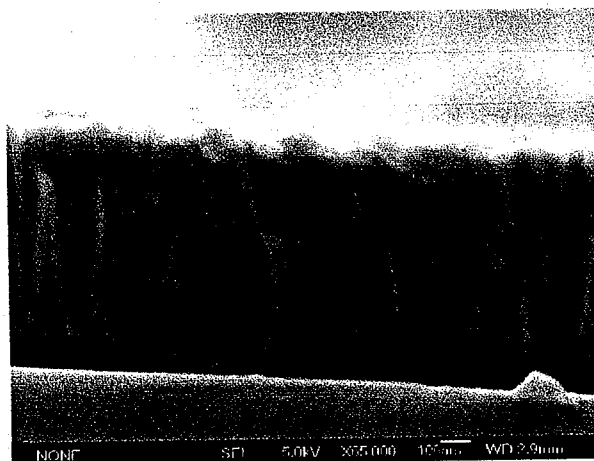
Nous avons utilisé le microscope électronique à balayage pour analyser la morphologie de tous nos échantillons élaborés.



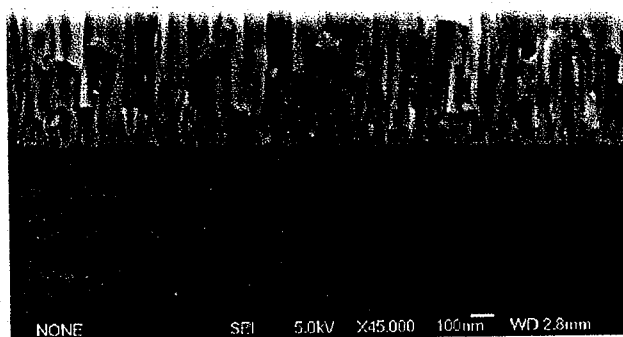
30% O₂



50% O₂



70% O₂



90% O₂

Figure III.5 : Photos MEB de sections latérales de films de ZnO réalisés à différents pourcentages d'oxygène.

La figure III.5 montre la morphologie des films sur leurs sections latérales. Nous observons une structure colonnaire sur tous les films. Le pourcentage d'oxygène varie entre 10 et 90 %. L'aspect colonnaire de nos couches a été observé dans d'autres travaux antérieurs (ZnO/Si) [Ondo-Ndong 2003][Mosbah 2005][Moustaghfir 2003].

Pour savoir la variance et l'écart type de nos échantillons, nous avons fait des mesures sur la taille des grains des films à partir des photos MEB de la figure III.5. Nous avons pris dix mesures sur chacun de nos échantillons. Les résultats sont rapportés sur le tableau III.4.

L'écart type ou **déviati**on standard à travers son carré appelé **variance**, est défini pour un ensemble fini de données numériques interprétées comme la réalisation d'une variable aléatoire. Il est alors utilisé pour mettre en place des **tests**, autrement dit, il permet de décider si une probabilité est plausible compte tenu des valeurs disposées avec une certaine marge d'erreur. En statistique ou en probabilité, la variance est une mesure arbitraire servant à caractériser la dispersion d'un échantillon ou d'une population.

$$V(x) = (\sigma_x)^2 \tag{III.1}$$

$V(x)$ représente la moyenne des carrés des écarts à la moyenne : elle permet de caractériser, tout comme l'écart type, la dispersion des valeurs x_i par rapport à la moyenne notée \bar{x} .

$$V(x) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \tag{III.2}$$

n est un entier correspond l'effectif total.

Pourcentage O ₂ (%) dans le mélange gazeux	Taille des grains maximale (nm)	Taille des grains minimale (nm)	Taille des grains moyenne (nm)	Variance (nm ²)	Écart Type (nm)
30	78	61	70	3.080	1.755
50	59	55	57	0.446	0.668
70	52	47	50	1.734	1.317
90	30	24	27	1.297	1.139

Tableau III.4 : Taille des grains pour des échantillons à différents taux d'oxygène.

De la lecture du tableau sus-cité, nous avons conclu que les meilleurs résultats sont obtenus pour un pourcentage d'oxygène de 50% avec une bonne qualité cristalline du film, une taille des grains assez bonne et un écart type le plus faible de 0.688.

III.2.2.3 La composition atomique des échantillons à différent pourcentage d'oxygène

Nous avons utilisé la spectroscopie par énergie dispersive à rayon X (EDXS) pour déterminer la composition atomique de nos couches élaborées à différents pourcentages d'oxygène et de fixer la stœchiométrie de chaque échantillon. Le tableau III.5 présente la composition de chaque film.

	30% O ₂	50% O ₂	70% O ₂	90% O ₂
Zn (%)	53.65	52.26	53.41	52.56
O (%)	46.34	47.73	46.58	47.43
Zn/O	1.15	1.09	1.14	1.10

Tableau III.5 : Résultats des analyses EDXS pour la composition atomique des différents pourcentages d'oxygène

Nous constatons que les films présentent pratiquement les mêmes proportions en zinc et en oxygène avec un léger déficit d'oxygène. Le rapport Zn/O est presque égal à 1, son évolution est présenté sur la figure III.7, ce que nous pouvons déduire, c'est que nos films sont stœchiométriques Zn :1, O :1. La figure III.6 présente les spectres EDXS de nos échantillons.

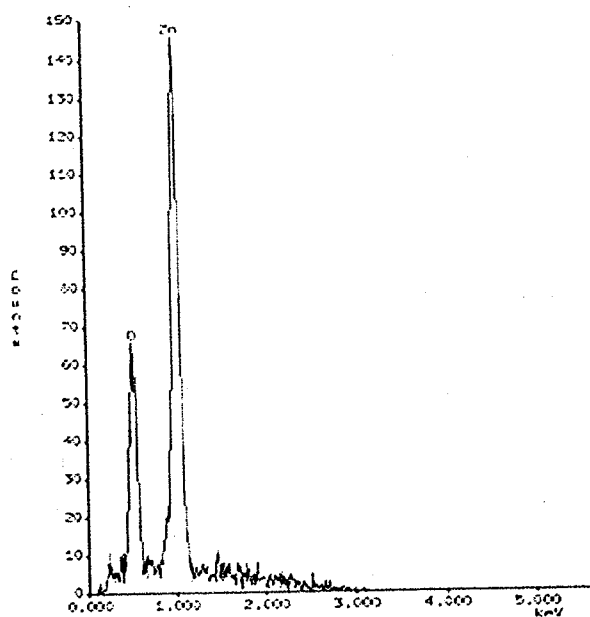
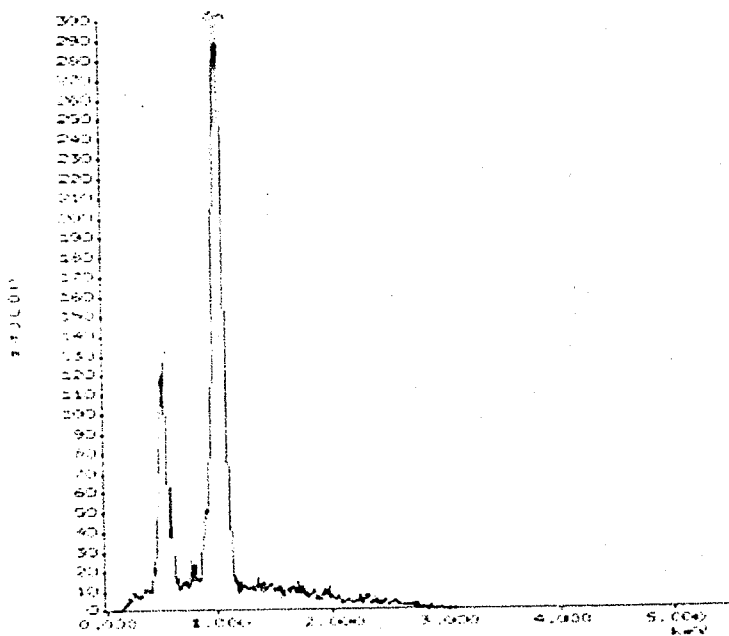
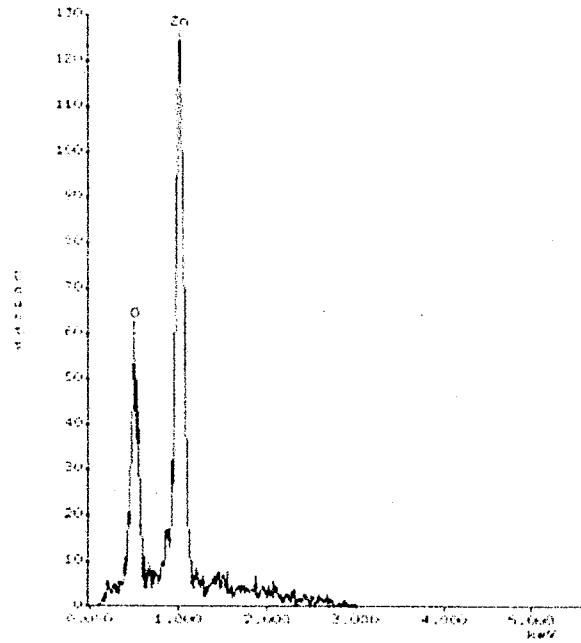


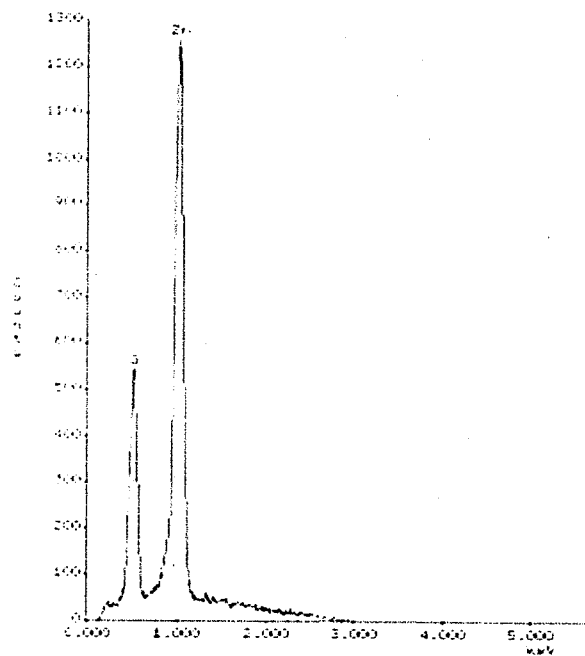
Figure III.0 : 30%O₂



(b) : 50%O₂



© : 70 % O₂



(d) : 90 % O₂

Figure III.6 : les spectres EDXS (a), (b), (c) et (d) pour des échantillons à différents pourcentages d'oxygène.

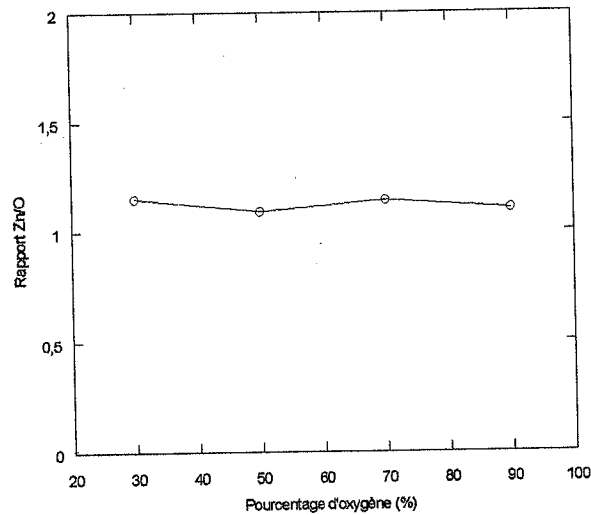


Figure III.7 : Evolution du rapport Zn/O pour différents pourcentages.

III.2.2.4 Vitesse de dépôt

Dans le but de faire des mesures précises sur la vitesse de dépôt pour les différents pourcentages d'oxygène, nous avons utilisé le profilomètre disponible à salle blanche du LPMIA pour effectuer trois mesures d'épaisseurs sur chaque échantillon et enfin prendre la moyenne des trois épaisseurs. Après, ces mesures ont été confirmées à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Le tableau III.6 donne l'épaisseur mesurée pour chaque couche et la vitesse de dépôt calculée, par nos soins à partir de cette mesure.

Echantillon	Pourcentage d'oxygène dans le mélange gazeux (%)	Epaisseur (nm)	Vitesse de dépôt (nm/s)
S14	10	870	0.290
S15	30	816	0.272
S02	50	693	0.231
S16	70	636	0.212
S17	90	540	0.180

Tableau III.6 : Epaisseurs et vitesse de dépôt pour une série d'échantillons différentes pourcentages d'oxygène.

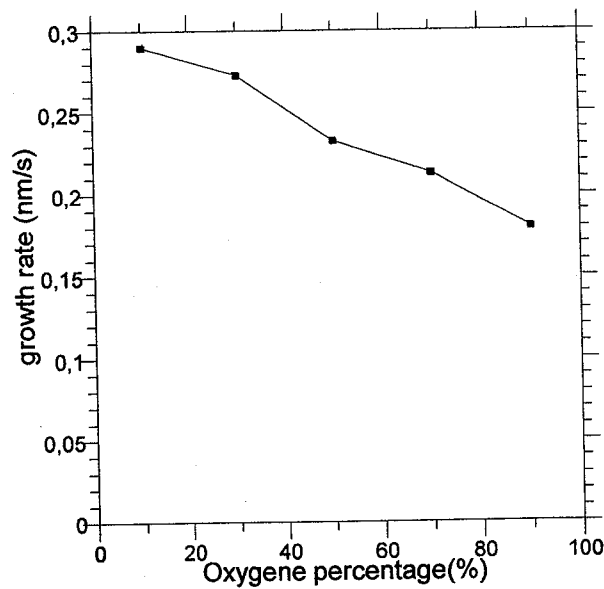


Figure III.8 : Evolution de la vitesse de dépôt des couches d'oxyde de zinc en fonction du pourcentage d'oxygène.

Discussion : A partir de la figure III.8, nous constatons que la vitesse de dépôt des films diminue avec l'augmentation de la concentration en oxygène dans le mélange gazeux Ar/O₂. Nous observons une baisse de la vitesse de dépôt à partir d'un taux d'oxygène de 10% jusqu'à 90%. Cette baisse est due essentiellement à deux effets :

- L'addition de l'oxygène dans le mélange gazeux a pour effet d'oxyder la surface de la cible. Vu que le taux de pulvérisation de la cible de zinc pur est beaucoup plus élevé que le taux de pulvérisation d'une cible de zinc oxydé, il en résulte une chute de la vitesse de pulvérisation et donc de vitesse de dépôt.
- La masse moléculaire de l'argon (40) est plus grande que celle de l'oxygène (16) ; par conséquent, le taux de pulvérisation dû aux ions d'argon est plus important. Il en découle que la substitution des atomes d'argon par ceux de l'oxygène (addition d'oxygène dans le mélange en gardant la pression constante) provoque une diminution de la vitesse de dépôt.

III.2.3 Influence de la puissance injectée à la cible sur la qualité cristalline des échantillons

III.2.3.1 Caractérisation par diffraction de rayons X

Dans le but d'étudier l'influence de la puissance injectée dans la décharge sur les propriétés structurales des films d'oxyde de zinc, nous avons réalisé des dépôts de ZnO en faisant varier la puissance injectée et nous avons même joué sur d'autres paramètres.

Le tableau III.7 résume les conditions expérimentales avec les quelles nos échantillons ont été réalisés.

Echan.	Temp. Du substrat (°C)	Puissance appliquée à la cible (W)	Pression des gaz (mbar)	Le mélange gazeux (%)	Temps de dépôt (s)
S09	31	20	2×10^{-2}	50-50	6000
S02		100			3000
S10	200	20			6000
S03		100			3000

Tableau III.7 : Conditions de dépôt pour une série d'échantillons réalisée à deux puissances différentes 20 et 100 W.

L'effet de la puissance RF sur la cristallinité de la couche a été étudié. La figure III.9 montre les résultats des analyses XRD pour quatre échantillons déposés à deux puissances 20 et 100Watt.

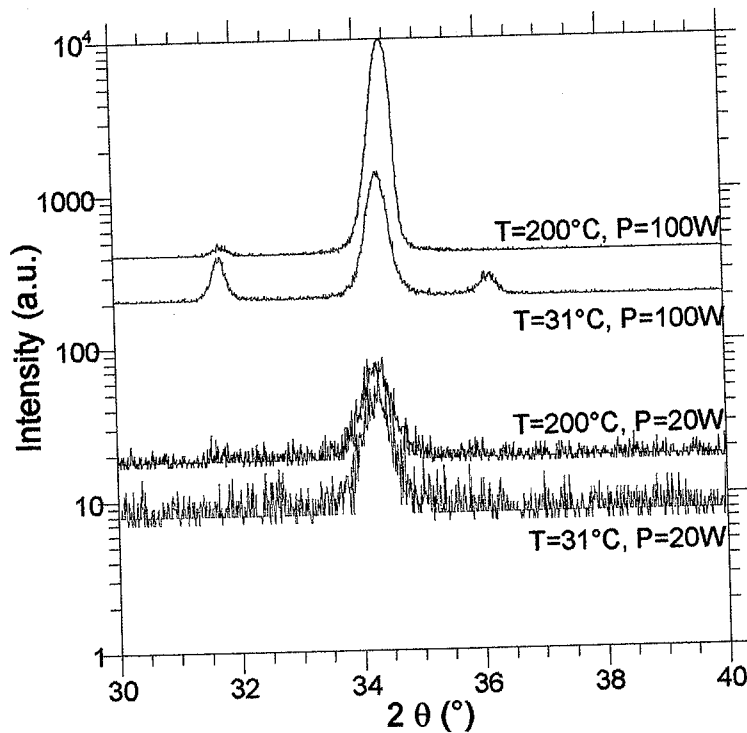


Figure III. 9 : Spectres de diffraction de rayons X pour des échantillons déposés à deux puissances différentes, 20 et 100Watt.

Nous observons que la qualité cristalline s'améliore avec l'augmentation de la puissance injectée. Cela est dû au fait qu'il y a plus de création d'espèces réactives, notamment les ions d'argon (Ar^{+2}) [Yoshino 2000].

Discussion : Nous remarquons que le temps de dépôt pour les deux échantillons S09 et S10 est de 6000s et est plus grand que celui des deux échantillons S02 et S03 qui est de 3000s, malgré ça, la qualité cristalline de S09 et S10 reste toujours médiocre par rapport à celle des S02 et S03. Cela nous mène à dire que la qualité cristalline de l'échantillon reste faible, en égard à une puissance faible et même si on double le temps de dépôt.

La variation de la puissance RF conduit à un effet prononcé sur les propriétés structurales des films.

III.2.3.2 Vitesse de dépôt

Puisque le paramètre vitesse de dépôt est primordial pour la croissance des couches minces, nous avons donc mesuré les épaisseurs des films ZnO et nous avons calculé la vitesse de dépôt pour chaque échantillon. Les résultats sont reportés sur le tableau III.8

Echantillon	Puissance (W)	Epaisseur (nm)	Vitesse de dépôt (nm/s)
S09	20	60	$1.00 \cdot 10^{-5}$
S02	100	693	$2.31 \cdot 10^{-4}$
S10	20	65	$1.08 \cdot 10^{-5}$
S03	100	687	$2.28 \cdot 10^{-4}$

Tableau III.8 : Epaisseur et vitesse de dépôt pour des échantillons à deux différentes puissances 20 et 100W.

Discussion : Nous avons remarqué que pour une puissance plus élevée appliquée à la cible, nous obtenons une plus grande vitesse de dépôt, donc un flux important de zinc ; ce qui a pour conséquence la diminution du temps de réaction de l'oxygène à la surface du film. Par contre pour une puissance plus faible, le flux de zinc est moins important, donc le taux d'incorporation d'oxygène plus important. Nous pouvons conclure aussi qu'augmenter la puissance permet de densifier le film.

III.2.4 Influence de la pression de dépôt

Nous nous sommes inspirés des travaux antérieurs pour dire que l'orientation cristalline des films de ZnO est fortement influencée par la pression de dépôt [Nunes 2002][Assouar 2001][Le Brizoual 2005]. En effet plusieurs mécanismes de croissance suivant différents axes cristallins peuvent se produire, celles-ci peuvent être formulées de la façon suivante :

- ❖ Les films de ZnO orientés (002) ont pour plan de base, un plan constitué soit d'atomes de zinc, soit d'atomes d'oxygène. Pour former cette structure, les atomes constituant le plan de base ont besoin d'une énergie cinétique suffisante pour s'arranger entre eux à la surface du substrat.
- ❖ Les films de ZnO orientés (100) ou (110), axe c parallèle à la surface, ont pour plan de base un plan formé d'un mélange d'atomes de zinc et d'oxygène égaux, ce qui facilite les arrangements entre ces atomes, et par conséquent, nécessite moins d'énergie cinétique.

Ainsi, à fortes pressions, les orientations cristallines (100) et (110) sont les plus favorables pour se produire, puisque les atomes subissent plus de collisions et donc possèdent moins d'énergie cinétique. A faibles pressions, les atomes de zinc et les atomes d'oxygène subissent moins de collisions, et possèdent donc plus d'énergie cinétique, leur permettant de s'arranger pour former le plan (002) [Lee 1995] [Wang 1997] [Kao 1999].

III.2.4.1 Caractérisation par diffraction de rayons X et morphologie

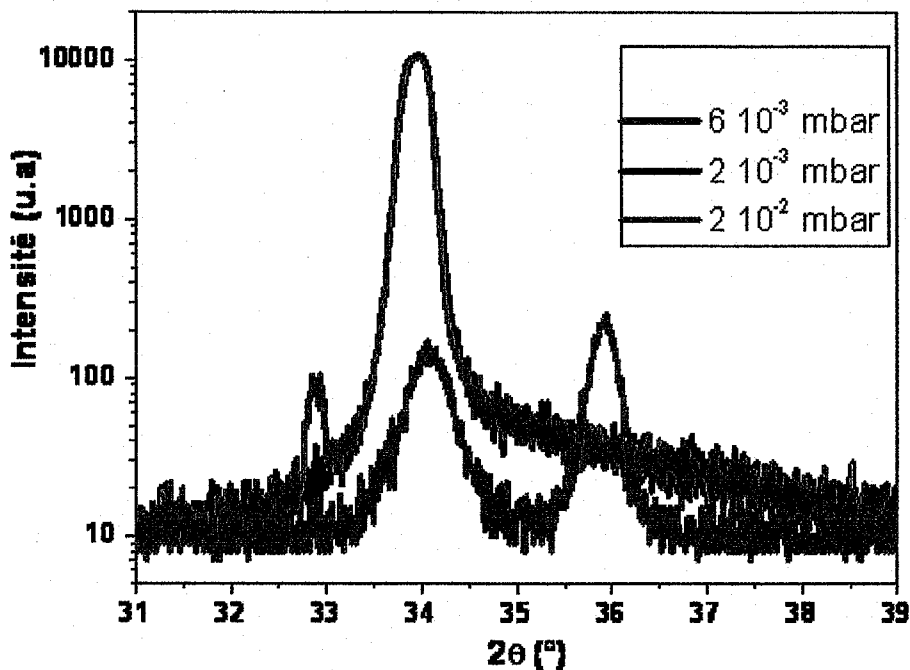


Figure III.10 : Les résultats XRD pour des films de ZnO déposés à des différentes pressions 2×10^{-3} , 6×10^{-3} et 2×10^{-2} mbar avec 50% d'oxygène dans le mélange gazeux [Talbi 2003].

Discussion : Les spectres XRD pour des films d'oxyde de zinc de $1 \mu\text{m}$ d'épaisseur, déposés à différentes pressions de travail sont présentés dans la figure III.10. À la pression la plus élevée 2×10^{-2} mbar, les trois pics correspondent aux orientations (100), (002) et (101). Leur faible intensité indique relativement, la mauvaise qualité cristalline des films déposés à cette pression, alors que le film ZnO déposé à la faible pression de fonctionnement de 2×10^{-3} mbar fait ressortir une seule orientation (002) correspondante à l'axe c perpendiculaire au substrat [Le Brizoual 2005]. À la pression intermédiaire de 6×10^{-3} mbar, l'intensité du pic (002) diminue légèrement et un plus petit pic (100) montre de pointe.

Remarque : Jusque là et en utilisant le MEB, nous avons confirmé que tous nos dépôts de films ZnO effectués ont donné une structure colonnaire et perpendiculaire à la surface du substrat de silicium (100).

III.3 MODIFICATIONS INTRODUITES DANS LA CHAMBRE DE DEPOT

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre précédent, le dépôt des films de ZnO est sensible aux paramètres de dépôt (température du porte-substrat, pression des gaz, puissance appliquée à la cible ainsi que la distance cible-substrat). Puisque le but de cette thèse est de déposer des films de ZnO avec axe c incliné pour la génération des ondes de cisaillement en vue de la réalisation des dispositifs SAW tels que les capteurs à ondes élastiques de surface pour le milieu liquide. Alors nous avons proposé à faire des modifications dans la chambre de dépôt pour piéger le flux incident et avoir des colonnes inclinées de ZnO. Aussi, nous étudions l'influence de la configuration géométrique des dépôts sur la qualité cristalline du film déposé.

Nous avons apporté deux modifications dans l'enceinte de dispositif AC450 de pulvérisation cathodique à magnétron disponible dans la salle blanche du LPMIA. La première modification (procédé I) correspond à un décalage du porte-échantillon par rapport au centre de la cible. La deuxième modification (procédé II) s'agit de l'utilisation d'un plan incliné métallique sur lequel va être fixé le substrat de silicium. Dans ce chapitre, nous effectuons des dépôts uniquement sur des substrats de silicium, tandis que dans le chapitre suivant, nous ferons des dépôts sur des substrats de diamant.

III.3.1 procédé I : Décalage de l'échantillon par rapport à la cible

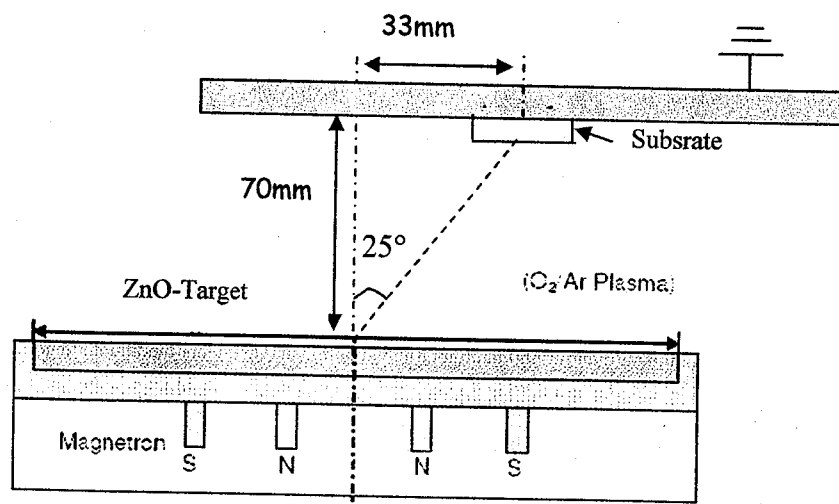


Figure III.11 : Configuration du système de la pulvérisation cathodique. Procédé I : décalage du substrat par rapport au centre de la cible avec un angle de 25° .

Pour ce procédé I, nous avons effectué des dépôts à trois différentes positions de décalage, voir le tableau III.9.

Un premier décalage du porte-substrat de 33mm par rapport au centre de la cible, ce qui correspond à un angle α de déviation qui est égale à 25° . Cela est calculé à partir de la distance cible-substrat qui est fixée à 70mm. Suivant le schéma de la figure III.11, nous voyons bien que la tangente de alpha ($\text{tg } \alpha$) est égale au côté opposé de l'angle 33mm, sur le côté adjacent 70mm.

Expérimentalement, nous fixons l'angle α sur l'automate de pilotage du dispositif et précisément sur la commande « Positionnement », donc au lieu de positionner le porte-substrat à 135° qui est une position spécifique pour la cible de ZnO, nous réglons le positionnement à $135^\circ + 25^\circ = 160^\circ$. Concernant les échantillons, pour chaque dépôt, nous avons utilisé un grand échantillon d'une taille de 1.5cm*6cm, figure III.12, que nous découpons après le dépôt en quatre petits échantillons de 1.5cm*1.5cm.

De la même manière, nous fixons sur la commande « Positionnement » $135^\circ + 35^\circ = 170^\circ$ pour un décalage de 35° par rapport au centre de cible et $135^\circ + 45^\circ = 180^\circ$ pour un décalage de 45° .



Figure III.12 : Photo réelle d'un échantillon 1.5cm*6cm fixé sur le porte-substrat avant de le charger dans le sas.

Echantillon	Positionnement (°)	Température du substrat (°C)	Puissance appliquée à la cible (W)	Pression des gaz (mbar)	Mélange gazeux argon-oxygène (%-%)
S11	160	200	100	2×10^{-3}	50-50
S12	170				
S13	180				

Tableau III.9 : Conditions de dépôt pour trois grands échantillons à trois positions 160°, 170° et 180°.

Sur la figure III.13, les résultats des analyses XRD sont illustrés. Nous remarquons que la meilleure intensité du pic principal (002) est obtenue pour les deux échantillons du milieu S11-2 et S11-3 correspondant à un décalage de 33mm par rapport au centre de la

cible. De même pour des deux échantillons S12-1 et S12-2 et S13-1. Ceci est expliqué par le fait que le flux d'atomes est important dans cette région.

III.3.1.1 Incidence oblique

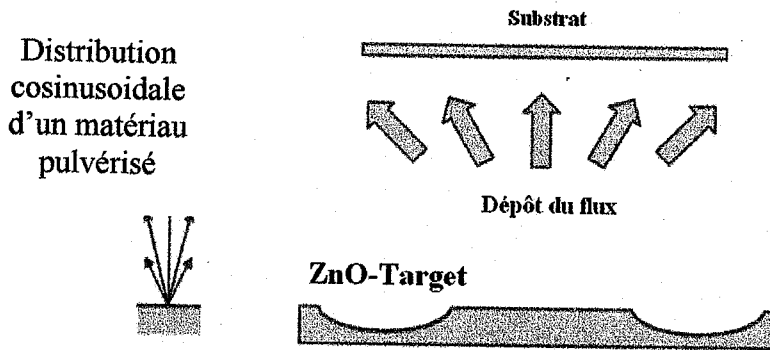


Figure III.13 : Incidence oblique moyenne des particules

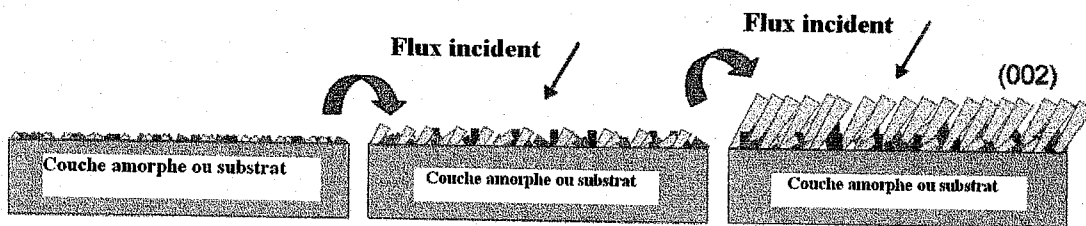


Figure III.14 : Etapes de croissance d'un film ZnO à partir du flux incident.

La figure III.13, montre schématiquement le flux des particules du matériau pulvérisé. Ce flux est incliné sur le bord de la cible et qui à son tour résulte une croissance inclinée d'un film mince. La relation entre l'incidence oblique et la croissance inclinée d'un film a été découverte en 1959 et a été observée par plusieurs auteurs. Il est généralement accepté que la croissance inclinée des films est le résultat d'une lente mobilité des atomes. Sur La figure III.14, nous présentons le phénomène de la croissance d'un film incliné dû à l'incidence oblique des particules. Directement en phase de nucléation, les atomes déposés ont une forme arbitraire avec différentes orientations. A la phase de croissance, les grains sont orientés selon la direction de croissance inclinée du flux; ces grains vont faire croître des colonnes inclinées.

Aussi pour savoir la vitesse de dépôt pour chacun de ces 12 échantillons, nous avons mesuré l'épaisseur en utilisant le MEB, tableau III.10.

Echantillons	Epaisseur (nm)	Temps de dépôt (s)	Vitesse de dépôt (nm/s)
S11-1	1250	6000	$20.83 \cdot 10^{-2}$
S11-2	1200		$20.00 \cdot 10^{-2}$
S11-3	1100		$18.33 \cdot 10^{-2}$
S11-4	1000		$16.66 \cdot 10^{-2}$
S12-1	1224	7500	$16.32 \cdot 10^{-2}$
S12-2	859		$11.45 \cdot 10^{-2}$
S12-3	354		$4.72 \cdot 10^{-2}$
S12-4	192		$2.56 \cdot 10^{-2}$
S13-1	887	9000	$9.85 \cdot 10^{-2}$
S13-2	378		$4.20 \cdot 10^{-2}$
S13-3	245		$2.72 \cdot 10^{-2}$
S13-4	96		$1.06 \cdot 10^{-2}$

Tableau III.10 : Vitesse de dépôt pour les 12 échantillons réalisés à différentes positions de décalage.

Après analyse de ces résultats, nous avons constaté que plus le porte-substrat s'éloigne du centre de la cible et plus l'épaisseur de la couche diminue et donc la vitesse de dépôt de même, chose qui est logique, ce qui n'est pas le cas pour la qualité cristalline.

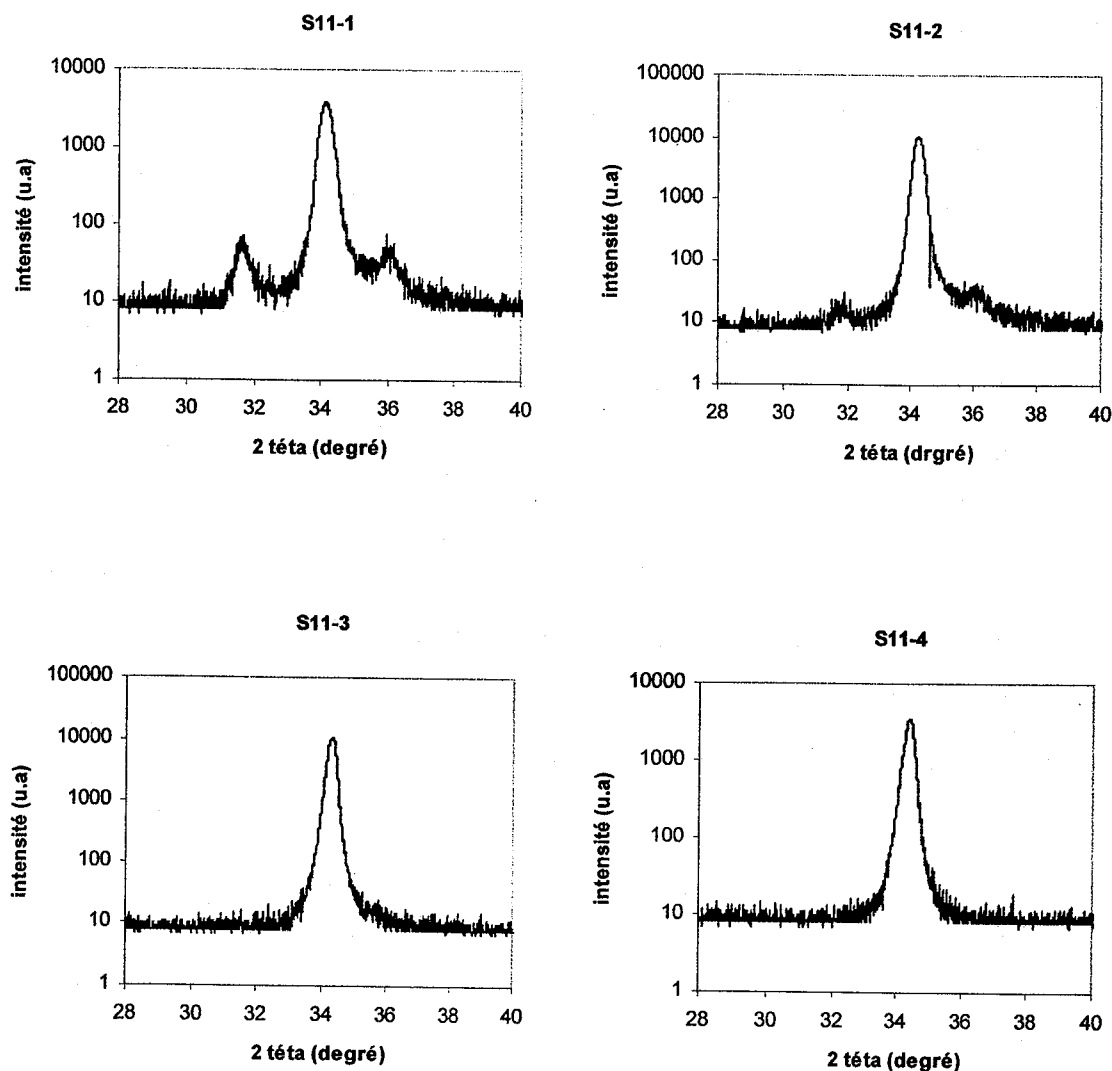


Figure III.15 : Résultats XRD pour les échantillons S11-1, S11-2, S11-3 et S11-4.

Discussion : D'après les analyses XRD, figures III.15, nous avons conclu que les meilleures intensités du pic (002) sont obtenues pour les échantillons positionnés à 33mm par rapport à la cible, c'est-à-dire, les échantillons S11-2, S11-3, S12-1, S12-2, S13-1. Nous remarquons que pour l'échantillon S11-1 l'intensité du pic (002) est au allant tour de 7×10^3 (unité arbitraire), tandis que pour les échantillons S11-2 et S12-3, elle atteint les 10^4 (u.a), par contre pour l'échantillon S11-4, elle diminue jusqu'à 6×10^3 (u.a). Tout en tenant compte du temps et de la vitesse de dépôt, nous classons les 2 échantillons S11-2 et S11-3 comme étant les meilleurs.

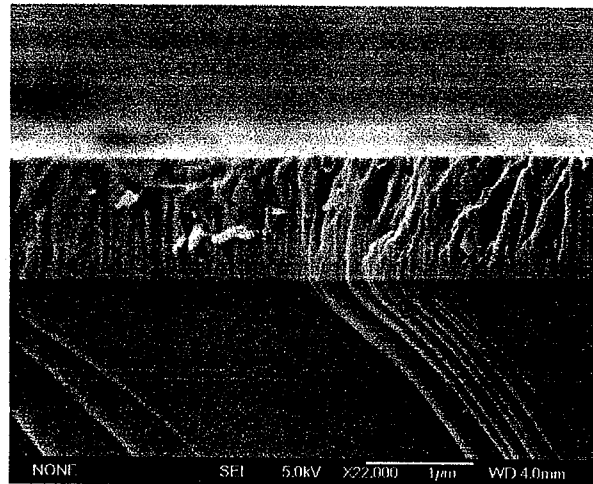


Figure III.16 : Photo MEB de l'échantillon S12-1.

Discussion : La photo MEB de la figure III.16, nous montre que la structure de la couche ZnO est bien et belle colonnaire et perpendiculaire à la surface du substrat avec une épaisseur de 1.2µm. Nous remarquons sur la partie droite de la photo que les colonnes sont brisées, ce phénomène est produit au moment du clivage de l'échantillon.

Nous avons étudié la morphologie de deux échantillons réalisés avec un décalage de 35° par rapport au centre de la cible mais avec deux températures différentes. Le premier dépôt est effectué à une température ambiante 39°C du porte-substrat et le deuxième est réalisé à 400°C. Les conditions des dépôts sont résumées sur le tableau III.11.

Echantillon	Positionnement (°)	Température du substrat (°C)	Puissance appliquée à la cible (W)	Pression des gaz (mbar)	Mélange gazeux argon-oxygène (%-%)
S21-1	170	39	100	2×10^{-3}	50-50
S22-1		400			

Tableau III.11 : Conditions de dépôts pour les échantillons S21-1 et S22-1 avec un décalage de 35° et à deux températures différentes.

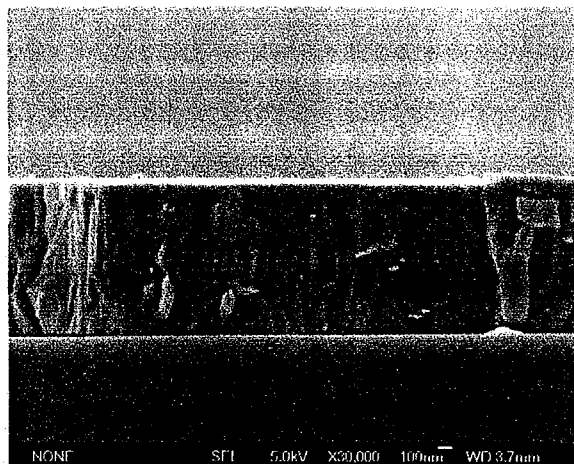


Figure III.17 : Photo MEB de l'échantillon S21-1

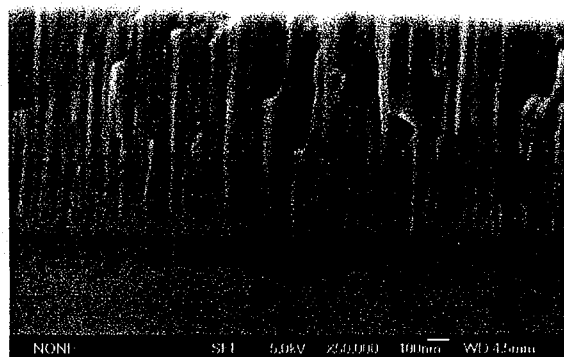


Figure III.18 : Photo MEB de l'échantillon S 22-1

Les deux photos des figures III.17 et III.18, sont la meilleure preuve qui nous permet de dire qu'une température assez élevée aide à mieux cristalliser la couche déposée. L'épaisseur des deux couches est d'environ 1.2 μm .

III.3.1.2 Dépôt d'une couche tampon SiO_2

En s'inspirant des travaux déjà publiés, nous avons opté pour l'utilisation d'une couche tampon sur le substrat de silicium avant de procéder au dépôt du monoxyde de zinc. Cette couche amorphe favorise l'obtention des colonnes inclinées pour le ZnO, car sa structure aléatoire permet aux atomes de zinc et d'oxygène de faire croître une couche de ZnO inclinée. Le rôle de cette couche tampon est de n'induire aucune orientation préférentielle sur la surface du substrat; or toutes les orientations sont possibles.

Les conditions de dépôt d'une couche amorphe SiO_2 ayant une épaisseur de 100nm, sont résumées dans le tableau III.12. Pour tous les dépôts de SiO_2 que nous avons effectué, nous avons appliqué les mêmes conditions.

Nature du matériau	Pression (mbar)	Temp. (°C)	Flux des espèces gazeuses (Ar/O ₂) (sccm)	Puissance (W)	Temps (s)	Positi.(°)
SiO ₂	6x10 ⁻³	Amb ≈ 35	20 - 20	100	720	315

Tableau III.12 : Conditions de dépôt d'une couche de SiO₂ d'épaisseur de 100nm.

Dans le but de déterminer le rôle de la couche amorphe sur l'obtention des films ZnO avec axe incliné, nous avons réalisé un dépôt d'une couche de ZnO d'une épaisseur d'environ 100nm suivie d'un dépôt de ZnO, dont les conditions sont illustrées sur le tableau III.13.

Echan.	Pression (mbar)	Temp. (°C)	Mélange gazeux (Ar/O ₂) (%-%)	Puissance (W)	Temps (s)	Positi. (°)
S47-2	4x10 ⁻³	Amb ≈ 39	50-50	200	7500	160
S47-3						

Tableau III.13 : Conditions de dépôt de ZnO pour l'échantillon S47-1 et S47-2

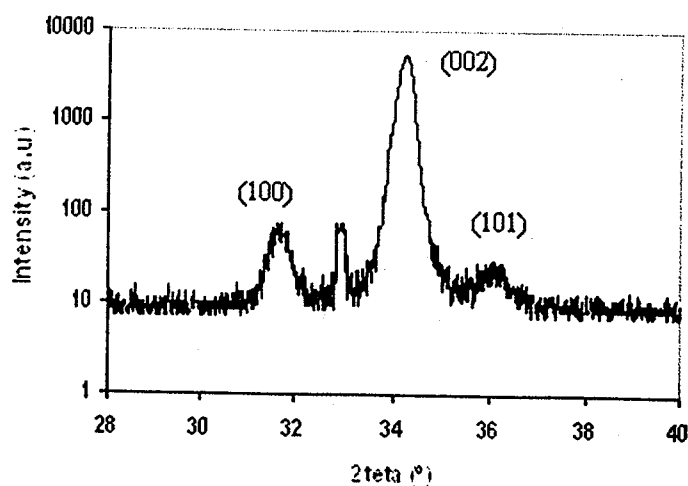


Figure III. 19 : résultats XRD pour l'échantillon S47-3

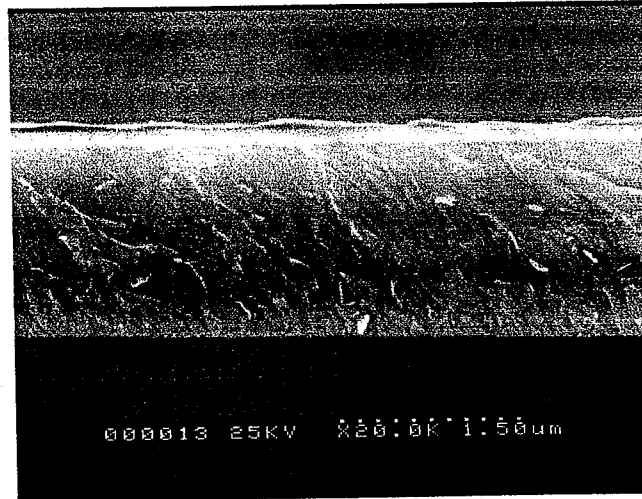


Figure III.20 : Photos MEB pour les deux échantillons S47-2

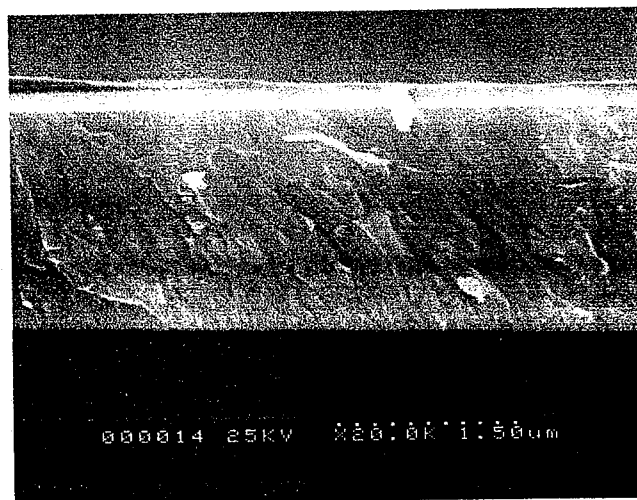


Figure III.21 : Photos MEB pour les deux échantillons S47-3

Discussion : La caractérisation structurale de ce dépôt mixte constitué d'une couche de SiO_2 d'épaisseur égale à 100nm, suivi d'un dépôt de ZnO, d'épaisseur de 1.7 μm , a révélé une structure cristalline assez bonne car le pic principal (002) est plus ou moins intense figure III.19, mais il est assez large à mi-hauteur; ce qui interprète la petite taille des grains constituant cette couche. Cette interprétation est confirmée par les photos MEB, et nous observons des couches denses et en bloc, c'est-à-dire que l'aspect colonnaire est peu apparent.

Aussi, sur ces photos MEB, figures III.20 et III.21, nous observons une inclinaison de la couche ZnO déposée, un aspect tant recherché. L'angle d'inclinaison de la structure cristalline est mesuré par l'analyse χ -scan, qui donne avec précision l'orientation cristalline de ZnO. Cette analyse a donné un angle d'inclinaison égal à 9° par rapport à la surface du substrat.

III.4.2 Procédé II : Utilisation d'un support métallique ayant un angle α avec l'anode

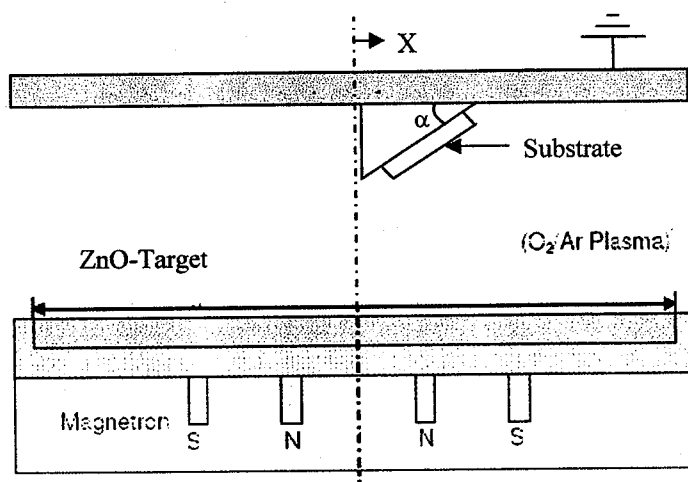
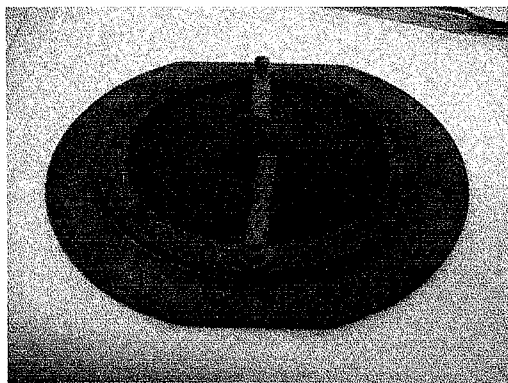


Figure III.22 : Configuration du système de la pulvérisation cathodique. Procédé II : utilisation d'un support métallique ayant un angle α avec l'anode.

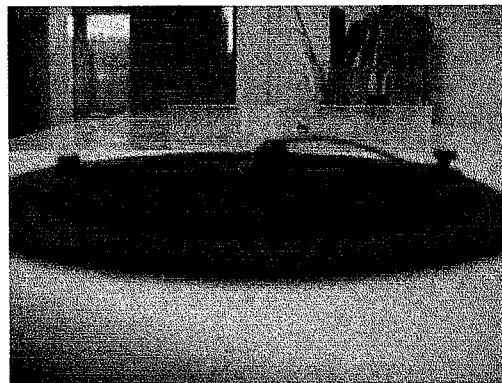
Pour le procédé II, nous avons fabriqué deux supports métalliques (cuivre) qui forment deux différents angles avec l'anode 35° et 45° . La configuration de cette modification est représentée sur la figure III.22. La fabrication des deux supports a été réalisée par l'Ingénieur responsable de l'atelier de mécanique du LPMIA.

Nous avons effectué un nettoyage parfait des deux supports en suivant toutes les étapes de nettoyage, citées précédemment. Les échantillons utilisés sont d'une taille de $1.5\text{cm} \times 1.5\text{cm}$. Le montage des échantillons sur le porte-échantillon est fait à l'intérieur de la salle blanche mais à l'extérieur de l'enceinte figure III.23 (a) et (b). Par contre le dépôt de la couche mince ZnO est réalisé à l'intérieur de l'enceinte figure III.23 (c).

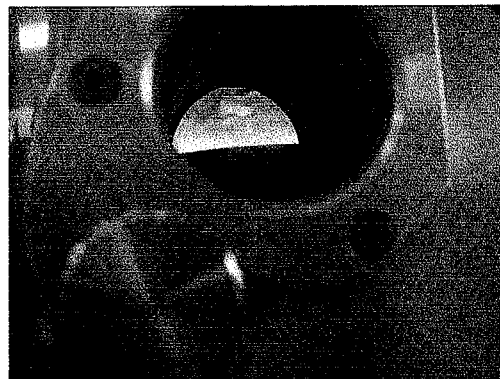
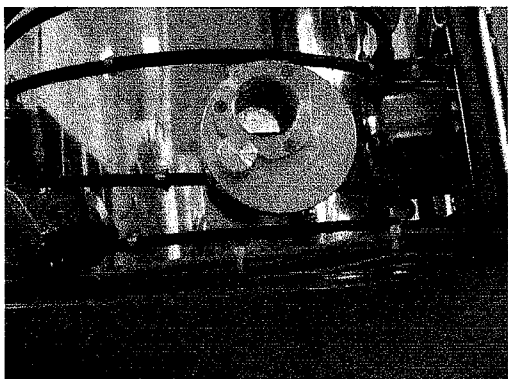
La série de photos de la figure III.23, a été prise par nous même au sein de la salle blanche pour un échantillon réalisé par le procédé II.



(a) : Vue de face d'un échantillon monté sur un support incliné



(b) : Vue de profil d'un échantillon monté sur un support incliné



(c) : Vues de loin et de près à travers l'hublot de l'enceinte de AC450.

Figure III. 23 : Photos (a), (b) et (c) prises au sein de la salle blanche pour un échantillon réalisé par le procédé II.

Avec ce procédé II, nous avons réalisé deux échantillons en utilisant les deux supports inclinés déjà fabriqués. Pour chaque échantillon, nous avons procédé par un dépôt d'une couche de SiO_2 sur un substrat de silicium, suivi d'un dépôt d'une couche de ZnO. Les conditions des deux dépôts de ZnO sont résumées dans le tableau III.14.

Echan.	Pression (mbar)	Temp. (°C)	Mélange gazeux (Ar/O ₂) (%-%)	Puissance (W)	Temps (s)	Support Incliné (°)	Positi. (°)
S44	4x10 ⁻³	33	50-50	100	7500	35	135
S46	4x10 ⁻³	200	10-90	200	7500	45	135

Tableau III. 14 : Conditions de dépôt de ZnO pour les deux échantillons S44 et S46.

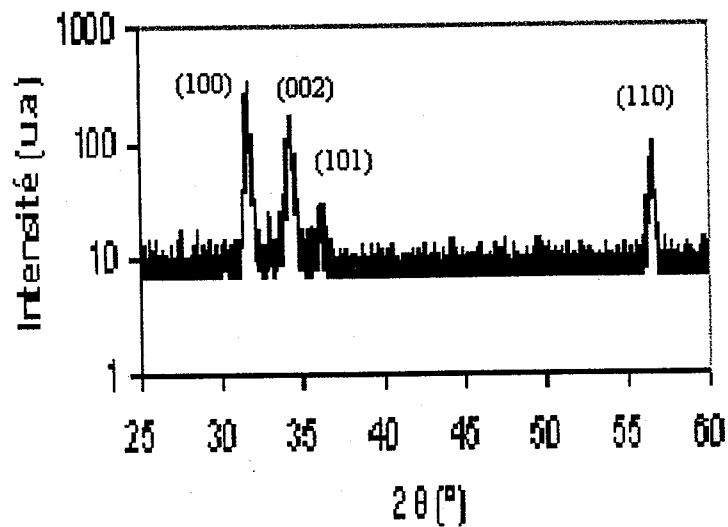


Figure III.24 : Spectre de diffraction X du film ZnO pour l'échantillon S44.

Discussion : La caractérisation par diffraction X, figure III.24 a donné une apparition des quatre pics de ZnO : (100), (002), (101) et (110) avec une intensité plus ou moins faible. Ce qui explique la mauvaise qualité cristalline du film ZnO. Mais le plus important dans cette analyse est l'apparition des trois pics (100), (101) et (110) qui explique l'orientation inclinée de la couche.

La figure III.25, nous donne l'image MEB de cette couche. Comme nous pouvons le voir, la structure cristalline du ZnO n'est pas homogène tout au long de l'épaisseur de la couche, une première partie approximative de la couche SiO₂ mal structurée et une deuxième partie lui succédant mieux inclinée. A partir de l'image MEB et à l'œil nu, nous avons estimé l'inclinaison des colonnes par rapport à la surface du substrat à 25°, tandis que la valeur réelle de l'angle d'inclinaison est donnée par l'analyse χ -scan. Cette analyse a donné un angle d'inclinaison de 16°, avec une qualité cristalline du film loin d'être bonne figure III.25.

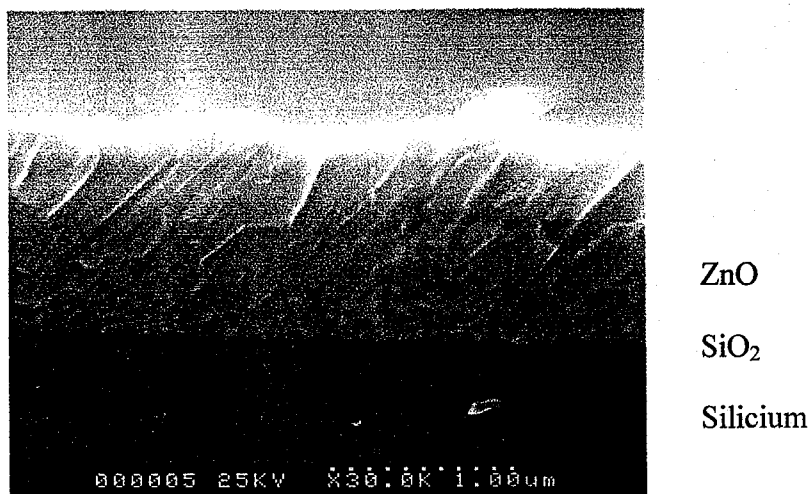


Figure III.25 : Image MEB d'une section latérale de l'échantillon S44.

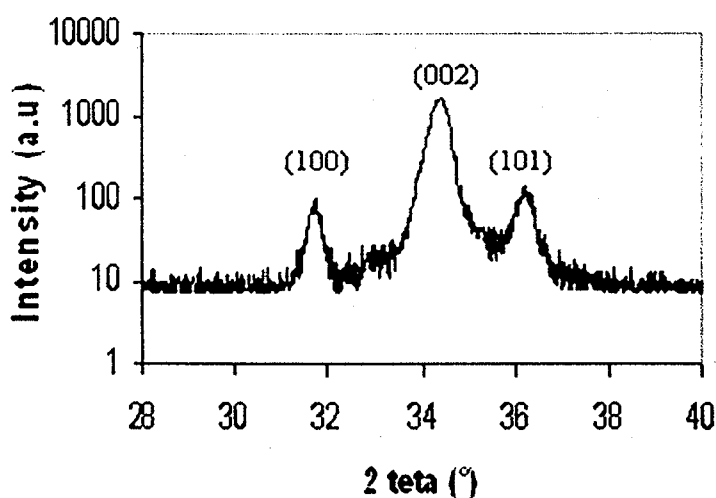


Figure III.26 : Spectre de diffraction des rayons X pour l'échantillon S46.

Discussion : Sur la figure III.26, le spectre de diffraction X a montré trois pics de ZnO (100), (002) et (101). La raie (002), présente une intensité assez bonne, d'où la bonne qualité cristalline du film. Par contre les intensités des deux pics (100) et (101) sont dix fois plus petite que celle du pic (002). L'apparition des deux pics (100) et (101), indique l'existence d'une légère inclinaison de l'axe c. Cet angle d'inclinaison est mesuré à l'aide de l'analyse χ -scan, engendrant un angle égal à 4° .

Sur la figure III.27, nous avons rassemblé et présenté les analyses χ -scan pour les trois échantillons S47, S44 et S46 [Bensmaine 2007-1].

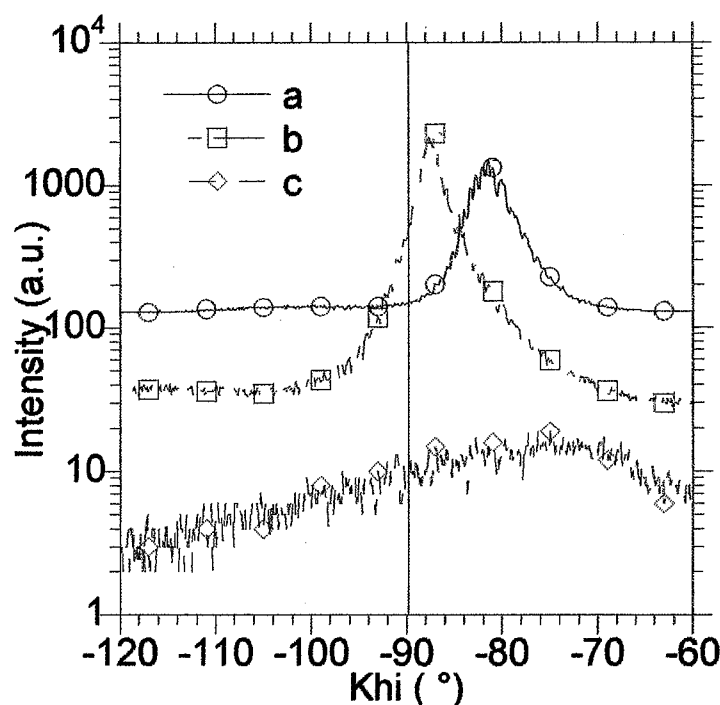


Figure III.27 : Analyse χ -scan pour les trois échantillons
 a : S47 angle d'inclinaison égale à 9° .
 b : S46, un angle de 4° .
 c : S44, un angle maximal de 16° avec une faible cristallinité.

Pour vérifier la piézoélectricité de nos couches ZnO inclinées, nous avons réalisé un dispositif SAW sur la structure ZnO/SiO₂/Si. Nous avons utilisé l'analyseur de réseau disponible au LPMIA pour avoir la réponse fréquentielle du dispositif. Nous avons obtenu la figure III.28 qui présente les pertes d'insertion (dB) en fonction de la fréquence (MHz).

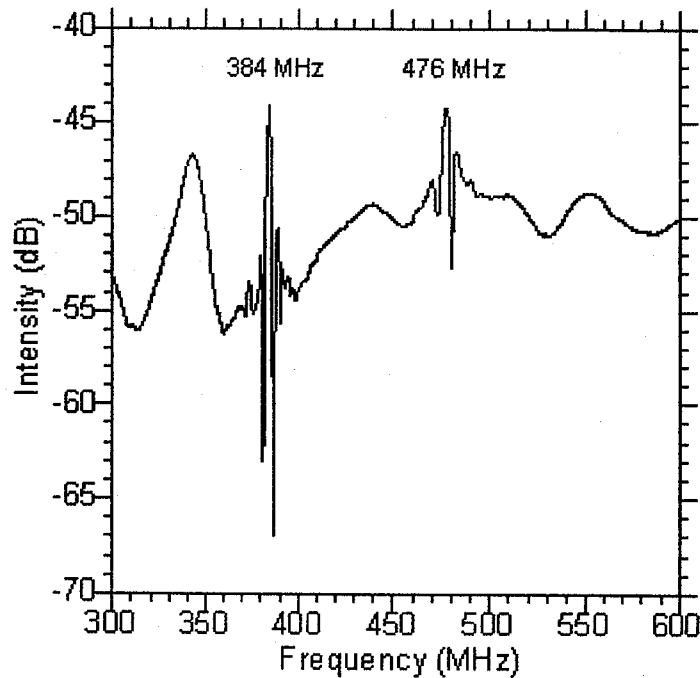


Figure III.28 : La réponse fréquentielle du dispositif SAW fabriqué sur l'échantillon S46 ayant une ZnO/SiO₂/Si.

La réponse fréquentielle du dispositif SAW est prise entre 300 et 600MHz. Les deux pics apparents correspondent au mode de propagation. Le premier pic correspond à une fréquence égale à 384MHz avec une vitesse de phase égale à 4608m.s⁻¹ et le deuxième pic correspond à la fréquence 476MHz et une vitesse de phase 5712 m.s⁻¹.

III.5 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence des paramètres de dépôt de la pulvérisation magnétron (température, puissance, pourcentage gazeux et pression) sur la qualité cristalline des couches minces de ZnO élaborées. Dans tous nos échantillons, nous avons utilisé le film ZnO comme couche piézoélectrique permettant de générer des ondes acoustiques de surface.

En utilisant les caractérisations par la diffraction des rayons X et le MEB, nous avons montré que tous les films ZnO constituant les structures ZnO/Si, *possèdent une bonne cristallinité avec un aspect colonnaire bien déterminé. Les colonnes sont perpendiculaires à la surface du substrat selon l'orientation (002).*

Dans le but de réaliser des échantillons ayant des couches minces ZnO avec axe c incliné, nous avons entamé des modifications dans l'enceinte du bâti AC450 disponible à la salle blanche du LPMIA. Nous avons procédé selon deux méthodes (deux procédés) :

- *le décalage du porte-substrat par rapport au centre de la cible (cathode).*
- *l'utilisation d'un support incliné formant un angle α avec l'anode.*

Le dépôt de la couche amorphe SiO₂ sur le substrat de silicium suivi par un dépôt de ZnO joue un rôle principal dans l'obtention des films ZnO avec axe c incliné; Donc nous avons réalisé des échantillons ayant la structure ZnO/SiO₂/Si.

Par le procédé I, nous avons obtenu des films ZnO avec une inclinaison de 9°. Le procédé II a donné des films ZnO avec un angle d'inclinaison égale à 16° et une mauvaise qualité cristalline, tandis que les couches ZnO les mieux cristallisées représentent un angle d'inclinaison de 4°. L'angle d'inclinaison est donné par l'analyse χ -scan, de la diffraction X.

Ces travaux de synthèse et de l'expérimentation sont valorisés par la publication de deux articles :

- S. Bensmaine, L. LeBrizoual, O. Elmazria, J. J. Fundenberger, B. Benyoucef,
« Deposition of ZnO inclined c-axis on silicon and diamond by r.f. magnetron sputtering », Phys. Stat. Sol. (a) 204, No. 9, p.p 3091-3095 (2007).
- S. Bensmaine, L. LeBrizoual, O. Elmazria, B. Assouar, B. Benyoucef,
« The effects of the sputtering deposition parameters of ZnO thins films on their structural properties », Journal of Electron Devices, Vol.5, p.p. 104-109, (2007).

REFERENCES

- [Bensmaine 2007-2] S. Bensmaine, L. LeBrizoual, O. Elmazria, B. Assouar, B. Benyoucef,
« The effects of the sputtering deposition parameters of ZnO thins films on their structural
properties », Journal of Electron Devices, Vol.5, p.p. 104-109, (2007).
- [Bensmaine 2007-1] S. Bensmaine, L. LeBrizoual, O. Elmazria, J. J. Fundenberger, B.
Benyoucef,
« Deposition of ZnO inclined c-axis on silicon and diamond by r.f. magnetron sputtering »,
Phys. Stat. Sol. (a) 204, No. 9, p.p 3091-3095 (2007).
- [Bjurström 2004] J. Bjurström, D. Rosén, I. katardjiev, V. M. Yanchev, I. Petrov,
IEEE Trans. Ultrason., Ferroelec., Freq. Contr.51, 1347 (2004).
- [Bjurström 2005] J. Bjurström, G. Wingqvist, I. katardjiev,
Proc. IEEE Ultrason. Symp., 321 (2005).
- [Castaneda 2006] L. Castaneda, A. Maldonado, J. C. Cheang-Wong, M. Terrones, M. de la
L. Olvera,
Physica B, Condensed Matter, 390, 10 (2006).
- [Hao 2001] X. Hao, J. Ma, D. Zhang, T. Yang, J. Huang,
Appl. Surf. Sci. 183, 137 (2001).
- [Jeong 2001] W.J. Jeong, G.C. Park,
Solar Energy Mat. And Solar Cells, p. 37, 65 (2001).
- [Kao 1999] H. L. Kao, P. J. Shih, C-H. Lai,
Jpn. J. Appl. Phys., vol.38, 1526 (1999).
- [Krishnaswamy 1982] S. V. Krishnaswamy, B. R. McAvoy, W. J. Takei,
Proc.IEEE Ultrason. Symp., 476 (1982).

[Le Brizoual 2005] L. Le Brizoual, T. Lamara, F. Sarry, M. Belmahi, O. Elmazria, J. Bougdira, M. Rémy, P. Alnot,
Physica Status Solidi (a), vol. 202/11, p. 2217-2223, (2005).

[Lee 1995] H. C. Lee, K. Y. Lee, Y. J. Yong, J. Y. Lee, G. H. kim,
Thin Solid Films, 271, 50 (1995).

[Link 2006] M. Link,
« Study and realization of shear wave mode solidly mounted film bulk acoustic resonators (FBAR) made of c-axis inclined zinc oxide (ZnO) thin films: application as gravimetric sensors in liquid environments ». Thèse de Doctorat de l'université Henri Poincaré, Nancy I, France, (2006).

[Lu 2001] Y. M. Lu, W. S. Hwang, W. Y. Liu, J. S. Yang,
Mater. Chem. Phys. 72, 269 (2001).

[Meinschien 1999] J. Meinschien, G. Behme, F. Falk, H. Stafast,
Appl. Phys. A, p.683, 69 [suppl](1999).

[Meng 1994] L. J. Meng, M. P Dos Santos,
Thin Solid Films, p.26-32, 250 (1994).

[Messaoudi 1995] C. Messaoudi, D. Sayah, M. Abd-Lefdil,
Phys. Stat. Sol., A151, 93 (1995).

[Mosbah 2005] A. Mosbah, A. Moustaghfir, S. Abed, N. Bouhssira, M.S. Aida, E Tomasella, M. Jachuet,
Surface and Coatings Technology, p.293-296, 200 (2005).

[Moustaghfir 2003] A. Moustaghfir, E Tomasella, S. Ben Amor, M. Jacquet, J. Cellier, T Sauvage,
Surface and Coatings Technology, p.193-196, 174-175 (2003).

[Nakahata 1994] H. Nakahata, K. Higaki, A. Hachigo, S. Shikata, N. Fujimori, Y. Takahashi, T. Kajihara, Y. Yamamoto,
Jpn. J. Appl. Phys., p.324, 33 (1994).

[Nunes 2002] P. Nunes, D. Costa, E. Fortunato, R. Martins,
Vaccum, vol. 64, p.293-297, (2002).

[Ondo-Ndong 2003] R. Ondo-Ndong, F. Pascal- Delannoy, A. Boyer, A. Giani, A. Foucaran.
Mat. Sci. And Engineering, p. 68-73, 97 (2003).

[Talbi 2003] A. Talbi, « Sensibilité des dispositifs à ondes élastiques de surface aux déformations mécaniques : application au capteur de pression ». thèse de doctorat de l'université Henri Poincaré. Nancy I. (2003).

[Wang 1997] B. Wang, Y. N. Zhao, Z. He,
Vaccum, vol. 48, 427 (1997).

[Yoshino 2000] Y. Yoshino, T. Makino, Y. Katayama, T. Hata,
Vacuum 59, 538 (2000).

CHAPITRE IV

Croissance de ZnO avec axe c incliné sur le diamant par pulvérisation magnétron pour les applications SAW

IV.1 INTRODUCTION

Pour exciter les modes de cisaillement dans des dispositifs SAW, des couches minces de ZnO à axe-c incliné sont nécessaires. L'opération de croissance de couches minces de ZnO avec une orientation inclinée, est une tâche qui s'avère difficile, vu que la croissance préférentielle de ZnO est l'axe-c perpendiculaire à la surface plane du substrat. Dans, quelques articles, le dépôt de couches possédant une orientation appropriée pour l'excitation du cisaillement a été mentionné avec différentes méthodes et différents substrats.

Le diamant peut servir de substrat pour des dispositifs SAW fonctionnant à très hautes fréquences. Sachant que le diamant n'est pas un matériau piézoélectrique, il est alors nécessaire de le combiner avec un film piézoélectrique pour générer des ondes acoustiques de surface dans ces dispositifs. Pour cela, nous avons investi dans l'élaboration de film piézoélectrique de ZnO avec axe c incliné sur le substrat de diamant dans le but favorise le mode de cisaillement.

Dans ce chapitre, nous présentons les propriétés physico-chimiques du diamant CVD utilisé comme substrat pour nos dépôts. Nous faisons une étude expérimentale sur le dépôt d'oxyde de zinc avec axe c incliné sur un substrat de diamant auto-supporté.

Nous utilisons le nouveau bâti DP 670 de la pulvérisation cathodique, installé récemment (mars 2007) au LPMIA.

Nous utilisons la caractérisation XRD (χ -scan) pour l'analyse de nos échantillons.

Le coefficient de couplage électromécanique et la vitesse de phase de nos films sont calculés dans ce chapitre.

IV.2 PROPRIETES DU DIAMANT

Le carbone diamant a connu ces deux dernières décennies un essor extraordinaire dû à ces propriétés exceptionnelles exploitables dans différents domaines. Ces propriétés combinées en font un matériau exceptionnel et lui confèrent une grande potentialité d'utilisation dans un grand nombre d'applications.

Pour ces raisons, le diamant est devenu peu à peu un matériau stratégique. La rareté du diamant naturel a impliqué le développement de méthodes permettant d'obtenir du diamant synthétique.

Le diamant CVD possède une combinaison de propriétés physico-chimiques exceptionnelles. Nous les découvrons dans les points suivants :

- **Mécanique** : Le diamant possède non seulement des bonnes propriétés tribologiques, mais il est connu également pour sa dureté mécanique extrême. Il présente une résistance substantielle à l'usure et un très faible coefficient de frottement (friction).
- **Electrique** : Contrairement au graphite (semi-conducteur), le diamant CVD est un isolant électrique parfait, lorsqu'il est parfaitement pur. Il présente une affinité électronique très faible voir négative pour les faces (111). Cette propriété représente la grande facilité d'extraire, sous vide, un électron à partir d'une surface, sous l'effet d'un faible champ électrique. Cette propriété est davantage prononcée avec du diamant dopé au bore [Himpsel 1979]. Comme le nitrure de gallium (GaN : 3,44 eV) et d'autres semi-conducteurs intéressants pour l'industrie électronique, le diamant possède une large bande interdite (5,5 eV). Il est rendu semi-conducteur par dopage avec des atomes accepteurs (Bore...) ou donneurs d'électrons (Azote, Phosphore...).
- **Optique** : Dans son état le plus pur, le diamant est transparent sur une grande gamme de longueurs d'onde couvrant l'ultraviolet, le visible et l'infrarouge, excepté une zone d'absorption mineure dans la bande 2,5–6 μm , résultant de l'absorption de deux phonons. Par conséquent le diamant est un matériau idéal pour des applications optiques multi-spectrales.
- **Acoustique** : Le diamant est un milieu très favorable à la propagation des ondes acoustiques. La vitesse du son est maximale, elle peut atteindre 17500 m.s^{-1} en volume, tandis que la vitesse de propagation de l'onde de surface dans le diamant CVD est estimée à 10^3 m.s^{-1} .
- **Diélectrique** : Le diamant CVD présente des propriétés diélectriques remarquables comprenant une faible constante diélectrique de 5,7, un angle de perte en-dessous de $\text{tg}\delta=5 \times 10^{-5}$ à 145 GHz et une rigidité diélectrique très élevée de l'ordre de 10^6 V.cm^{-1} .
- **Thermique** : Une des propriétés les plus remarquables du diamant est sa conductivité thermique incontestable. Contrairement aux métaux, où les électrons de conduction

sont responsables de la conductivité thermique élevée, dans le cas des isolants électriques, la chaleur est propagée par des vibrations de réseau. Avec une vitesse de son de 17500 m.s^{-1} , le diamant possède la température de Debye (La température de Debye θ_D est la température du mode vibrationnel le plus élevé d'un cristal :

$$\theta_D = \frac{h \nu_m}{k} \text{ où } h \text{ et } k \text{ sont les constantes de Planck et de Boltzmann respectivement,}$$

ν_m étant la fréquence de Debye), la plus élevée (2220 K), excédant en cela la plupart des autres matériaux isolants, menant à la conductivité thermique la plus élevée de tous les matériaux à la température ambiante ($20 - 25 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$) [Wörner 1996], cinq fois plus élevée que celle du cuivre.

- **Chimique et nucléaire** : Le diamant possède une grande inertie chimique vis-à-vis de tous les acides, bases ou solvants (oxydation pour des températures supérieures à $700 \text{ }^\circ\text{C}$). Il est extrêmement résistant aux attaques chimiques particulièrement corrosives, à la chaleur et aux radiations nucléaires ionisantes tels que les rayons X, alpha ou gamma et ainsi qu'aux rayonnements cosmiques.

Ces propriétés uniques lui permettent d'être un candidat potentiel pour diverses applications en mécanique, en optique et en microélectronique. Dans le tableau suivant nous pouvons distinguer l'intérêt technologique et la position stratégique de ce matériau en comparaison avec d'autres matériaux reconnus comme matériaux de référence

Propriétés	Matériau de référence		Diamant
Dureté mécanique (kg.mm^{-2})	Tungstène SiC	2570 2800	10000
Module Young (GPa)	Tungstène SiC	411 476	1140
Constante diélectrique à 1MHz (F.m^{-1})	Quartz	3,8	5,7
Vitesse acoustique de surface (m.s^{-1})	Quartz	3×10^3	$\approx 10^4$
Vitesse acoustique de volume (m.s^{-1})	Quartz	5969	17500
Impédance acoustique (Mrayl)	Silice AlN [001]	13,5 39,9	63,4
Conductivité thermique à T° ambiante ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	Cuivre	4×10^2	2×10^3 $\times 5$ du cuivre
Coefficient d'expansion thermique (K)	Acier Silicium	$\alpha_{\text{Acier}} = 16 \times 10^{-6}$ $\alpha_{\text{Silicium}} = 2,5 \times 10^{-6}$	$\alpha_{\text{diamant}} \sim 8 \times 10^{-7}$
Température de fusion ($^\circ\text{C}$)	Tungstène Silicium	3422 1410	3527
Transmission optique	Quartz	UV \rightarrow IR Proche	UV \rightarrow IR lointaine
Indice de réfraction	Quartz	1,54 – 1,55	2,41
Résistivité électrique (Ωm)	Graphite Silice	7×10^{-5} 6×10^{10}	$> 10^{14}$
Bande interdite (eV)	Silicium GaN	1,4 3,4	5,5
Mobilité des électrons ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Silicium	< 1500	> 2200
coefficient d'émission secondaire γ	MgO (111)	0,5	0,5
Résistivité au rayonnement (Mrad)	Silicium	0,5	500 $\times 1000$ du Si
Densité (g.cm^{-3})	Graphite	2,26	3,52
Paramètre réseau (Å)	Silicium SiC	5,42 4,36	3,57

Tableau IV.1 : Propriétés physiques du diamant en comparaison avec d'autres matériaux.

IV.3 LA STRUCTURE ZNO/DIAMANT

La structure ZnO/Diamant/Si a été largement étudiée théoriquement et expérimentalement par l'équipe de Shikata et Nakahata du groupe Sumitomo [Nakahata, Hachigo 1995] [Nakahata, Higaki 1995] [Nakahata 2003]. Dans tous leurs travaux, les structures SAW ont été réalisées sur des substrats de diamant. Le film piézoélectrique du ZnO est déposé sur la face de croissance du diamant dont la rugosité a été réduite par polissage mécanique. Cependant, cette technique consomme beaucoup de diamant et nécessite de grandes épaisseurs. Vu la dureté exceptionnelle du diamant, l'étape de polissage est très délicate et souvent longue. Elle est donc très coûteuse et non rentable. H. Nakahata et al [Nakahata, Hachigo 1995] ont montré théoriquement qu'à partir d'une épaisseur normalisée $kh_{\text{diam}}=4$, la contribution de silicium dans les propriétés acoustiques de l'onde, devient négligeable. Cette condition permet de supposer que les ondes élastiques de surface se propagent uniquement dans la structure ZnO/diamant avec la considération que le diamant est semi-infini.

Une solution originale a été proposée, permettant d'éviter l'utilisation du polissage mécanique des films diamants [Mortet 2002]. Cette solution consiste à utiliser la face de nucléation de ces films qui présente une faible rugosité et qui ne nécessite pas de polissage. L'accès à cette face s'obtient après l'élimination du substrat de silicium par gravure humide dans une solution HNA (HF:HNO₃:CH₃COOH). Ceci suppose que le diamant est suffisamment épais (>100µm) pour qu'il soit auto-supporté, figure IV.1.

Le réacteur CVD disponible au LPMIA n'est pas adapté pour faire des dépôts de longue durée. Pour cela, les échantillons de diamant que nous avons utilisés ont été synthétisés et caractérisés structurellement aux laboratoires IMO de Diepenbeck (Belgique) et IPAS (Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic) qui disposent d'un réacteur industriel de type ASTEX.

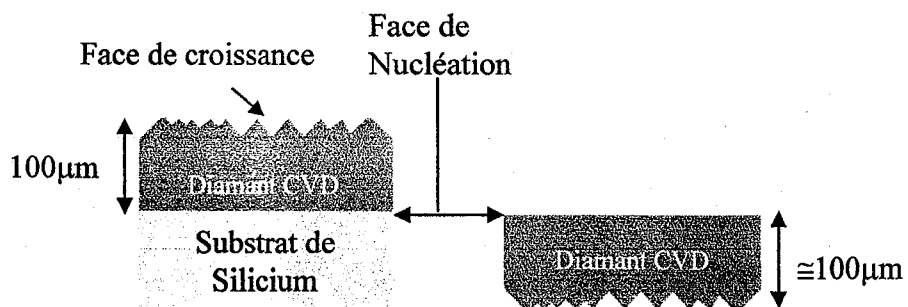


Figure IV.1 : Schéma explicatif de l'obtention de la face de nucléation d'un substrat de diamant auto-supporté.

IV.4 DEPOT D'OXYDE DE ZINC SUR DES SUBSTRATS DE DIAMANT

Le choix de matériaux piézoélectriques tels que le ZnO pour être combiné avec le diamant n'est pas un choix arbitraire mais un choix qui s'impose. Ce choix du matériau piézoélectrique est essentiel pour l'optimisation des performances du dispositif SAW. En effet, il faut, entre autres, que :

- La masse volumique du matériau piézoélectrique soit proche de celle du diamant pour assurer un couplage de puissance efficace.
- Les matériaux composant la structure multicouche présentent un bon accord de maille. En effet, le ZnO piézoélectrique se cristallise dans une structure hexagonale et a pour paramètre de maille ($a = 3.26 \text{ \AA}$ et $c = 5.25 \text{ \AA}$). Donc le ZnO présente un bon accord de maille avec le diamant ($a = 3.56 \text{ \AA}$).

Il existe d'autres matériaux tels que l'AlN piézoélectrique qui se cristallise dans une structure hexagonale wurtzite qui a pour paramètres de maille ($a = 3.12 \text{ \AA}$ et $c = 4.98 \text{ \AA}$), le Niobate de Lithium (LiNbO_3) et le Tantalate de Lithium (LiTaO_3). Le monoxyde de zinc est potentiellement capable de répondre à ces exigences.

Les travaux sur la réalisation de dispositifs SAW à structure multicouche, utilisant un film piézoélectrique et un substrat permettant une grande vitesse de propagation des ondes élastiques, ont commencé à donner des résultats dès le début des années 90.

Kadota et al ont commencé par développer leurs premières structures multicouches sur un substrat de verre en utilisant comme film piézoélectrique le monoxyde de zinc. Une vitesse de 2640m/s a été obtenue pour cette structure [Kadota 1993].

Ces travaux ont été ensuite transposés, par la même équipe sur un substrat de saphir toujours en utilisant le ZnO comme film piézoélectrique. La structure ainsi obtenue présente une vitesse deux fois plus grande que celle obtenue sur verre, (5600m/s) [Kadota 1998][Koike 1993].

IV.4.1 Appareillage utilisé

Pour tous nos dépôts sur le substrat diamant, nous avons utilisé le nouveau bâti DP 670 de pulvérisation cathodique disponible au LPMIA et mis en marche en mars 2007. Il possède le même principe de fonctionnement que l'AC 450 présentée dans le chapitre II. Le DP 670 possède 6 cibles au lieu de quatre disponible dans l'AC 450.

IV.4.2 Conditions de dépôt

Pour nos dépôts, nous avons utilisé deux échantillons de diamant CVD auto-supporté, d'une taille de $1.5\text{cm} \times 1.5\text{cm}$. Nous utilisons un support métallique incliné sur lequel nous fixons nos échantillons. Le support forme un angle de 45° avec la surface de l'anode. Nous n'avons pas utilisé la couche amorphe SiO_2 .

Les conditions des deux dépôts de ZnO sont résumées dans le tableau IV.2.

Echan.	Pression (mbar)	Temp. (°C)	Mélange gazeux (Ar/O ₂) (%-%)	Puissance (W)	Temps (s)	Support Incliné (°)	Positi. (°)
D1	4x10 ⁻³	200	10-90	200	7500	45	135
D2	4x10 ⁻³	200	50-50	200	7500	45	135

Tableau IV.2 : Conditions de dépôt de ZnO pour les deux échantillons D1 et D2.

La figure IV.2, montre les résultats des analyses χ -scan pour les deux échantillons à base de diamant. Ces analyses sont effectuées au Laboratoire d'Etudes des Textures et Applications aux Matériaux LETAM de l'Université Paul Verlaine de Metz.

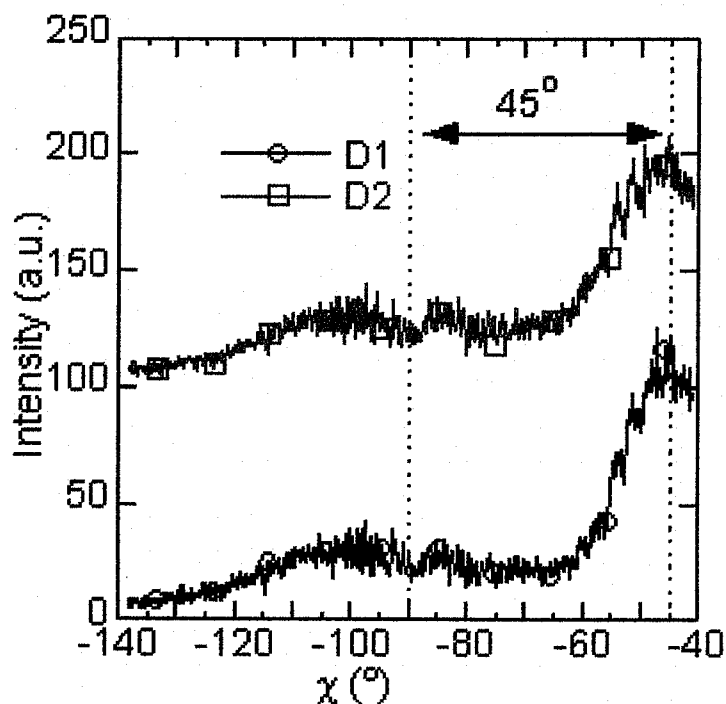


Figure IV.2 : Spectres de diffraction des rayons X avec l'analyse χ -scan pour l'orientation (002) des deux films ZnO déposés sur du diamant (111) [Bensmaine2007-1].

Le résultat de l'analyse χ -scan a donné un angle de dispersion de l'axe c égal à 20° qui correspond à la largeur à mi-hauteur (Full Width Half Maximum : FWHM) du pic (002).

Nous observons sur les deux spectres l'apparition de faibles pointes correspondant à des grains ayant différentes orientations. Sur le substrat de diamant, nous n'avons pas utilisé la couche amorphe SiO_2 avant le dépôt de ZnO. Le substrat de diamant utilisé, possède une orientation (111), cette dernière joue un rôle efficace pour incliner l'axe c de la couche ZnO sans avoir à faire appel à une couche intermédiaire figure IV.3.

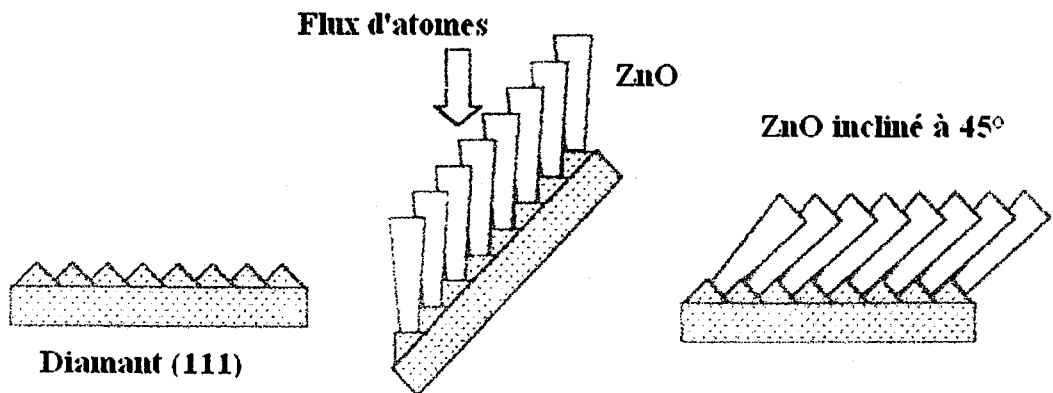


Figure IV. 3 : Le mécanisme de croissance d'une couche de ZnO sur un substrat de diamant (111).

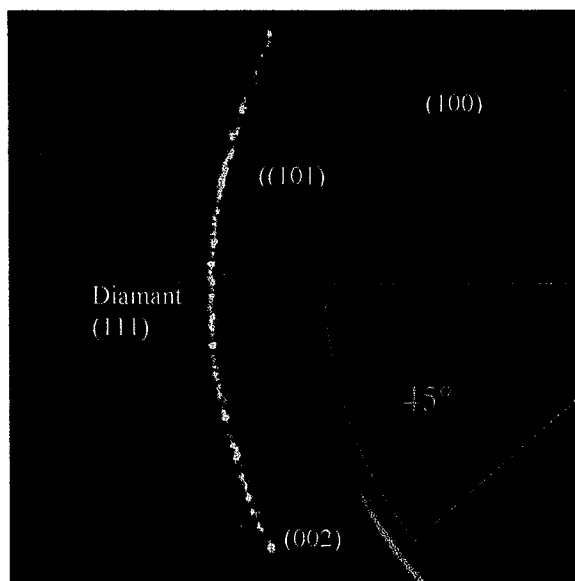


Figure IV.4 : Image typique d'un détecteur 2D de la diffraction XRD, appelée la figure de pole.

La figure de pole nous confirme l'inclinaison de nos films égale à 45° . $\chi = 0$ correspond à la ligne horizontale sur la figure IV.4. La forte intensité de la raie (002) correspond à un angle d'inclinaison $\chi = 45^\circ$ des colonnes de ZnO.

En 1969, Foster a montré que certaines directivités des particules pulvérisées sont essentielles pour le contrôle de la texture de ses films inclinés à 90° [Foster 1969]. En inclinant le substrat avec 15° par rapport à l'anode, Wang et Lakin ont ajouté une inclinaison de 15° pour leur films de ZnO déjà réalisés avec 25° d'inclinaison sur des substrats de silicium; ce qui leur a permis en finale d'avoir des films de 40° d'inclinaison [Wang 1983].

Dans notre étude, il existe une corrélation entre l'angle d'inclinaison du substrat et l'angle d'inclinaison des colonnes ZnO, ce qui n'est pas le cas pour le ZnO déposé sur SiO_2 . La croissance des films ZnO; inclinés résulte de la faible mobilité des atomes résultant d'un régime de croissance. Les mécanismes de croissance pour la formation de la texture du film résultent sur les différences des taux de croissance entre les différentes faces du crystal des grains et la surface du film. Sur la face de nucléation du substrat de silicium, une rugosité de la face est mesurée et est égale à 20nm [Le Brizoual 2005]

Le mécanisme de croissance notamment avec ZnO est bien expliqué par Link, [Link 2006].

IV.4.3 Calcul de la vitesse de phase ou la vitesse de la propagation et le coefficient de couplage électromécanique.

IV.4.3.1 Equations de calcul

Les équations permettant de modéliser un dispositif piézoélectrique se résument par les équations (IV.1) à (IV.6). La première équation donne l'expression du tenseur des déformations S_{ij} en fonction des déplacements élémentaires u_i . La seconde équation est la loi de Hooke généralisée pour un matériau piézoélectrique et permet d'obtenir la contrainte T_{ij} en fonction du tenseur des déformations S_{kl} et du champ électrique E_k liés chacun par les constantes élastiques C_{ijkl} et les constantes piézoélectriques e_{kij} .

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (\text{IV.1})$$

$$T_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl} S_{kl} - \sum_k e_{kij} E_k \quad k,l=1,2,3 \quad (\text{IV.2})$$

$$D_i = \sum_{k,l} e_{ikl} S_{kl} + \sum_k \varepsilon_{ik} E_k \quad k,l=1,2,3 \quad (\text{IV.3})$$

$$E_i = - \frac{\partial V}{\partial x_i} \quad (\text{IV.4})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} = \rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} \end{array} \right. \quad (\text{IV.5})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial D_i}{\partial x_i} = 0 \end{array} \right. \quad (\text{IV.6})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{j,k,l} C_{ijkl} \frac{\partial^2 u_j}{\partial x_j \partial x_i} + \sum_{j,k} e_{kij} \frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k} = \rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} \end{array} \right. \quad (\text{IV.7})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{k,l} e_{ikl} \frac{\partial^2 u_l}{\partial x_j \partial x_k} - \sum_k \varepsilon_{ik} \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_k} = 0 \end{array} \right. \quad (\text{IV.8})$$

Afin d'obtenir les grandeurs électriques dans le matériau nous calculons le vecteur déplacement électrique D_i en fonction du tenseur des déformations et du champ électrique avec l'équation (IV.3). Le Calcul du potentiel électrique V s'obtient en intégrant le champ électrique dans l'équation (IV.4). La dépendance temporelle est donnée par l'équation fondamentale de la dynamique (IV.5) et la divergence du déplacement électrique D_i est égale à zéro puisque la densité de charge est nulle dans le matériau.

En combinant les équations (IV.1) à (IV.6) nous obtenons un jeu de quatre équations de propagation d'onde résumé par les équations (IV.7) (jeux de trois équations avec i variant de 1 à 3) et (IV.8).

IV.4.3.2 Etude des ondes élastiques par la méthode matricielle : Modèle de la permittivité piézoélectrique de surface

Ce calcul est basé sur la méthode d'Adler [Adler1990] ou l'on résout le système d'équations de propagation en supposant un régime harmonique. Ce modèle permet d'obtenir la permittivité piézoélectrique effective et est fort bien expliqué par [Zhang 2001]. On introduit pour cela 8 grandeurs indépendantes qui se conservent à l'interface sous la forme d'un vecteur d'état $\tau = [T_{13}, T_{23}, T_{33}, D_3, u_1, u_2, u_3, V]^T$ où T_{i3} représente les contraintes, D_3 le déplacement électrique, u_i les déplacements et V le potentiel électrostatique. Toutes ces grandeurs étant présentes dans les équations fondamentales (IV.1) à (IV.6) et pour lesquelles nous supposons que toutes les dérivées suivant X_2 sont nulles. Le problème se résume alors à un système matriciel de la forme $\frac{d\tau}{dx_3} = j\omega A \tau$ où A est une matrice constituée à partir de la matrice G_{jl} contenant les constantes élastiques, piézoélectriques et diélectriques. Nous retrouvons dans la matrice A la lenteur $s_1 = k_1/w$ suivant l'axe X_1 ainsi que r_0 matrice 4x4 nulle sauf pour les trois premiers éléments diagonaux qui représentent la densité r du matériau étudié.

$$A = \begin{bmatrix} G_{13} G_{33}^{-1} s_1 & (G_{13} G_{33}^{-1} G_{31} - G_{11}) s_1^2 + \rho_0 \\ G_{33}^{-1} & G_{33}^{-1} G_{31} s_1 \end{bmatrix}$$

$$G_{jl} = \begin{bmatrix} c_{1j1l} & c_{1j2l} & c_{1j3l} & e_{1lj} \\ c_{2j1l} & c_{2j2l} & c_{2j3l} & e_{2lj} \\ c_{3j1l} & c_{3j2l} & c_{3j3l} & e_{3lj} \\ e_{j1l} & e_{j2l} & e_{j3l} & -\epsilon_{jl} \end{bmatrix}$$

La solution générale du système d'équation $\frac{d\tau}{dx_3} = j\omega A \tau$ peut être écrite comme une combinaison linéaire des solutions propres et prend la forme :

$$\tau(x_1, x_3, t) = Q E(x_3) y e^{j\omega(t - s_1 x_1)}$$

$E(x_3)$ est la matrice diagonale composée des éléments $\exp(l^{(r)}x_3)$ et Q est la matrice des vecteurs propres associés à chacune de valeurs propres $l^{(r)}$, (r) variant de 1 à 8.

Comme le système à résoudre est un système linéaire d'équations, la solution de l'équation

$$\frac{d\tau}{dx_3} = j\omega A \tau \text{ est une matrice exponentielle et telle que}$$

$$\tau(x_3 + h) = e^{j\omega Ah} \tau(x_3) = P \tau(x_3)$$

Pour chaque couche i nous pouvons définir

$$\tau_i^+ = e^{j\omega Ah_i} \tau_i^- = P_i \tau_i^-$$

Connaissant les conditions aux limites de τ_i^- et comme le vecteur d'état étant continu à l'interface, nous obtenons $\tau_n^+ = P_n \tau_n^- = P_n \tau_{n-1}^+ = P_n \dots \dots P_1 \tau_1^- = P \tau_1^-$. P est appelé le propagateur et permet de définir une infinité de couches. La figure IV.5 représente alors le système multicouche pouvant être étudié. Les n premières couches sont posées sur un substrat semi infini dont la condition de radiation de Sommerfeld n'utilise alors que les valeurs propres comportant une partie imaginaire positive qui dans notre cas correspond à une onde qui s'atténue dans le volume.

Nous obtenons alors une relation simple entre les premières composantes du vecteur d'état et les quatre dernières $\tau_0^-(1:4) = G \tau_0^-(5:8)$

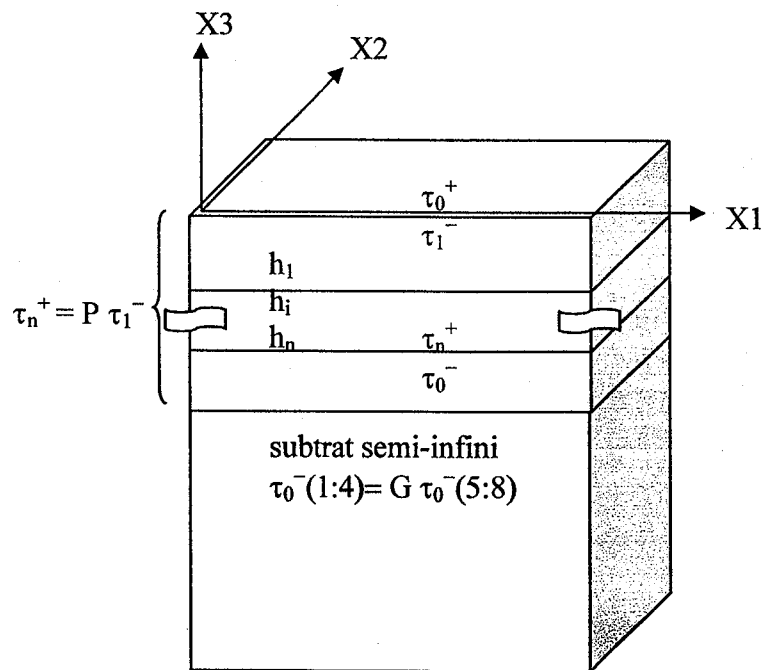


Figure IV.5 : Structure multicouche étudié par la méthode matricielle d'Adler

La permittivité piézoélectrique est définie par

$$\varepsilon_{eff} = \frac{\sigma_0}{|\omega s_1| V_0}$$

$$\sigma_0 = \tau_1^-(4) - \tau_0^+(4)$$

σ_0 qui correspond à la densité de charge de surface.

Nous pouvons obtenir la permittivité piézoélectrique pour un substrat simple, la figure IV.6 montre le résultat du calcul pour le LiNbO3 suivant la coupe Y propagation suivant Z. Nous notons alors deux lenteurs particulières s_m et s_0 qui correspondent respectivement à un état de surface court-circuité (métallisé) ou à un circuit ouvert. Ces deux lenteurs permettent d'obtenir les deux vitesses correspondantes (v_m et v_0) et donc de calculer le coefficient de couplage électromécanique K^2 par cette formule simplifiée :

$$K^2 = \frac{v_0^2 - v_m^2}{v_0^2}$$

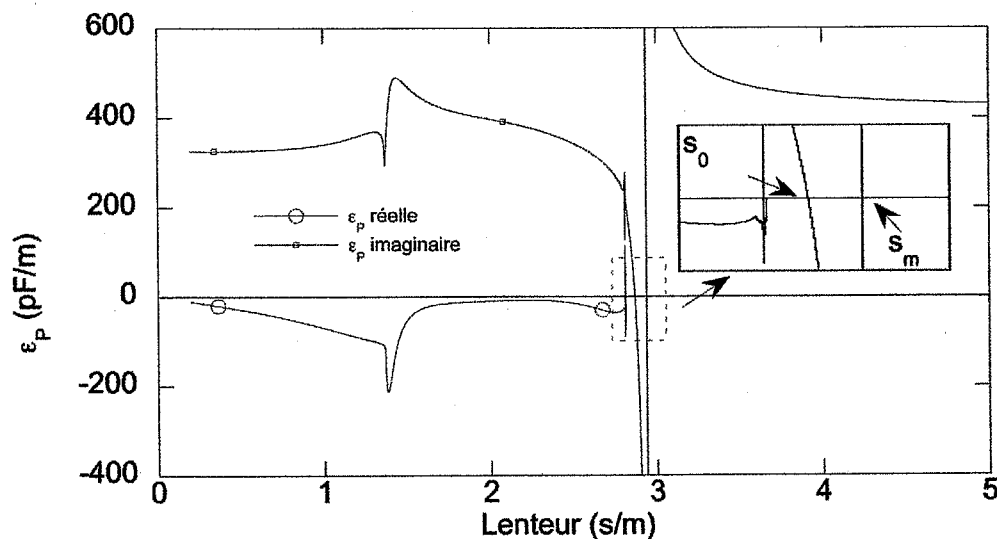


Figure IV.6 : Permittivité piézoélectrique de surface d'un cristal de Niobate de Lithium de coupe Y, propagation suivant Z.

La résolution du système matriciel peut-être faite dans le cas d'un système multicouche complexe. Dans notre cas, le système étudié est le plus souvent un système bicouche composé d'un film mince déposé sur un substrat considéré comme semi infini. Nous

pouvons déterminer les vitesses acoustiques à partir de la permittivité piézoélectrique et obtenir les courbes de dispersion. En effet pour une valeur donnée de ωh (pulsation*épaisseur de la couche). Nous obtenons les vitesses de propagation des ondes élastiques. Il suffit alors de représenter en trois dimensions la permittivité piézoélectrique et d'obtenir un graphique de surface de la permittivité piézoélectrique en fonction de la vitesse et de ωh . La permittivité piézoélectrique ainsi représentée permet d'obtenir directement les valeurs des vitesses de propagation de l'onde pour différents modes. De plus l'amplitude de la permittivité piézoélectrique est proportionnelle au coefficient couplage électromécanique et nous notons rapidement les valeurs de ωh (ou fh) défavorables.

IV.4.4 Résultats et discussions

Les caractéristiques du dispositif SAW réalisé à partir de la structure ZnO/diamant, sont étudiées par un calcul numérique. La vitesse de phase et le coefficient de couplage électromagnétique sont déterminés pour les différents modes et pour différentes épaisseurs des couches ZnO. Nous déterminons les propriétés de propagation dans le cas de ZnO incliné à 0° , 45° et 90° .

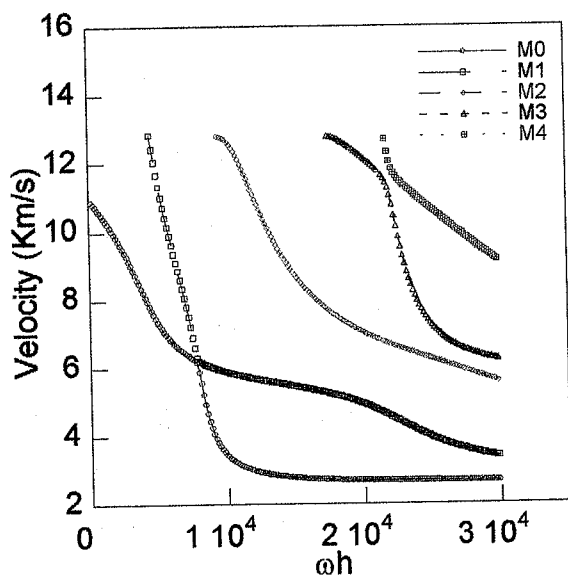
Dans la description suivante, ω représente la fréquence angulaire d'une onde acoustique $\omega=2\pi f$ et h l'épaisseur de la couche ZnO. La vitesse de propagation est calculée en fonction de ωh entre 0 et 3.10^4 . Les figures IV.7 (a1,b1,c1), montrent la dépendance de ωh_{ZnO} avec la vitesse de phase pour le mode du dispositif dans la structure ZnO/diamant. En général la vitesse de propagation diminue en diminuant ωh_{ZnO} pour la structure ZnO/diamant. La figure IV.7 (a1) présente les cinq premiers modes du film ZnO présentant un axe c perpendiculaire à la surface.

Le calcul de K^2 pour les cinq modes est montré sur la figure IV.7 (a2). Le mode M0 des valeurs pratiques de K^2 , par exemple, $K^2=1.5\%$ à $\omega h_{ZnO} = 8256$ et le mode M1 trouve $K^2=5.3\%$ à $\omega h_{ZnO} = 21420$. Les autres modes M2, M3, M4 peuvent trouver des valeurs de K^2 entre 2% to 4.5% mais un petit intervalle de ωh_{ZnO} pour les mode M3 et M4.

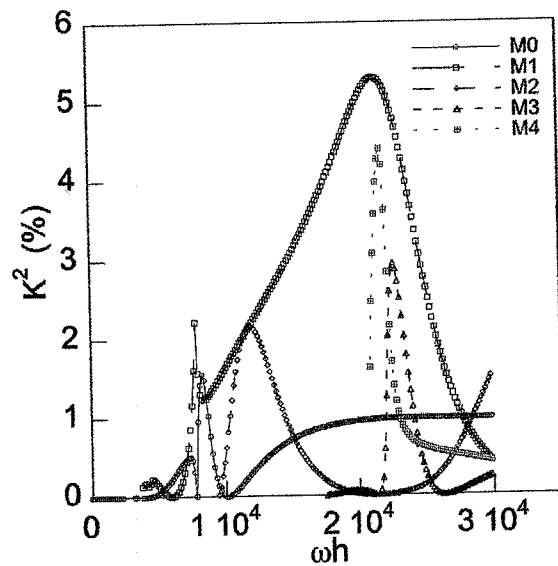
Lorsque nous avons incliné le ZnO à 45°, il y aura d'autres modes. La figure IV.7 (b1) montrent sept modes pour ωh_{ZnO} . La figure IV.7 (b2) donne le coefficient de couplage électromagnétique pour les sept modes. La valeur maximale de K^2 égale à 5.87 % est obtenue pour le mode M3 à $\omega h_{ZnO} = 14860$.

La figure IV.7 (c1) montre les courbes de la vitesse de dispersion pour le ZnO parallèle à la surface du substrat pour uniquement quatre modes. Dans ce cas nous obtenons un pur mode de cisaillement avec un coefficient de couplage électromécanique égale à 8 %.

Pour le mode M0, K^2 est égale à 8.2 % avec une vitesse de 4.8 Km/s. Mais cette structure est difficile à réaliser expérimentalement.



a1



a2

[Le Brizoual 2005] L. Le Brizoual , T. Lámara , F. Sarry , M. Belmahi , O. Elmazria, J. Bougdira, M. Remy, P. Alnot,
Physica status solidi. A. Applied research, 202, (11), 2217-2223, (2005).

[Link 2006] M. Link,
« Study and realization of shear wave mode solidly mounted film bulk acoustic resonators (FBAR) made of c-axis inclined zinc oxide (ZnO) thin films: application as gravimetric sensors in liquid environments ». Ph Thesis Université Henri Poincaré, Nancy I, France, (2006).

[Meinschien 1999] J. Meinschien, G. Behme, F. Falk, H. Stafast,
Appl. Phys. A, p.683, 69 [suppl](1999).

[Mortet 2002] V. Mortet, O. Elmazria, M. Nesladek, M.B. Assouar, G. Vanhoyland, J. D'Haen, M. D'Olieslaeger, and P. Alnot.
« Surface acoustic wave propagation in aluminum nitride-unpolished freestanding diamond Structures », Appl. Phys. Lett. Vol. 81, pp 1720-1722, (2002).

[Mosbah 2005] A. Mosbah, A. Moustaghfir, S. Abed, N. Bouhssira, M.S. Aida, E Tomasella, M. Jachuet Surface and Coatings Technology, p.293-296, 200 (2005).

[Moustaghfir 2003] A. Moustaghfir, E Tomasella, S. Ben Amor , M. Jacquet, J. Cellier, T Sauvage. Surface and Coatings Technology, p.193-196, 174-175 (2003).

[Nakahata 1994] H. Nakahata, K. Higaki, A. Hachigo, S. Shikata, N. Fujimori, Y, Takahashi, T. Kajihara, Y. Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys., p.324, 33 (1994).

[Nakahata, Hachigo 1995] H. Nakahata, A. Hachigo, Kenjiro Higaki Satoshi Fujii Shin-ichi SchiKata,

« Theoretical study on SAW characteristics of layered structures including a diamond layer »
IEEE Trans Son Ultrason Vol 42. p.p. 362-375, (1995).

[Nakahata, Higaki 1995] H. Nakahata, K. Higaki, S. Fujii, A. Hachigo, H. Kitabayashi, K. Tanabe, Y. Seki and S. Shikata

« SAW Devices on Diamond » IEEE Ultrasonic Symposium p.p. 361-370, (1995).

[Nakahata 2003] H. Nakahata, S. Fujii, K. Higaki, A. Hachigo, H. Kitabayashi, S. Shikata and N. Fujimori,

« Diamond-based surface acoustic devices », *semicond. Sci. Technol.* 18, p.p.96-104 (2003).

[Ondo-Ndong 2003] R. Ondo-Ndong, F. Pascal- Delannoy, A. Boyer, A. Giani, A. Foucaran. *Mat. Sci. And Engineering*, p. 68-73, 97 (2003).

[Wang 1983] J. S. Wang, K. M. Lakin,
Appl. Phys. Lett. 42, 352 (1983).

[Wörner 1996] [Wörner 1996] E. Wörner, C. Wild, W. Müller-Sebert, R. Locher and P.Koidl,
Diam. & Relat. Mater. 5, 688 (1996).

[Zhang 2001] Victor Y. Zhang, Jean-Etienne Lefebvre, Christian Bruneel, and Tadeusz Gryba,

« A Unified Formalism Using Effective Surface Permittivity to Study Acoustic Waves in Various Anisotropic and Piezoelectric Multilayers », *IEEE Transactions on Ultrasonics. Ferroelectrics. and Frequency Control.*, (48), 5, 1449 (2001).

Les objectifs que nous avons visés au début de cette thèse, ont été majoritairement atteints, à savoir, les propriétés physiques du matériau d'oxyde de zinc et ses applications en couches minces, l'étude des ondes acoustiques de surfaces, l'étude et le développement des procédés technologiques permettant de réaliser des micro-systèmes, l'optimisation des quatre paramètres de dépôt de la pulvérisation magnétron, la croissance des couches minces de ZnO avec axe c incliné sur un substrat de silicium en utilisant deux procédés de dépôt, l'étude de dépôt de films de ZnO sur un substrat de diamant en utilisant la technique du support incliné et enfin la réalisation d'un SAW à base de la structure ZnO/diamant.

Perspectives

Comme perspective de travail à court terme, nous projetons de réaliser des études supplémentaires expérimentales sur les structures ZnO/SiO₂/Si et ZnO/diamant, afin de connaître les propriétés optiques de nos films en utilisant la technique de l'ellipsométrie ainsi que les propriétés électriques en procédant par la techniques des quatre points.

Nous souhaitons réaliser des Films ZnO inclinés avec l'utilisation d'une couche amorphe Al₂O₃ sur un substrat de silicium.

Nous projetons aussi à faire croître du ZnO sur du quartz tout en utilisant le procédé II et comparer les résultats trouvés avec ceux déjà trouvés pour les structures ZnO/SiO₂/Si et ZnO/diamant. Le but est toujours d'obtenir l'angle d'inclinaison des colonnes de ZnO sur du quartz et réaliser des dispositifs SAW.

