

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR - ANNABA UNIVERSITY  
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR - ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة

Faculté: Sciences de l'Ingénieur  
Département: Electronique

Année : 2009

## THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de DOCTORAT

### Intitulée

**Elaboration et caractérisation de Matériaux en couches minces pour application microélectronique et microsysteme**

Option : Electronique

Par : ZADAM Mohamed

DIRECTEUR DE THESE: Professeur DEBILI Mohamed Yacine

DEVANT Le JURY

PRESIDENT : M. DOGHMANE Nouredine Professeur U. Annaba

EXAMINATEURS: M. MEDDOUR Athmane Professeur U. Guelma

M. DJOUADI M. Abdou Professeur U. Nantes (France)

M. AMARDJIA Nouredine M. C. U. Setif

## ملخص

الأجهزة الصوتية هي الأجهزة التي تستخدم خصائص نشر الموجات الصوتية في النطاق الترددي من الميغاهرتز إلى بعض الجيغاهرتز. وهي تنقسم إلى فئتين رئيسيتين : الأجهزة الصوتية لمعالجة الإشارات وأجهزة الاستشعار الصوتية. تحقيق الموجة الصوتية عناصر تتطلب استخدام ما يسمى بمواد كهربية ضغطي كهربية إجهادي. بفضل خصائصها ، والالومنيوم التبريد بطبقة رقيقة أصبح مرشحا جيدا لتحقيق أجهزة الموجات الصوتية.

وكخطوة أولى ، تحسين العملية ساعد على تجميع كل الالومنيوم التبريد بطبقة رقيقة (AIN) بتوجهات مختلفة ، بما فيه التوجه التفضيلية (0002).

تميزات مختلفة استعملت الحيود للأشعة السينية (XRD) ، مسح المجهرية الإلكترونية (MEB) ، وقياس الطيف بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) المنجزة. ودراسة هيكلية الجميلة من خلال الفحص المجهرية رفيع قرار نقل (HRTEM) كشف يبين ثلاثة مناطق (متبلور ، شبه أحادية ومتعددة)

وأخيرا ، من أجل التنبؤ المفضل اتجاه نمو AIN وصلابته المفضلة استخدامنا طريقة مخطط التجارب باستخدام البرنامج (Nemrodw)

## **Abstract**

Acoustic devices are devices that utilize the propagation properties of acoustic waves in the megahertz to low gigahertz range. They are divided into two major categories: acoustic devices for signal processing and acoustic sensors.

The realization of acoustic wave devices requires the use of piezoelectrical material. Thanks to its properties the Aluminum nitride thin film has become a good candidate for the realization of acoustic wave devices.

Initially, an optimization of the process made possible the synthesis of AlN films with various crystallographic orientations and in particular the preferential orientation (0002). Various characterizations X-ray Diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and infra red spectrometry (FTIR) were carried out. A fine structural study by high resolution transmission electron (HRTEM) showed three zones (amorphous, polycrystalline and quasi-single-crystal)

Lastly, in order to predict the preferential orientation of growth of AlN films and their best hardness we used the method of the experimental designs(response surface methodology) by using the software (Nemrodw).

## Résumé

Les dispositifs acoustiques sont des dispositifs qui utilisent les propriétés de la propagation des ondes acoustiques dans une gamme de fréquence allant des mégaHertz à quelques gigaHertz . ils sont divisés en deux grandes catégories : dispositifs acoustiques pour le traitement du signal et capteurs acoustiques.

La réalisation de composants à ondes acoustiques nécessite l'emploi de matériaux dits piézoélectriques. Grâce à ses propriétés, le nitrure d'Aluminium en couche mince est devenu un bon candidat pour la réalisation de dispositifs à ondes acoustiques.

Dans un premier temps, une optimisation du procédé a permis de synthétiser des films d'AlN ayant différentes orientations cristallographiques et notamment l'orientation préférentielle (0002). Différentes caractérisations Diffraction à rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) et spectrométrie infra rouge (FTIR) ont été effectués. Une étude structurale fine par microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM) a permis de montrer trois zones ( amorphe, polycristalline et quasi-monocristalline)

Enfin, afin de prévoir la direction privilégiée de croissance des films d'AlN et leur meilleur dureté on a fait appel à la méthode des plans d'expérience en utilisant le logiciel (Nemrodw).

## **Dédicace**

*A toute ma famille*

## Remerciements

*Ce travail a été réalisé en majorité à l'IUT de Maubeuge(59) et à l'IMN de Nantes (Laboratoire des Plasmas et couches minces) .*

*Je remercie M. Debili (Professeur à l'université Badji Mokhtar de Annaba) pour toute son aide et son assistance.*

*Je tiens à remercier et à exprimer ma reconnaissance à M. Djouadi (Professeur à l'université de Nantes) qui a assuré la codirection de cette thèse avec M. Debili.*

*Un grand merci à M. Pierre Yves Jouan (Professeur à l'université de Valenciennes) de m'avoir accueilli à l'IUT de Maubeuge et que sans lui rien ne serait réalisé. Son aide, sa patience et son assistance ainsi que toutes ces heures de discussions m'ont été d'une très grande utilité.*

*Je tiens à saluer M. Bassam Abdallah un doctorant à Nantes avec qui j'ai beaucoup travaillé.*

*Un remerciement particulier à tout mes collègues de travail et en particulier Messieurs Doghmane Nourredine et Semira Hichem.*

*J'adresse enfin mes sincères remerciements à tous ceux, trop nombreux pour être citer qui ont participé à faire aboutir ce travail de thèse.*

*Toute ma gratitude revient à Messieurs Athmane Meddour (professeur à l'université de Guelma) et Amardjia Nouredine (Maître de Conférence à l'université de Sétif) d'avoir accepté de faire partie du jury*

## Liste des tableaux

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<i>Tableau I.1</i>	<i>Comparaison des paramètres de l'AlN, du ZnO et du PZT</i>	26
<i>Tableau II.1</i>	<i>Propriétés du nitrure d'aluminium (w-AlN)</i>	30
<i>Tableau II.2</i>	<i>Fréquences des modes d'absorption de w-AlN. Selon Ruiz</i>	51
<i>Tableau III.1</i>	<i>Récapitulatif des conditions de dépôt(1)</i>	62
<i>Tableau III.2</i>	<i>Récapitulatif des conditions de dépôt(2)</i>	64
<i>Tableau III.3</i>	<i>Récapitulatif des conditions de dépôt de X-H. Xu et al</i>	69
<i>Tableau III.4</i>	<i>Récapitulatif des conditions de dépôt(3)</i>	71
<i>Tableau III.5</i>	<i>Récapitulatif des conditions de dépôt(4)</i>	74
<i>Tableau III.6</i>	<i>Conditions optimales pour obtenir un film d'AlN orienté (0002)</i>	78
<i>Tableau III.7</i>	<i>Aire des deux modes <math>A_1(LO)</math> et <math>E_1(LO)</math> ainsi que leur rapport pour les trois films d'AlN.</i>	86
<i>Tableau III.8</i>	<i>Taille des grains en fonction de l'épaisseur mesurée par HRTEM</i>	89
<i>Tableau III.9</i>	<i>Epaisseur des films d'AlN et FWHM en <math>\theta</math>-<math>2\theta</math> et rocking curve</i>	95
<i>Tableau III.10</i>	<i>Données bibliographiques sur le coefficient piézoélectrique <math>d_{33}</math> de couches minces et de substrat massif d'AlN.</i>	96
<i>Tableau III.11</i>	<i>Epaisseur des films d'AlN et FWHM en mode <math>\theta</math>-<math>2\theta</math> et rocking curve</i>	96
<i>Tableau IV-1</i>	<i>Domaine expérimental</i>	106
<i>Tableau IV-2</i>	<i>Coordonnées des sommets des simplexes initiaux pour 3 facteurs</i>	111
<i>Tableau IV-3</i>	<i>Matrice d'expériences associées à un réseau de DOEHLERT pour 3 facteurs</i>	112
<i>Tableau IV-4</i>	<i>Matrice de Doehlert pour trois facteurs</i>	114
<i>Tableau IV-5</i>	<i>Plan d'expérience et réponses analysées</i>	116
<i>Tableau IV-6</i>	<i>Domaine expérimental</i>	116
<i>Tableau IV-7</i>	<i>Estimations et statistiques des coefficients : réponse : Pic(0002)</i>	120
<i>Tableau IV-8</i>	<i>Analyse de la variance : réponse: Pic (0002)</i>	121
<i>Tableau IV-9</i>	<i>Tableau des résidus : réponse : Pic (0002)</i>	122
<i>Tableau IV-10</i>	<i>Estimations et statistiques des coefficients : réponse: Pic (0002)</i>	123

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<i>Tableau IV-11</i>	<i>Analyse de la régression réponse :Pic(0002) après la transformation de Box-Cox et élimination de deux expériences et trois coefficients</i>	124
<i>Tableau IV-12</i>	<i>Analyse de la variance (ANOVA) réponse :Pic(0002) après la transformation de Box-Cox et élimination de deux expériences et trois coefficients</i>	124
<i>Tableau IV-13</i>	<i>Estimations et statistiques des coefficients : réponse : Dureté</i>	126
<i>Tableau IV-14</i>	<i>Analyse de la régression réponse: dureté</i>	126
<i>Tableau IV-15</i>	<i>Estimations et statistiques des coefficients : réponse : Dureté après élimination de 2 coefficients</i>	127
<i>Tableau IV-16</i>	<i>Analyse de la régression réponse: dureté après élimination de 2 coefficients</i>	127



## Liste des figures

Figure	Titre	Page
<i>Figure I.1</i>	<i>Maille hexagonale de la structure wurtzite du nitrure d'aluminium.</i>	4
<i>Figure I.2</i>	<i>(a) Effet piézoélectrique direct (b) effet piézoélectrique inverse</i>	8
<i>Figure I.3</i>	<i>Organigramme des classes cristallines</i>	9
<i>Figure I.4</i>	<i>(a) Onde longitudinale (b) onde transversale</i>	15
<i>Figure I.5</i>	<i>Pénétration des ondes acoustiques de surface dans un solide isotrope semi-infini</i>	17
<i>Figure I.6</i>	<i>Schéma de principe d'un résonateur à ondes acoustiques de surface</i>	17
<i>Figure I.7</i>	<i>(a) SAW basé sur l'utilisation d'électrodes ferroélectriques (b) principe de fonctionnement des PIT</i>	19
<i>Figure I.8</i>	<i>Simulation du module de l'impédance d'un résonateur piézoélectrique en fonction de la fréquence</i>	24
<i>Figure II.1</i>	<i>Représentation schématique des modes de croissance des films minces (a) mode de Volmer-Weber 3D, (b) mode de Frank-van der Merwe ou 2D (c) mode de Stranski-Krastanov ou 2D/3D</i>	33
<i>Figure II.2</i>	<i>(a) Principe de la pulvérisation et (b) Illustration des interactions ion/solide à basse et haute énergie</i>	35
<i>Figure II.3</i>	<i>Schéma de principe de la pulvérisation diode</i>	36
<i>Figure II.4</i>	<i>Schéma de principe de la pulvérisation triode</i>	37
<i>Figure II.5</i>	<i>Trajectoires électroniques</i>	38
<i>Figure II.6</i>	<i>Magnétron plan circulaire conventionnel</i>	39
<i>Figure II.7</i>	<i>(a) Schéma pour notre dispositif expérimental et (b) photo de notre dispositif</i>	41
<i>Figure II.8</i>	<i>Variation du courant de décharge en fonction de tension appliqué sur la cathode</i>	42
<i>Figure II.9</i>	<i>(a) Plan de coupe de la cible et les lignes de champ, (b) évaluation de l'intensité des lignes de champ magnétique axial <math>B_z</math> et (c) radial <math>B_x</math> en fonction de R pour différentes valeurs de Z</i>	43

<b>Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<i>Figure II.10</i>	<i>(a) Profilomètre DEKTAK 8 de la société VEECO (b) et profil obtenu sur un échantillon après dépôt d'une couche en compression avec Principe de la mesure de contrainte par Profilomètre</i>	44
<i>Figure II.11</i>	<i>Sens de déformation du substrat selon le type de contrainte dans le film</i>	45
<i>Figure II.12</i>	<i>Courbe de chargement-déchargement</i>	46
<i>Figure II.13</i>	<i>Gap optique pour film d'AlN déposé sur un substrat en saphir (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</i>	48
<i>Figure II.14</i>	<i>(a) Schéma de principe de la spectrométrie FTIR en transmission et (b) le montage de transmission en incidence normal</i>	50
<i>Figure II.15</i>	<i>Schéma de principe de la spectrométrie FTIR (a) en transmission oblique (b) le montage de transmission oblique</i>	50
<i>Figure II.16</i>	<i>Spectres d'absorption infrarouge de films de nitrure d'aluminium en incidence normal 0° et oblique 45° et 60°</i>	51
<i>Figure II.17</i>	<i>Diffraction de rayon X (a) Géométrie de détection du diffractomètre en mode <math>\theta</math>-<math>2\theta</math> (b) photographie du montage expérimental et (c) Diagramme de diffraction de RX d'une poudre d'AlN</i>	53
<i>Figure II.18</i>	<i>(a) Visualisation des plans (hkl) analysés lors de l'analyse DRX en mode rocking curve (b) exemple de diagramme obtenu</i>	54
<i>Figure II.19</i>	<i>(a) Images des microscope électronique à balayage (MEB), (b) Vue en tranche d'un film de nitrure d'aluminium et (c) vue de la surface d'un film d'AlN texturé (0002)</i>	55
<i>Figure II.20</i>	<i>Image AFM pour un film d'AlN orienté selon (0002)</i>	56
<i>Figure II.21</i>	<i>(a) microscope électronique à balayage équipé du système de dispersion d'énergie des électrons, (b) Spectre EDS d'un film d'AlN</i>	57
<i>Figure II.22</i>	<i>(a) Schéma en coupe d'un microscope électronique à transmission et (b) photo de microscope Hitachi HF2000</i>	58

<b>Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<i>Figure II.23</i>	<i>Image faible grossissement (a) en champ clair et (b) en champ sombre</i>	59
<i>Figure III.1</i>	<i>Vitesse de dépôt en épaisseur en fonction de la distance cible-substrat</i>	63
<i>Figure III.2</i>	<i>Diagramme de DRX des films d'AlN en fonction de la variation de la distance cathode-substrat</i>	63
<i>Figure III. 3</i>	<i>Vitesse de dépôt en fonction de la pression de travail</i>	65
<i>Figure III. 4</i>	<i>Diagramme de DRX des films d'AlN en fonction de la pression de travail, de 3 à 6 mTorr pour 30 % d'azote</i>	66
<i>Figure III.5</i>	<i>Intensité relative du pic de diffraction (10-10), <math>I(10-10)/\{I(10-10)+I(0002)\}</math>, en fonction de <math>d/\lambda_{\text{pm}}</math>.</i>	66
<i>Figure III.6</i>	<i>Schéma des prismes unitaires théoriques a) (0002) et b) (10-10) (c) Structure cristallographique de l'AlN. (d'après X-H Xu et al)</i>	68
<i>Figure III.7</i>	<i>Schéma du dépôt d'AlN (a) les atomes (Al, N). et (b) les dimères(Al-N) sur les sites de prismes unitaires ( 0002) et (10-10)</i>	69
<i>Figure III.8</i>	<i>Orientation préférentielle des films d'AlN en fonction de la distance cible-substrat et de la pression selon X-H. Xu et al</i>	70
<i>Figure III.9</i>	<i>Images AFM pour des films (a) d'orientation (10-10) (b) d'orientation (0002) (c) d'orientations (10-10) et (0002). (épaisseur des films 1 <math>\mu\text{m}</math>).</i>	70
<i>Figure III.10</i>	<i>Vitesse de dépôt en fonction de la puissance</i>	71
<i>Figure III.11</i>	<i>Diagrammes de DRX en mode <math>\theta</math>-<math>2\theta</math> des films d'AlN en fonction de la puissance.</i>	72
<i>Figure III.12</i>	<i>Spectres d'absorption infrarouge (a) en transmission et (b) en réflexion pour les 3 puissances : 70, 90 et 120 W</i>	73
<i>Figure III.13</i>	<i>Vues en tranche de films de nitrure d'aluminium au microscope électronique à balayage (a) film amorphe à 70W et (b) film bien cristallisé déposé à 120W</i>	74
<i>Figure III.14</i>	<i>Vitesse de dépôt en fonction du taux d'azote dans le mélange gazeux</i>	75

<b>Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<i>Figure III.15</i>	<i>Diagrammes de DRX des films d'AlN en fonction du taux d'azote</i>	75
<i>Figure III.16</i>	<i>Spectres d'absorption infrarouge en fonction du taux d'azote dans la décharge</i>	76
<i>Figure III.17</i>	<i>Spectre EDS d'un film d'AlN</i>	77
<i>Figure III.18</i>	<i>Rapport N/Al mesuré par EDS en fonction du taux d'azote dans la décharge</i>	78
<i>Figure III.19</i>	<i>Diagrammes de DRX des films d'AlN (a) d'épaisseurs faibles 80 - 250 nm, et (b) plus épais 335 -1500 nm</i>	79
<b>Figure III.20</b>	<i>Diagramme DRX en mode rocking curve pour le film d'épaisseur 1500 nm</i>	80
<i>Figure III.21</i>	<i>Images MEB de la section transversale (a) d'un film AlN dense de 180 nm, (b) d'un film bien cristallisé de 1500 nm</i>	81
<i>Figure III.22</i>	<i>Evolution du spectre Infra Rouge en transmission avec l'épaisseur du film AlN</i>	81
<i>Figure III.23</i>	<i>Exemple de décomposition en composantes lorentziennes</i>	82
<i>Figure III.24</i>	<i>Evolution relative du pic DRX (0002) en fonction du rapport de l'aire des pics FTIR <math>A_1(TO)/E_1(TO)</math></i>	83
<i>Figure III.25</i>	<i>Spectres d'absorption FTIR (a) en réflexion, (b) en incidence oblique variant de 30° à 60° pour un film d'épaisseur 250 nm</i>	83
<i>Figure III.26</i>	<i>Spectres d'absorption FTIR en incidence oblique (60°) en lumière polarisée P, S et non polarisée, pour un film d'épaisseur 660 nm</i>	84
<i>Figure III.27</i>	<i>Spectres d'absorption FTIR en incidence oblique 60° en lumière polarisée P pour un film épitaxié, un film ayant une seule orientation (0002) et un film polycristallin (épaisseur des films : 250 nm).</i>	85
<i>Figure III.28</i>	<i>Spectres d'absorption FTIR en incidence oblique 60° en fonction de l'épaisseur 250, 1000 et 1500 nm</i>	85
<i>Figure III.29</i>	<i>Evolution de la contrainte résiduelle en fonction de l'épaisseur des films d'AlN déposés à 3 et 4 mTorr comparée à celle de Martin et al</i>	87

<b>Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<i>Figure III.30</i>	<i>Image HRTEM en champ sombre de l'échantillon d'épaisseur 1500 nm</i>	88
<i>Figure III.30-a et b</i>	<i>Zone (a) Interface AlN/Si(100), (b) environ 20 nm après l'interface</i>	89
<i>Figure III.30 -c</i>	<i>Image HRTEM base de colonne</i>	90
<i>Figure III.30 -d</i>	<i>Image HRTEM milieu de colonne</i>	90
<i>Figure III.30 -e</i>	<i>Image HRTEM tête de colonne</i>	91
<i>Figure III.31</i>	<i>(a) image champ sombre d'une couche de 1500 nm. SAED (b) pour la zone (0-300 nm), (c) zone (400-700 nm), (d) zone (700-1100 nm) et (e) sur zone (1100-1500 nm)</i>	92
<i>Figure III.32</i>	<i>Variation de l'angle <math>\psi</math> mesuré par SAED en fonction de l'épaisseur</i>	93
<i>Figure III.33</i>	<i>(a) Evolution du déplacement en fonction de la tension appliquée, (b) variation du coefficient piézoélectrique <math>d_{33}</math> en fonction de la FWHM mesurée en rocking curve</i>	95
<i>Figure III.34</i>	<i>Spectres fréquentiels en réflexion du film <math>AlN_{56}</math> pour <math>\lambda= 8</math> et <math>14 \mu m</math></i>	97
<i>Figure III.35</i>	<i>Vitesse acoustique et couplage électromécanique pour les trois échantillons en fonction de l'épaisseur multipliée par la fréquence</i>	97
<i>Figure III.36</i>	<i>(a) L'empilement de différentes couches et (b) Le résonateur (c) la réponse de mesure du circuit pour le film déposé par PVD (d) La réponse harmonique du résonateur</i>	99
<i>Figure III.37</i>	<i>Comparaison des réponses (a) en transmission et (b) en réflexion</i>	99
<i>Figure IV.1</i>	<i>Réseau uniforme de Doehlert (pour 2 facteurs)</i>	111
<i>Figure IV.2</i>	<i>Représentation de l'utilisation de la méthode des réponses en surface</i>	114
<i>Figure IV.3</i>	<i>Représentation du domaine sphérique</i>	115

<i>Figure IV.4</i>	<i>Graphiques des surfaces de réponse et isoréponses Y=Pic (0002)</i>	118
<i>Figure IV.5</i>	<i>DRX de la couche mince élaborée avec paramètres expérimentaux optimaux (3,5 mTorr, 20% de N<sub>2</sub> et 438 mA)</i>	119
<i>Figure IV.6</i>	<i>Graphiques des surfaces de réponse et isoréponses Y = dureté du film</i>	128
<i>Figure IV.7</i>	<i>Variation de la réponse - épaisseur dans le plan</i>	129
<i>Figure IV.8</i>	<i>Variation de la réponse – pic(002) et (100) dans le plan : Azote, Intensité</i>	129
<i>Figure IV.9</i>	<i>Profil des contraintes en fonction de l'épaisseur</i>	130

## Liste des symboles

Å	Angstrom
eV	Electron volt
Gpa	Giga Pascal
$\Omega$ .cm	Ohm centimètre
nm	Nanomètre
$W.m^{-1}.K^{-1}$	Watt par mètre par degré Kelvin
$m.s^{-1}$	Mètre par seconde
mT	Milli Torr
kV	Kilovolt
Mhz	Megahertz
Ghz	Gigahertz
$m^3/h$	Mètre cube par heure
$F.m^{-1}$	Farad par mètre
$C.m^{-2}$	Coulomb par mètre carré
$m^2.N^{-1}$	Mètre carré par Newton
$m.V^{-1}$	Mètre par volt
mA	Milliampère
W	Watt
%	Pourcentage
nm/mn	Nanomètre par minute
cm	Centimètre
$W/cm^2$	Watt par centimètre au carré
T	Contrainte
S	Déformation
E	Champs électrique
D	Induction électrique
B	Champ magnétique
c	Constante élastique
$\epsilon$	Tenseur de permittivité
e	Constante piézoélectrique
s	Tenseur de flexibilité

$d$	Tenseur de la constante de charge
$v_L$	Vitesse d'onde longitudinale
$v_T$	Vitesse d'onde transversale
$f_0$	Fréquence
$v$	Vitesse d'onde acoustique de surface
$e_{\text{piézo}}$	l'épaisseur du matériau piézoélectrique
$k_t^2$	coefficient de couplage électromécanique
$Q$	coefficient de qualité
$\varphi$	la phase
$\delta_m$	angle de pertes mécanique
$\eta$	viscosité du matériau
$\gamma$	Energie de surface
$\sigma$	Tenseur de contrainte
$E_s$	Module de Young du substrat
$\gamma_s$	Coefficient de Poisson du substrat
$e_s$	Epaisseur du substrat
$e_f$	Epaisseur du film
$R$	le rayon de courbure après dépôt
$R_0$	le rayon de courbure avant dépôt
$H$	Dureté
$P_{\text{max}}$	Effort normal maximal
$A$	l'aire maximale projetée de l'indenteur
$h$	profondeur de pénétration
$\lambda_{\text{ipm}}$	libre parcours moyen
$P$	Pression
$R_a$	rugosité arithmétique moyenne de la surface
$R_q$ ou (Rms)	rugosité quadratique moyenne
FWHM	largeur mi-hauteur
$Y$	la réponse (méthode des plan d'expérience)
$U_{ij}$	les facteurs (variables naturelles)
$X_{ij}$	valeur de la variable codée $j$ pour l'expérience $i$
$U^{\circ j}$	valeur de la variable naturelle au centre du domaine
$\Delta U_j$	pas de variation de la variable naturelle $j$



$R^2$	coefficients de régression
Rand	Aléatoire
$SS_T$	le total des sommes des carrés
$SS_R$	sommes des carrés du à la régression
$SS_E$	sommes des carrés du à l'erreur
$MS_R$	carré moyen du à la régression
$MS_E$	carré moyen du à l'erreur

# Sommaire

Résumé en arabe	i
Abstract	ii
Résumé	iii
Dédicace	iv
Remerciements	v
Liste des tableaux	vi
Liste des figures	viii
Liste des symboles	xiv
Sommaire	xvii
Introduction Générale	1
Chapitre 1 - Le Nitrure d'Aluminium en télécommunication	3
I. Introduction	3
II. Le nitrure d'Aluminium en microélectronique	3
II-1. Le nitrure d'aluminium AlN	3
II-1-1. Structures cristallographiques	3
II-1-2. Propriétés et domaines d'applications du nitrure d'aluminium	4
II-1-3. Dépôts de nitrure d'aluminium	5
III. La piézoélectricité	6
III-1. Historique	6
III-2. Définition de la piézoélectricité, matériaux piézoélectriques	7
III-3. Equations de la piézoélectricité	9
IV. Applications du nitrure d'aluminium en télécommunication	13
IV-1. Les MEMS	13
IV-2. Les dispositifs à ondes acoustiques	14
IV-2-1. Les ondes acoustiques	14
IV-2-2. Les dispositifs à ondes acoustiques de surface	16
IV-2-2-1. Description	16
IV-2-2-2. Modification de la fréquence de résonance des dispositifs à ondes de surface	18
IV-2-2-2-1. Influence de la longueur d'onde	18
IV-2-2-2-2. Influence de la vitesse des ondes acoustiques	19
IV-2-2-2-2-1. Influence du matériau piézoélectrique	19
IV-2-2-2-2-2. Influence du substrat	20
IV-2-2-3. Propagation de l'onde piézoélectrique	20
IV-2-2-4. Les dispositifs à ondes acoustiques de volume BAW	21
IV-2-2-4-1. Description	21
IV-2-2-4-2. Fréquence de résonance d'un BAW	22
IV-2-2-4-3. Paramètres fondamentaux d'un résonateur BAW	23
IV-2-2-5. Propriétés nécessaires des couches minces piézoélectriques	26
V. Conclusion	27
Références	28
Chapitre 2 - Dispositif expérimental et techniques de caractérisation	30
I. Introduction	30
II. Méthodes de dépôt sous vide	31

II-1. Synthèse et croissance d'une couche mince	31
II-2. Les modes de croissance	32
II-3. Les dépôts physiques en phase vapeur	34
II-3-1. Pulvérisation cathodique	34
II-3-2. Pulvérisation cathodique diode	36
II-3-3. Pulvérisation triode	37
II-3-4. Pulvérisation magnétron	38
II-3-5. Pulvérisation radio-fréquence	39
II-3-6. Pulvérisation réactive	40
II-3-7. Pulvérisation polarisée (bias-sputtering)	40
III. Le dispositif expérimental	41
III-1. Description du système de dépôt PVD	41
IV. Techniques de caractérisation	43
IV-1. La Profilométrie	43
IV-2. Nanoindentation (Mesure la dureté et module Young )	46
IV-3. Spectrométrie UV-Visible	47
IV-4. Spectrométrie infra rouge à Transformée de Fourier (FTIR)	48
IV-4-1. La transmission en incidence normale	48
IV-4-2. La transmission en incidence oblique	50
IV-5. Diffraction des rayons X (DRX)	52
IV-5-1. Mode Bragg-Brentano $\theta$ - $2\theta$	52
IV-5-2. Diffraction de rayon X en mode rocking curve	54
IV-6. Microscope électronique à balayage (MEB)	54
IV-7. Microscope à force atomique (AFM)	55
IV-8. Spectroscopie de dispersion d'énergie des électrons (EDS)	56
IV-9. Microscope électronique en transmission (MET)	57
IV-9-1. Dispositif expérimental	57
Références	60
Chapitre 3 - Elaboration et Caractérisation du nitrure d'Aluminium	61
I. Introduction	61
II. Effet de la distance	62
II-1. Vitesses de dépôt	62
II-2. Structure des films	63
III. Effet de la pression de travail	64
III-1. Vitesse de dépôt	64
III-2. Structure des films	65
IV. Effet de la puissance	71
IV-1. Vitesse de dépôt	71
IV-2. Structure des films	72
V. Effet du taux d'azote	74
V-1. Vitesse de dépôt	74
V-2. Structure des films	75
V-3. Composition chimique des films	77
VI. Effet de l'épaisseur	78
VI-1. Etude de la cristallinité (DRX)	79
VI-2. Etude de la morphologie (MEB)	80
VI-3. Etude par spectrométrie Infra Rouge (FTIR)	81
VI-4. Etude de la contrainte	86

VI-5. Etude fine par HRTEM	88
VII. Propriétés piézoélectriques des films d'AlN	94
VII-1. Mesure de leur coefficient piézoélectrique $d_{33}$	94
VII-2. Mesure de la vitesse des ondes acoustiques de surface (SAW)	96
VII-3. Mesure FBAR	98
VIII. Conclusion	100
Références	101
Chapitre 4- Optimisation par la méthode des plans d'expérience	103
I. Introduction	103
II. Quelques rappels sur le principe des plans d'expériences	103
II-1.Méthodologie des plans d'expériences	104
II-1-1. Pourquoi faire des plans d'expériences ?	104
II-1-2. Qu'est ce qu'un plan d'expérience ?	104
II-1-3.Historique et état de l'art	104
II-1-4. Optimisation – Plans à surfaces de réponses	105
II-2. Vocabulaire utilisé	105
II-2.1. Réponses, facteurs, niveaux	105
II-2-1-1.Facteurs et niveaux	106
II-2-1-2. Réponses pour le plan d'optimisation	106
II.2.2. Variables codées	106
II.2.3. Domaine expérimental	107
II-2-3-1.Géométrie du domaine expérimental	107
III. Présentation de la méthodologie adoptée	108
III.1.Modèle utilisé	108
III-2. Construction du plan d'expériences	110
III-3. Objectif de la construction d'une matrice de Doehlert	110
III-3-1. Principe de construction d'un réseau uniforme de Doehlert	110
III-3-2. Avantages des réseau uniformes de Doehlert	112
IV. Réalisation des expériences	113
IV.1.Matrice de Doehlert	113
IV.2.Plan d'expérience	114
V. Réponses étudiées	116
V.1. Etude de l'orientation privilégiée (0002)	117
V.2. Analyse statistique de l'orientation privilégiée (0002)	120
IV.2.1.Transformation de Box-Cox	121
V.3.Etude de la dureté	125
V.3.1 Mesure de la dureté	125
V.3.2. Analyse de la dureté	125
V.3.1.1.Détermination des paramètres optimums	127
V.3.1.1.Détermination de la pression optimale	127
V.3.1.2.Interaction entre Intensité et pourcentage d'azote	128
VI. Conclusion	130
Références	132
Conclusion générale	133

## Introduction Générale

La microélectronique est responsable dans la réduction de la taille des composants électronique ce qui a rendu la technologie des couches minces de matériaux, diélectriques notamment, d'épaisseur comprise entre quelques nanomètres et quelques microns, et possédant les propriétés requises par les cahiers des charges devenir d'une utilité indispensable.

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

Ainsi, tous les fabricants sont passés par l'étape de développement de procédés de dépôt de couches minces et d'optimisation des paramètres de dépôt en fonction des propriétés recherchées pour les matériaux. Ces méthodes de dépôt sont nombreuses et variées, nous pouvons citer parmi les principales les dépôts physiques par pulvérisation. La plupart de ces procédés de dépôt sont aujourd'hui arrivés à maturité et sont parfaitement intégrés ou en cours d'intégration dans les chaînes de fabrication de microélectronique.

Ces différents procédés ont permis de déposer des couches minces de matériaux utilisés par la microélectronique, cependant, leur permittivité diélectrique était faible, donc les courants de fuite augmentait avec la diminution de la taille des composants, ce qui a obligé les fabricants à aller à la recherche de nouveaux matériaux et plus particulièrement ceux possédant une permittivité diélectrique plus élevé.

Par conséquent, de nouveaux matériaux diélectriques ont été développés sous forme de couches minces. Parmi eux, le nitrure d'aluminium présente des propriétés très intéressantes.

Le nitrure d'aluminium (AlN), possède d'excellentes propriétés mécaniques, diélectriques et optiques. L'AlN est un composé très résistif ( $10^{13}$ - $10^{14}$   $\Omega$ .cm), il a une constante diélectrique  $\epsilon_r$  de 9 et une conductivité thermique de  $320 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ , ce qui en fait un matériau intéressant en microélectronique, notamment en tant que diélectrique dans les structures SOI (silicon on

insulator). Le nitrure d'aluminium est par ailleurs un matériau piézoélectrique avec une vitesse acoustique plus élevée ( $\sim 5600 \text{ m.s}^{-1}$ ) que le ZnO qu'il tend à remplacer. Il peut être utilisé pour la fabrication de dispositifs d'ondes acoustiques de surface (SAW) ou de volume (BAW) qui enregistrent une forte évolution grâce à la grande variété de leur domaine d'applications : les résonateurs, les filtres hautes fréquences pour la téléphonie mobile, les capteurs de pression pouvant fonctionner en milieux agressifs. La réalisation de dispositifs SAW à base de nitrure d'aluminium sur des substrats ultra durs comme le diamant ou le nitrure de bore cubique (c-BN) permet d'augmenter la fréquence d'utilisation de ces composants.

Mais, du fait de sa stabilité en température et de son inertie chimique qui permet de l'utiliser dans des environnements très agressifs, des études sur les conditions de dépôt permettant l'obtention de couches d'AlN orientées (002) (orientation qui présente la meilleure réponse piézoélectrique) ont été menées pendant ces dix dernières années. Des études plus particulières ont été réalisées sur les propriétés piézoélectriques de l'AlN, grâce à l'avènement de méthodes de caractérisation qui permettent de l'étudier à l'échelle nanométrique.

C'est avec l'idée d'intégrer les couches d'AlN dans des dispositifs microélectroniques que nous avons envisagé l'étude des propriétés de couches minces de ce matériau déposées par PVD. En particulier, le travail de recherche sur l'AlN a été consacré à l'optimisation des conditions de dépôt permettant la croissance de couches d'AlN orientées (0002) à basse température.

Cette thèse est organisée en quatre chapitres. Dans le premier chapitre, je présente les propriétés générales du nitrure d'aluminium, puis une description succincte de la piézoélectricité. Le deuxième chapitre présente les différentes méthodes de dépôt sous vide, en particulier la pulvérisation cathodique magnétron, la description des systèmes de dépôt et les différentes techniques de caractérisation utilisés. Le troisième chapitre présente les résultats obtenus sur la croissance d'AlN par notre réacteur. Une étude systématique a été faite en fonctions des paramètres du procédé (pression, puissance, taux d'azote et distance cible/substrat), les résultats des mesures des paramètres de piézoélectricité sont aussi données. Enfin, dans le dernier chapitre on montre les résultats d'optimisation des paramètres de dépôt par un plan d'expérience en utilisant le logiciel Nemrodw.

## Chapitre I

### Le Nitrure d'Aluminium en télécommunication

#### I. Introduction

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

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

#### II. Le nitrure d'Aluminium en microélectronique

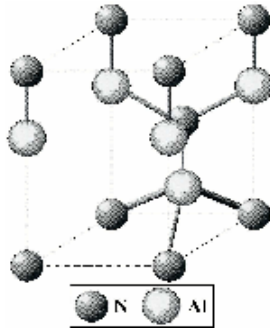
##### II-1. Le nitrure d'aluminium AlN

###### II-1-1. Structures cristallographiques

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

L'AlN possède deux structures cristallographiques :

- une structure hexagonale thermodynamiquement stable de type wurtzite (figure I.1), de paramètres de maille  $a = 3,1114 \text{ \AA}$  et  $c = 4,9792 \text{ \AA}$  (fiche JCPDS 25-1133);



*Figure I.1 : Maille hexagonale de la structure wurtzite du nitrure d'aluminium.*

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

La structure cubique semble posséder des propriétés relativement intéressantes, notamment une moins grande diffusion des phonons, une conductivité thermique ainsi qu'une vitesse de propagation des ondes acoustiques plus élevées que celles de la structure wurtzite, grâce à son degré de symétrie plus élevé. Cette structure a pu être synthétisée par épitaxie par jet moléculaire assistée par plasma<sup>1</sup> ou par ablation laser<sup>2,3</sup>, mais les publications relatives à cette structure restent très largement minoritaires par rapport à celles concernant la synthèse de la phase hexagonale.

## **II-1-2. Propriétés et domaines d'applications du nitrure d'aluminium**

Le nitrure d'aluminium est un matériau semi-conducteur possédant une énergie de bande interdite élevée<sup>4,5,6</sup> (5 à 6,2 eV), permettant son introduction comme matériau de base pour la fabrication de détecteurs UV sous forme de solution solide avec le nitrure de gallium ( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ )<sup>7</sup>. Il sert également de couche tampon pour la croissance de films minces de nitrure de gallium pour la fabrication de diodes laser UV<sup>8,9</sup>.

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



le proche infrarouge de 400 nm à 3  $\mu\text{m}$ . Il sera donc couramment utilisé en tant que matériau de protection pour l'optique ou comme fenêtre infrarouge<sup>10</sup>.

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

Enfin, ce matériau présente de bonnes propriétés piézoélectriques (coefficient piézoélectrique<sup>11,12,13</sup>  $d_{33}$  compris entre 5 et 7  $\text{pm}\cdot\text{V}^{-1}$ , coefficient de couplage électromécanique de l'ordre de 6-7 %). Il possède également les vitesses de propagation des ondes acoustiques les plus élevées parmi tous les matériaux piézoélectriques :

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

Ces propriétés font du nitrure d'aluminium un excellent candidat pour des dispositifs à ondes acoustiques de surface (SAW, Surface Acoustic Wave) et de volume (BAW, Bulk Acoustic Wave). Il entre toutefois en concurrence avec l'oxyde de zinc (ZnO), premier matériau utilisé dans ce genre de dispositifs, qui possède un coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  beaucoup plus élevé<sup>14</sup> ( $\sim 11-15 \text{ pm}\cdot\text{V}^{-1}$ ) et un coefficient de couplage électromécanique légèrement supérieur (7-8 %), ou bien avec le PZT, très bon matériau piézoélectrique. Mais l'AlN leur est souvent préféré du fait de sa meilleure compatibilité dans la technologie des circuits intégrés.

### II-1-3. Dépôts de nitrure d'aluminium

Les films d'AlN sont déposés indifféremment par CVD, PECVD<sup>15</sup> ou PVD<sup>16,17</sup> sur des substrats de silicium, saphir<sup>18</sup> et  $\alpha\text{-SiC}$ <sup>19,20</sup> et GaAs<sup>21</sup>. Ils sont généralement stœchiométriques avec peu d'impuretés et peuvent se présenter sous différentes formes cristallines : de l'amorphe aux films épitaxiés<sup>22</sup>.

La stœchiométrie des films d'AlN déposés par pulvérisation cathodique et IBAD dépend fortement de la composition du gaz de décharge et du rapport de flux d'aluminium et d'azote. Harper et al<sup>23</sup> ont montré par dépôt ionique à deux faisceaux que la composition des films varie linéairement avec le rapport de flux d'aluminium et d'azote jusqu'à la stœchiométrie (N/Al=1).

Les propriétés physiques et l'orientation cristalline dépendent également de la composition du gaz de décharge mais aussi de l'énergie des espèces arrivant sur le substrat. Ainsi, Aita et al<sup>24,25</sup> observent en pulvérisation DC réactive, le passage de la croissance de films de nitrure d'aluminium mal cristallisés ou amorphes, à des films cristallins avec une orientation préférentielle (0002) lorsque le taux d'azote dans la décharge dépasse 50%. De même, Cheng et al<sup>26</sup> observent qu'en pulvérisation magnétron RF, l'orientation des films passe de (10-11) à 25% d'azote, à une orientation (10-10) à 37% puis progressivement à une orientation (0002) à 75% d'azote. Penza et al<sup>27</sup> observent en pulvérisation magnétron RF réactive que les films les mieux cristallisés sont réalisés à basse pression (1 m Torr). Ils attribuent ce meilleur état cristallin à l'énergie plus élevée des espèces pulvérisées qui subissent moins de collisions entre la cible et le substrat à basse pression. M. Ishihara et al<sup>28</sup> observent par pulvérisation magnétron DC réactive une variation de l'orientation cristalline entre une orientation (10-10) et (0002) des films d'AlN non seulement avec la composition du gaz de décharge mais aussi avec la pression et la distance cible-substrat. Néanmoins, le paramètre responsable de ce changement d'orientation est l'énergie des ions arrivant sur le substrat. Cela a été confirmé par des résultats obtenus par IBAD. En effet, à basse énergie, les films ont une orientation de l'axe c orthogonal au substrat alors qu'à haute énergie >500eV les films ont une orientation de l'axe c parallèle au substrat<sup>29</sup>.

### **III. La piézoélectricité**

#### **III-1. Historique**

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

La première application de cette propriété, toujours due aux frères Curie, est encore utilisée aujourd'hui dans les réacteurs de dépôt de couches minces : la balance à quartz. La fréquence de vibration d'un cristal est modifiée par l'effet de charge (ou effet

d'inertie) d'une masse déposée à sa surface, et permet donc de mesurer cette masse directement.

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

Aujourd'hui, ce principe est appliqué à l'échographie (médecine, métallurgie).

Les céramiques piézoélectriques de synthèse apparaissent dans les années 40 (Seconde Guerre Mondiale) et permettent un net élargissement des applications de l'effet piézoélectrique, avec des céramiques telles que le titanate de baryum ( $\text{BaTiO}_3$ ) ou les solutions solides de zircono-titanate de plomb (PZT) qui sont utilisées dans les microscopes à pointes, comme cales d'épaisseurs variables dans les interféromètres ou comme allumeurs dans des cuisinières à gaz ... Leur fréquence de fonctionnement étant limitée par les pertes importantes dont elles sont le siège, de nouveaux matériaux piézoélectriques sont apparus :

niobate de lithium  $\text{LiNbO}_3$ , tantalate de lithium  $\text{LiTaO}_3$ ... L'augmentation des fréquences de fonctionnement (au-delà du GHz) impose l'introduction de couches minces piézoélectriques sur des substrats atténuant peu les ondes acoustiques (film mince de  $\text{ZnO}$  sur alumine saphir par exemple).

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

### **III-2. Définition de la piézoélectricité, matériaux piézoélectriques**

La piézoélectricité correspond à la polarisation électrique induite par une déformation mécanique dans des cristaux appartenant à certaines classes cristallines. Cette polarisation induite est proportionnelle à la déformation appliquée et change de signe avec elle (figure 1.2.a). Ce phénomène, appelé effet piézoélectrique direct, est

réversible : l'application d'un champ électrique externe induit une déformation mécanique du cristal : c'est l'effet piézoélectrique inverse (figure 1.2.b).

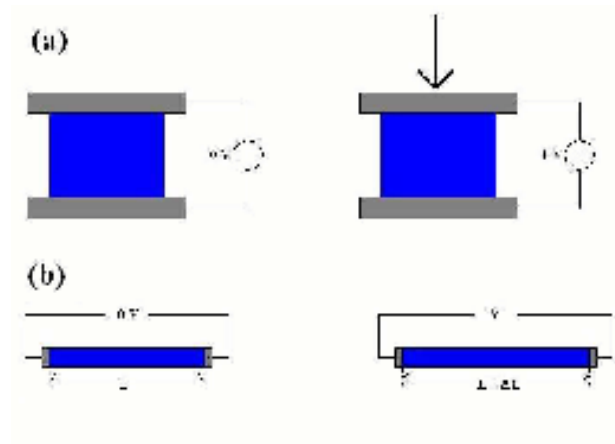


Figure 1.2 : (a) Effet piézoélectrique direct  
(b) effet piézoélectrique inverse .

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

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

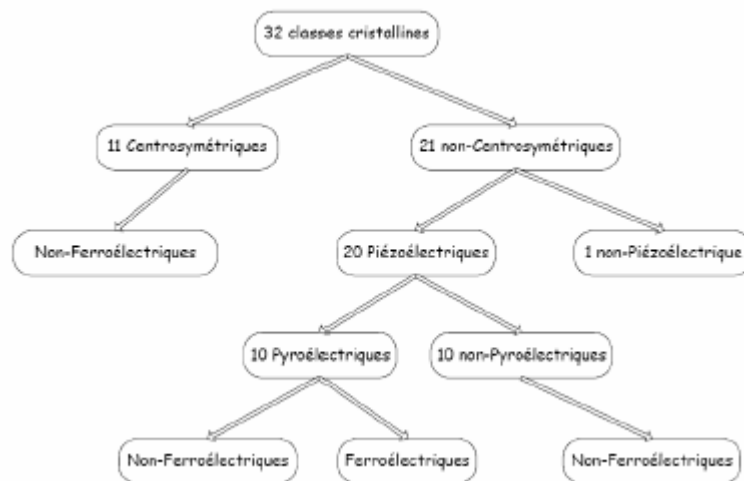


Figure I.3 : Organigramme des classes cristallines.

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

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

### III-3. Equations de la piézoélectricité

La piézoélectricité est le point de croisement de deux domaines totalement indépendants : la mécanique du solide et l'électromagnétisme. La résolution d'un problème relatif à la piézoélectricité fait intervenir quatre grandeurs : contrainte  $T$  (unité : Pa) et déformation  $S$  (sans unité) qui définissent l'état mécanique du solide, champ électrique  $E$  et induction électrique  $D$  pour définir l'état d'un solide piézoélectrique. En fait, dans un solide piézoélectrique, le champ élastique (défini par

les contraintes et les déformations) est couplé au champ électromagnétique. La vitesse de propagation des ondes élastiques étant beaucoup plus petite que celle des ondes électromagnétiques (rapport de  $10^4$  à  $10^5$ ), seule la propagation du champ électrique qui accompagne les ondes élastiques est à considérer. Le champ magnétique associé aux ondes mécaniques ne joue aucun rôle.

Ce couplage entre champ élastique et champ électrique introduit des termes électriques dans les équations de la dynamique, et des termes mécaniques dans les équations de Maxwell.

Comme le champ électromagnétique associé au champ élastique est quasi-statique, les équations de Maxwell se réduisent à :

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

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

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

où la constante  $c$ , appelée constante élastique ou constante de rigidité (unité : Pa) est équivalente à la constante de raideur d'un ressort (par analogie avec la relation  $F = -kx$ ).

Contraintes et déformations étant représentées par des tenseurs de rang 2, le tenseur qui les relie, appelé tenseur des rigidités, est de rang 4 ( $3^4 = 81$  composantes). La loi de Hooke devient :

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

avec  $i, j, k, l = 1$  à  $3$ .

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

$$c_{ijkl} = c_{ijlk}$$

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

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

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

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

$$c_{ij} = c_{ji} \tag{6}$$

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

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

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

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

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

avec  $i, j, k, l, m = 1 \text{ à } 3$  et où :

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

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

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

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

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

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

avec  $i = 1, 2, 3$  et  $j = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ , ce qui ramène le tenseur à 18 composantes.

Dans ce cas, le tenseur des constantes de charge s'écrit :

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

Pour le nitrure d'aluminium (système hexagonal), de classe cristalline 6mm, la



présence d'un axe de symétrie d'ordre 2, parallèle à l'axe c, permet de réduire le nombre de composantes non nulles à 5, dont 3 sont indépendantes. Le tenseur devient :

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

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

#### IV. Applications du nitrure d'aluminium en télécommunication

C'est grâce aux différentes méthodes de dépôt en couche mince que les chercheurs en télécommunication ont pu développé des dispositifs miniatures MEMS utilisant la technologie des couches minces.

Donc la conception et l'amélioration des dispositifs hyperfréquences (principalement les dispositifs à ondes acoustiques) s'est faites grâce a la collaboration entre les chercheurs en microélectronique et ceux des télécommunications.

##### IV-1. Les MEMS

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

Le terme MEMS (acronyme pour Micro Electro Mechanical Systems) regroupe un ensemble de dispositifs électroniques mécaniquement déformables. De façon plus générale, il désigne les dispositifs qui utilisent les procédés de fabrication de la microélectronique (lithographie, gravure de surface ou en volume), pour réaliser des

composants déformables mécaniquement de quelques dizaines de micromètres en taille. Ces composants utilisent pour leur fabrication, les technologies de dépôts et de gravure de couches minces, ceci afin de les miniaturiser au maximum, diminuer leur poids et leur coût de fabrication, et les rendre plus performants.

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

Le terme MEMS englobe un vaste nombre de catégories de composants électroniques.

Nous pouvons citer notamment :

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

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

## **IV-2. Les dispositifs à ondes acoustiques**

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

### **IV-2-1. Les ondes acoustiques**

Les ondes acoustiques (ou élastiques) ont été pendant très longtemps connues sous la seule forme de secousses telluriques. Elles étaient étudiées par des géophysiciens qui s'étaient rendus compte qu'elles se propageaient en volume (BAW pour Bulk Acoustic Wave), sous la forme d'ondes longitudinales (de vitesse de propagation  $v_L$ ) et d'ondes transversales (de vitesse  $v_T < v_L$ ). A la fin du XIXème siècle, Lord Rayleigh<sup>30</sup> démontra que les secousses sismiques se propageaient également sous la forme d'ondes de surface (SAW pour Surface Acoustic Wave), à une vitesse inférieure à celle des ondes de volume transversales.

Aussi ces ondes de surface sont-elles couramment appelées ondes de Rayleigh.

Une onde acoustique correspond à une déformation du milieu dans lequel elle se propage. En particulier un solide se déforme lorsqu'il est soumis à des forces extérieures. Ces forces pouvant être d'origines très diverses, il existe différentes façons de produire des ondes acoustiques. L'exemple le plus immédiat concerne la déformation d'un corps lorsqu'il est chauffé : c'est le phénomène de dilatation. Il est ainsi possible de produire des ondes acoustiques à l'aide de sources lumineuses, notamment avec des lasers impulsionnels<sup>31</sup>.

De même, une déformation se produit dans un solide lorsqu'on lui applique un champ électrique (ou magnétique). La déformation est alors proportionnelle au carré du champ, on parle de couplage électrostrictif (magnétostrictif). Ces effets sont peu marqués pour de très faibles champs appliqués, du fait du caractère quadratique de ces couplages. Il est donc plus intéressant d'utiliser des matériaux dont l'effet est proportionnel au champ appliqué pour créer des ondes acoustiques : l'effet piézoélectrique (piézomagnétique).

Deux types d'ondes acoustiques sont distinguées selon le déplacement des atomes par rapport à la direction de propagation de l'onde : les ondes longitudinales, dont la déformation se produit dans le même sens que le sens de propagation de l'onde, et les ondes transversales, pour lesquelles la déformation mécanique a lieu dans un plan perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde (figure I.4).

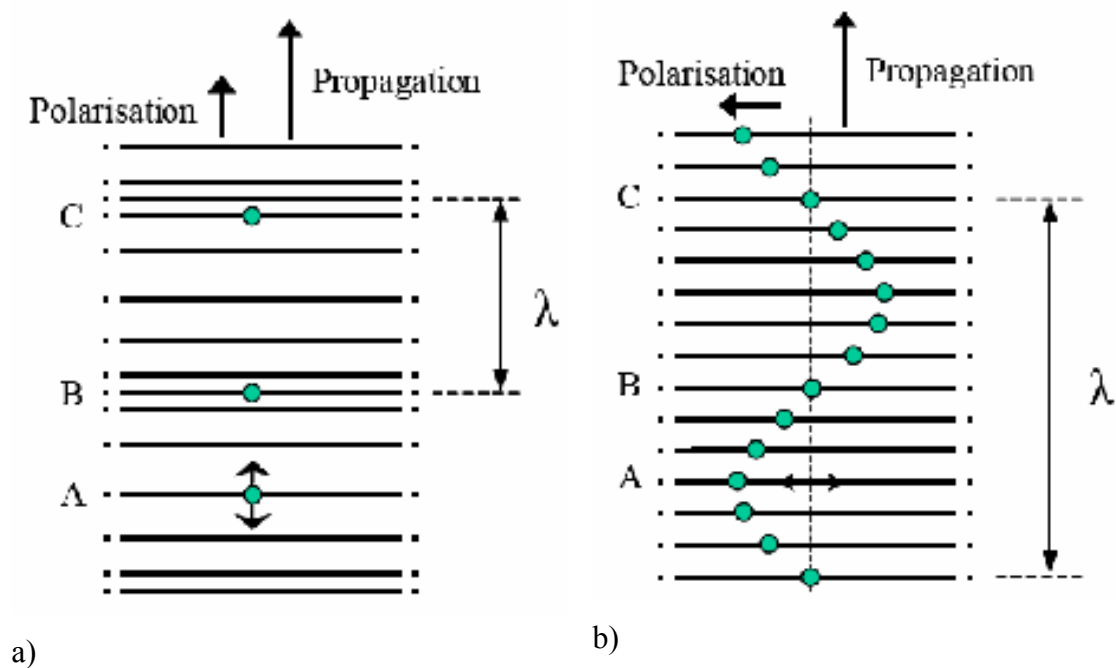


Figure I.4 : (a) Onde longitudinale (b) onde transversale.

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

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

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

## **IV-2-2. Les dispositifs à ondes acoustiques de surface**

### **IV-2-2-1. Description**

Les ondes acoustiques de surface sont des ondes de type 2D qui se propagent à la surface des matériaux et dont l'énergie reste confinée sur une profondeur comprise entre une et deux fois la longueur d'onde de l'onde acoustique (figure I.5).

La génération des ondes acoustiques de surface est très souvent basée sur l'utilisation de l'effet piézoélectrique inverse. Une électrode métallique interdigitée (ou IDT pour Inter-Digital Transducer), déposée généralement à la surface du matériau piézoélectrique, crée une onde acoustique par effet piézoélectrique inverse lorsqu'une différence de potentiel lui est appliquée. L'onde acoustique se propage à la surface du matériau piézoélectrique. Si une deuxième électrode interdigitée est placée en vis-à-vis de la première, elle pourra recueillir l'onde acoustique qui générera, par effet piézoélectrique direct, une différence de potentiel aux bornes de cette électrode. Cet ensemble (substrat piézoélectrique et électrodes) constitue un dispositif à ondes acoustiques de surface (figure I.6).

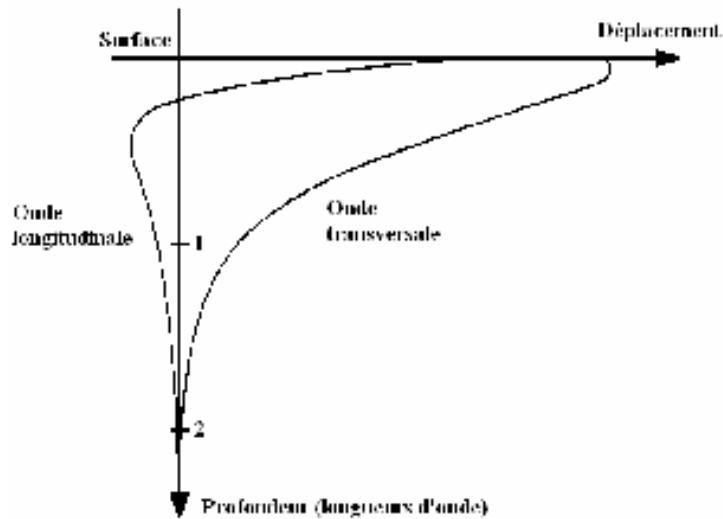


Figure 1.5 : Pénétration des ondes acoustiques de surface dans un solide isotrope semi-infini<sup>32</sup>

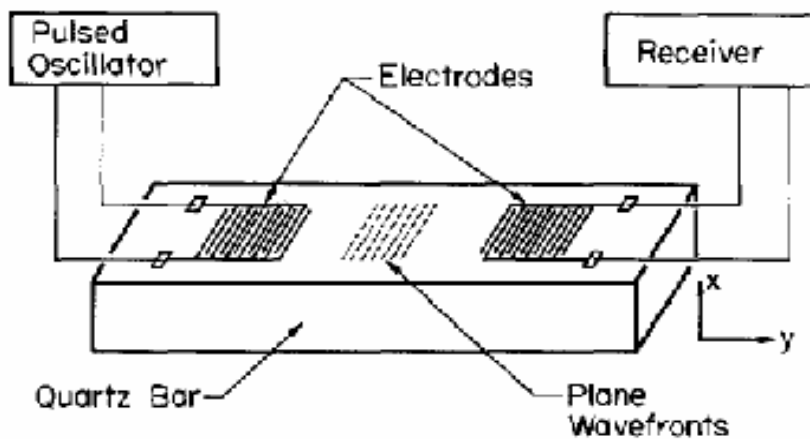


Figure 1.6 : Schéma de principe d'un résonateur à ondes acoustiques de surface<sup>33</sup>.

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

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

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

Aujourd'hui encore, pour des dispositifs fonctionnant à des fréquences de quelques centaines de MHz, le matériau piézoélectrique est employé sous forme de substrat massif.

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

#### **IV-2-2-2. Modification de la fréquence de résonance des dispositifs à ondes de surface**

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

##### **IV-2-2-2-1. Influence de la longueur d'onde**

Nous avons vu que la longueur d'onde est définie par la distance entre les branches interdigitées de l'électrode d'entrée. Cette distance est limitée par la technologie car les électrodes interdigitées sont fabriquées par des procédés de lithographie. En lithographie standard, la largeur minimale des doigts est de  $0,5 \mu\text{m}$ , d'où une longueur d'onde minimale théorique de  $2 \mu\text{m}$ . La gamme de fréquences atteinte par ces dispositifs est de l'ordre de 1 à 3 GHz maximum. La technique la plus précise utilise la gravure par faisceau d'électrons, pour laquelle la longueur d'onde minimale est inférieure à  $1 \mu\text{m}$ . Dans ce cas, des fréquences centrales supérieures à 20 GHz ont pu être atteintes<sup>34,35</sup>.

Une deuxième approche pour diminuer la longueur d'onde de l'onde acoustique consiste à utiliser comme électrode génératrice de l'onde acoustique et milieu propageur un matériau ferroélectrique (PZT par exemple). Ici, les électrodes interdigitées (IDT) sont remplacées par des transducteurs interdigités piézoélectriques (ou PIT pour Piezoelectric Interdigital Transducer), constitués de domaines ferroélectriques polarisés par microscopie à force atomique<sup>36</sup>. Deux électrodes (une pour le signal d'entrée, la

second e pour le signal de sortie) de forme simple sont déposées à la surface des PIT, le substrat étant conducteur (figure I.7).

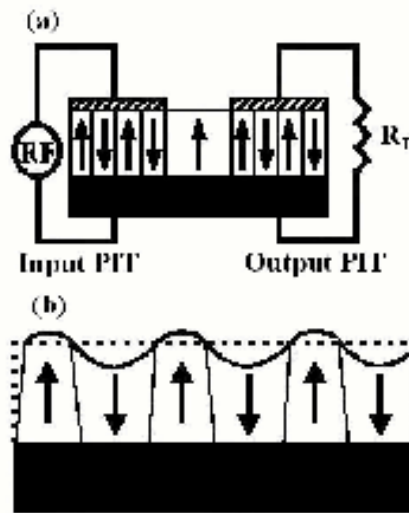


Figure I.7 : (a) SAW basé sur l'utilisation d'électrodes ferroélectriques, (b) principe de fonctionnement des PIT<sup>37</sup>.

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

#### IV-2-2-2-2. Influence de la vitesse des ondes acoustiques

##### IV-2-2-2-2-1. Influence du matériau piézoélectrique

Une autre façon d'augmenter la fréquence de résonance consiste à augmenter la vitesse de propagation des ondes acoustiques. Pour cela, il est possible de choisir des

matériaux possédant une vitesse de propagation élevée, comme l'oxyde de zinc ZnO avec une vitesse de l'ordre de  $2800 \text{ m.s}^{-1}$ . Aujourd'hui, le nitrure d'aluminium AlN vient remplacer ZnO grâce à sa vitesse de propagation plus élevée ( $\sim 5600 \text{ m.s}^{-1}$ )<sup>38</sup>.

#### **IV-2-2-2-2. Influence du substrat**

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

Par exemple, la vitesse de propagation de l'onde acoustique sera relativement peu affectée dans le cas d'une couche mince d'AlN déposée sur de l'alumine saphir (vitesse acoustique du saphir:  $\sim 5500 \text{ m.s}^{-1}$ ) ou sur silicium<sup>39,40</sup>, tandis que la propagation d'une onde acoustique dans un couple AlN - diamant sera fortement améliorée (vitesse de propagation d'une onde acoustique dans le diamant :  $\sim 18000 \text{ m.s}^{-1}$ )<sup>41,42,43</sup>.

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

#### **IV-2-2-3. Propagation de l'onde piézoélectrique**

La propagation de l'onde acoustique est très sensible à l'état de surface de la couche piézoélectrique, notamment à la rugosité de la couche guidant<sup>44</sup> et à la présence d'impuretés sur la surface même du matériau piézoélectrique. C'est pourquoi, suivant les applications visées, il peut être nécessaire d'isoler le dispositif SAW de l'environnement ambiant<sup>45</sup>. Ce sera le cas dans les applications télécoms, pour lesquelles la fréquence de résonance ne doit pas être perturbée; par contre, l'isolation sera moins nécessaire si l'application souhaitée est la détection d'espèces chimiques ou biologiques par exemple<sup>46,47</sup>. Dans le cas où l'isolation est nécessaire, cette opération de "packaging" peut s'avérer coûteuse, ce qui pourrait compromettre l'utilisation de ces dispositifs et



leur remplacement par des dispositifs moins coûteux, tels que les dispositifs à ondes acoustiques de volume, apparaît justifié.

#### **IV-2-2-4. Les dispositifs à ondes acoustiques de volume BAW**

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

##### **IV-2-2-4-1. Description**

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

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

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

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

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

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

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

#### **IV-2-2-4-2.Fréquence de résonance d'un BAW**

La fréquence de résonance  $f_{res}$  d'un résonateur BAW dépend de plusieurs paramètres. Comme dans le cas d'un résonateur SAW, elle dépend de l'épaisseur du matériau piézoélectrique, mais aussi de l'épaisseur des électrodes et de la membrane (dans le cas d'un résonateur de type FBAR ou à gap d'air). En effet, pour une couche piézoélectrique de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur, même une très fine couche de métal (quelques dizaines de nanomètres) présente une épaisseur non négligeable en comparaison. Il a ainsi été montré que la fréquence de résonance augmentait lorsque l'épaisseur totale de la partie résonante diminuait<sup>48,49</sup>. Lorsque l'épaisseur des électrodes approche celle de la couche piézoélectrique, la fréquence de résonance diminue fortement, par effet d'inertie des électrodes<sup>50</sup>. Ceci est valable pour de faibles épaisseurs de métallisation (quelques pourcents par rapport à l'épaisseur de la couche piézoélectrique). Pour de plus fortes épaisseurs, il faut également tenir compte de la rigidité des couches métalliques qui contrebalance les effets d'inertie et augmente la fréquence de résonance .

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

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

dans laquelle  $v$  est la vitesse de propagation des ondes acoustiques de volume. En choisissant un matériau possédant une vitesse acoustique plus ou moins élevée, il est possible d'adapter la fréquence de résonance. Par exemple, l'oxyde de zinc possède une vitesse de propagation des ondes acoustiques de volume de  $6330 \text{ m.s}^{-1}$  tandis que le nitrure d'aluminium possède une vitesse beaucoup plus élevée ci-dessus, de l'ordre de  $11000 \text{ m.s}^{-1}$ . Lorsqu'un signal électrique est introduit dans un matériau piézoélectrique, il excite non seulement le mode résonant fondamental, mais aussi des harmoniques de ce mode. Ces harmoniques apparaissent à des fréquences beaucoup plus élevées que celle du mode fondamental, ce qui permet un fonctionnement du résonateur à des fréquences plus élevées.

Comme dans le cas des résonateurs à ondes de surface, la fréquence de résonance varie en fonction de la température de fonctionnement. Pour pallier ces fluctuations, une couche mince constituée d'un matériau possédant un coefficient de dérive en température opposé à celui de la couche piézoélectrique permet d'obtenir des résonateurs très stables sur une certaine gamme de température<sup>51,52</sup>. Cette couche est généralement constituée de silice  $\text{SiO}_2$ , ou de nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , voire d'un empilement des deux.

#### **IV-2-2-4-3. Paramètres fondamentaux d'un résonateur BAW**

La réponse électrique d'un résonateur piézoélectrique, représentée sur la figure I.8, comporte deux fréquences qui permettent de définir certaines grandeurs caractérisant les résonateurs. Ces fréquences sont :

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

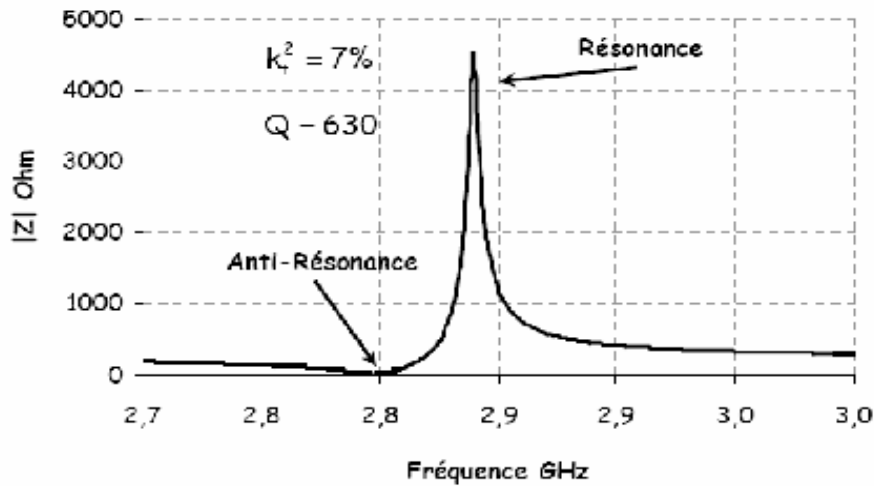


Figure I.8 : Simulation du module de l'impédance d'un résonateur piézoélectrique en fonction de la fréquence<sup>53</sup>.

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

coefficient de couplage électromécanique  $k_t^2$  : il détermine le degré d'énergie mécanique transformée en énergie électrique et vice versa, pour une vibration en épaisseur. Il est possible de calculer ce coefficient à partir de la mesure en fréquence de l'impédance du résonateur :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Les matériaux piézoélectriques utilisés servent aussi à la propagation d'ondes acoustiques qui s'atténuent également dans ces matériaux. Cette atténuation acoustique, due à la viscoélasticité des matériaux, est caractérisée par un coefficient de rigidité complexe  $\bar{c}$  dont l'expression dépend de la viscosité  $\eta$  du matériau :

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

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

- coefficient de dérive en température : les propriétés physiques des matériaux sont fonction de la température. Le fonctionnement des dispositifs à des températures plus ou moins élevées (ou plus ou moins basses), et a fortiori dans un environnement

où la température n'est pas constante, viendra influencer les propriétés des matériaux, jusqu'à la fréquence de résonance du dispositif.

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

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

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

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

#### **IV-2-2-5. Propriétés nécessaires des couches minces piézoélectriques**

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

- une orientation cristallographique telle que l'axe c du film soit perpendiculaire à la surface du substrat, ceci afin d'obtenir le meilleur couplage électromécanique et éviter l'apparition de modes parasites (ondes transverses) comme l'a montré A.Reinhardt;
- une résistivité la plus élevée possible afin de minimiser les pertes diélectriques;
- une rugosité la plus faible possible afin de minimiser les pertes en énergie de l'onde acoustique.

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

Le principal paramètre concerne évidemment la qualité de la cristallisation du film piézoélectrique. Sanz-Hervas et al.<sup>54</sup> ont montré que la couche piézoélectrique (de l'AlN dans leur cas) devait présenter uniquement l'orientation (0002). L'existence d'autres orientations implique forcément une dégradation des propriétés piézoélectriques du matériau, et par conséquent des performances des résonateurs. Cette dégradation est probablement liée à une inversion de polarisation des domaines piézoélectriques.

## V. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord fait une description des propriétés structurales, mécaniques, optiques et diélectriques du matériau qui va être étudié durant ce travail, à savoir le nitrure d'aluminium (AlN).

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

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

## Références

- <sup>1</sup> M.P. Thompson, G.W. Auner, T.S. Zheleva, K.A. Jones, S.J. Simko, J.N.Hilfiker, *Jour. of Appl. Phys.* vol. 89 n°6 (2001) 3331.
- <sup>2</sup> C.H. Lin, H.L. Wang, M.H. Hon, *Surf. Coat. Technol.* 90 (1997) 102.
- <sup>3</sup> L.D. Wang, H.S. Kwok, *Appl. Surf. Sci.* 154-155 (2000) 439.
- <sup>4</sup> S. Loughin R.H. French, W.Y. Ching, Y.N. Xu, G.A. Slack, *Appl. Phys. Lett.* vol. 63 n°9 (1993) 1182.
- <sup>5</sup> M. Strassburg, J. Senawiratne, N. Dietz, U. Haboeck A. Hoffmann, V. Noveski, R. Dalmau, R. Schlessler, Z. Sitar, *J. Appl. Phys.* vol. 96 n°10 (2004) 5870.
- <sup>6</sup> R.D. Vispute, J. Narayan, J.D. Budai, *Thin Solid Films* 299 (1997) 94.
- <sup>7</sup> M. Razeghi, A. Rogalski, *Applied Physics Reviews J. Appl. Phys.* vol. 79 n°10, (1996) 7433.
- <sup>8</sup> X.L. Wang, D.G. Zhao, X.Y. Li, H.M. Gong, H. Yang, J.W. Liang, *Materials Letters* 60 (2006) 3693.
- <sup>9</sup> J.X. Zhang, Y. Qu, Y.Z. Chen, A. Uddin, P. Chen, S.J. Chua, *Thin Solid Films* 515 (2007) 4397.
- <sup>10</sup> H. Zhang, J.M. Liu, F.X. Lu, *App. Surf. Sci.* 253 (2007) 3571.
- <sup>11</sup> K. Tsubouchi, K. Sugai, N. Mikoshiba, *Proceedings of the IEEE Ultrasonics Symposium (IEEE, New York, 1982)* 340.
- <sup>12</sup> T. Kamiya, *Jpn J. Appl. Phys.* vol. 35 n°8 (1996) 4421.
- <sup>13</sup> C.M. Lueng, H.L.W. Chan, C. Surya, C.L. Choy, *J. Appl. Phys.* vol. 88 n°9 (2000) 5360.
- <sup>14</sup> X.B. Wang, C. Song, D.M. Li, K.W. Geng, F. Zeng, F. Pan, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 1639.
- <sup>15</sup> J.C. Sánchez-López, L. Contreras, A. Fernández, A.R. González-Elipse, J.M. Martin and B. Vacher, *Thin Solid Films* 317 (1998), p 100.
- <sup>16</sup> J.M.E. Harper, J.J. Cuomo et H.T.G. Hentzell. *J. Appl. Phys.* 58(1) July 1985, 550.
- <sup>17</sup> V. I. Dimitrova, D.I. Manova et D.A. Dechev. *Vacuum*, Vol.49, No.3 (1998) 193
- <sup>18</sup> S. Six, J. W. Gerlach, B. Rauschenbach, *Thin Solid Films* 370 (2000), p 1.
- <sup>19</sup> D. Feiler, R-S. Williams, A-A. Talbin, H. Yoon, M.S. Goorsky. *J. Cryst. Grow.* 171 (1997), p 12.
- <sup>20</sup> Myunghee Kim, Jitsuo Ohta, Atsushi Kobayashi, Hiroshi Fujioka, Masaharu Oshima. *Appl. Phys. Lett.* Vol. 91 (15), (2007), p 151903.
- <sup>21</sup> K. Akimoto, I. Hirose, J. Mizuki, S. Fujieda, Y. Matsumoto, J. Matsui, *J. Appl. Phys.* Vol. 27, No. 8, part 2, (1988), p L1401.
- <sup>22</sup> Ken-ichi Eriguchi, Takako Hiratsuka, Hisashi Murakami, Yoshinao Kumagai, Akinori Koukitu, *J. Cryst. Grow.* 310 (2008), p 4016.
- <sup>23</sup> J.M.E. Harper, J.J. Cuomo et H.T.G. Hentzell. *J. Appl. Phys.* 58(1), (1985), p 550.
- <sup>24</sup> C.R. Aita. *J. Appl. Phys.* 53(3), March (1982), p 1807.
- <sup>25</sup> C.R. Aita et C.J. Gawlak. *J. Vac. Sci. Technol.* A1(2), Apr.-June (1983), p 403.
- <sup>26</sup> M. He, N. Cheng, P. Zhou, H. Okabe and B. Halpern. *J. Vacc. Technol. A* Vol. 16, No. 4, Jul/Aug (1998), p 2372.
- <sup>27</sup> M. Penza, M.F. De Riccardis, L. Mirengi, M.A. Tagliente and E. Verona. *Thin Solid Films* 259 (1995), p154.
- <sup>28</sup> M. Ishihara, S.J. Li, H. Yumoto, K. Akashi and Ide. *Thin Solid Films*, 316 (1998), p 152.
- <sup>29</sup> R.F. Davis. « III-V nitrides for electronic and optoelectronic applications » Second Lecture, troisième cycle de la Physique en Suisse romande. June (1992).
- <sup>30</sup> Lord Rayleigh, *Proc. Lond. Math. Soc.* 17 (1885) 4.
- <sup>31</sup> D. Royer, E. Dieulesaint, *Ondes élastiques dans les solides*, Tome 2 Génération, interaction acousto-optique, applications, Masson, Paris, 1999.
- <sup>32</sup> D. Royer, E. Dieulesaint, *Ondes élastiques dans les solides*, Tome 1 Propagation libre et guidée, Masson, Paris, 1996.
- <sup>33</sup> R.M. White, F.W. Voltmer, *Appl. Phys. Lett.* vol. 7 (1965) 314.
- <sup>34</sup> Y. Takagaki, P.V. Sanots, E. Wiebicke, O. Brandt, H.P. Schönherr, K.H. Ploog, *Appl. Phys. Lett.* vol. 81 (2002) 2538.
- <sup>35</sup> S. Lehtonen, J. Koskela, M.M. Salomaa, V.P. Plessky, M. Honkanen, J. Turunen, *Appl. Phys. Lett.* vol. 75 n°1 (1999) 142.
- <sup>36</sup> Manep, Annual Report July 2001-March 2002, Materials with Novel Electronic Properties.
- <sup>37</sup> A.K. Sarin Kumar, P. Paruch, J.M. Triscone, W. Daniau, S. Ballandras, L. Pellegrino, D. Marré, T. Tybell, *Appl. Phys. Lett.* vol. 85 n°10 (2004) 1757.
- <sup>38</sup> M.E. Levinstein, S.L. Rumyantsev, M.S. Shur, *Properties of Advanced Semiconductors Materials*, John Wiley & Sons Ed. (New York, 2001).
- <sup>39</sup> B.C. Ko, S.B. Jun, C.W. Nam, K.C. Lee, *Proceedings of the 7th Korea-Russia International Symposium KORUS* (2003) 216.
- <sup>40</sup> M. Clement, L. Vergara, J. Sangrador, E. Iborra, A. Sanz-Hervas, *Ultrasonics* 42 (2004) 403.



- 
- <sup>41</sup> V. Mortet, M. Nesladek, J. d'Haen, G. Vanhoyland, O. Elmazria, M.B. Assouar, P. Alnot, M. d'Olieslaeger, *Phys. Stat. Sol.* 193-3 (2002) 482.
- <sup>42</sup> G.F. Iriarte, *J. Appl. Phys.* vol. 93 n°12 (2003) 9604.
- <sup>43</sup> V. Mortet, A. Vasin, P.Y. Jouan, O. Elmazria, M.A. Djouadi, *Surf. Coat. Technol.* 176 (2003) 88.
- <sup>44</sup> C.M. Flannery, H. von Kiedrowski, *Ultrasonics* 40 (2002) 83.
- <sup>45</sup> A. Springer, R. Weigel, A. Pohl, F. Seifert, *Mechatronics* 9 (1999) 745.
- <sup>46</sup> C.Y. Shen, C.L. Hsu, R.C. Hwang, J.S. Jeng, *Sensors and Actuators B* 122 (2007) 457.
- <sup>47</sup> I.I. Leonte, G. Sehra, M. Cole, P. Hesketh, J.W. Gardner, *Sensors and Actuators B* 118 (2006) 349.
- <sup>48</sup> K.M. Lakin, J.F. McDonald, K.T. McCarron, *IEEE Ultrasonics Symp. Proc.* (2001) 827.
- <sup>49</sup> A. Reinhardt, Thèse de doctorat, Université de Franche- Comté (2005) n°1074.
- <sup>50</sup> H.F. Tiersten, Plenum, New York, 1969.
- <sup>51</sup> A. Dubois, P. Muralt, *Appl. Phys. Lett.* vol. 74 n°20 (1999) 3032.
- <sup>52</sup> K.M. Lakin, K.T. McCarron, J.F. McDonald, *IEEE Ultrasonics Symp. Proc.* (2000) 855.
- <sup>53</sup> E. Gaboriaud, Thèse de doctorat, Etude des résonateurs piézoélectriques dans le domaine micro-ondes : application au filtrage, Université de Limoges (2004) n°22-2004.
- <sup>54</sup> A. Sanz-Hervas, M. Clement, E. Iborra, L. Vergara, J. Olivares, J. Sangrador, *Appl. Phys. Lett.* vol. 88 (2006) 161915-1.

## Chapitre 2

### Dispositif expérimental et techniques de caractérisation

#### I. Introduction

Les propriétés du nitrure d'aluminium (Tableau II-1) rendent ce matériau particulièrement intéressant sous forme de films minces dans différents domaines d'application : l'optique<sup>1</sup>, la mécanique<sup>2</sup>, l'électronique<sup>3,4,5</sup>. Pour ce dernier domaine d'application, le nitrure d'aluminium est doublement intéressant car il peut jouer le rôle d'un semi-conducteur III-V lorsqu'il est dopé mais il peut aussi se comporter comme un très bon diélectrique<sup>6</sup>. De plus, l'AlN est piézoélectrique avec une vitesse sonore élevée et vu sa faible masse volumique (3,3 g/cm<sup>3</sup>), il est le matériau le mieux disposé à générer des vibrations à des fréquences très élevées. Il peut donc être utilisé pour la fabrication de dispositifs d'ondes acoustiques de surface (SAW) qui enregistrent une forte évolution grâce à la grande variété de leur domaine d'applications : les résonateurs, les filtres hautes fréquences pour la téléphonie mobile, les capteurs de pression pouvant fonctionner en milieux agressifs<sup>7,8,9,10</sup>. La réalisation de dispositif SAW sur des matériaux ultra durs comme le diamant<sup>11,12</sup> ou le c-BN permet d'augmenter la fréquence d'utilisation de ces composants.

Densité	3,25
Température de fusion	~2490°C
Conductivité thermique à 300°K (W.cm <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	3,2
Stabilité à l'oxydation	700°C
Module d'Young (GPa)	300
Coefficient de Poisson	0,3
Dureté (GPa)	10-14
Vitesse sonore (m.s <sup>-1</sup> )	5000-5200
Coefficient de couplage	0,8-1,3%
Constante diélectrique	9
Résistivité (Ω.cm)	10 <sup>7</sup> -10 <sup>13</sup>
Indice de réfraction	1,8 – 2,3
Bande interdite	Directe : 6,2 eV

Tableau II.1 : Propriétés du nitrure d'aluminium (w-AlN)<sup>13,14,15,16</sup>

## **II. Méthodes de dépôt sous vide**

Il existe une grande variété de techniques de dépôt utilisables pour la croissance des films minces qui peuvent être classées arbitrairement en deux grandes catégories : les méthodes chimiques en phase vapeur (CVD) et les dépôts physiques en phase vapeur (PVD).

Le choix de la méthode de dépôt est essentiellement conditionnée par la qualité recherchée et l'usage fait des films minces réalisés. Dans un premier temps, il faut vérifier avec quelle technique on pourra synthétiser le matériau à déposer. Le chauffage du substrat est également un critère important dans le choix de la technique de dépôt. Par ailleurs connaissant l'état de surface du substrat à revêtir, on ne choisira pas une technique pouvant perturber l'interface de croissance si ce substrat est très rugueux. L'évaporation par exemple, induisant des perturbations à l'interface de croissance est à proscrire lorsque des substrats rugueux sont à revêtir. La pulvérisation est une méthode de dépôt plasma permettant la croissance des films minces inorganiques. Le plasma permet la pulvérisation mais comme il est en perpétuelle interaction avec le film en croissance, il modifie aussi les propriétés des couches déposées.

### **II-1. Synthèse et croissance d'une couche mince**

Il y a trois étapes dans la formation d'un dépôt en couche mince à partir d'une phase vapeur :

- Etape n°1 : synthèse ou création de la (ou les) espèce(s) à déposer : afin de mettre un matériau en phase vapeur on peut utiliser des techniques comme l'évaporation, la pulvérisation ou la dissociation des espèces dans un plasma.
- Etape n°2 : transport de ces espèces de la source vers le substrat : il peut se dérouler sans collision entre atomes et molécules si on est en régime de flux moléculaire (libre parcours moyen important). En revanche, si la pression partielle du matériau et/ou des gaz environnants est assez élevée, il y aura de nombreuses collisions dans la phase vapeur pendant le transport vers le substrat.
- Etape n°3 : dépôt sur le substrat et croissance de la couche : cette étape prend en compte le dépôt de la couche avec les processus de nucléation et de croissance. Lorsque des atomes frappent une surface, ils perdent leur énergie au profit de cette dernière et se condensent pour former des îlots de nucléation stables. Pendant la condensation, les atomes ont un degré de

mobilité sur la surface qui dépend de leur énergie cinétique et de la force (ainsi que du type d'interaction) entre l'atome et la surface. Les îlots vont se développer et se rejoindre pour former une couche continue (c'est la coalescence). Les liaisons entre des atomes et des matériaux dissemblables (ceux de la couche et du substrat) peuvent être de différentes natures. Une fois la coalescence effectuée, on a formation d'une interface. Cette interface peut être :

- mécanique : accrochage mécanique du matériau de la couche sur une surface rugueuse, l'état de surface du substrat influence la croissance de la couche. Une rugosité importante peut en effet améliorer l'adhérence de la couche.

- abrupte : passage abrupt du matériau de la couche au matériau du substrat avec une distance de l'ordre de la distance interatomique (de 2 à 5 Å),

- composée : couche de composition constante, épaisse de plusieurs monocouches et créée par une interaction chimique des matériaux de couche et de substrat,

- diffusée : changement graduel de composition, de contrainte intrinsèque et de paramètres de maille au travers de l'interface,

- de pseudo-diffusion : interface diffusée entre deux matériaux normalement insolubles qui le deviennent sous l'effet d'un bombardement ou d'une implantation ionique.

Quand les îlots se sont rejoints et que la zone interfaciale prend corps, la couche commence à épaissir, c'est la croissance. La façon dont la couche se forme et croît détermine les propriétés de la couche mince finale.

Il est à noter qu'un procédé sera d'autant plus souple que l'on a la possibilité de contrôler individuellement ces trois étapes et leurs variations.

## II-2. Les modes de croissance

Lors du dépôt d'une couche mince, les atomes incidents recouvrent graduellement la surface du substrat, il s'ensuit trois modes de croissance tel que décrits sur la figure (II-1):

(a) le mode de croissance bidimensionnel (2D) : le matériau se dépose couche atomique après couche atomique, couramment appelé mode de croissance *Frank-Van der Merwe*.

(b) le mode de croissance tridimensionnel (3D) : le matériau croît en îlots 3D sur le substrat, mode appelé *Volmer-Weber*.

(c) un mode mixte commençant par une croissance 2D, puis 3D à partir d'une certaine épaisseur. Ce mode de croissance est appelé *Stranski-Krastanov*.

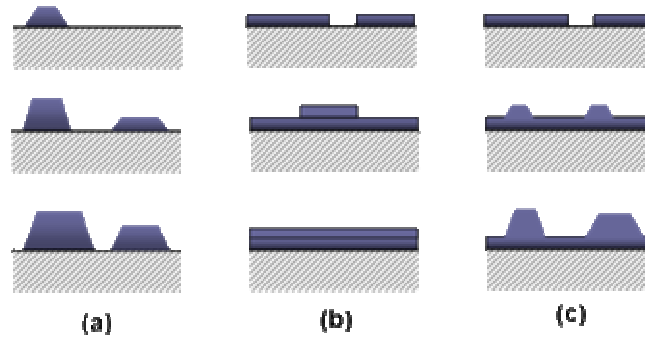


Figure II.1 : Représentation schématique des modes de croissance des films minces (a) mode de Volmer-Weber 3D, (b) mode de Frank-van der Merwe ou 2D (c) mode de Stranski-Krastanov ou 2D/3D<sup>17</sup>.

Le mode de croissance du film dépend des énergies de surface du système film-substrat ( $\gamma_{film}$  et  $\gamma_{substrat}$ ) ainsi que de l'énergie d'interface entre le substrat et le matériau ( $\gamma_{film-substrat}$ )

$$\Delta\gamma = \gamma_{film} - \gamma_{substrat} + \gamma_{film-substrat}$$

- Lorsque  $\Delta\gamma < 0$ , le mode de croissance est noté 2D et correspond à une croissance bidimensionnelle des couches, monocouche par monocouche sur la surface du substrat. Il est favorisé lorsque les liaisons avec les atomes du substrat sont fortes.
- Lorsque  $\Delta\gamma > 0$ , le mode de croissance est noté 3D et correspond à une croissance tridimensionnelle. Ce mode de croissance donne lieu à la formation d'îlots se développant dans toutes les directions aux premiers stades du dépôt. Ce type de croissance intervient lorsque les atomes déposés sont plus fortement liés entre eux qu'avec les atomes du substrat.
- Lorsque  $\Delta\gamma$  évolue pendant la croissance. Au premier stade du dépôt, le mode de croissance est 2D puis devient 3D. Cette transition pourrait provenir d'une relaxation de l'énergie emmagasinée dans le film, due à la différence de paramètre de maille film-substrat.

Ces éléments théoriques permettent de décrire globalement la croissance des films. Mais d'autres mécanismes tels que l'évolution des contraintes internes dans les films pendant la croissance sont également à prendre en compte. Il est aussi important de rappeler que les techniques PVD mettent en jeu des espèces de forte énergie des conduisant à des cascades de collisions en volume ou du moins en subsurface (quelques nm à quelques dizaines de nm, en fonction de l'énergie, de la surface). Ces cascades de collisions génèrent des phénomènes

d'implantation, de repulvérisation, de diffusion, de retrodiffusion,,... d'atomes dont il faudra aussi tenir compte pour comprendre les mécanismes de croissance<sup>18,19</sup>.

### **II-3. Les dépôts physiques en phase vapeur**

Les dépôts physiques en phase vapeur diffèrent principalement par les types des sources des éléments à déposer et de la façon dont ils sont transportés jusqu'au substrat. Le composé à déposer est évaporé, sublimé ou pulvérisé dans une chambre réactionnelle à des pressions généralement inférieures à 7,5 mTorr. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons essentiellement utilisé des techniques de pulvérisation, nous allons donc en faire la description

#### **II-3-1. Pulvérisation cathodique<sup>20, 21, 22</sup>**

C'est au milieu du XIX<sup>ième</sup> siècle que Grove met en évidence le phénomène d'érosion de la cathode dans un tube de décharge. La pulvérisation cathodique est alors considérée comme une nuisance. En 1877, Wright propose d'utiliser ce phénomène pour déposer des films minces métalliques. Mais, c'est seulement au milieu du XX<sup>ième</sup> siècle que Holland et Sidall (1953) développent cette technique et posent les conditions générales d'utilisation de la pulvérisation diode. Cependant, ce n'est qu'avec le développement exponentiel de la microélectronique que la pulvérisation cathodique prend une réelle impulsion.

La pulvérisation consiste à éjecter des particules de la surface d'un solide par le bombardement de cette surface avec des particules énergétiques, en général des ions argon (Figure II-2-a). En première approximation, ce processus mécanique ne dépend donc que de la qualité de mouvement cédée au moment du choc de l'ion incident avec l'atome du solide bombardé.

L'effet de pulvérisation est dû essentiellement au transfert de l'énergie des ions incidents aux atomes de la surface du matériau bombardé. L'arrachement d'atomes superficiels se produira lorsque l'énergie effectivement transférée dépassera l'énergie de liaison des atomes (Figure. II.2b).

Les paramètres de dépôt des couches minces par pulvérisation sont:

- Les pressions résiduelles et de travail de l'enceinte,
- La composition des gaz résiduels,
- La puissance appliquée sur la cible
- La tension de polarisation du porte substrats

- La densité de courant
- La géométrie de l'ensemble
- La présence ou non de champs magnétiques

Les ions peuvent provenir soit d'un plasma, soit directement d'une source d'ions.

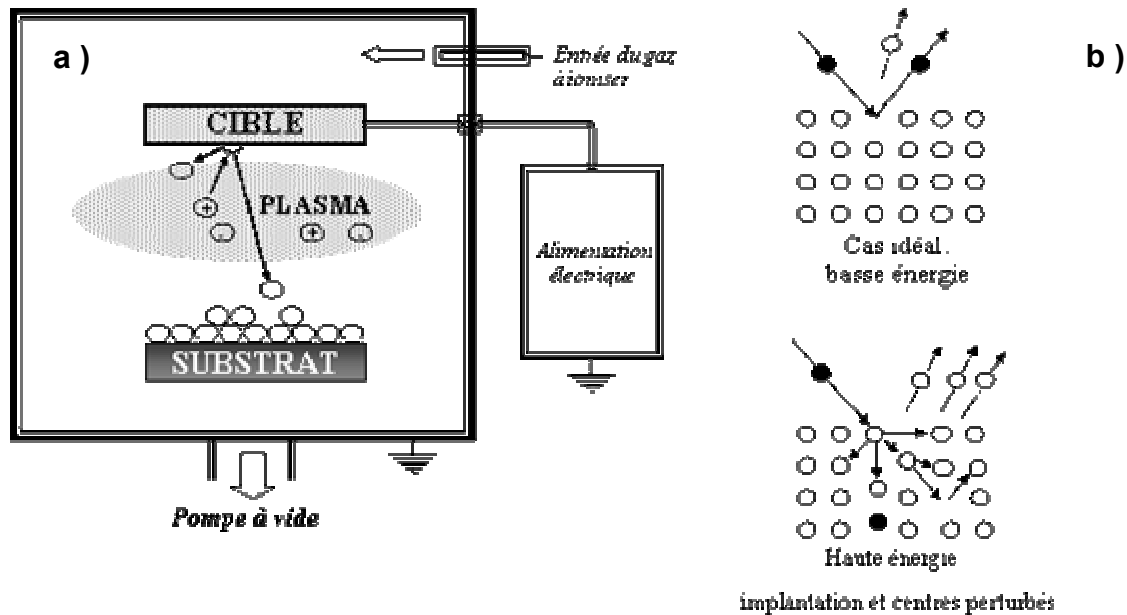


Figure II.2 : (a) Principe de la pulvérisation et (b) Illustration des interactions ion/solide à basse et haute énergie.

La caractéristique la plus intéressante du procédé de dépôt par pulvérisation est son universalité. Comme le matériau à déposer passe en phase vapeur à la suite d'un processus mécanique (transfert d'énergie de l'ion incident vers l'atome de surface au moment de la collision), on peut déposer pratiquement tous les matériaux inorganiques.

La vitesse de dépôt dépend de nombreux facteurs comme la masse atomique du matériau cible ou celle des ions incidents, ou bien encore de l'énergie de ces mêmes ions. Pour un métal avec une puissance d'environ  $5 \text{ W/cm}^2$  et une pression dans l'enceinte autour de  $1,3 \text{ Pa}$ , on peut espérer obtenir une vitesse de dépôt de  $2 \text{ nm/s}$ . La température du substrat dépend essentiellement de la vitesse de dépôt donc de la densité du plasma. Le substrat peut atteindre des températures de l'ordre de  $300$  à  $500^\circ \text{C}$ . Toutefois, pour certains types de dépôts, on peut être amené à chauffer le substrat.

Parmi les applications types de la pulvérisation aux dépôts de couches minces, on peut citer :

- les métallisations pour la production de semi-conducteurs,
- les couches transparentes conductrices pour les écrans électroluminescents,

les résistances à couches minces,

- les couches optiques à longue durée de vie telles que les miroirs pour gyroscopes à lasers,  
les couches dures pour les outils,

- les dépôts en continu sur des rouleaux de films plastiques pour des applications architecturales (contrôles thermiques, maisons solaires, ...).

### II-3-2. Pulvérisation cathodique diode

La figure (II-3) présente le principe de fonctionnement d'un bâti de dépôt par pulvérisation cathodique diode. Le matériau à déposer se présente sous forme d'une plaque généralement ronde, collée ou brasée sur la cathode refroidie par une circulation d'eau. Cette électrode est reliée au pôle négatif d'un générateur de haute tension continue (0,5 à 5 kV). C'est après avoir atteint un vide poussé ( $< 3,7 \cdot 10^{-6}$  mTorr) que la décharge est amorcée sous l'effet combiné de la haute tension et de l'introduction d'argon à une pression d'environ 7,5 mTorr. Les atomes pulvérisés vont alors se condenser sur les substrats et former un film mince.

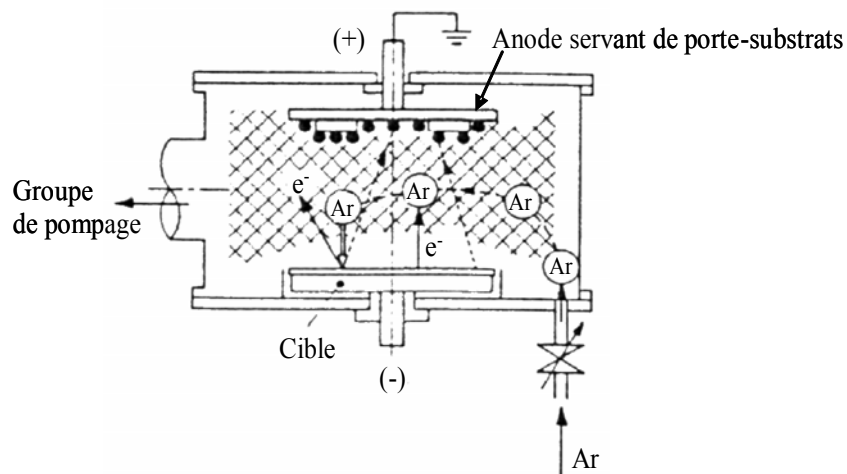


Figure II.3 : Schéma de principe de la pulvérisation diode.



### II-3-3. Pulvérisation triode

Contrairement à la pulvérisation diode où la décharge électrique est maintenue par les électrons secondaires provenant de la cible, c'est une cathode chaude émettrice d'électrons, généralement un filament de tungstène chauffé par un fort courant, et une anode primaire maintenue à un potentiel supérieur au potentiel d'ionisation du gaz de décharge qui maintiennent la décharge électrique stable. L'anode est généralement polarisée ( $\sim 100$  V) pour pouvoir attirer les électrons provenant du filament. Les bobines extérieures ont pour effet de spirale les trajectoires des électrons, retardant ainsi leur capture par l'anode et augmentant leurs chances de collision ionisantes avec les atomes du gaz résiduel. Ce système engendre un faisceau de plasma luminescent qui se maintient jusqu'à une pression de  $1,4 \cdot 10^{-2}$  Pa. La cible est placée dans le faisceau de plasma et polarisée à une tension négative allant de  $-100$  à  $-1000$  V. (Figure II-4).

Cette méthode permet d'obtenir un plasma de plus forte densité électronique, faiblement dépendant de la tension appliquée à la cible et à plus basse pression qu'en pulvérisation diode conventionnelle. Un champ magnétique parallèle à la surface de la cible provoque un effet magnétron augmentant la densité ionique au voisinage de la cible pour augmenter la vitesse de dépôt. Néanmoins, un inconvénient majeur de ce système triode est la difficulté de travailler en atmosphère oxydante. En effet, la durée de vie du filament chaud est alors diminuée par réaction avec l'oxygène.

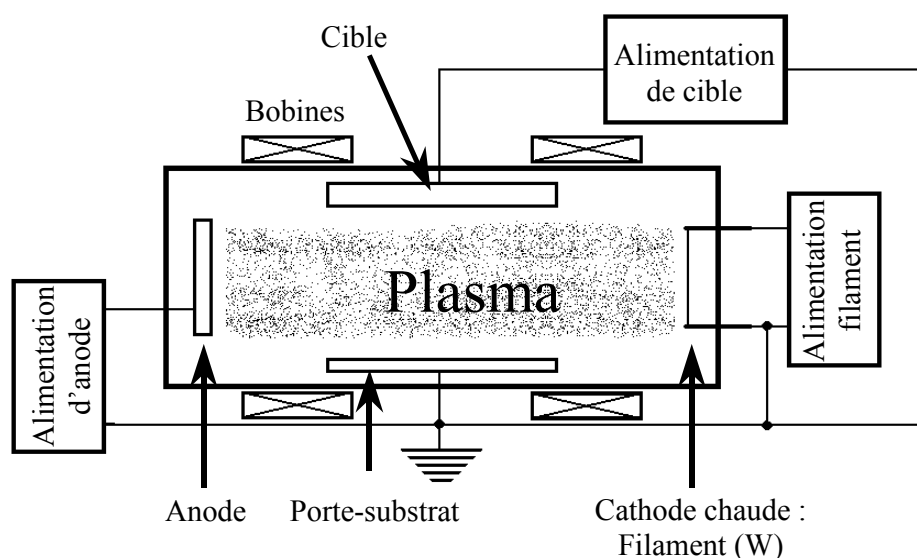


Figure II.4 : Schéma de principe de la pulvérisation triode.

### II-3-4. Pulvérisation magnétron

La cathode magnétron est un perfectionnement de la cathode utilisée en pulvérisation diode classique, qui permet de s'affranchir du filament chaud. Ce perfectionnement résulte de la combinaison d'un champ magnétique intense, perpendiculaire au champ électrique créé par la cathode, c'est-à-dire parallèle à la cible.

L'effet magnétron consiste en une décharge diode D.C. ou R.F. entretenue par des électrons secondaires éjectés de la cathode sous l'effet du bombardement ionique. Dans ce cas, les électrons qui ne rencontrent pas de molécules de gaz, s'éloignent perpendiculairement à la cathode et sont captés par l'anode.

Si on superpose au champ électrique  $E$  un champ magnétique  $B$ , perpendiculaire à celui-ci, c'est-à-dire parallèle à la cathode et très près de celle-ci (Figure II-5.), les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ magnétiques, augmentant considérablement les chances d'ioniser une molécule de gaz au voisinage de la cathode.

Le pouvoir d'ionisation des électrons émis par la cathode est augmenté du fait de l'allongement de leur trajectoire. Il s'ensuit une ionisation plus importante des gaz contenus dans l'enceinte.

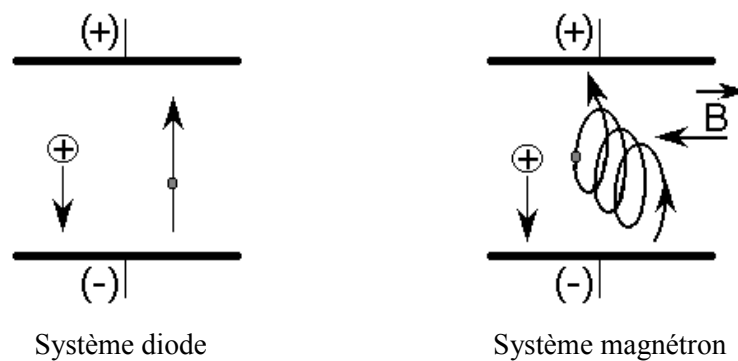


Figure II.5 : Trajectoires électroniques.

Il en résulte :

- l'augmentation de la vitesse de dépôt,
- l'abaissement de la pression de maintien du plasma.

Bien entendu, ce dispositif n'ajoute rien à l'énergie des ions arrivant sur la cible, il ne fait qu'augmenter leur nombre pour une tension de polarisation de la cible donnée.

Les pressions de travail se situent entre  $6,67 \cdot 10^{-1}$  et  $6,67 \cdot 10^{-2}$  Pa.

Les deux types de cathodes magnétron conventionnels couramment utilisés sont: les magnétron plans (circulaires (Figure II-6) et rectangulaires) et les magnétron cylindriques (cathodes barreaux et magnétron cylindriques creux).

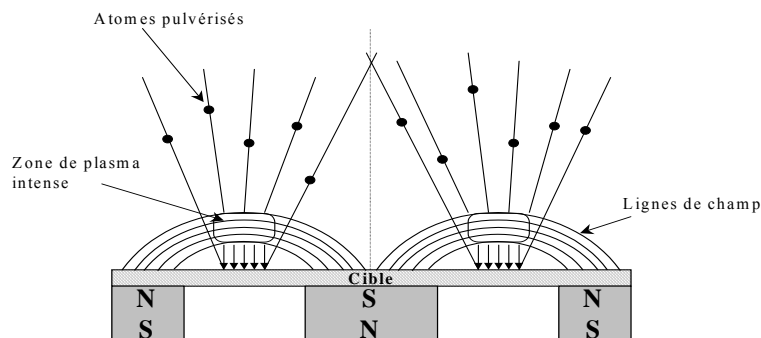


Figure II.6 : Magnétron plan circulaire conventionnel

Les nouvelles tendances en procédés magnétron consistent en l'emploi de magnétron déséquilibrés et à cathode rotative. Une cathode magnétron est dite déséquilibrée lorsqu'une partie des lignes de champ issues d'un pôle ne converge pas directement vers l'autre pôle. Par exemple, contrairement à un magnétron équilibré, on a des lignes de champ vers le porte substrat d'où la formation d'ions près de celui-ci, grâce aux électrons arrivant sur ces lignes de champ. Ceci permet d'augmenter le flux d'ions. Les magnétron à cathode rotative cylindrique ont une durée de vie, et donc d'utilisation, supérieure à celle des cathodes planes. La pulvérisation magnétron permet d'obtenir des vitesses de dépôt plus élevées que la pulvérisation triode. Cette vitesse dépend de plusieurs paramètres :

- le matériau pulvérisé (selon le rendement de pulvérisation),
- le gaz de décharge utilisé : plus la masse moléculaire du gaz est élevée, plus l'effet de pulvérisation est grand,
- la distance cible - substrat,
- la pression : la vitesse de dépôt décroît lorsque la pression augmente (ceci est dû au phénomène du libre parcours moyen),
- la densité de puissance électrique appliquée à la cible.

### II-3-5. Pulvérisation radio-fréquence

Il est impossible de pulvériser des matériaux non conducteurs qui ne permettent pas l'écoulement de charges ioniques en pulvérisation DC. Pour éliminer cette difficulté, on utilise une tension de polarisation alternative : pendant l'alternance négative, les ions vont pulvériser

la cible et pendant l'alternance positive, les électrons vont neutraliser les charges positives accumulés sur la cible. A haute fréquence (généralement 13,56 MHz), les ions qui ont une faible mobilité ne voient que les potentiels continus (tension d'auto-polarisation) alors que les électrons beaucoup plus mobiles suivent les alternances du potentiel RF d'une électrode à l'autre. L'application d'une tension RF sur la cathode, engendre une tension d'auto-polarisation négative à la surface de la cible grâce à la différence de mobilité entre les ions et les électrons. Les électrons des plasmas RF sont plus énergétiques et augmentent le taux d'ionisation. Ainsi, outre le fait de permettre de pulvériser des matériaux isolants, la pulvérisation RF augmente légèrement la vitesse de dépôt et permet de travailler à plus faible pression par rapport à la pulvérisation DC.

### **II-3-6. Pulvérisation réactive**

La pulvérisation réactive consiste à introduire un gaz réactif (l'oxygène, l'azote, ...) dans le gaz de pulvérisation. Cette technique permet de déposer en pulvérisation diode des matériaux isolants tels que les oxydes, les nitrures, ... à partir de cibles métalliques. Le pourcentage de gaz réactif dans le gaz de décharge détermine la stœchiométrie des dépôts. La pulvérisation réactive permet également de conserver la stœchiométrie lors de la pulvérisation de matériaux comprenant un élément volatile tel que l'oxygène. Cette technique a cependant l'inconvénient de diminuer la vitesse de dépôt.

### **II-3-7. Pulvérisation polarisée (bias-sputtering)**

Cette technique consiste à appliquer une polarisation DC ou RF avec un potentiel de quelques dix pour cent de celui de la cible. Cela provoque un bombardement ionique des substrats pendant le dépôt qui a pour effet d'en modifier les propriétés: indice optique, état cristallin, résistivité, densité, contrainte,  $gap^{23}$  .... Cette technique permet d'éjecter et re-condenser les atomes de surface et d'en augmenter leur mobilité.

### III. Le dispositif expérimental

#### III-1. Description du système de dépôt PVD

Les films AlN ont été déposés par pulvérisation magnétron DC en mélange réactif Argon/Azote. Le réacteur PVD utilisé est équipé d'une cathode et d'une cible d'aluminium diamètre 1'3 (3,3 cm) connectée à une alimentation continue variable<sup>24</sup>. Le système de pompage est constitué d'une pompe primaire (5 m<sup>3</sup>/h) associée à une pompe turbomoléculaire (360 l/s). Le vide résiduel ainsi obtenu dans l'enceinte de dépôt est inférieur à 2.10<sup>-5</sup> Torr. Un cache mobile permet de masquer le substrat pendant le nettoyage de la cible en argon pur (10min) puis pendant l'établissement d'un régime de pulvérisation stable en mélange argon-azote (10 min).

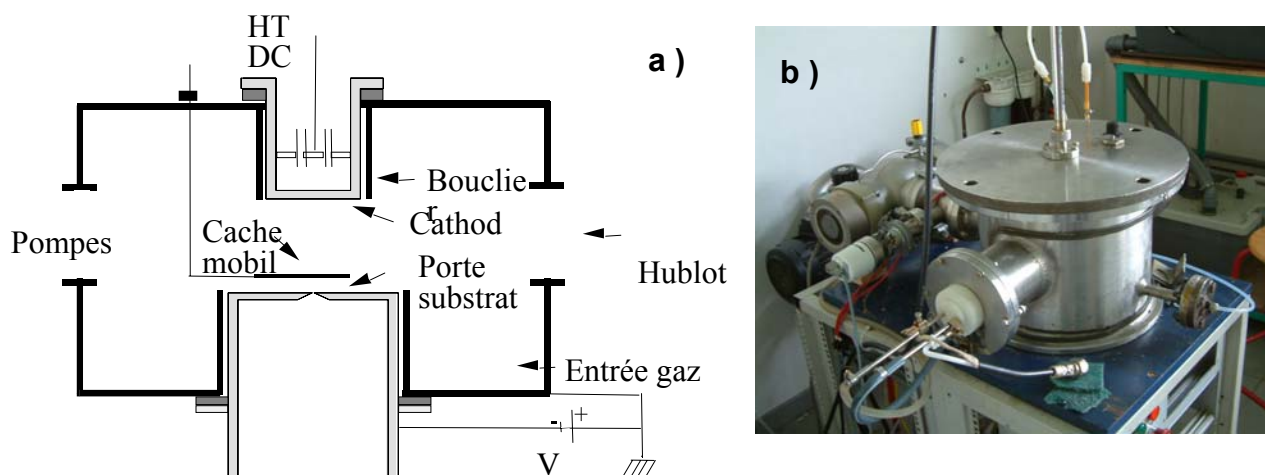


Figure II.7: (a) Schéma pour notre dispositif expérimental et (b) photo de notre dispositif.

La figure (II-7) montre un schéma du dispositif expérimental utilisé. La pression résiduelle dans l'enceinte est inférieure à 10<sup>-5</sup> Torr, la pression de travail est entre 2 et 8 mTorr. Le système ne dispose pas de vanne de laminage donc la vitesse de pompage est constante ce qui nous oblige à travailler avec des débits de gaz importants. La puissance utilisée est égale à 100 W avec une régulation en courant. Nous imposons un courant, et la tension de décharge s'adapte selon la distance, la pression et le taux d'azote. La distance cible substrat est variable de 3 à 6 cm. Dans cette étude, le taux d'azote a été varié de 10% à 100% [PN<sub>2</sub>/(PAr+PN<sub>2</sub>)] et le substrat a été systématiquement relié à la masse.

Afin de caractériser notre décharge magnétron, nous avons dans un premier temps, mesuré le courant de décharge en fonction de tension appliquée sur la cathode (figure II-8)

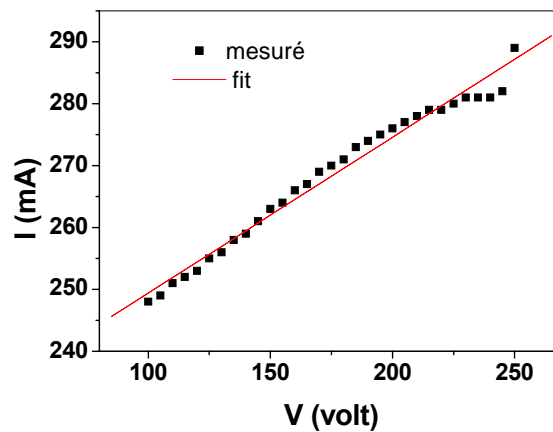


Figure II.8 : Variation du courant de décharge en fonction de tension appliqué sur la cathode.

L'évolution du courant de décharge  $I$ , en fonction de la tension appliquée à la cible  $V$  suit une loi de puissance :

$$I = K.V^n$$

$K$  et  $n$  sont des paramètres dépendant de la pression de travail,  $n$  augmentant et  $K$  diminuant avec la pression de travail. La valeur de l'exposant  $n$  décrit l'efficacité du piégeage des électrons par le champ magnétique, plus  $n$  est grand, plus le magnétron est efficace. Les valeurs du coefficient  $n$  sont comprises entre 3 et 8<sup>25</sup>. Le calcul de  $n$  pour la courbe de la figure (II-8) donne une valeur de 4,2.

Dans un deuxième temps, nous avons effectué des mesure des deux composantes du champs magnétique axial  $B_z$  et radiale  $B_R$  à l'aide d'un tesla-mètre.

Nous observons au centre de la cible (figure II-9-a) que la composante axiale (figure (II-9-b)) est maximale au centre de la cathode, autour de 320 mT pour  $Z=1\text{mm}$  et elle diminue en fonction de  $Z$  jusqu'à 12 mT à  $Z=12\text{ mm}$ . La zone où la valeur du champ est minimale correspond à la zone « d'effet magnétron », qui va permettre d'obtenir l'augmentation locale des densités électronique et ionique. La figure (II-9-c) montre que les valeurs de champ magnétique radial sont élevées dans la zone d'érosion.

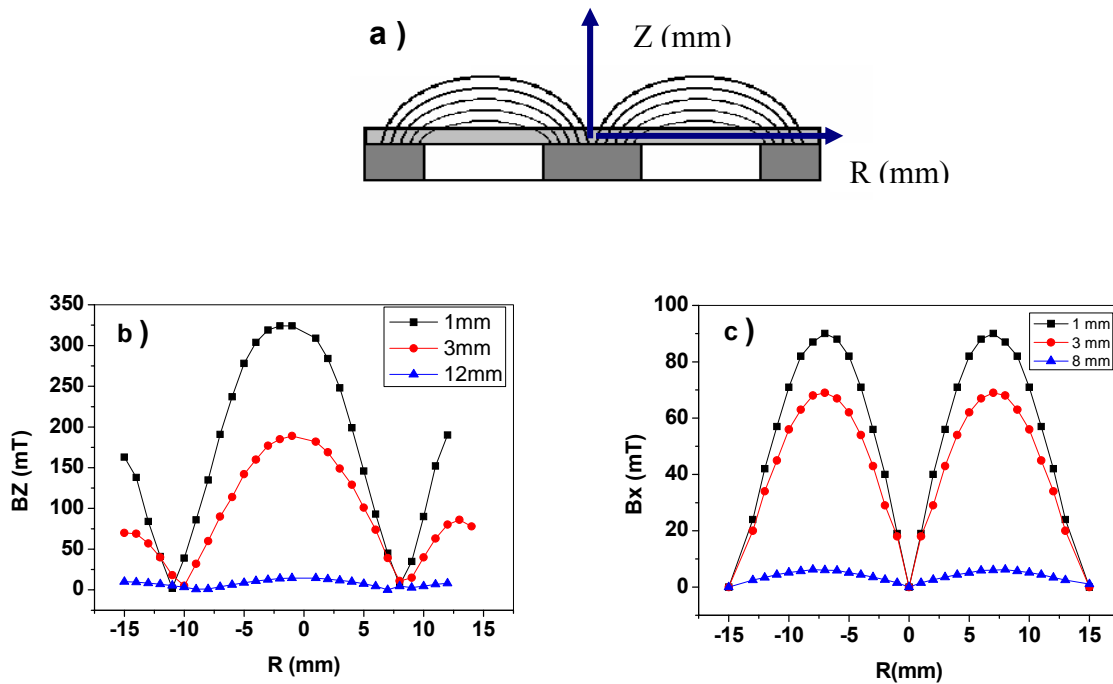


Figure II.9 : ( a ) Plan de coupe de la cible et les lignes de champ, ( b ) évaluation de l'intensité des lignes de champ magnétique axial  $B_z$  et ( c ) radial  $B_x$  en fonction de  $R$  pour différentes valeurs de  $Z$ .

## IV. Techniques de caractérisation

### IV-1. La Profilométrie

Cette méthode permet, à l'aide d'un profilomètre (Figure II-10-a) placé sur un marbre anti-vibration dans un local climatisé, de mesurer l'épaisseur des films déposés sur leur substrat. Pour ce faire, les substrats à recouvrir sont masqués sur une partie de leur surface par une pince. L'empreinte (Figure II-10-b) laissée par la pince après le dépôt permet de mesurer l'épaisseur du film. Le DEKTAK 8 a une erreur systématique de 1-2nm ce qui donne une précision de 1% sur des films de 200nm d'épaisseur. Cet appareil permet aussi la mesure des contraintes résiduelles dans les films minces en utilisant la méthode du rayon de courbure.

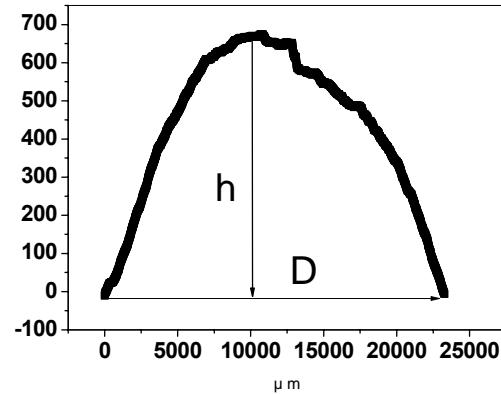


Figure II.10 : (a) Profilomètre DEKTAK 8 de la société VEECO (b) et profil obtenu sur un échantillon après dépôt d'une couche en compression avec Principe de la mesure de contrainte par Profilomètre.

La connaissance de la contrainte mécanique dans les films minces est indispensable pour déterminer leurs applications possibles. En effet, la contrainte affecte non seulement les propriétés mécaniques des revêtements comme la dureté et l'adhérence<sup>27</sup> (une contrainte importante dans un film mince est un facteur limitatif sévère pour l'adhésion) mais aussi les propriétés électriques et magnétiques des films. La contrainte dans un film mince et son substrat est tangentielle au plan d'interface et n'est pas uniforme dans l'épaisseur<sup>28</sup>.

Les contraintes résiduelles, dans une couche, sont représentées par un tenseur d'ordre 2 à 9 composantes. En faisant l'hypothèse d'une contrainte biaxiale et à symétrie de révolution dans le film, la surface du film est libre.  $\sigma_{XZ} = \sigma_{ZX} = \sigma_{ZZ} = 0$ ,  $\sigma_{YX} = \sigma_{XY} = 0$ .

$\sigma_{XX} = \sigma_{YY} = \sigma$ . le tenseur des contraintes se réduit alors à

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Les méthodes les plus sensibles de mesure de la contrainte résiduelle sont basées sur la déformation du substrat après dépôt. La contrainte est calculée par la formule de Stoney simplifiée<sup>29</sup>. Dans le cas d'une couche mince ( $e_f/e_s \ll 0.007$ ) de module d'Young et de coefficient de Poisson sont du même ordre de grandeur que celui du substrat, la contrainte est donnée par :

$$\sigma = \pm \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \frac{e_s^2}{e_f} \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R_o} \right)$$



avec  $E_s$  et  $\nu_s$  étant respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson du substrat,  $e_s$  et  $e_f$  étant les épaisseurs du substrat et du film,  $R$  étant le rayon de courbure après dépôt,  $R_0$  étant le rayon de courbure avant dépôt. Le signe « + » indique une contrainte extensive, le film tend à se contracter et le signe « - » une contrainte compressive, le film tend à s'étendre (Figure II-11).

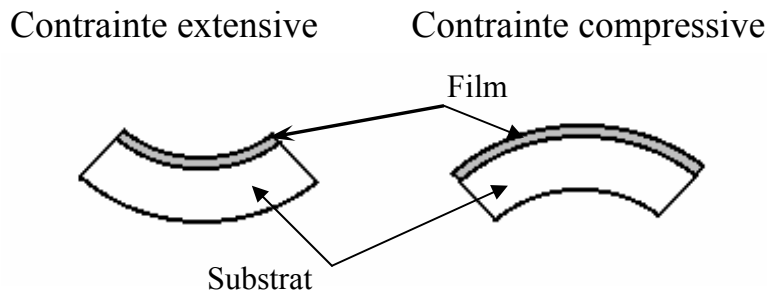


Figure II.11 : Sens de déformation du substrat selon le type de contrainte dans le film.

Cette mesure est effectuée grâce au profilomètre DEKTAK 8 décrit précédemment. En effet, cet appareil permet la mesure de la courbure de l'échantillon. Le rayon de courbure  $R$  est relié à  $h$  et  $D$  (Figure II-10) par la relation trigonométrique simple suivante :

$$R = \frac{1}{2h}(D^2 + h^2)$$

Comme nous ne sommes pas assurés de passer par le centre géométrique de plus grande déformation et que la déformation sur les bords n'est pas parfaitement sphérique, il est nécessaire, afin de minimiser l'erreur, de réaliser des mesures dans plusieurs directions, puis de faire une moyenne. Cette technique mesure la macro déformation, alors que la méthode sinus carré psi ( $\text{Sin}^2\psi$ ) mesure la micro déformation. Néanmoins, l'avantage de la technique de la courbure par rapport à celle  $\text{Sin}^2\psi$  est qu'elle est applicable à des films minces fortement texturés ainsi qu'aux films amorphes. Par contre la méthode du  $\text{sin}^2\psi$  n'est applicable que pour des matériaux homogènes cristallisés, macroscopiquement isotropes et n'ayant pas de texture marquée, c'est à dire pas d'orientations préférentielles des grains.

## IV-2. Nanoindentation (Mesure la dureté et module Young )

Des essais de nanoindentation ont été réalisés sur les revêtements d'AlN déposés sur le substrat en silicium à l'aide d'un nanoindenteur XP de chez MTS® par Christelle Dublanche-Textier (Maître de Conférences à l'ENSIL/SPCT Université de Limoges). Au cours d'un essai, le nanoindenteur mesure simultanément la profondeur de pénétration dans le matériau de l'indenteur Berkovich par une jauge capacitive et la force normale<sup>30</sup>. Il est alors possible de tracer la courbe de chargement et de déchargement (figure II-12).

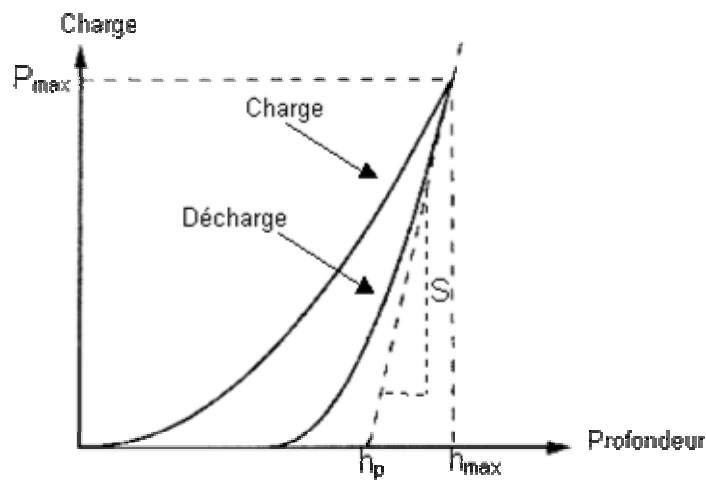


Figure II.12 : Courbe de chargement-déchargement.

A partir de cette courbe, la dureté et le module d'Young peuvent être calculés. La profondeur de pénétration  $h$  est atteinte pour un effort normal maximal  $P_{\max}$ .

Le calcul de la dureté ( $H$ ) s'effectue au point de coordonnées  $(h, P_{\max})$ , elle se calcule de la manière suivante :

$$H = \frac{P_{\max}}{A}$$

avec  $A$  l'aire maximale projetée de l'indenteur ayant pénétré d'une profondeur  $h_c$  dans le matériau

$$h_c = h - \varepsilon \frac{P_{\max}}{A}$$

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

Le module d'Young est déterminé à partir du calcul de la raideur de contact. Cette dernière est directement calculée à partir de la courbe chargement-déchargement et plus particulièrement à

partir de la pente de déchargement au point de coordonnées  $(h, P_{max})$  et s'exprime par :

$$S = \frac{dP}{dh} \Big|_{P_{max}} = \frac{2\beta}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A}$$

Pour un indenteur Berkovitch,  $\beta$  est égal à 1,034. Le module  $E_r$  est un module réduit prenant en compte les caractéristiques mécaniques de l'indenteur et du matériau testé. Il est alors possible d'en extraire le module d'Young en connaissant le coefficient de Poisson du matériau étudié. La formule qui relie l'ensemble de ces composantes est la suivante :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_s^2}{E_s} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i}$$

avec  $E_i$  (1141 GPa) et  $\nu_i$  (0,07) qui sont le module d'Young et le coefficient de Poisson du diamant,  $E_s$  et  $\nu_s$  étant ceux du matériau sollicité. Les essais ont été effectués en mode dynamique et à une profondeur imposée. Le mode dynamique indique qu'une sinusoïde, d'amplitude définie permettant de calculer la dureté et le module d'Young sur chaque alternance, est superposée à la courbe de chargement. Les paramètres fixes de mesure utilisés dans le cas des échantillons de nitrure d'aluminium sont donc :

- indenteur de type Berkovitch
- profondeur imposée de 500 à 1000 nm en fonction de l'épaisseur du revêtement
- fréquence 50 Hz, amplitude 2 nm
- 16 essais par échantillon.

### IV-3. Spectrométrie UV-Visible

La mesure de l'absorption des spectres en transmission dans le domaine de l'UV ou du visible en fonction de l'énergie d'excitation  $h\nu$ , permet de remonter à la largeur de bande interdite optique de nos films donc à la mesure de gap optique. L'absorption est un processus lié à la transition d'un électron d'un état stable de la bande de valence vers un état excité de la bande de conduction. Lorsque l'énergie est suffisante pour permettre à un électron de passer au niveau excité supérieur, on observe alors une zone d'absorption du côté de l'UV. Le coefficient d'absorption  $\alpha$  d'un film mince est relié au coefficient de transmission  $T$  et à la réflexion  $R$  par la relation :

$$T = \frac{I_T}{I_0} = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha \cdot e_f)}{1 - R^2 \exp(-\alpha \cdot e_f)}$$

où  $I_T$  et  $I_0$  sont respectivement l'intensité transmise et incidente et  $e_f$  est l'épaisseur du film. Pour  $R \ll 1$ , l'expression se réduit à :

$$T = \exp(-\alpha \cdot e_f) \text{ soit } \alpha \propto \frac{1}{e_f} \ln\left(\frac{1}{T}\right)$$

Dans le cas de matériaux à bande interdite directe comme les nitrures III-V<sup>31</sup> la largeur de bande interdite  $E_0$  est reliée, à proximité du bord d'absorption, au coefficient d'absorption par la relation :

$$\alpha \propto \frac{1}{e_f} \frac{(E_0 - h\nu)^{1/2}}{h\nu}$$

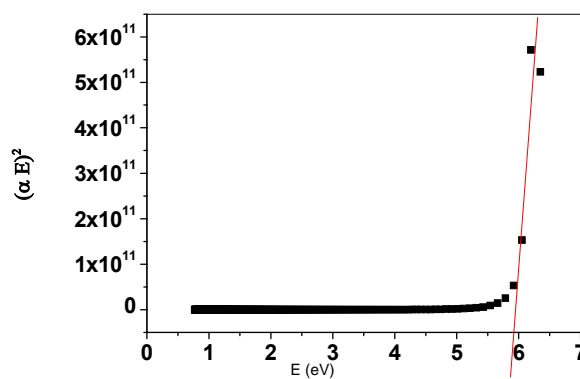


Figure II.13 : Gap optique pour film d'AlN déposé sur un substrat en saphir ( $Al_2O_3$ ).

Dans ce cas, la courbe  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie du photon  $h\nu$  permet, par extrapolation de la partie linéaire de cette fonction sur l'axe des abscisses, de déterminer la largeur de la bande interdite optique (gap) du film (Figure II-13). Dans l'exemple de la figure (II-13), le film d'AlN possède un gap optique de 5,9 eV.

#### IV-4. Spectrométrie infra rouge à Transformée de Fourier (FTIR)

##### IV-4-1. La transmission en incidence normale

L'analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) est une méthode non-destructive, qui fournit une information rapide sur la composition et la structure cristalline d'un film déposé. Elle permet de connaître simplement et rapidement certaines propriétés des films. Son principe consiste à identifier les fréquences qui sont absorbées dans le spectre infrarouge par le matériau. Celles-ci étant caractéristiques des liaisons qui y sont présentes. La position de ces bandes d'absorption dépend entre autre de l'énergie de liaison et

donc de l'électronégativité des atomes, mais aussi de leur masse. On distingue par ailleurs les bandes d'absorption TO (mode transverse optique) des bandes d'absorption LO (mode optique longitudinal). Les bandes d'absorption TO sont visibles en transmission et en réflexion, tandis que les bandes d'absorption LO sont visibles uniquement en réflexion.

Un spectromètre à transformée de Fourier de type « FTIR Bruker Vertex 70 » est utilisé pour analyser les échantillons. Ces derniers sont généralement placés perpendiculairement au faisceau IR (Fig. II-14). Cette méthode d'analyse permet de déterminer :

-les modes TO d'absorption du film analysé. Chaque pic d'absorption est caractérisé par sa position, sa largeur à mi-hauteur et sa surface. Chacune de ces caractéristiques apporte des informations sur le matériau. En effet, la position du mode d'absorption d'une liaison chimique est sensible à la composition chimique du film, à la géométrie de la liaison mais aussi à la contrainte du matériau<sup>32</sup>. De même la largeur à mi-hauteur est une bonne indication de l'état cristallin du matériau. L'amplitude du pic d'absorption permet à partir du coefficient d'absorption  $\alpha$  de déterminer l'épaisseur du film. En effet, l'intensité du faisceau infrarouge transmise  $I$  par un matériau d'épaisseur  $e$  est reliée à l'intensité incidente  $I_0$  par la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 e^{-\alpha e}$$

- Le coefficient d'absorption intégré  $\alpha_i$  qui est relié à la concentration de centres d'absorption rencontrés par le faisceau d'analyse dans l'épaisseur de la couche traversée, et est défini à partir de la loi de Beer-Lambert :

$$\alpha_i = \frac{1}{e_f} \int \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) d\nu = \frac{A_i}{e_f}$$

avec  $A_i$  : l'aire du pic d'absorption. Ce coefficient est relié (via la masse volumique) à la masse surfacique du film ce qui permet d'établir un coefficient d'absorption intégré massique  $\alpha_m$ .

-L'épaisseur  $e_f$  du film est donc calculée à partir de la formule suivante :

$$4n_f \cdot e_f = i\lambda$$

avec  $i$  un entier naturel,  $\lambda$  la longueur d'onde d'un extremum et  $n_f$  l'indice de réfraction moyen du film dans l'infrarouge

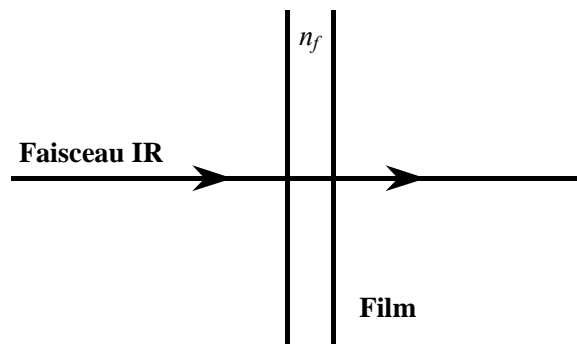


Figure II.14 : (a) Schéma de principe de la spectrométrie FTIR en transmission et (b) le montage de transmission en incidence normale.

#### IV-4-2. La transmission en incidence oblique

Le faisceau IR arrivant sur l'échantillon suivant un angle d'incidence variable  $\theta$  permet de déterminer les modes TO et LO d'absorption du film analysé. La Figure II-15 présente le schéma de principe de l'incidence oblique ainsi que le dispositif que nous avons utilisé :

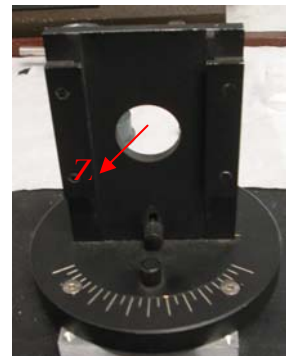
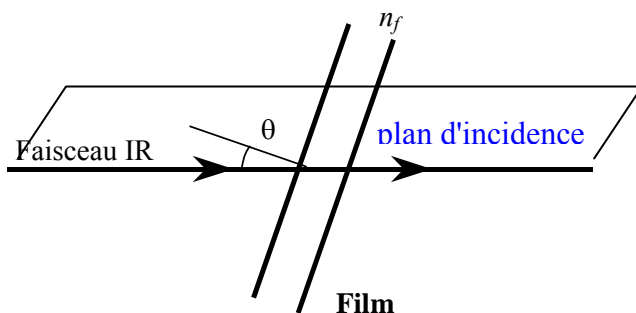


Figure II.15 : Schéma de principe de la spectrométrie FTIR (a) en transmission oblique (b) le montage de transmission oblique.

Comme en réflexion spéculaire, il existe en transmission oblique une composante  $E_{\perp}$  du champ électrique, perpendiculaire au plan du dioptré. Cette composante  $E_{\perp}$  excite les modes LO du matériau analysé et permet leur observation. Cette méthode présente l'avantage, comparativement à la réflexion spéculaire d'observer les modes LO en pic d'absorption, ce qui rend leur exploitation mathématique plus simple. Par ailleurs, non seulement l'amplitude du mode TO varie peu avec l'angle d'incidence, mais la réponse des modes LO est beaucoup plus importante qu'en réflexion spéculaire.

Dans le cas du nitrure d'aluminium de structure wurtzitique (groupe de symétrie :  $D_{6h}^4, P6/mmc$ ), nous avons la représentation suivante :

$$\Gamma = A_1 + E_1 + 2 E_2 + 2 B_1$$

Les modes  $A_1$ ,  $E_1$  et  $E_2$  sont actifs en spectroscopie Raman, les modes  $A_1$  et  $E_1$  sont actifs en spectroscopie IR et les modes  $B_1$  ne sont actifs ni en spectroscopie Raman ni en spectroscopie IR. Les fréquences d'absorptions de ce mode actif IR sont reportées dans le tableau II-2.

Modes	Fréquences	Modes	Fréquences
$A_1 (\omega_{Lo})$	893- 910 $\text{cm}^{-1}$	$E_1 (\omega_{Lo})$	895-916 $\text{cm}^{-1}$
$A_1 (\omega_{To})$	607- 614 $\text{cm}^{-1}$	$E_1 (\omega_{To})$	671,6 $\text{cm}^{-1}$

Tableau II.2 : Fréquences des modes d'absorption de w-AlN. Selon Ruiz<sup>33</sup>.

La figure (II-16) montre un spectre FTIR en incidence normale  $0^\circ$  et oblique,  $45^\circ$  et  $60^\circ$ , d'un film d'épaisseur 600 nm. Le signal issu du substrat de silicium a été soustrait des spectres obtenus.

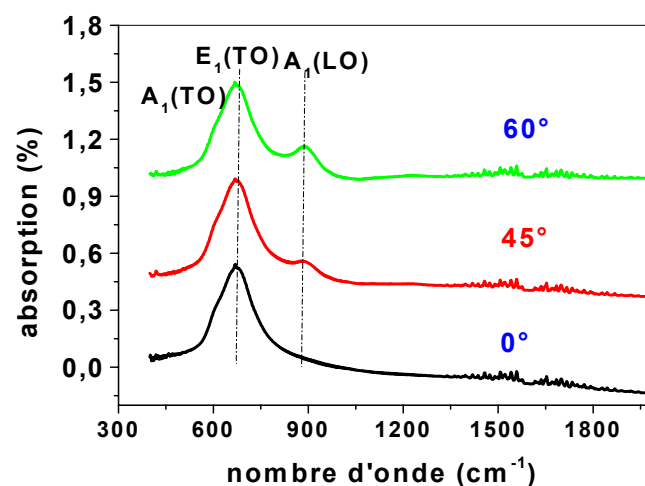


Figure II.16 : Spectres d'absorption infrarouge de films de nitrure d'aluminium en incidence normal  $0^\circ$  et oblique  $45^\circ$  et  $60^\circ$ .

Nous constatons que le mode  $A_1(\text{LO})$  paraît à  $880 \text{ cm}^{-1}$  avec l'augmentation de l'angle oblique  $45^\circ$  et  $60^\circ$ . Bergman et al<sup>34</sup> ont étudié l'influence de la rotation sur la variation du nombre d'onde associé à chaque mode de vibration en spectrométrie Raman. Ils cherchaient à montrer l'influence sur les spectres des modes purs et quasi-purs de vibration. Le mode  $A_1$  est polarisé suivant l'axe  $c$ , alors que le mode  $E_1$  est polarisé suivant les axes  $a_1$  et  $a_2$ . Ainsi, Bergman et al montrent que des modes différents apparaissent en fonction des angles d'incidence. Lorsque l'angle d'incidence correspond à des plans ne pouvant solliciter des modes purs de vibration, ils montrent que des modes quasi-purs apparaissent, dont le nombre d'onde se situe entre les différents modes purs : ( $E_1(\text{LO})$  ;  $A_1(\text{LO})$ ) et ( $A_1(\text{TO})$  ;  $E_1(\text{TO})$ ).

## **IV-5. Diffraction des rayons X (DRX)**

### **IV-5-1. Mode Bragg-Brentano $\theta$ - $2\theta$**

La figure (II-17) présente le montage type Bragg-Brentano  $\theta$ - $2\theta$ . Cette méthode d'analyse classique repose sur l'interaction élastique d'un mince faisceau monochromatique de photons X avec la matière cristallisée. La diffusion cohérente ou diffraction résultante permet l'obtention d'un diffractogramme et la détermination des distances réticulaires des plans diffractants. La longueur d'onde du rayonnement incident ( $\lambda$ ), le paramètre réticulaire repéré par les indices de Miller ( $d_{hkl}$ ) et l'angle de diffraction ( $\theta$ ) sont reliés par la loi de Bragg :  $n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta$ . L'entier naturel ( $n$ ) représente l'ordre de diffraction. La microstructure des films déposés a été étudiée par Diffraction de Rayons X (DRX) sur un Diffractomètre Siemens D5000 utilisant la raie  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ ) en configuration « $\theta$ - $2\theta$ ». (L'indexation des raies de diffraction a été effectuée en utilisant la base de données JCPDS). L'identification des composés cristallins s'appuie sur la comparaison des valeurs expérimentales des distances réticulaires avec les données de la littérature. Le fichier de référence J.C.P.D.S (Joint Committee Powder Diffraction Standard) recense à lui seul la plupart de ces informations.



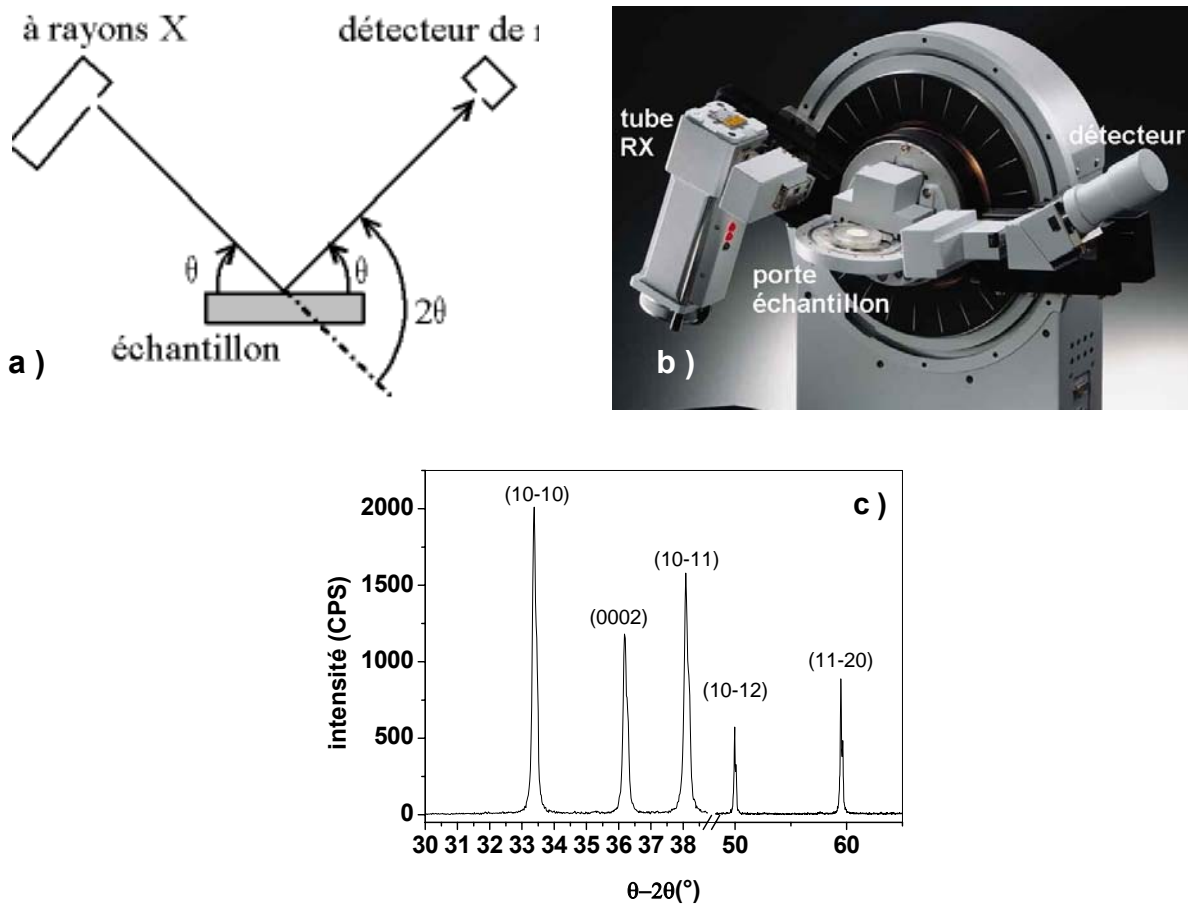


Figure II.17 : Diffraction de rayon X (a) Géométrie de détection du diffractomètre en mode  $\theta$ - $2\theta$  (b) photographie du montage expérimental et (c) Diagramme de diffraction de RX d'une poudre d'AlN.

Le diagramme de diffraction de RX d'une poudre d'AlN (figure -I-20-c) montre les orientations les plus intenses, telles que (10-10), (0002), (10-11) et (11-20).

La surface analysée est d'environ 1 cm<sup>2</sup> et la pénétration dans le matériau dépend des propriétés d'absorption du milieu. La taille de grain est calculée grâce à la formule de Scherrer<sup>35</sup>.

$$T_{xz} = \frac{k \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos(\theta)}$$

où K est une constante variant de 0,94 à 1, FWHM la largeur à mi-hauteur du pic (en radian ) et  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X.

## IV-5-2. Diffraction de rayon X en mode rocking curve

Ce montage permet de sonder les plans d'orientations divers par rapport à la surface, comme le montre la figure (II-18)

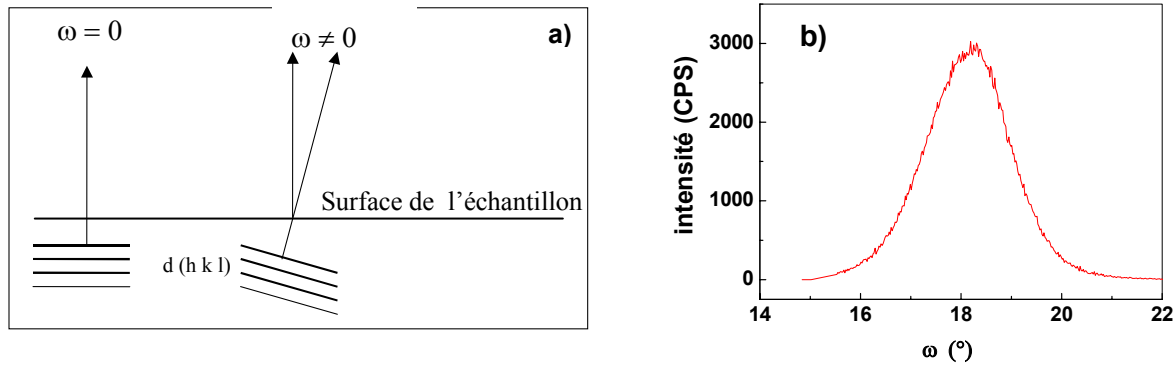


Figure II.18 : (a) Visualisation des plans (hkl) analysés lors de l'analyse DRX en mode rocking curve (b) exemple de diagramme obtenu.

Ce type d'analyse permet de déterminer la répartition de la variation angulaire des cristallites orientées selon une même direction cristallographique. La qualité cristalline des couches d'AlN a été déterminée par la mesure de la largeur à mi-hauteur (full width at half maximum FWHM) du pic 0002 mesurée par rocking curve. Dans ce cas, on fixe l'angle entre la source des rayons X et le détecteur à une valeur  $2\theta$  donnée correspondant au pic d'AlN (0002) ( $2\theta=36^\circ$ ), afin d'avoir un maximum de rayons X diffractés reçu par le détecteur. Ensuite, la source et le détecteur se déplacent de façon synchrone en conservant cet angle de manière à toujours observer le pic d'AlN. De cette façon, on observe la répartition de l'orientation (0002) de l'AlN dans l'échantillon. On obtient une courbe gaussienne dont la largeur à mi-hauteur FWHM est représentative de la cristallinité du film (Fig. II-18-b). Comme pour le spectre Bragg-Brentano, plus la largeur est faible, plus le film est texturé.

## IV-6. Microscope électronique à balayage (MEB)<sup>36</sup>

Le microscope électronique à balayage, couplé à un système d'analyse en énergie des rayons X émis, est un outil très performant pour l'étude des matériaux. L'échantillon, balayé par la sonde électronique, est le siège de divers phénomènes tels que l'émission d'électrons secondaires, la rétrodiffusion de photons X,... Chacun de ces effets permet, par l'utilisation

d'un détecteur adapté, de reconstituer une image de la surface. Les analyses par microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées avec un JEOL type JSM 6400F, elles ont permis l'observation de la section transverse des couches et la détermination des épaisseurs.

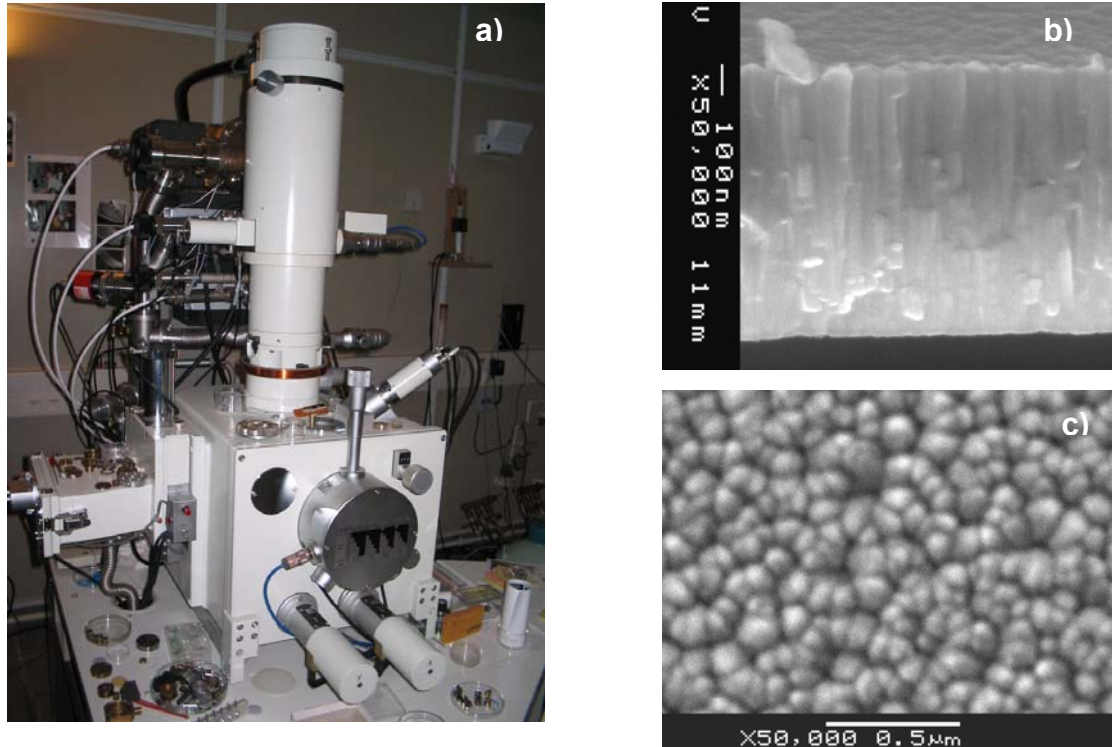


Figure II.19 : (a) Images des microscope électronique à balayage ( MEB ), (b) Vue en tranche d'un film de nitrure d'aluminium et (c) vue de la surface d'un film d'AlN texturé (0002).

#### IV-7. Microscope à force atomique (AFM)<sup>37</sup>

La microscopie à force atomique utilise une pointe-sonde placée à l'extrémité libre d'une poutre élastique qui vient palper la surface à analyser, le paramètre clé est donc de nature mécanique. Plusieurs types de forces sont impliquées dans l'interaction pointe/surface, dont la plus connue est bien sûr la force de Van der Waals (VdW). La dépendance de cette force de Van der Waals vis-à-vis de la distance permet de distinguer trois modes de travail du microscope à force atomique :

- le mode 'contact', pour lequel l'interaction VdW est fortement répulsive,
- le mode 'non-contact', où elle est faiblement attractive,
- le mode plus complexe de "contact intermittent", intermédiaire des deux précédents.

La pointe est donc placée au contact de l'échantillon avec une force choisie. Une zone carrée de la surface est alors balayée ligne par ligne, en maintenant la déflexion du levier à la valeur de consigne au moyen d'une boucle d'asservissement qui ajuste en permanence la position verticale de l'échantillon. On obtient au final une cartographie de la zone explorée, dont la résolution dépend à la fois du rayon de courbure de la pointe utilisée et de la taille du carré balayé.

Le microscope que nous avons utilisé est de type Nanoscope II (Digital Instrument), les données brutes sont ensuite traitées à l'aide d'un logiciel de traitement d'image (WSXM4).

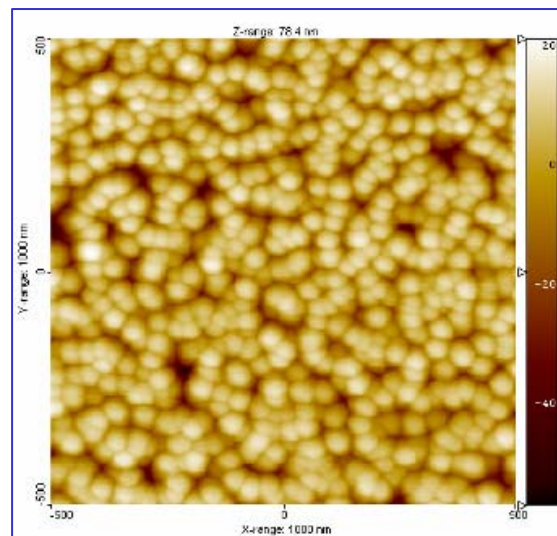


Figure II.20 : Image AFM pour un film d'AlN orienté selon (0002).

La figure (II-20) montre une image AFM pour un film d'AlN ayant une orientation préférentielle (0002).

#### IV-8. Spectroscopie de dispersion d'énergie des électrons (EDS)

Le spectre X émis par un échantillon bombardé par un faisceau d'électrons peut être analysé grâce à la spectrométrie à sélection d'énergie EDS (Energy Dispersive Spectrometry)<sup>38</sup>. Cette technique permet l'étude non destructive et élémentaire à la fois qualitative et souvent quantitative des éléments en présence.

Un spectromètre à sélection d'énergie est composé d'un détecteur semi-conducteur (diode) qui recueille la totalité du spectre X et le transmet après traitement à un analyseur multicanal qui classe les différentes raies du spectre en fonction de leur énergie.

Au cours d'une acquisition, le spectromètre donne instantanément une vue d'ensemble du spectre des éléments rencontrés après identification des pics.

La composition chimique de nos films d'AlN a été déterminée par spectroscopie (EDS) avec une sonde de type PGT IMIX-PTS équipée d'un détecteur au germanium (figure II-21-a), pour une tension d'accélération de 10 kV. L'analyse s'effectue en profondeur selon une poire de pénétration de rayon compris entre 1 et 10  $\mu\text{m}$ . l'analyse en EDS (figure II-21-b) montre un spectre typique d'un film mince d'AlN.

Cette technique nous a permis de déterminer quantitativement la composition des couches de nitrure d'aluminium et de vérifier le taux de contamination (notamment en oxygène) de nos couches.

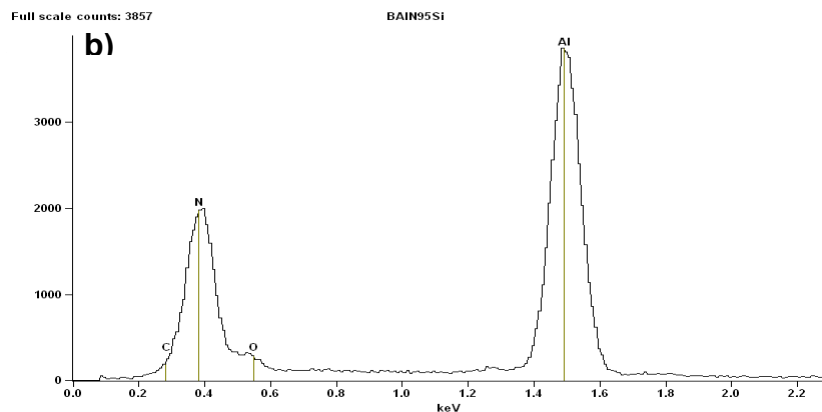


Figure II.21 : (a) microscope électronique à balayage équipé du système de dispersion d'énergie des électrons , (b) Spectre EDS d'un film d'AlN.

## IV-9. Microscope électronique en transmission (MET)

Le microscope électronique à transmission (MET) permet l'étude de la structure morphologique interne et de la structure cristalline des échantillons<sup>39</sup>.

### IV-9-1. Dispositif expérimental :

Les MET que nous avons utilisés sont de types Hitachi HF2000, 200kV, résolution ponctuelle 0,23 nm et HNAR-9000 300kV, résolution ponctuelle 0,18 nm. Compte tenu du faible pouvoir de pénétration des électrons dans la matière, l'analyse nécessite un amincissement de l'échantillon préalable à l'observation : la procédure est complexe, elle débute par un amincissement mécanique puis se termine par un amincissement ionique.

Les différents éléments constituant le microscope ainsi qu'une photographie du *Hitachi HF2000* sont présentés sur la figure (II-22).

Cet appareil permet d'obtenir des informations à caractère morphologique, cristallographique ainsi que chimique car il est équipé d'une sonde nanométrique (5 nm) pour les analyses EDS.

Deux modes d'observation sont possibles :

- Le mode image, avec deux types d'images :

a- image en champ clair (Fig. II-23-a), où seul le faisceau transmis contribue à l'image, toutes les parties diffractantes de la préparation apparaissent sombres sur un fond clair; inversement,

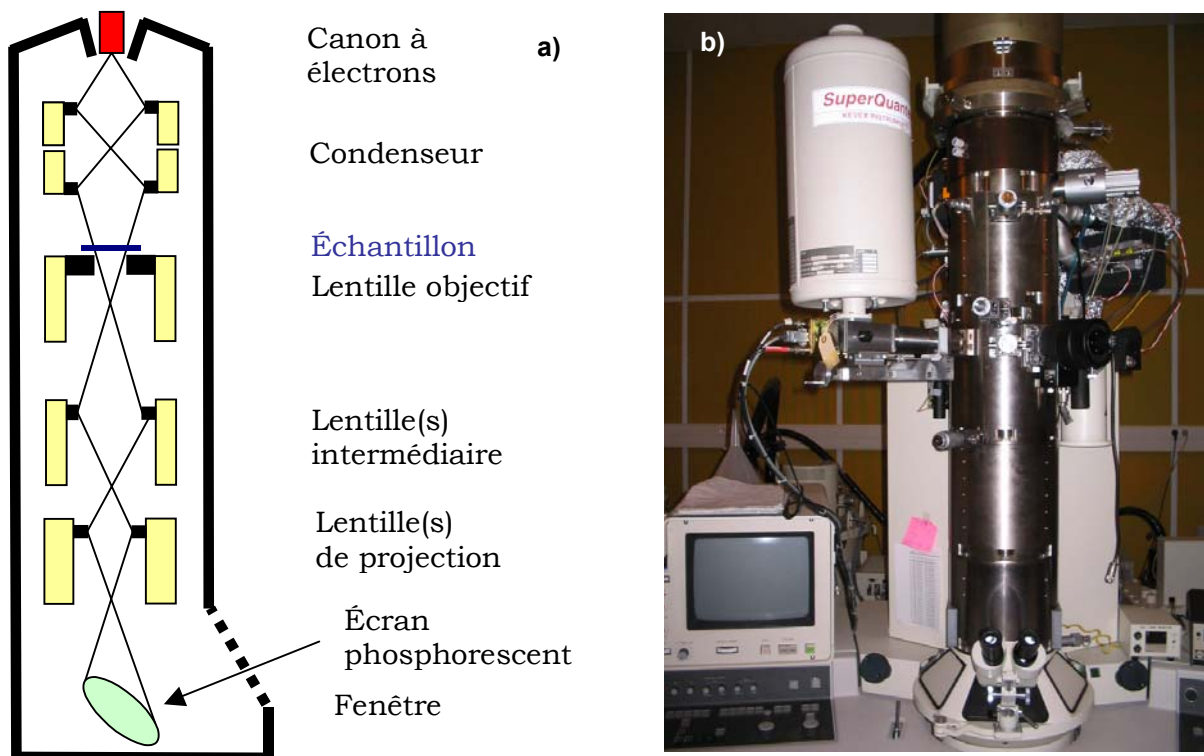


Figure II.22: (a) Schéma en coupe d'un microscope électronique à transmission et (b) photo de microscope Hitachi HF2000.

b- image en champ sombre (Fig. II-23-b), où cette technique permettant d'isoler les cristallites orientées selon une direction cristallographique donnée qui apparaissent claires sur un fond sombre.

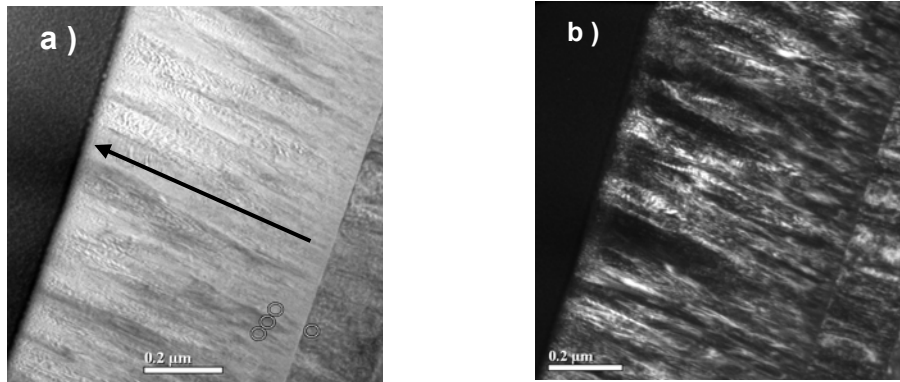


Figure II.23 : Image faible grossissement (a) en champ clair et (b) en champ sombre.

- Le mode diffraction permettant d'atteindre les informations cristallographiques.

Ce mode nous a permis en fonction des dimensions de la surface analysée d'obtenir deux types de clichés de diffraction :

a- des clichés de diffraction électronique en aire sélectionnée (SAED) réalisés sur un diamètre de sonde de 400 nm, qui nous ont renseignés sur la qualité cristalline de nos films.

b- des clichés de micro diffraction (diamètre 20 nm), que nous avons utilisés pour observer des échantillons très fins, des grains ou des interfaces.



## Références

- <sup>1</sup>P. Martin, R. Netterfield, T. Kinder et A. Bendavid. *Appl. Opti.*, vol. 31, No. 31, Nov. (1992), p 6734.
- <sup>2</sup>« La lettre » Traitement de surface par plasmas-ions n° 6 – oct. 1999
- <sup>3</sup>R. Bensalem, A. Abid et B.J. Sealy. *Thin solid Films*, 143 (1986), p 141.
- <sup>4</sup>Belyanin A.F.; Bouilov L.L.; Zhirnov V.V.; Kamenev A.I.; Kovalskij K.A.; Spitsyn B.V. *Diamond and Related Materials*, Vol 8, N 2, March (1999), p. 369.
- <sup>5</sup>Robert T. Bondokov, Stephan G. Mueller, Kenneth E. Morgan, Glen A. Slack, Sandra Schujman, Mark C. Wood, Joseph A. Smart, Leo J. Schowalter, *J. Cryst. Grow.*, 310 (2008), p 4020.
- <sup>6</sup>J. Szmidi, *Chaos, Solitons & Fractals* Vol. 10, No. 12, (1999), p 2099.
- <sup>7</sup>Y.-J. Yong et J.-Y. Lee. *J. Vac. Sci. Technol. A* 15(2), Mar/Apr (1997), p 390.
- <sup>8</sup>K. Kaya, H. Takahashi, Y. Shibata, Y. Kanno et T. Hirai. *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 36 (1997), p 2837
- <sup>9</sup>Shiosaki, T. Yamamoto, T. Oda et A. Kawabata. *Appl. Phys. Lett.*, 36(8) April (1980), p 643.
- <sup>10</sup><http://www.onera.fr/dmph/capteurs-couches-minces-microtechnologie/transducteurs.php>
- <sup>11</sup>G.F. Iriarte, *J. Appl. Phys.* vol. 93 n°12 (2003), p 9604.
- <sup>12</sup>V. Mortet, M. Nesladek, J. d'Haen, G. Vanhoyland, O. Elmazria, M.B. Assouar, P. Alnot, M. d'Olieslaeger, *Phys. Stat. Sol.* 193-3 (2002), p 482.
- <sup>13</sup>F. Vacandio, Y. Massiani, P. Gergaud, O. Thomas, *Thin Solid Films*, 359 (2000), p 221.
- <sup>14</sup>N. Q. Danh, K.H. Monz et H.K. Pulker. *Thin Solid Films* 257 (1995), p 116.
- <sup>15</sup>V. Dimitrova, D. Manova, T. Paskova, Tz. Uzunov, N. Ivanov, D. Dechev. *Vacuum* Vol.2 (1998), p 161.
- <sup>16</sup>E.V. Gergova, N.A. Ivanov et K.I. Kirov. *Thin Solid Films*, 81 (1981) 201.
- <sup>17</sup>Extrait de : [http://en.wikipedia.org/wiki/Stranski-Krastanov\\_growth](http://en.wikipedia.org/wiki/Stranski-Krastanov_growth).
- <sup>18</sup>C.A. Davis, *Thin Solid Films* 226 (1993), p 30.
- <sup>19</sup>H. Windischmann. *Thin Solid Films*, 15554 (1987), p 159.
- <sup>20</sup>A. Richardt et A.-M. Durand. « Pratique du vide et des dépôt de couches minces » Ed. IB FINE, Paris (1995)
- <sup>21</sup>J. L. Vossen et W. Kern. « Thin film processes », Academic press (1978).
- <sup>22</sup>R. Behrisch et Wittmaack. « Sputtering by particle bombardment III » Ed. Springer- Vetlag
- <sup>23</sup>P.J. Fallon, V.S. Veerasamy, C.A. Davis, J. Robertson, G.A.J. Amaratunga, W.I. Milne et J. Koskinen. *Phys.*
- <sup>24</sup>M. Zadam, B. Abdallah., M.A. Djouadi, M.Y. Debili, N. Horny and P.Y. Jouan, *J. Engi. Appl. Scie.*, 2(1), (2007), p 157.
- <sup>25</sup>M.L. Escravão, A.M.C. Moutinho et M.J.P. Maneira, *J. Nucl. Mater.*, 200, (1993), p 300.
- <sup>26</sup>Sang-Hun Seo, Jung-Hwan In and Hong-Young Chang, *Plasma Sources Sci. Technol.* 13 (2004), p 409.
- <sup>27</sup>R.O.E. Vijgen, J.H. Dautzenberg, *Thin Solid Films* (1995), p 264.
- <sup>28</sup>W. J. Meng, J.A. Sell, G. L. Eesley et T. A. Perry, *J. Appl. Phys.* 74 (4), (1993), p 2411.
- <sup>29</sup>G.G. Stoney, *Proc. Soc. London*, A82, (1909), p 172.
- <sup>30</sup>Oliver W.C., Pharr G.M., An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *Materials Research Society*, Vol.7, No. 6, (1992), p 1564.
- <sup>31</sup>La lettre SPM n°32 (juin 1998), p 12.
- <sup>32</sup>M. Ben el Mekki, M.A. Djouadi, E. Guiot, V. Mortet, J. Pascallon, V. Stambouli, D. Bouchier, N. Mestres, G. Nouet. *Surf. Coat. Tech.*, 116-119 (1999), p 93.
- <sup>33</sup>Eliseo Ruiz, Santiago Alvarez and Pere Alemany *Physica Review B*, Vol 49,(1994), p 7115.
- <sup>34</sup>L. Bergman, M. Dutta, C. Balkas, R. F. Davis, J. A. Christman, D. Alexson, and R. J. Nemanich, *J. Appl. Phys.* Vol. 85, No. 7, (1999), p 3535.
- <sup>35</sup>P. Scherrer, *Nachr. Göttingen Gesell.*, (1918), p 98.
- <sup>36</sup>D.-Y. Wang, Y. Nagahata, M. Masuda et Y. Hayashi, *J. Vac. Sci. Tech. A* 14(6), (1996), p 3092.
- <sup>37</sup><http://lyoinfo.in2p3.fr/ace/techniques/erda.html>
- <sup>38</sup>J. P. Eberhart, "Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides", Doin Editeurs, (1976)
- <sup>39</sup>HD. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, Vol I –III, Plenum Press, New York, (1996).



## Chapitre 3

### Elaboration et Caractérisation du nitrure d'Aluminium

#### **I. Introduction**

Le dispositif expérimental PVD présenté dans le chapitre II a été utilisé pour la croissance de films de nitrure d'aluminium. Notre objectif dans ce travail étant d'obtenir des films d'AlN stœchiométriques, contenant peu d'oxygène et bien cristallisés selon une seule orientation (0002). L'influence des différents paramètres expérimentaux sur les diverses caractéristiques des films a été étudiée.

D'une manière générale, la croissance d'un composé par pulvérisation magnétron (PVD) va dépendre d'une part, du flux des différentes espèces atteignant la surface du film en croissance, d'autre part des autres conditions telles que la température du substrat et la pression d'azote, qui vont déterminer la nature des phases formées et leur domaine de stabilité. Dans le cas particulier de la croissance de films d'AlN, les paramètres pertinents qui régissent les flux d'aluminium et d'azote et donc la qualité des films sont bien sûr la pression de travail et le taux d'azote dans l'enceinte, mais également le vide résiduel, la nature du substrat, la puissance appliquée sur la cathode et la distance cible-substrat.

La distance cible-substrat et la pression de travail, influencent l'énergie des neutres et des ions qui viennent bombarder le film en croissance et donc agissent sur le mécanisme de croissance du film en favorisant une orientation par rapport à une autre<sup>1</sup>. Si cette énergie est trop importante, elle peut être suffisante pour rompre les liaisons chimiques et ainsi amorphiser le film d'AlN.

La puissance appliquée sur la cathode doit être suffisamment élevée pour avoir une vitesse de dépôt importante afin de diminuer l'oxydation du film en croissance. La présence d'oxygène dans les couches est également dépendante de la qualité du vide résiduel et du temps de résidence des espèces c'est pourquoi la propreté de l'enceinte et la vitesse de pompage sont également des paramètres importants.

Le taux d'azote doit garantir une nitruration efficace du film en croissance, il influence le rapport ion sur neutre<sup>2</sup> et par conséquent l'orientation préférentielle et la qualité du film.

Toutefois, les problèmes d'adhérence liés à des contraintes trop importantes constituent toujours un verrou technologique, dès lors qu'il s'agit de déposer des films d'épaisseur de l'ordre du micron. Nous avons donc choisi d'étudier plus particulièrement l'évolution de la

structure en fonction de l'épaisseur pour des films d'AlN déposés sur différents substrats. Après avoir étudié ces paramètres nous avons voulu étudier la croissance des films d'AlN en fonction de l'épaisseur en choisissant les conditions optimales. Nous avons réalisé une série d'échantillons d'épaisseurs allant de 80 nm à 1500 nm, déposés sur des substrats de Si(100). Nous avons étudié l'évolution de la contrainte résiduelle, fait des analyses chimiques par EDS et structurales par MEB, DRX, FTIR....

A cet effet, les valeurs des paramètres de dépôt ont été déterminées en prenant en compte certains résultats de la littérature concernant d'autres études sur la croissance de films minces<sup>3,4</sup>. Durant toute cette étude, le substrat a été relié à la masse.

## II. Effet de la distance

Nous avons étudié l'influence de la distance entre la cathode et le substrat sur la cristallinité des films et sur la vitesse de dépôt. Le tableau (II-1) montre les conditions de dépôt utilisées :

Courant $I_D$ (mA)	Puissance (W)	Taux d'azote T(N <sub>2</sub> ) (%)	Pression (mTorr)
400	120	30	3

*Tableau III.1 : Récapitulatif des conditions de dépôt (1)*

### II-1. Vitesses de dépôt

On observe sur la figure (II-1) que la vitesse de dépôt décroît très rapidement de 65 nm/mn à 37 nm/mn lorsque la distance passe de 2 à 3 cm, ensuite la décroissance est beaucoup plus lente pour atteindre 28 nm/mn à 6 cm. Ce comportement de la vitesse de dépôt en fonction de la distance cible substrat est bien connu<sup>5</sup>, il résulte de la loi d'émission en  $\cos(\theta)^n$  qui est bien expliqué dans la littérature<sup>6</sup>.

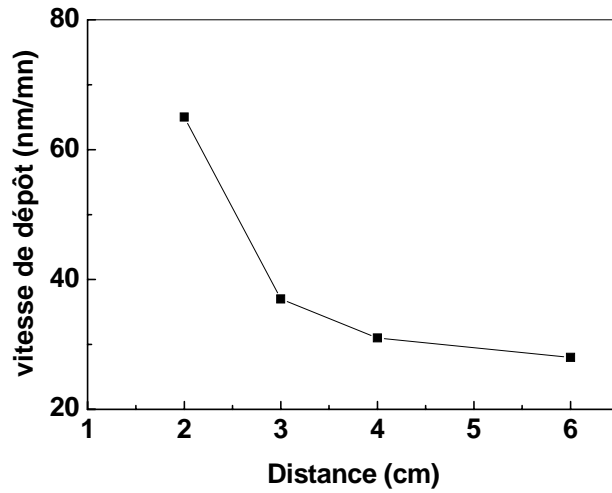


Figure III.1 : Vitesse de dépôt en épaisseur en fonction de la distance cible-substrat.

## II-2. Structure des films

Lorsque la distance cible-substrat varie entre 3 et 6 cm, nous observons (Figure II-2) que l'orientation passe de (0002) à 3 cm à (10-10) pour une distance de 6 cm.

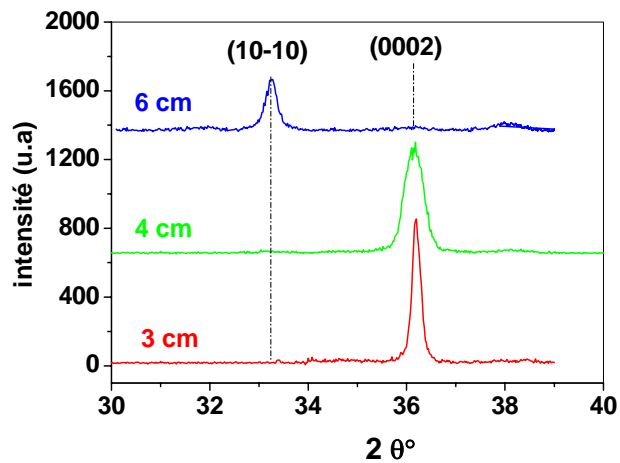


Figure III.2 : Diagramme de DRX des films d'AlN en fonction de la variation de la distance cathode-substrat.

L'influence de la distance sur l'orientation des films de nitrure d'aluminium a déjà été observée et expliquée dans la littérature X-H. Xu *et al* ont trouvé que leur film cristallise bien

selon l'orientation (0002) pour de faibles distances cible-substrat et une pression de décharge de 3 mTorr.

Nous avons donc décidé de fixer la distance cible-substrat à 3 cm afin de conserver une vitesse de dépôt satisfaisante tout en évitant les effets négatifs d'un bombardement excessif du film en formation. A cette distance nous avons trouvé que l'épaisseur des films est homogène.

### III. Effet de la pression de travail

Nous avons fait varier la pression de dépôt de 3 à 6 mTorr. Les dépôts ont été réalisés dans les conditions suivantes :

I <sub>D</sub> (mA)	Puissance (W)	T(N <sub>2</sub> ) (%)	Distance cible-substrat (d) (cm)	Temps (mn)
400	100 à 120	30	3	30

Tableau III.2 : Récapitulatif des conditions de dépôt(2)

Dans ces conditions, l'épaisseur varie de 1000 à 1200 nm.

#### III-1. Vitesse de dépôt

Lorsque la pression augmente, la vitesse de dépôt diminue. En effet, le libre parcours moyen ( $\lambda_{lpm}$ ) diminue, les espèces subissent plus de chocs avant d'atteindre le substrat. Pour calculer le libre parcours moyen nous pouvons utiliser la formule simplifiée issue de la théorie cinétique des gaz :

$$\lambda_{lpm} = \frac{5}{P}$$

Avec P en mTorr et  $\lambda_{lpm}$  en cm.

Par exemple à 3 mTorr  $\lambda_{lpm} = 1,66$  cm et à 6 mTorr  $\lambda_{lpm} = 0,83$  cm. Quand la distance d est supérieure au libre parcours moyen, la plupart des particules font une ou plusieurs collisions avant d'atteindre le substrat, dans ce cas l'apport énergétique qui se dissipe sous forme de chaleur est plus important. Par contre pour  $d < \lambda_{lpm}$ , les espèces neutres ne font pas de collisions et atteignent le substrat avec toute leur énergie initiale.

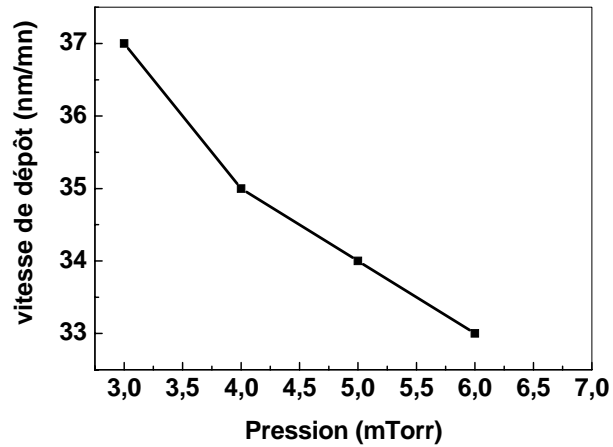


Figure III. 3 : Vitesse de dépôt en fonction de la pression de travail

La vitesse de dépôt est représentée en fonction de la pression sur la figure (II-3). Elle décroît de 37 nm/mn à 33 nm/mn quand la pression augmente de 3 à 6 mTorr. Le nombre de collisions subies par les particules durant le trajet cible-substrat est donné par :

$$\frac{d}{\lambda_{lpm}} = \frac{3}{5} \cdot P$$

Nous remarquons que dès 3,5 mTorr, les particules font plus que 2 collisions entre la cible et le substrat.

La vitesse de dépôt est un paramètre important car elle peut interdire ou permettre certaines réactions chimiques, en particulier les réactions d'oxydation. En effet, l'analyse de deux films de même épaisseur (1000 nm) par EDS montre que pour une vitesse de dépôt de 37 nm/mn (3 mTorr) nous avons 4,5 % d'oxygène et que pour une vitesse de dépôt de 33 nm/mn (6 mTorr) nous avons 8 % d'oxygène.

### III-2. Structure des films

La figure (III-4) présente les diagrammes DRX des films d'AlN obtenus à différentes pressions :

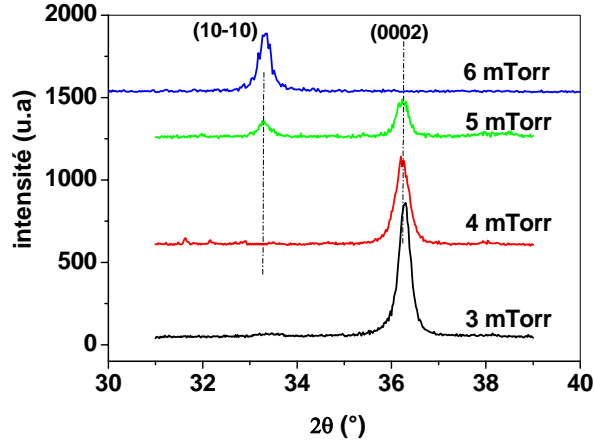


Figure III. 4 : Diagramme de DRX des films d'AlN en fonction de la pression de travail, de 3 à 6 mTorr pour 30 % d'azote .

Ces films présentent différentes orientations cristallographiques. Pour une pression comprise entre 3 et 4 mTorr, l'orientation préférentielle obtenue est (0002). Pour une pression de 5 mTorr, nous observons l'apparition des deux orientations (10-10) et (0002). Finalement, pour une pression de 6 mTorr, on observe une orientation préférentielle (10-10).

Ces deux orientations cristallines : l'orientation (0002) où les plans cristallographiques (0002) croissent perpendiculairement à la surface du substrat et l'orientation (10-10) où les plans (10-10) croissent parallèlement à la surface du substrat, sont les plus répandues dans la littérature.

Nous avons représenté sur la figure (III-5) l'intensité relative du pic de diffraction (10-10) en fonction du rapport :  $\frac{d}{\lambda_{ipm}} = \frac{3}{5} \cdot P$ . Nous constatons que nos résultats sont similaires à ceux d'Ishihara et X-H. Xu.

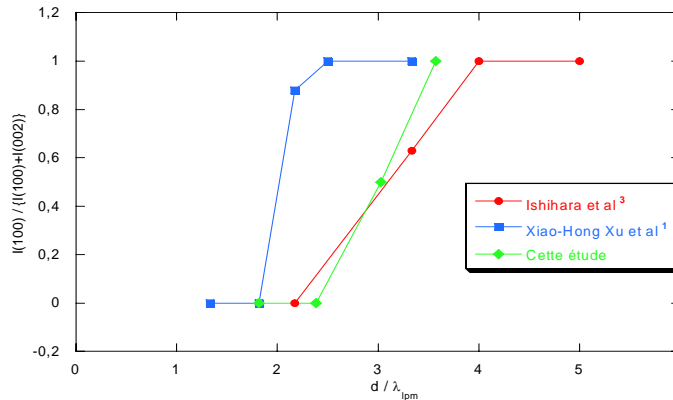


Figure III.5 : Intensité relative du pic de diffraction (10-10),  $I(10-10)/\{I(10-10)+I(0002)\}$ , en fonction de  $d/\lambda_{ipm}$ .

D'après Chen et al, la transition entre l'orientation préférentielle (0002) et (10-10) est obtenue pour des rapports  $\frac{d}{\lambda_{ipm}} = \frac{3}{5} \cdot P$  compris entre 2 et 7, cette transition étant différente selon la polarisation du substrat<sup>7</sup>, les débits utilisés<sup>8</sup> et les caractéristiques propres de l'appareillage telles que le vide résiduel et le type de magnétron. Si le libre parcours moyen des particules est supérieur à la distance cible-substrat, Al et N se déposent sous forme atomique directement sur le substrat et l'orientation (0002) est obtenue. Si le libre parcours moyen des particules est inférieur à la distance cible-substrat, Al et N forment le dimère Al-N qui se dépose sur le substrat, l'orientation (10-10) est alors obtenue<sup>9</sup>.

Nous avons représenté les plans cristallographiques (0002) et (10-10) sur la maille hexagonale d'AlN (figure III-6 a). L'orientation (0002) est la plus répandue et la plus facile à produire. Par contre, concernant l'application aux dispositifs SAW, l'orientation (10-10) reste la plus intéressante car elle possède la plus grande vitesse de propagation des ondes de surface. Cependant, son obtention reste pour l'instant problématique car, comme on vient de le voir, elle nécessite de travailler à plus haute pression donc à faible vitesse de dépôt, ce qui engendre une forte contamination en oxygène, surtout à l'interface film-substrat.

Plusieurs théories sont avancées dans la littérature pour justifier l'orientation des couches déposées. Ishihara et al expliquent que seules les directions de nucléation présentant les vitesses de croissance perpendiculaire au substrat les plus importantes subsistent, l'orientation du dépôt est donc conditionnée par la vitesse de croissance des plans cristallographiques. Sur la figure III-6 (a) et (b) sont représentés respectivement les prismes unitaires théoriques des plans cristallographiques (0002) et (10-10).

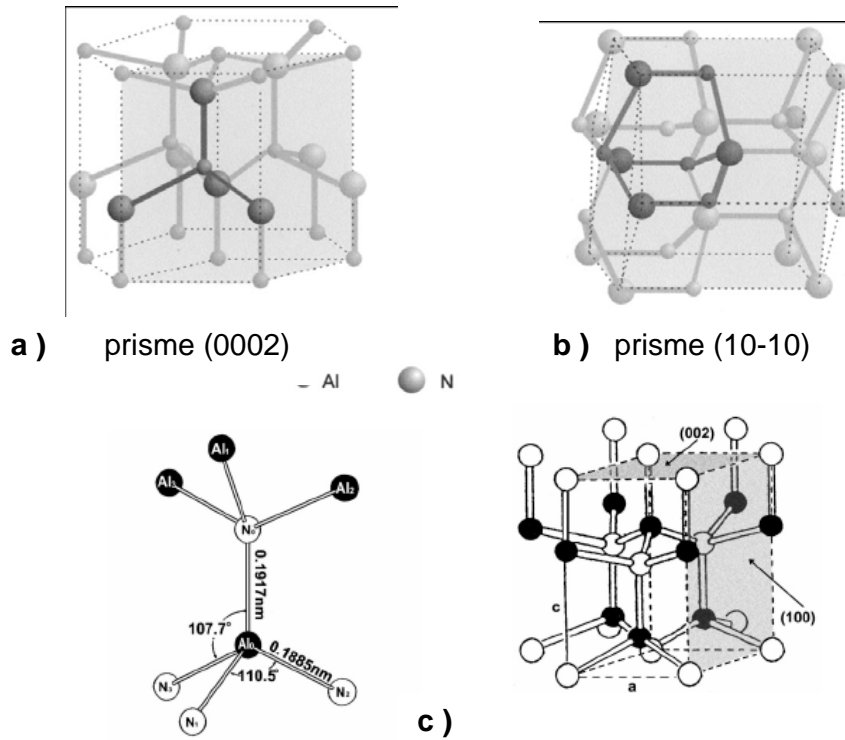


Figure III.6 : Schéma des prismes unitaires théoriques a) (0002) et b) (10-10) (c) Structure cristallographique de l'AlN. (d'après X-H Xu et al'.)

Ces prismes unitaires s'empilent verticalement les uns sur les autres créant la croissance du cristal : la vitesse de croissance du cristal est ainsi déterminée par la vitesse de formation de ces prismes unitaires. La vitesse de formation de ces prismes unitaires dépend de la vitesse de dépôt des unités de structure qui peuvent être des atomes (Al, N) ou des dimères (Al-N) sur les sites du prisme unitaire. On peut remarquer sur la figure III-7 que dans le cas d'atomes, le nombre de sites nécessaires est double sur un prisme unitaire (10-10) par rapport à un prisme (0002). Par conséquent, la croissance du plan (0002) est plus rapide que celle du plan (10-10) et l'orientation préférentielle (0002) apparaît.



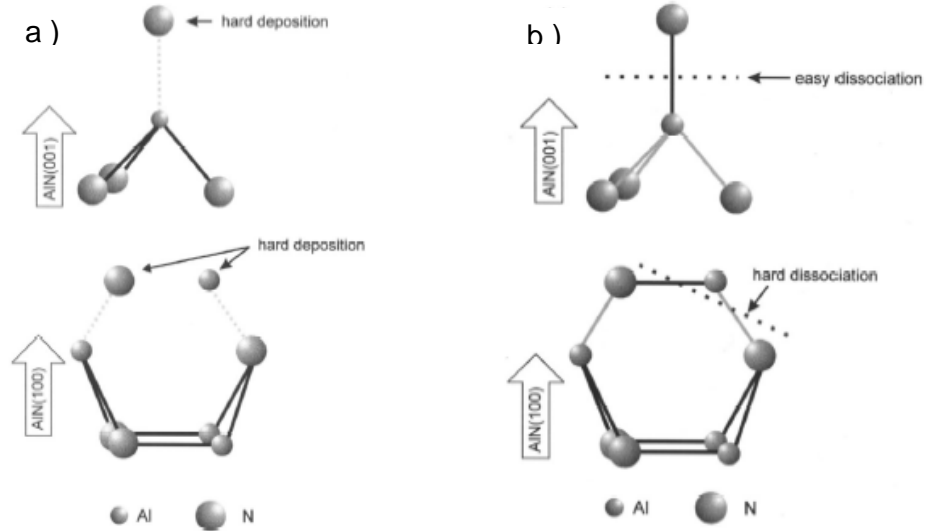


Figure III.7 : Schéma du dépôt d'AlN (a) les atomes (Al, N). et (b) les dimères(Al-N) sur les sites de prismes unitaires ( 0002) et (10-10).

Dans le cas du dimère Al-N, le nombre de sites d'adsorption est identique dans les deux prismes et il faut alors considérer la dissociation des liaisons Al-N du prisme unitaire. Comme la montre la figure (III-7-b), la dissociation de la liaison Al-N dans le prisme (0002) est facile alors qu'elle est plus difficile dans le prisme (10-10). Dans ce cas, la croissance du plan (10-10) est plus rapide que celle du plan (0002) et l'orientation préférentielle (10-10) apparaît. Cette conclusion est aussi celle de X-H. Xu *et al*<sup>1</sup> qui ont avancé une théorie plus complexe reliant liaisons inter-atomiques, énergie des particules incidentes et libre parcours moyen. Nous avons regroupé dans le tableau II-3 leurs conditions de dépôt.

Distance inter-électrodes	Diamètre cathode	Vide résiduel	Pression	Puissance	T(N <sub>2</sub> )
3 - 12 cm	6 cm ( 28,27 cm <sup>2</sup> )	3,75.10 <sup>-7</sup> Torr	2,5–10 Torr	30-100 W ( 1,06–3,5 W/cm <sup>2</sup> )	50%

Tableau III.3 : Récapitulatif des conditions de dépôt de X-H. Xu *et al*<sup>1</sup>.

Ils ont relié la pression et la distance cible-substrat aux orientations préférentielles de croissance (figure III-8). Nous remarquons que la zone I (orientation (0002)), nécessite une pression basse entre 2 et 5 mTorr et une distance inter-électrodes comprise entre 2 et 5. Lorsque l'on s'éloigne trop de cette zone le film devient amorphe.

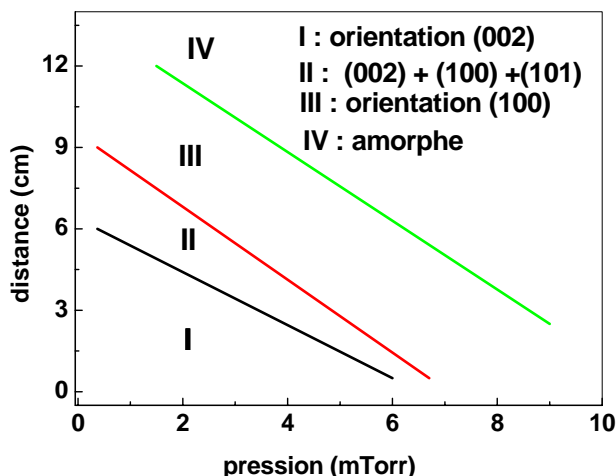


Figure III.8 : Orientation préférentielle des films d'AlN en fonction de la distance cible-substrat et de la pression selon X-H. Xu et al<sup>1</sup>.

Les propriétés mécaniques, optiques mais aussi la morphologie de surface changent selon l'orientation. Nous avons analysé nos films par AFM afin d'observer le changement de morphologie de la surface selon l'orientation.

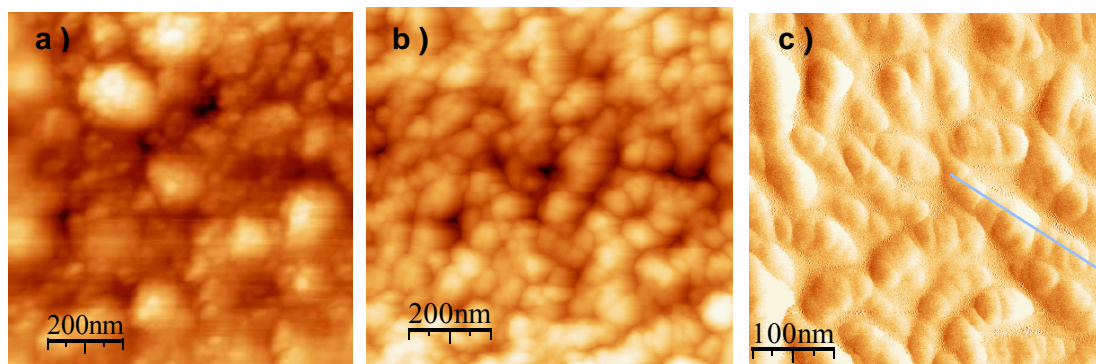


Figure III.9 : Images AFM pour des films (a) d'orientation (10-10) (b) d'orientation (0002) (c) d'orientations (10-10) et (0002). (épaisseur des films 1  $\mu\text{m}$ ).

La figure (III-9) présente les images obtenues. Pour une orientation (10-10), nous observons une structure en aiguilles qui est cohérente avec une orientation de maille hexagonale et parallèle au substrat. Pour une orientation préférentielle (0002), où la maille hexagonale est perpendiculaire au substrat, une structure constituée de grains de forme sphérique est observée. Enfin pour un film avec les deux orientations, les deux structures sont observées. Ces images suggèrent une forte texturation des couches minces d'AlN lors de leur croissance. Les formes spécifiques pour chaque orientation ont déjà été répertoriées dans la littérature<sup>10</sup>.

Les rugosités moyennes ( $R_a$  : rugosité arithmétique moyenne de la surface « arithmetic mean surface roughness » ;  $R_q$  ou (Rms) : rugosité quadratique moyenne « root-mean square values ») obtenues pour des surfaces  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  pour les trois films d'épaisseur égale à  $1 \mu\text{m}$  sont respectivement  $R_a = 4,2 \text{ nm}$  ;  $R_q = 5,2 \text{ nm}$  pour le film (a),  $R_a = 5,4 \text{ nm}$ ,  $R_q = 7 \text{ nm}$  pour le film (b) et  $R_a = 4,5 \text{ nm}$ ,  $R_q = 6 \text{ nm}$  pour le film (c). Ces valeurs sont peu élevées et dépendent de l'épaisseur des films ainsi que de leur densité.

#### IV. Effet de la puissance

Nous avons étudié l'effet de la puissance de décharge sur la vitesse de dépôt et la cristallinité des films d'AlN. Nous avons fait varier la puissance entre 70 et 120W, ce qui correspond à des densités de puissance comprises entre 7 et 16  $\text{W}/\text{cm}^2$ , le courant maximal débité par le générateur étant de 500mA. Les conditions de dépôt sont les suivantes (tableau III-4) :

Puissance (W)	Pression (mTorr)	T(N <sub>2</sub> ) (%)	Distance d (cm)	Temps (mn)
70-90- 120	3	30	3	30

Tableau III.4 : Récapitulatif des conditions de dépôt(3)

##### IV-1. Vitesse de dépôt

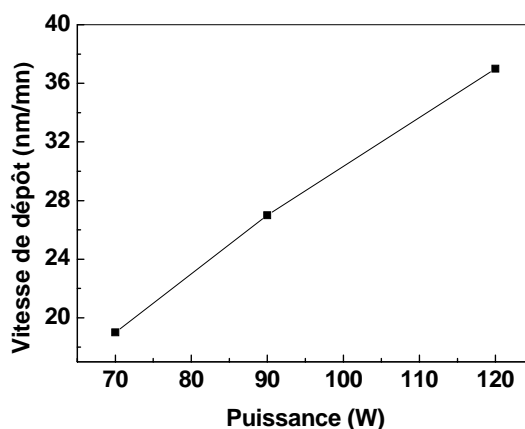


Figure III.10 : Vitesse de dépôt en fonction de la puissance.

La vitesse de dépôt en fonction de la puissance est représentée figure (II-10). Nous notons une croissance quasi linéaire depuis 19 nm/mn à 70 Watts jusqu'à 37 nm/mn à 120 Watts.

## IV-2. Structure des films

Nous présentons sur la figure (III-11) les diagrammes de diffraction des rayons X en configuration  $\theta$ - $2\theta$  des films d'AlN en fonction de la puissance cible.

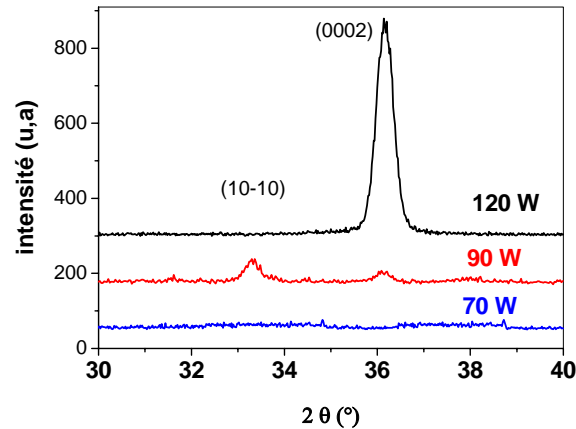


Figure III.11 : Diagrammes de DRX en mode  $\theta$ - $2\theta$  des films d'AlN en fonction de la puissance.

L'épaisseur varie de 800 nm à 1200 nm pour des puissances de 70 et 120W respectivement. Nous remarquons que le film réalisé à faible puissance (70W) présente une structure amorphe, que le film réalisé à 90 W a deux orientations cristallographiques (10-10) à  $33,1^\circ$  et (0002) à  $36,05^\circ$  et que le film déposé à puissance élevée a une seule orientation préférentielle (0002).

X-H. Xu *et al*<sup>1</sup> ont montré qu'en utilisant les conditions de dépôt reportées dans le tableau III-3, l'augmentation de la puissance permet d'obtenir une orientation préférentielle (0002) dès 30 à 40 W de puissance, les films étant de mieux en mieux cristallisés jusqu'à 65W. Par contre, pour des puissances supérieures, trois orientations sont présentes dans les films. Leurs densités de puissance étaient très inférieures aux nôtres ( $1,06 - 3,5 \text{ W/cm}^2$ ) contre ( $7-16 \text{ W/cm}^2$ ), il est probable que leur pourcentage d'azote (50%) joue ici un rôle important.

Nous avons voulu confirmer la formation de nitrure d'aluminium par spectrométrie infrarouge en absorption. Nous avons donc représenté sur la figure (III-12), les spectres d'absorption infrarouge ( $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ) des films suivant la puissance de la décharge.

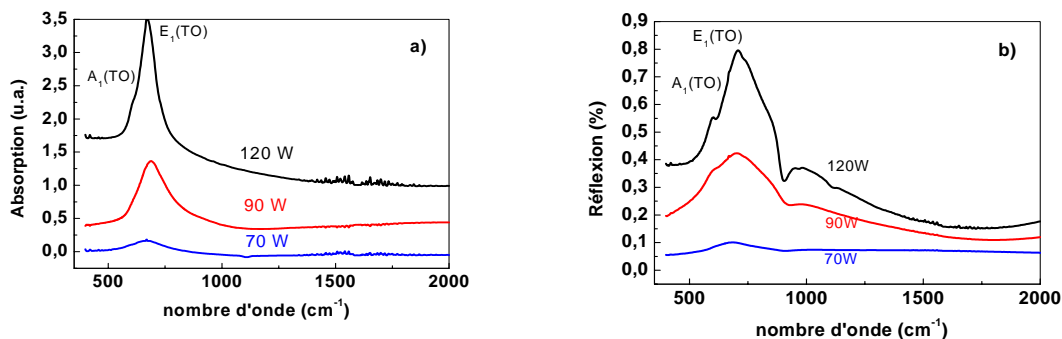


Figure III.12 : Spectres d'absorption infrarouge (a) en transmission et (b) en réflexion pour les 3 puissances : 70, 90 et 120 W

Nous constatons que pour les films réalisés à 70 et 90 W, les spectres présentent deux pics d'absorption caractéristiques de la liaison Al-N, un à  $615\text{cm}^{-1}$  : le mode  $A_1(\text{TO})$  et l'autre à  $670\text{cm}^{-1}$  : le mode  $E_1(\text{TO})$ . Le film réalisé à 120 W se distingue par une largeur à mi-hauteur plus faible représentative d'un film bien cristallisé ce qui est cohérent avec nos résultats DRX. Les spectres FTIR en réflexion (figure III-12-b) confirment le résultat obtenu en absorption. Nous constatons que la FWHM du film polycristallin réalisé à 90W est importante et on ne peut pas distinguer les deux modes  $E_1(\text{TO})$  et  $A_1(\text{TO})$  ce qui n'est pas le cas du film d'orientation préférentielle (0002) déposé à 120 W.

L'observation par microscopie électronique à balayage de la tranche (Figure III-13) montre que le film à 70 W n'a pas de structure particulière (a), alors que le film polycristallin réalisé à 90 W (b et c) a une structure colonnaire et que le film bien cristallisé réalisé à 120 W (d) a une structure colonnaire dense. L'analyse EDS montre que les contaminations en oxygène sont 11, 6,5 et 4,5 % pour les films réalisés à 70, 90 et 120 W respectivement. V. Brien et P.Pigeat<sup>11</sup> ont trouvé que les films amorphes n'ont pas de structure colonnaire et ils expliquent la structure amorphe par une contamination importante en oxygène. Akiyama et al<sup>12</sup> ont trouvé que lorsque l'on introduit intentionnellement 1% d'oxygène dans la décharge la contamination en oxygène du film est de 6%. Dans le cas du film réalisé à 120 W, nous observons effectivement sur la figure III-13-b que ce film est plus dense que le film amorphe réalisé à 70 W. Cheng et al<sup>8</sup> ont également montré que les films exhibant différentes orientations cristallographiques étaient moins denses que les films ayant une seule orientation (0002).

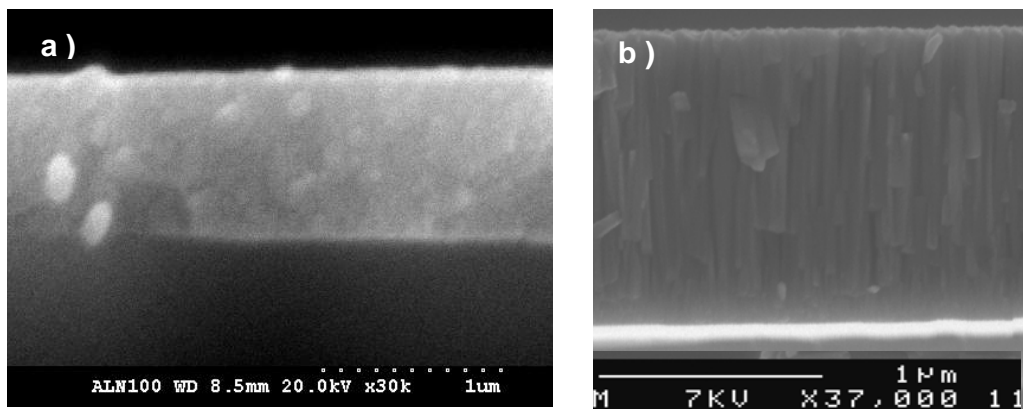


Figure III.13 : Vues en tranche de films de nitrure d'aluminium au microscope électronique à balayage (a) film amorphe à 70W et (b) film bien cristallisé déposé à 120W.

## V. Effet du taux d'azote

Nous avons étudié l'effet du taux d'azote  $T(N_2) = P_N / (P_N + P_{Ar})$  dans le plasma sur la croissance des films de nitrure d'aluminium, nous avons fait varier le taux d'azote entre 10 % et 100%, en fixant les autres paramètres (tableau III-5).

Puissance (W)	Pression (mTorr)	Taux d'azote (%)	Distance (cm)	Temps (mn)
120	3	10-100	3	30

Tableau III.5. Récapitulatif des conditions de dépôt(4).

### V-1. Vitesse de dépôt

Dans le cas de la croissance de nitrures ou d'oxydes à partir d'une cible métallique par pulvérisation réactive, la stœchiométrie des films est étroitement liée à la vitesse de dépôt. En effet, dès que la cible est nitrurée (ou oxydée) la vitesse de dépôt diminue et la composition des films change<sup>13</sup>.

La figure (III-14) représente la variation de vitesse de dépôts en fonction du taux d'azote  $T(N_2)$  dans le gaz de décharge. Sans azote, la vitesse de dépôt est importante (100 nm/mn). Avec l'introduction d'azote, la vitesse de dépôt décroît rapidement jusqu'à  $T(N_2) = 10\%$  (55 nm/mn) puis décroît plus lentement jusqu'à environ 25 nm/mn dans l'azote pur. Ce changement de composition de la cible est accompagné d'un changement de la composition

des dépôts. La variation de l'épaisseur déposée en fonction du taux d'azote est due à l'empoisonnement de la cible<sup>14</sup>.

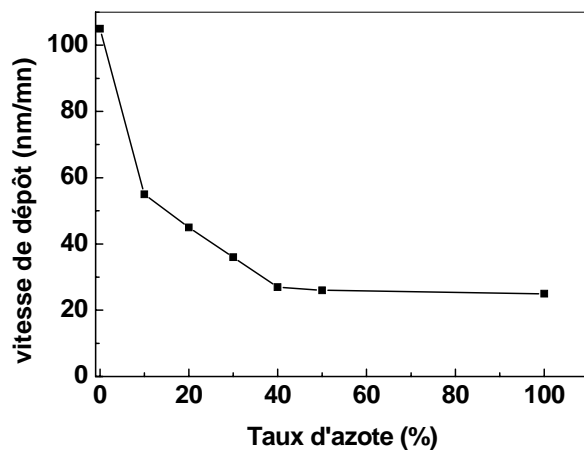


Figure III.14 : Vitesse de dépôt en fonction du taux d'azote dans le mélange gazeux.

## V-2. Structure des films

Les résultats de DRX (figure III-15) montrent que pour  $T(N_2) = 10, 20, 30, 40$  et  $100\%$ , nous avons la formation de nitrure d'aluminium dès l'introduction d'azote dans la décharge.

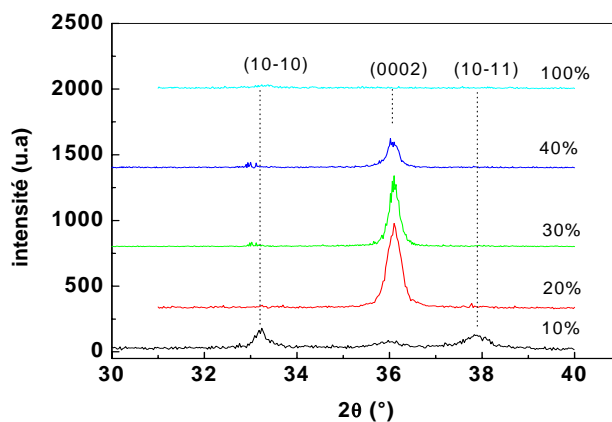


Figure III.15 : Diagrammes de DRX des films d'AlN en fonction du taux d'azote

Néanmoins, les films réalisés à 20, 30 et 40 % d'azote présentent un unique pic de diffraction à  $2\theta \sim 36^\circ$  correspondant à la diffraction des rayons X sur les plans inter réticulaires (0002) d'AlN wurtzitique alors qu'à 10% nous avons un film présentant trois pics (10-10) à  $32,2^\circ$ ,

(0002) à  $36,1^\circ$  et (10-11) à  $37,8^\circ$ . Pour des taux d'azote supérieurs à 40 %, les films deviennent amorphes. Iborra et al<sup>15</sup> ont obtenu des films bien cristallisés (0002) avec 50% d'azote. Cyril Duquenne a montré dans sa thèse<sup>16</sup> que les paramètres importants sont le rapport du flux d'ions sur le flux de neutres ( $\Phi_i/\Phi_a$ ) dépendant des paramètres de décharge et de la configuration magnétique et les énergies moyennes des particules très influencées par le pourcentage d'azote. Dans la littérature il y a beaucoup de résultats différents voire contradictoires concernant l'orientation des films en fonction du taux d'azote. Ainsi, certains auteurs<sup>17</sup> ont obtenu des films bien cristallisés et même texturés à 100 % d'azote en chauffant leur substrat à  $250^\circ\text{C}$  et en utilisant un générateur RF.

La formation de nitrure d'aluminium avec peu d'impuretés est confirmée par spectrométrie d'absorption infrarouge. Les spectres d'absorption infrarouge ( $400\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ ) des films suivant le taux d'azote dans la décharge sont représentés sur la figure (III-16).

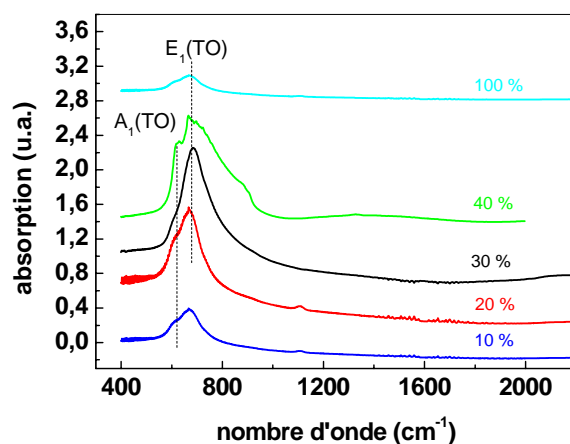


Figure III.16 : Spectres d'absorption infrarouge en fonction du taux d'azote dans la décharge

Le film à  $T(\text{N}_2)=10\%$  se distingue par une largeur à mi-hauteur importante attribuée à la non stœchiométrie du film. Pour les pourcentages d'azote supérieurs, la largeur à mi-hauteur du mode  $E_1(\text{TO})$  passe par un minimum à 30 % tout comme le pic DRX (0002). Enfin, le film réalisé à 100% d'azote n'a plus qu'une bosse attribuée à la structure amorphe du film.



### V-3. Composition chimique des films

L'analyse par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) dont un spectre typique est reporté sur la figure (III-17), montre des pics bien définis d'azote et d'aluminium. La quantification de du rapport d'azote sur aluminium N/Al (figure III-18) montre que les films réalisés à  $T(N_2) = 10 \%$  sont sous-stœchiométriques. A partir de 30 % d'azote dans la décharge, le rapport N/Al est proche de l'unité mais toujours inférieur à 1.

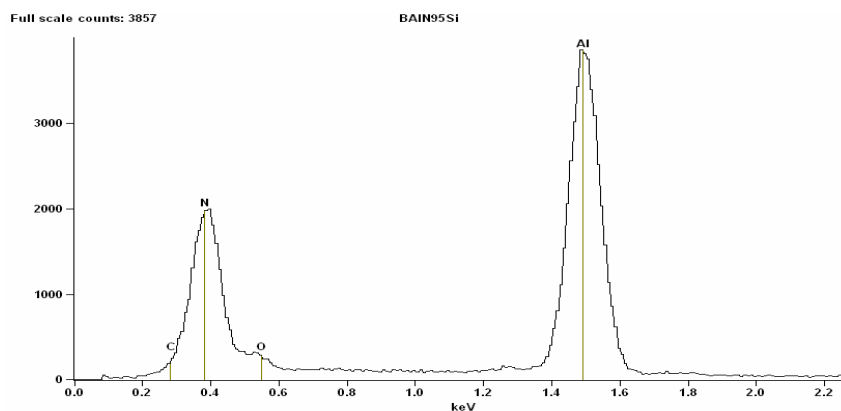


Figure III.17 : Spectre EDS d'un film d'AlN

Cette légère sous-stœchiométrie est attribuée à un effet de charge. En effet, nous avons observé une légère diminution du rapport N/Al avec le temps d'analyse.

La stabilisation de la composition chimique pour  $T(N_2) = 30 \%$  et plus, correspond à la saturation en azote des films de nitrure d'aluminium. Lorsque le flux d'azote est supérieur au flux d'aluminium, l'azote se recombine pour former de l'azote gazeux et il se forme un film de nitrure d'aluminium stœchiométrique. Le passage de dépôts de nitrure d'aluminium non stœchiométriques à des films stœchiométriques est marqué par un seuil dans la composition du mélange argon/azote du gaz de décharge et par la chute de la vitesse de dépôt. Il est aussi important de signaler que le taux d'oxygène dans les films avoisine les 5 à 10 %. Cette contamination a des effets non seulement sur la structure des films mais aussi sur leur contrainte, c'est ce que nous verrons dans la suite de ce travail.

Ce changement de composition de la cible est accompagné d'un changement de la composition des dépôts et donc de leurs propriétés (résistivité, index de réfraction, stœchiométrie). Ainsi, l'indice des films épitaxiés est élevé ( $n_f \sim 2,1-2,2$ ), il est moyen ( $n_f \sim 1,9-2,1$ ) pour les films polycristallins et faible ( $n_f \sim 1,8-1,9$ ) pour les films amorphes<sup>18</sup>.

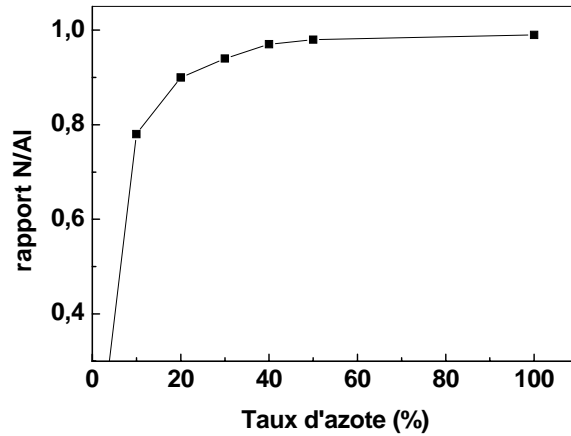


Figure III.18 : Rapport N/Al mesuré par EDS en fonction du taux d'azote dans la décharge.

## VI. Effet de l'épaisseur

Au vu des résultats concernant les effets de la distance, pression, puissance et taux d'azote, nous avons choisi les conditions pour lesquelles les films d'AlN sont les mieux cristallisés selon l'orientation (0002), ces conditions de dépôt sont résumées dans le tableau III-6.

Puissance (W)	T(N <sub>2</sub> ) (%)	Pression (mTorr)	Distance cible-substrat (cm)	Pression résiduelle (Torr)	Vitesse de dépôt (nm/mn)
120	30	3	3	$>10^{-5}$	35

Tableau III.6 : Conditions optimales pour obtenir un film d'AlN orienté (0002)

En utilisant ces conditions expérimentales, nous avons déposé des films d'AlN d'épaisseurs croissantes de 80 nm à 1500 nm

## VI-1. Etude de la cristallinité (DRX)

Les diagrammes DRX en fonction de l'épaisseur sont présentés sur la figure (II-19-a). Pour de faibles épaisseurs les films d'AlN paraissent peu cristallisés et présentent trois pics de diffraction dont les deux plus intenses sont associés aux directions cristallines (10-10) et (0002) de l'AlN, respectivement à des angles  $2\theta$  de  $33,2$  et  $36,1^\circ$  et un troisième pic plus faible associé à la direction (10-11) pour  $2\theta$  égal à  $38,1^\circ$ .

A partir de 10 mn de dépôt, soit pour une épaisseur supérieure à 335 nm, le pic relatif à l'orientation (0002) devient plus intense (figure II-19-b). Pour des épaisseurs de films supérieures à 780 nm, seul le pic caractéristique de l'orientation cristalline (0002) subsiste. La largeur à mi-hauteur (FWHM) de ce dernier diminue de  $0,8^\circ$  à  $0,21^\circ$ , quand l'épaisseur varie de 80 et 1500 nm. Cette évolution est significative d'une amélioration de la qualité cristalline des films.

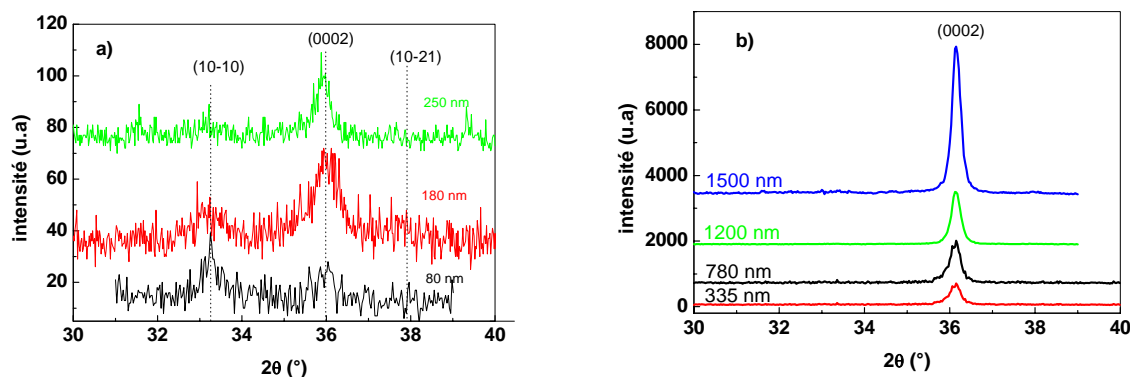


Figure III.19 : Diagrammes de DRX des films d'AlN (a) d'épaisseurs faibles 80 - 250 nm, et (b) plus épais 335 -1500 nm.

Afin de déterminer la texture des films d'AlN, nous avons utilisé la technique de diffraction de rayons X en mode rocking curve (figure III-20). Cette technique nous permet de déterminer la répartition de la variation angulaire des cristallites orientées selon une même direction cristallographique.

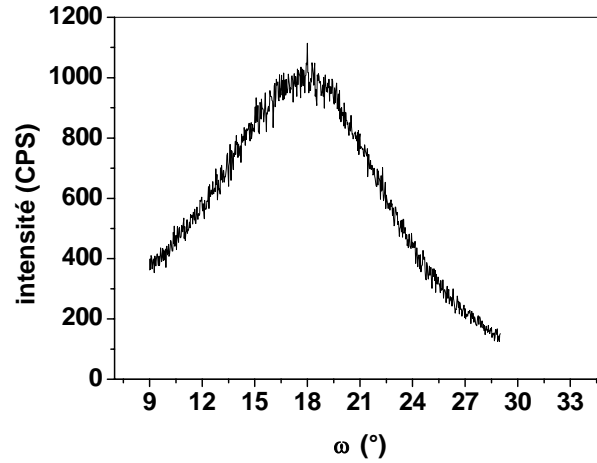


Figure III.20 : Diagramme DRX en mode rocking curve pour le film d'épaisseur 1500 nm.

Ce diagramme montre que le film est texturé avec une FWHM autour de  $9^\circ$  pour le film d'épaisseur 1500 nm. Cette valeur est importante par rapport à celles obtenues dans la littérature<sup>19</sup> (FWHM= $2,5^\circ$  pour un film d'épaisseur 2500 nm). La teneur en oxygène, dans nos films en est probablement la cause majeure. En effet, M. Akiyama *et al*<sup>17</sup> ont montré que le FWHM en rocking curve augmente de  $2,5^\circ$  à  $6,5^\circ$  lorsque la contamination d'oxygène dans les films augmente de 0 % à 15 %.

## VI-2. Etude de la morphologie (MEB)

L'épaisseur et la morphologie des films ont été caractérisées par MEB. La figure III-21-a montre qu'un film mince de 180 nm a une structure « dense » et nous n'observons pas de colonnes. Par contre, pour une épaisseur de 1500 nm (figure III-21-b), la structure montre des espaces inter-colonnaires conférant au film une plus faible densité. Cheng *et al*<sup>8</sup> ont montré que les films polycristallins sont moins denses que les films ayant la seule orientation (0002). Il est à remarquer que la structure colonnaire des films les rend probablement très sensibles à l'humidité entraînant une contamination en oxygène après dépôt.

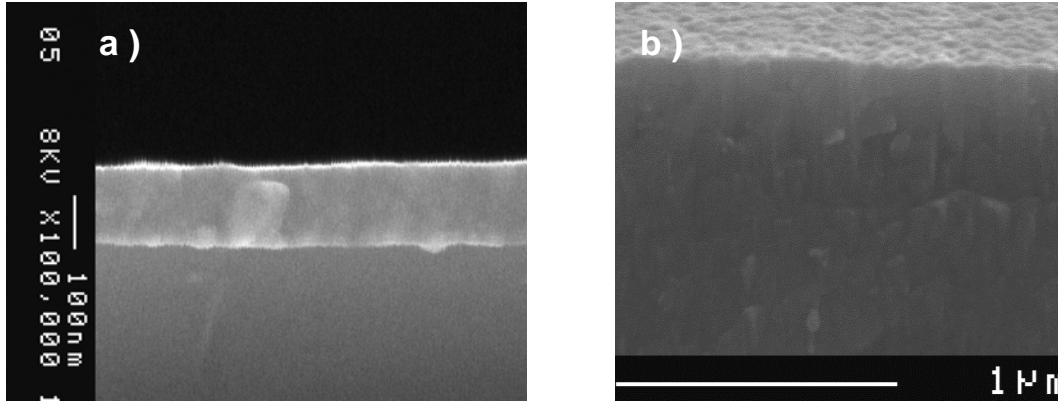


Figure III.21 : Images MEB de la section transverse (a) d'un film AlN dense de 180 nm, (b) d'un film bien cristallisé de 1500 nm.

### VI-3. Etude par spectrométrie Infra Rouge (FTIR)

Ces échantillons ont également été analysés par spectrométrie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR). Cette technique nous donne une image de l'organisation cristalline du film. La formation de nitrure d'aluminium avec peu d'impuretés est confirmée par les spectres obtenus dans la gamme  $400\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ , représentés sur la figure (III-22).

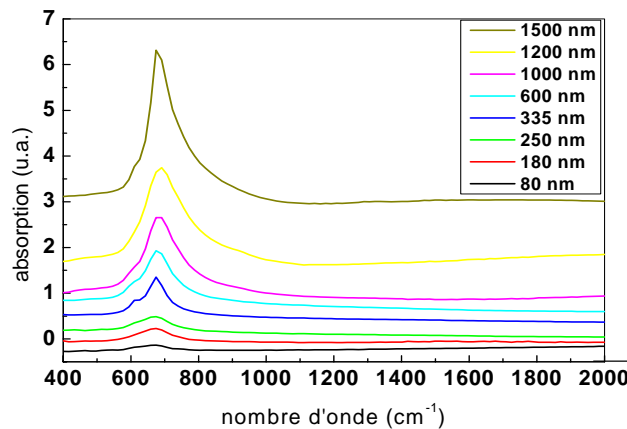


Figure III.22 : Evolution du spectre Infra Rouge en transmission avec l'épaisseur du film AlN.

Tous les spectres présentent un pic d'absorption à  $675\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la liaison Al-N (mode  $E_1(\text{TO})$ ) et un autre pic à  $612\text{ cm}^{-1}$  (mode  $A_1(\text{TO})$ )<sup>20</sup>. Pour dissocier ces 2 modes, il faut décomposer le pic FTIR en utilisant une fonction Lorentzienne. Un exemple de décomposition est présenté sur la figure III-23 pour un film d'AlN de 780 nm.

La largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic  $E_1(\text{TO})$  est de  $60 \text{ cm}^{-1}$  pour le film bien cristallisé de  $1,5 \mu\text{m}$ , alors qu'elle est de  $90 \text{ cm}^{-1}$  pour les films d'épaisseurs inférieures à  $150 \text{ nm}$ . Cette évolution est, là encore, significative d'une amélioration de la qualité cristalline du film d'AlN avec le temps de dépôt.

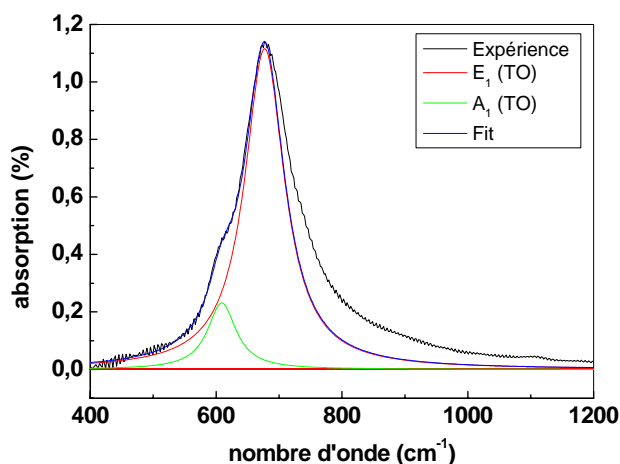


Figure III.23 : Exemple de décomposition en composantes lorentziennes

Sanz et al<sup>21</sup> ont relié le rapport des aires des deux modes  $A_1(\text{TO})$  et  $E_1(\text{TO})$  avec l'orientation préférentielle. Ils suggèrent que plus le rapport  $A_1(\text{TO})$  sur  $E_1(\text{TO})$  est proche de zéro, plus l'orientation (0002) est prononcée.

Nous avons tracé l'évolution relative du pic (0002) obtenu par diffraction de rayons X en fonction du rapport de l'aire des pics FTIR  $A_1(\text{TO})/E_1(\text{TO})$  (figure III-24). Nous observons effectivement une forte diminution de ce rapport d'intensité lorsque les films s'orientent selon (0002) avec l'axe c perpendiculaire au substrat. Dans notre cas, ce rapport prend une valeur très inférieure à 0,2 ( $\sim 0,03$  dans le meilleur des cas) dès que les films présentent une seule orientation (0002).

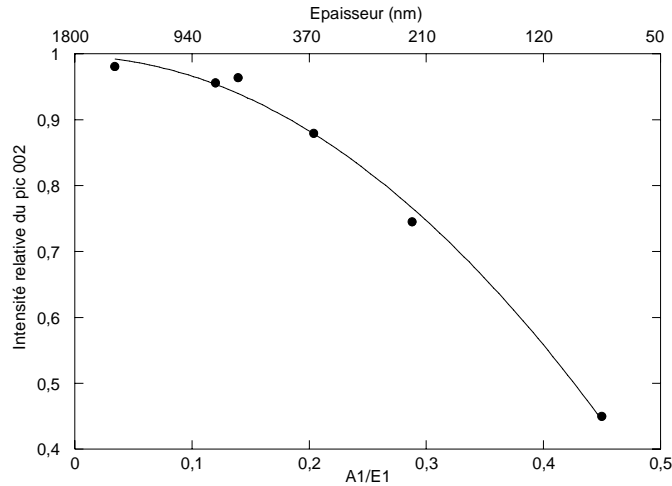


Figure III.24 : Evolution relative du pic DRX (0002) en fonction du rapport de l'aire des pics FTIR  $A_1(TO)/E_1(TO)$ .

Nous avons également caractérisé les films par spectrométrie FTIR en réflexion avec un angle de  $45^\circ$  et en transmission oblique (figure III-25). Dans ce dernier cas, le faisceau IR arrive sur l'échantillon suivant un angle d'incidence  $\theta$  variable. Ces deux méthodes permettent de déterminer à la fois les modes (TO) ainsi que les modes (LO) d'absorption du film analysé.

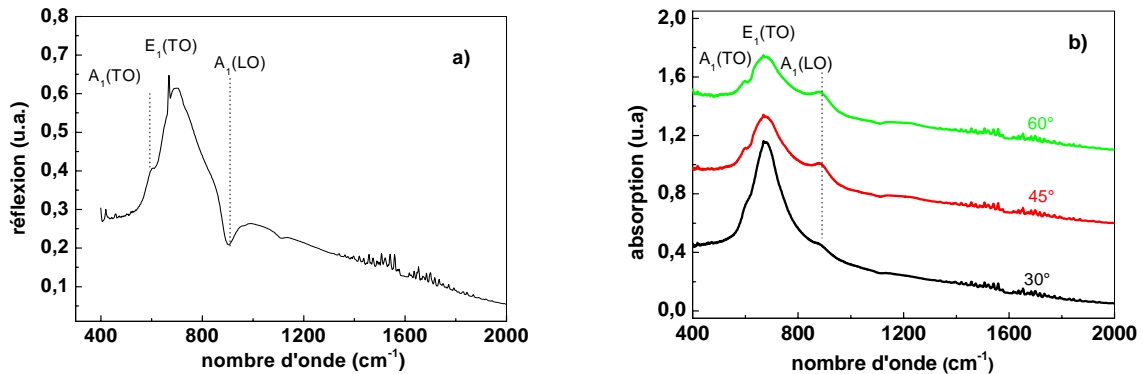


Figure III.25 : Spectres d'absorption FTIR (a) en réflexion, (b) en incidence oblique variant de  $30^\circ$  à  $60^\circ$  pour un film d'épaisseur 250 nm.

La spectrométrie FTIR en transmission oblique présente l'avantage, comparativement à la réflexion spéculaire, d'observer les modes (LO) en pic d'absorption, ce qui rend leur exploitation mathématique plus simple. Par ailleurs, en incidence oblique nous avons mis en évidence une méthode pour détecter le mode  $A_1(LO)$ . En effet, en utilisant deux polariseurs P

et S au lieu d'une lumière non-polarisée, nous avons pu observer qu'avec le polariseur P le mode  $A_1(LO)$  n'est pas excité, alors qu'il est excité avec le polariseur S ou sans aucun polariseur (figure III-26).

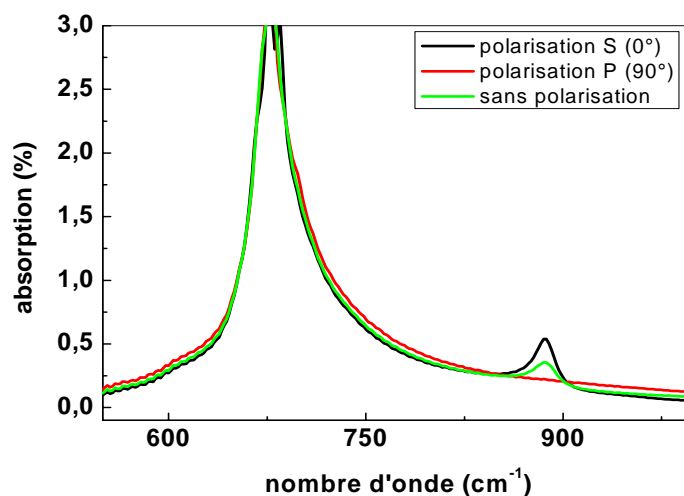


Figure III.26 : Spectres d'absorption FTIR en incidence oblique ( $60^\circ$ ) en lumière polarisée P, S et non polarisée, pour un film d'épaisseur 660 nm

Olivares *et al*<sup>22</sup> ont montré que même si deux films d'AlN ont des valeurs de FWHM proches en rocking curve ( $1,7^\circ$ - $1,6^\circ$ ), le film qui a la vitesse de propagation des ondes acoustiques ainsi qu'un facteur piézoélectrique  $d_{33}$  élevés est celui qui non seulement montre une seule orientation (0002), mais aussi le mode  $A_1(LO)$  seul.

En nous basant sur les résultats d'Olivares *et al*, nous avons tenté de trouver des liens entre l'orientation préférentielle et le spectre FTIR en incidence oblique. Pour cela nous avons décomposé les modes (LO) situés entre  $860$  et  $920\text{ cm}^{-1}$  pour trois films. Un film ayant deux orientations (10-10 et 0002), un film ayant l'orientation préférentielle (0002) et un film monocristallin élaboré par MBE au CRHEAS<sup>23</sup> (figure III-27).

Nous avons effectivement remarqué que le film épitaxié et le film orienté (0002) ont cet unique mode longitudinal  $A_1(LO)$  alors que le film qui a les deux orientations (10-10) et (0002) possède les deux modes  $A_1(LO)$  et  $E_1(LO)$ .



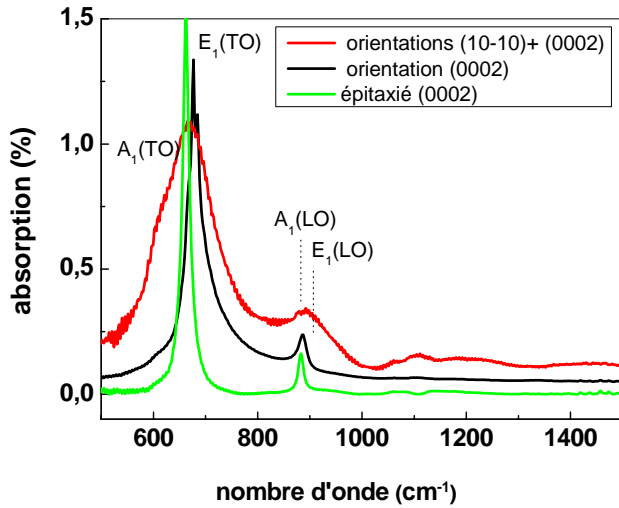


Figure III.27 : Spectres d'absorption FTIR en incidence oblique  $60^\circ$  en lumière polarisée  $P$  pour un film épitaxié, un film ayant une seule orientation (0002) et un film polycristallin (épaisseur des films : 250 nm).

Nous avons ensuite comparé trois films d'AlN d'épaisseurs croissantes 250, 1000 et 1500 nm figure (III-28).

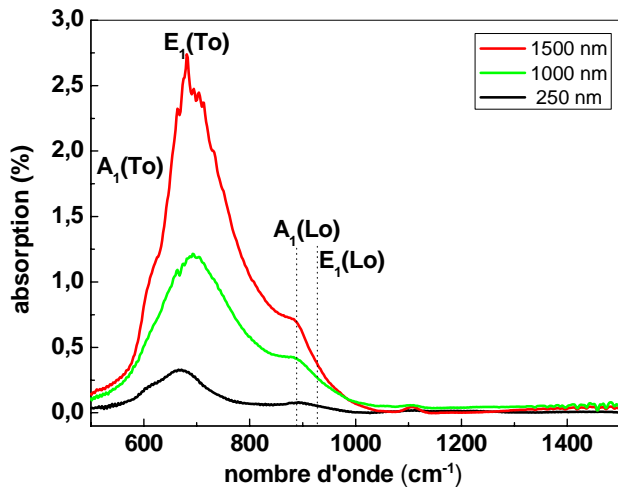


Figure III.28 : Spectres d'absorption FTIR en incidence oblique  $60^\circ$  en fonction de l'épaisseur 250, 1000 et 1500 nm.

Nous avons décomposé les deux modes  $A_1(LO)$  et  $E_1(LO)$  en FTIR pour ces trois films et nous avons calculé le rapport des aires  $A_1(LO)/E_1(LO)$ . Les résultats sont présentés dans le tableau III-7.

Epaisseur (nm)	Aire du mode $A_1(LO)$	Aire du mode $E_1(LO)$	Rapport $A_1(LO)/E_1(LO)$
250	4,8	2,3	2,08
1000	18,8	7	2,65
1500	31	11	2,76

Tableau III.7 : Aire des deux modes  $A_1(LO)$  et  $E_1(LO)$  ainsi que leur rapport pour les trois films d'AlN.

Nous observons une augmentation du rapport  $A_1(LO)/E_1(LO)$  de 2 à 2,8 avec l'épaisseur, ce qui signifie que le film cristallise de plus en plus selon l'orientation (0002) avec l'épaisseur au détriment de l'orientation (10-10). Cette observation est en accord avec l'interprétation de E. Iborra<sup>15</sup> qui justifie la corrélation de l'intensité du pic de DRX avec les modes (LO).

Nous pouvons conclure qu'il y a une amélioration de la qualité cristalline avec l'épaisseur et nous avons mis en évidence une corrélation entre la qualité cristalline mesurée par DRX et le spectre de FTIR.

#### VI-4. Etude de la contrainte

La connaissance des contraintes mécaniques dans les couches est indispensable pour déterminer leurs applications possibles en microélectronique. En effet la contrainte a une influence sur l'adhérence, l'indice de réfraction, la vitesse d'attaque chimique. Les films d'AlN déposés par pulvérisation et par évaporation (IBAD) présentent des contraintes souvent compressives importantes de -1,4 GPa à -5 GPa, ces dernières pouvant même atteindre -12 GPa<sup>24</sup>.

Les contraintes résiduelles ont été déterminées à partir de la variation du rayon de courbure du substrat Si(100) avant et après dépôt en utilisant le formalisme de Stoney<sup>25</sup> (cf chapitre II).

Nous avons tracé le profil d'évolution de la contrainte résiduelle pour des films d'AlN d'épaisseurs variant de 80 à 1500 nm (figure III-29).

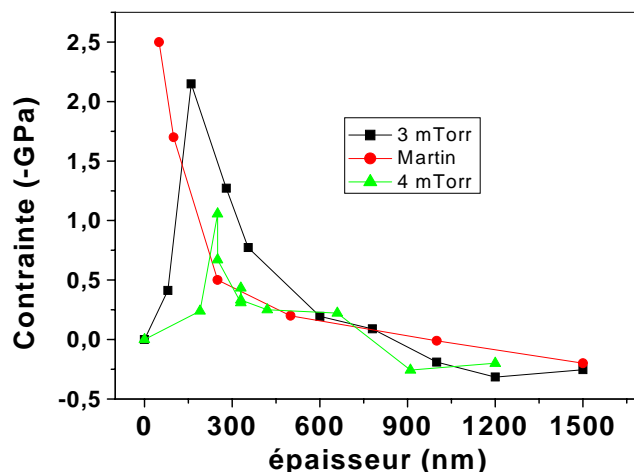


Figure III.29 : Evolution de la contrainte résiduelle en fonction de l'épaisseur des films d'AlN déposés à 3 et 4 mTorr comparée à celle de Martin et al<sup>26</sup>.

Nous observons que la contrainte résiduelle est compressive jusqu'à 1µm d'épaisseur puis devient une contrainte en tension. Un pic de contrainte maximale de -2,2 GPa est observé pour une épaisseur d'environ 180 nm. A 4 mTorr, ce pic de contrainte est d'intensité inférieure (-1,2 GPa) et apparaît pour une épaisseur supérieure (220 nm). La diminution de la contrainte avec la pression a déjà été observée<sup>27</sup>.

L'évolution de contraintes compressives vers des contraintes en tension pour des films d'AlN a également été observée par Martin et al<sup>26</sup>, Meng<sup>28</sup> ou V. Mortet<sup>29</sup>. Si on compare notre profil à celui obtenu par Martin et al<sup>26</sup>, nous remarquons que leur pic de contrainte est situé à une épaisseur très faible, quelques dizaines de nanomètres avec une valeur peu élevée (-2,5 GPa). La différence entre les 2 profils peut s'expliquer en prenant en compte la contamination en oxygène qui est de 4,5 % pour nos couches. En effet, Carlotti et al<sup>30</sup> ont trouvé que la contamination en oxygène diminue la constante élastique du film d'AlN, la taille des grains, les contraintes ainsi que la rugosité de surface. De plus, l'oxygène est à l'origine de défauts, Ping et al<sup>31</sup> ont montré que la contrainte compressive baisse de -8 GPa à 0 GPa avec l'augmentation du flux d'oxygène de 0% à 1% pour leurs films de TiN et que le film devient amorphe pour un flux d'oxygène de 1,4 %. Dans le cas de nos films, le pourcentage d'oxygène varie de 5,5 % pour des films minces d'épaisseur 250 nm à 4,5 % pour les films d'épaisseur supérieure à 1000 nm.

## VI-5. Etude fine par HRTEM

Cette étude structurale fine des films a été réalisée par microscopie électronique en transmission haute résolution (HRTEM). La figure (III-30) présente une image en champ sombre du film d'épaisseur 1500 nm. Le film présente une structure colonnaire mais l'image montre une variation de cette structure avec l'épaisseur, nous avons donc effectué des analyses TEM mieux résolues à différentes épaisseurs indiquées par les lettres de a à e.

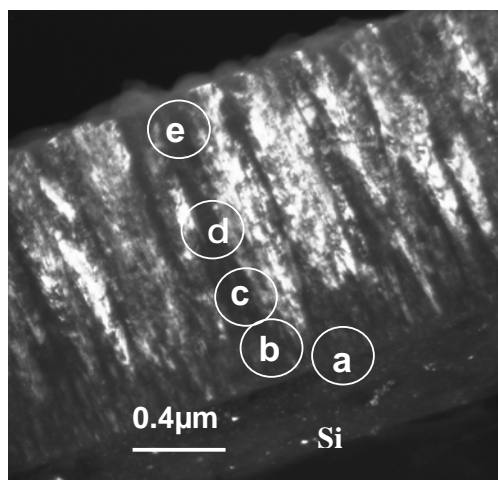


Figure III.30 : Image HRTEM en champ sombre de l'échantillon d'épaisseur 1500 nm.

On voit tout d'abord une interface Si-AlN amorphe (figure III-30-a), la formation de cette zone amorphe est due à la réaction du film en formation avec l'oxyde natif du substrat silicium. En effet, au départ il y a davantage d'oxygène provenant de l'oxyde natif que d'azote, donc les atomes d'Al vont réagir en priorité avec l'oxygène. Une fois l'oxygène consommé, les atomes d'Al commencent à réagir avec l'azote pour construire l'AlN tétraédrique<sup>32</sup>.

Après cette couche amorphe le film d'AlN devient polycristallin (figure III-30-b). Les grains ont une taille comprise entre 5 et 8 nm. Cette taille des cristallites, relativement petite, confirme la contamination liée à l'oxygène. Ces cristallites sont orientées (0002) ou bien (10-10). En effet, la mesure des distances inter-réticulaires donne les valeurs suivantes: 0,250-0,254 nm et 0,269 nm correspondant aux familles de plans (0002) et (10-10) [valeurs standards JCPDS(25-1133) :  $a = 0,31114$ ,  $c = 0,4979$  nm,  $d_{10-10} = 0,2695$ ,  $d_{0002} = 0,2490$ ,  $d_{10-11} = 0,2371$  nm].

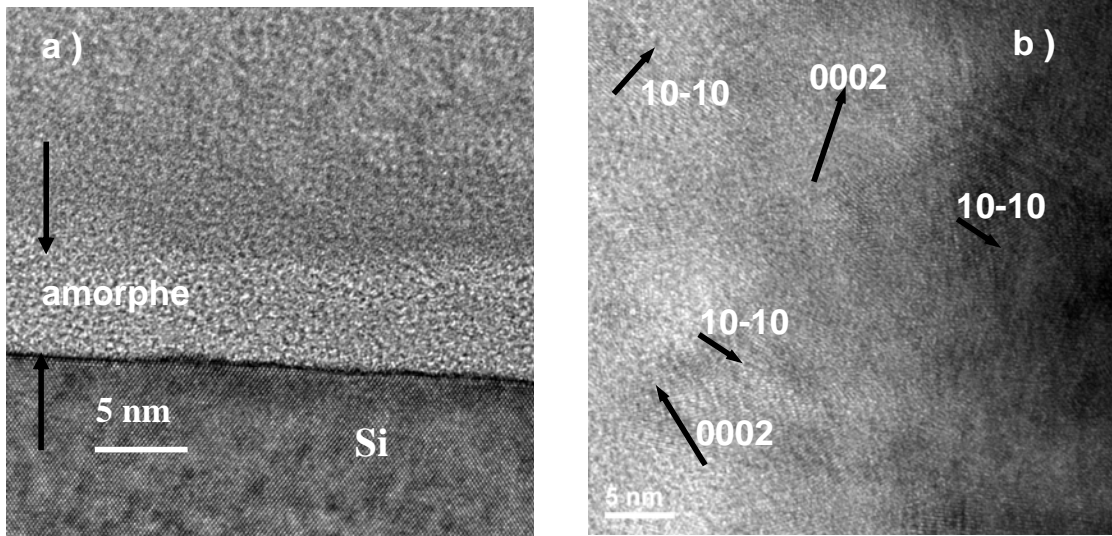


Figure III.30-a et b : Zone (a) Interface AlN/Si(100), (b) environ 20 nm après l'interface

L'étude de la base d'une colonne (figure III-30-c), montre deux grains séparés par un joint de grain composé d'AlN amorphe probablement riche en oxygène. Dans le grain de droite on observe deux cristallites, l'une orientée (0002) et l'autre plus petite orientée (10-10). Le tableau III-8 rassemble les mesures de taille de grains en fonction de l'épaisseur des films d'AlN.

Epaisseur (nm)	100 nm	100-400	400-600	600-1500
Taille de grain (nm)	8-12	15-20	20-30	30- et >50

Tableau III.8 : Taille des grains en fonction de l'épaisseur mesurée par HRTEM

En se déplaçant jusqu'au milieu de la colonne, nous constatons que ne subsiste que l'orientation (0002) avec une taille de grain de plus en plus grande (figure III-30-d). De plus, on peut noter, sur cette figure, qu'entre les grains orientés (0002) il n'y a plus de zone amorphe. Enfin, le sommet de la colonne (figure III-30-e) montre un grain très grand, de taille supérieure à 50 nm, orienté (0002). Sur le côté gauche de l'image nous remarquons une zone amorphe, celle-ci à été provoquée par l'amincissement ionique de la surface.

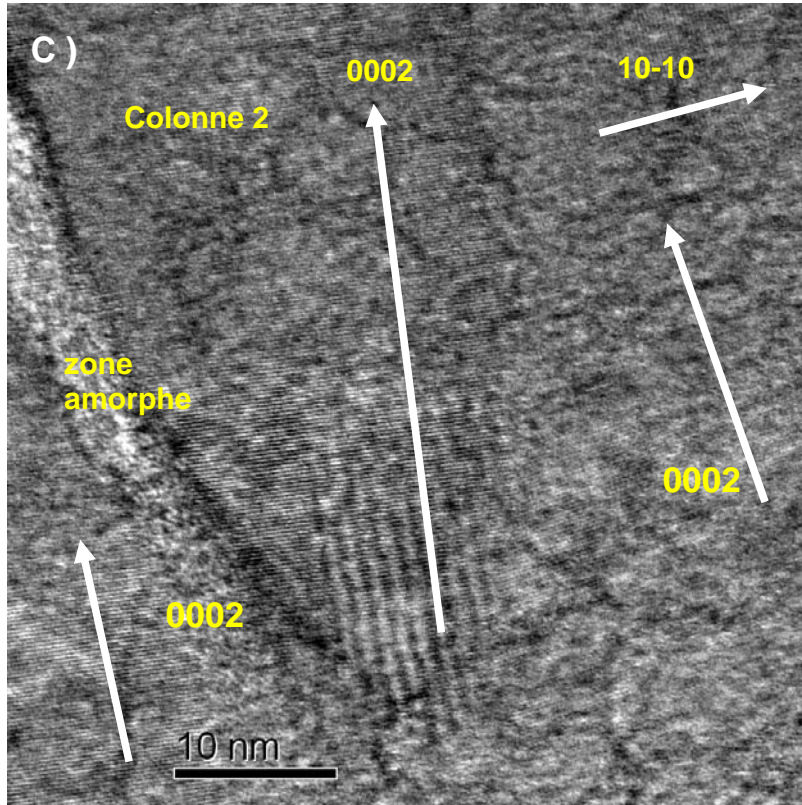


Figure III-30-c : Image HRTEM base de colonne.

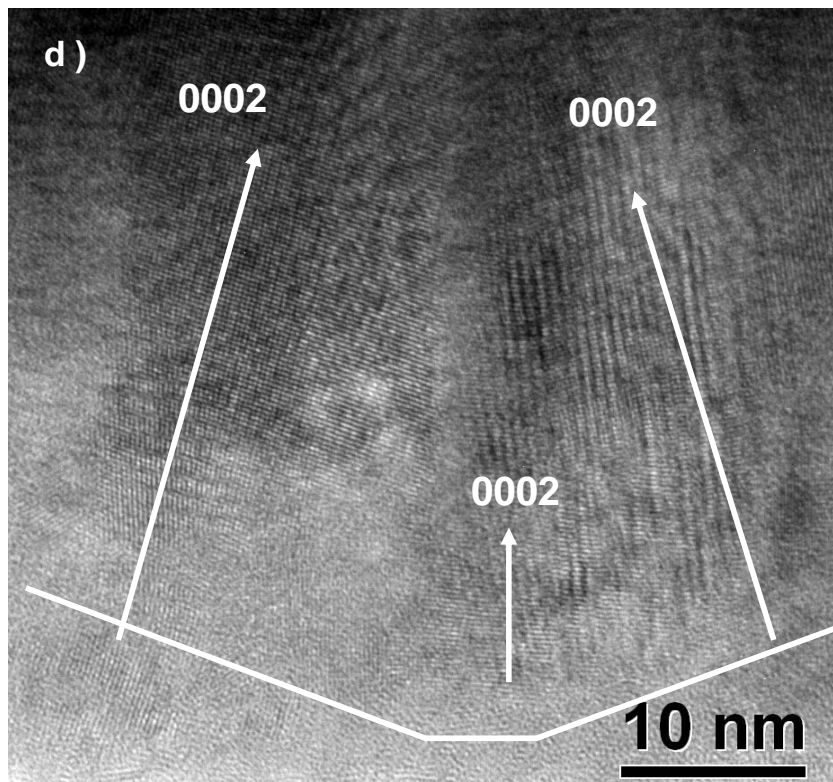


Figure III.30-d : Image HRTEM milieu de colonne



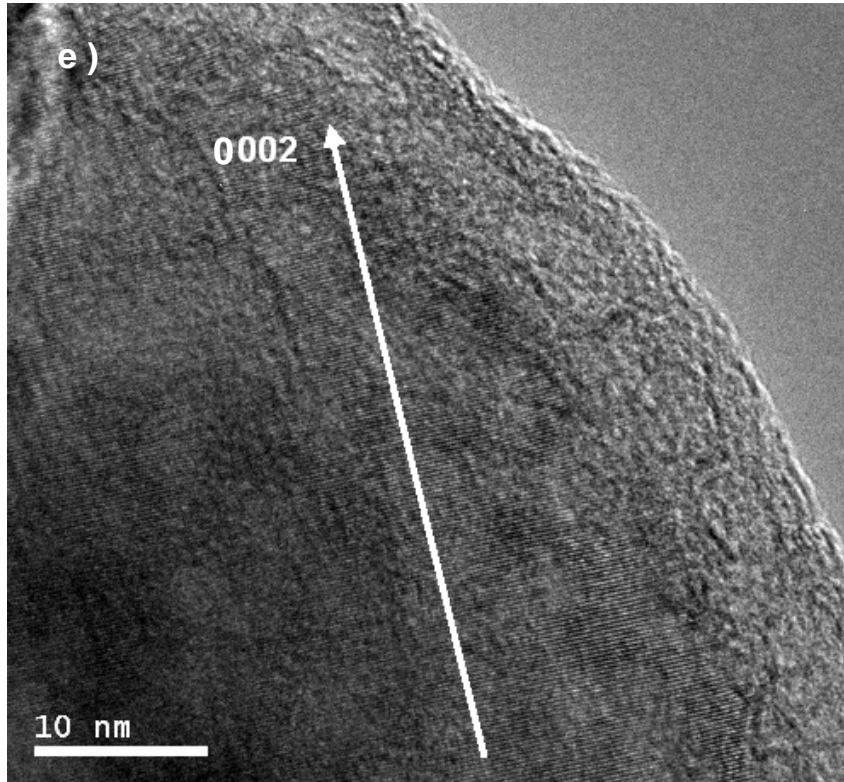
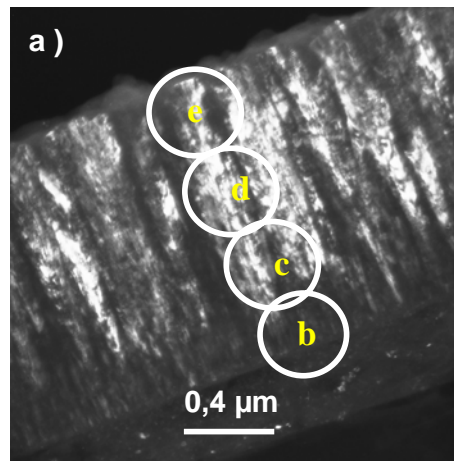


Figure III-30-e : Image HRTEM tête de colonne.

Pour terminer cette étude, nous avons réalisé des clichés de diffraction électronique en aire sélectionnée (SAED).



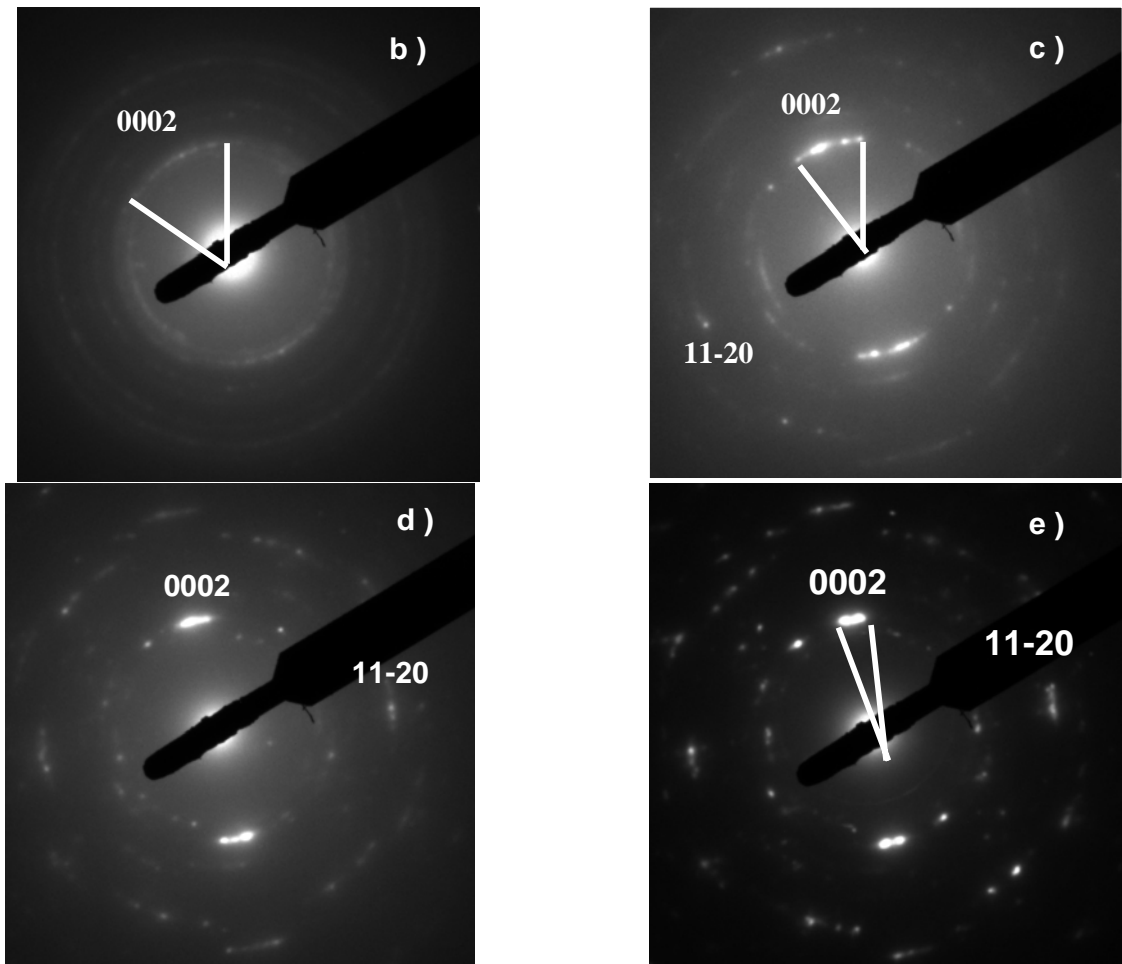


Figure III.31 : (a) image champ sombre d'une couche de 1500 nm. SAED (b) pour la zone (0-300 nm), (c) zone (400-700 nm), (d) zone (700-1100 nm) et (e) sur zone (1100-1500 nm).

Le cliché réalisé sur la zone 0-300 nm (figure III-31-b) est caractéristique d'un matériau avec différentes orientations cristallographiques : des anneaux intenses correspondant aux plans (0002), (10-11) et (10-10). En effet, l'apparition de segment d'arc dénote le caractère peu cristallisé de la zone analysée.

A partir de ces clichés de diffraction électronique, il est possible de déterminer l'angle moyen d'inclinaison de l'axe c des cristallites par rapport à la normale au substrat  $\psi$ . Les 2 arcs de cercle correspondant à l'orientation (0002) forment un angle de  $35^\circ$ . Comme cet angle correspond à  $2\psi$ , nous pouvons donc en déduire que pour les 300 premiers nanomètres du film, l'angle  $\psi$  est de l'ordre de  $17-18^\circ$ .

En se déplaçant sur la colonne, nous avons réalisé un cliché SAED toujours à sa base, à une distance de 300 à 700nm de l'interface (figure (III-31-b)). Nous pouvons remarquer que l'orientation (10-10) a très fortement diminué d'intensité alors que l'orientation (0002) est



beaucoup plus intense avec un angle  $2\psi$  de  $25^\circ$ , nous observons aussi quelques tâches correspondant à l'orientation (11-20) (voir paragraphe VII-2).

Le cliché SAED réalisé au milieu de la colonne, entre 700 et 1100 nm (figure III-31-c), montre que ne subsiste que l'orientation (0002), avec un angle  $2\psi$  de  $15^\circ$ . Enfin, le cliché SAED représentatif du haut de la colonne, présente seulement deux tâches intenses correspondant à l'orientation (0002) (figure III-31-d). L'angle  $2\psi$  relatif à cette portion de film vaut environ  $6^\circ$ .

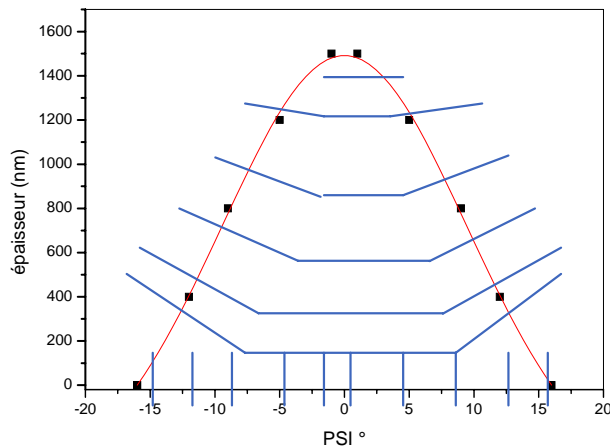


Figure III- 32 : Variation de l'angle  $\psi$  mesuré par SAED en fonction de l'épaisseur.

Sur la figure (III-32) nous avons tracé la variation de  $\psi$  (angle entre la normale et l'axe c pour l'orientation (0002)) avec l'épaisseur en se basant sur les mesures des clichés SAED, nous remarquons que  $\psi$  diminue fortement avec l'épaisseur du film et que par conséquent l'axe c devient presque normal au substrat.

Sur la base de ces observations, nous allons tenter de proposer un mode de croissance de films d'AlN avec une concentration d'oxygène de l'ordre de 5 %. Grâce aux analyses HRTEM, nous avons montré qu'en début de croissance, juste après la couche interfaciale amorphe, il existe une couche correspondant à une croissance isotrope d'îlots d'orientations cristallines différentes. Par la suite, pour des épaisseurs supérieures à quelques 100 nm, la croissance devient anisotrope et perpendiculaire au substrat selon la direction (0002), ce qui permet une texturation de la couche. Nous pouvons donc postuler qu'en début de croissance toutes les orientations coexistent. Par la suite, il y a compétition entre les différentes orientations cristallographiques dont les vitesses de croissance et le taux de repulvérisation dépendent

fortement des conditions expérimentales. A partir d'une épaisseur, difficile à estimer, l'orientation dont la vitesse de croissance est la plus forte et le taux de repulvérisation le plus faible subsiste, ce qui conduit à une texturation de la couche. La succession d'une couche, où coexistent plusieurs orientations, par une couche possédant une orientation préférentielle est confirmée par les analyses DRX et FTIR. En effet, ces analyses attestent de la présence des trois orientations (10-10), (0002) et (10-11) en début de croissance et d'une seule orientation (0002) lorsque l'épaisseur augmente.

Le suivi dynamique des contraintes montre qu'elles sont importantes en début de croissance, lorsque toutes les orientations coexistent, puis qu'elles diminuent fortement avec l'amélioration de la cristallinité et de la texture des films. On peut se poser la question du lien entre les évolutions de la structure et de la contrainte des films d'AlN avec leur épaisseur. Néanmoins, la contamination importante en oxygène complique significativement ce problème, que nous tenterons d'étudier par la suite.

## **VII. Propriétés piézoélectriques des films d'AlN<sup>33</sup>**

Aujourd'hui, l'AlN vient remplacer le ZnO grâce à sa vitesse de propagation plus élevée ( $\sim 5600 \text{ m.s}^{-1}$ )<sup>34</sup>. Nous avons donc caractérisé nos films d'AlN par des mesures de leur coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  à l'IEMN et de leur vitesse de propagation des ondes acoustiques de surface (SAW) au LPMIA à Nancy. Par la suite, nous avons fourni des échantillons à nos collègues de XLIM à Limoges qui les ont utilisés pour réaliser des dispositifs à ondes acoustiques de volume, qu'ils ont testé.

### **VII-1. Mesure de leur coefficient piézoélectrique $d_{33}$**

Les mesures du coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  ont été réalisées à l'IEMN dans l'équipe MIMM. Le tableau III-9 nous donne les informations de la FWHM en mode  $\theta-\theta$  et  $\theta-2\theta$  pour les trois films d'AlN pour lesquels nous avons mesuré le coefficient piézoélectrique  $d_{33}$ .

Nom d'échantillon	Épaisseur	FWHM $\theta-\theta$ (°)	FWHM $\theta-2\theta$ (°)
56	1050 nm	3,7	0,23
53	1400 nm	3,2	0,21
36	1400 nm	2,6	0,19

Tableau III.9 : Épaisseur des films d'AlN et FWHM en  $\theta-2\theta$  et rocking curve.

Ces films ont des FWHM en mode rocking curve qui varient entre 2,6° et 5,3°. Ces mesures (figure III.33-a) ont été réalisées à partir d'un vibromètre laser à effet Doppler (OV512/DFE650) combiné avec un microscope optique Nikon, la résolution est de l'ordre de 2 pm<sup>35,36</sup>. La pente de la droite correspond au coefficient piézoélectrique  $d_{33}$ .

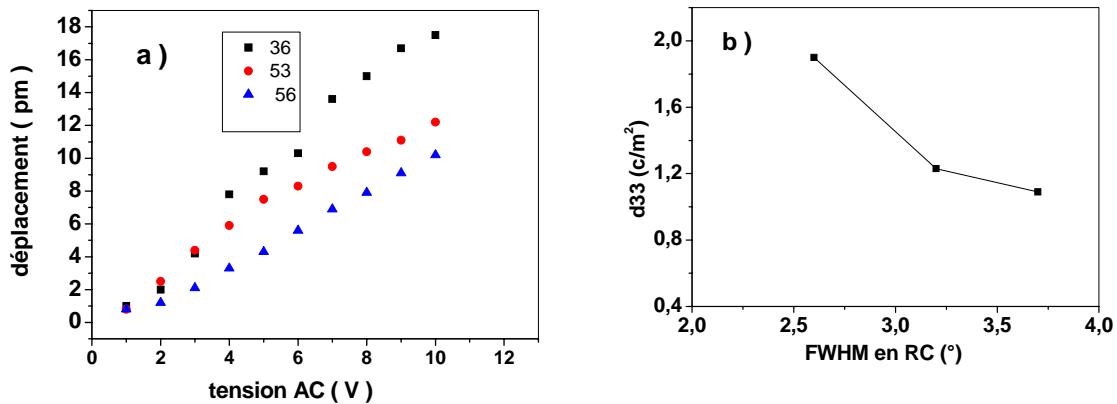


Figure III.33 : (a) Evolution du déplacement en fonction de la tension appliquée, (b) variation du coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  en fonction de la FWHM mesurée en rocking curve.

Si nous traçons l'évolution du coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  en fonction de la largeur à mi-hauteur du pic (0002) déterminée par DRX en mode rocking-curve (figure III-33-b), nous observons une évolution similaire à celle obtenue par Dubois *et al*<sup>37</sup>, Martin *et al*<sup>38</sup> ainsi que C. Cibert<sup>39</sup>. En effet, ils ont montré que la valeur du coefficient piézoélectrique augmente lorsque la largeur à mi-hauteur du pic (0002) de l'AlN diminue, c'est-à-dire lorsque l'organisation de la couche s'améliore. Dans notre cas, nous observons que c'est effectivement la couche qui a la FWHM en mode  $\theta-\theta$  la plus petite qui possède le  $d_{33}$  le plus élevé : 1,96 pm.V<sup>-1</sup>.

Néanmoins Sanz *et al*<sup>40</sup> ont montré que l'activité piézoélectrique d'une couche d'AlN dépend avant tout de sa texture (0002) quand bien même celle-ci est dispersée en  $\omega$  (ou inclinée).

Coefficient piézoélectrique $d_{33}$ (pm.V-1)	Auteurs	Méthode de mesure
2-3,5 pm.V-1	Dubois <sup>37</sup>	Interférométrie
4,6-5,15	Mortet <sup>41</sup>	Piézoréponse
[Massif ] 5,6 pm.V-1	Tsubouchi <sup>42</sup>	Interférométrie
2,5-5,15	Martin <sup>38</sup>	Interférométrie
1,09-1,96	Nos mesures	Piézoréponse

Tableau III-10 : Données bibliographiques sur le coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  de couches minces et de substrat massif d'AlN.

En effet, ils observent qu'une couche fortement texturée (0002) présentant une FWHM importante en mode  $\theta$ - $\theta$  ( $7,7^\circ$ ) a des caractéristiques piézoélectriques bien meilleures ( $d_{31} = 2,13$  pm/V) qu'une couche texturée (0002) présentant une FWHM en mode  $\theta$ - $\theta$  de  $2,6^\circ$  mais laissant apparaître de faibles pics (10-11), (10-12) et (10-13) en mode  $\theta$ - $2\theta$  ( $d_{31} = 0,91$  pm/V). Ils suggèrent que la présence de plans diffractant autres que (0002) dans les diagrammes DRX est représentative de certains types de défauts dans le film, en particulier la présence de grains de polarités opposées (0001) et (000-1) dégrade l'activité piézoélectrique. Par ailleurs M. Akiyama *et al*<sup>43</sup> ont montré que la  $d_{33}$  diminue de 7 pC/N à 2 pC/N lorsque la contamination d'oxygène dans leur film augmente de 1 % à 15 %.

## VII-2. Mesure de la vitesse des ondes acoustiques de surface (SAW)

Les dispositifs SAW ainsi que leur caractérisation ont été réalisés au Laboratoire de Physique des Milieux Ionisés et Applications (LPMI) de Nancy I, sur trois échantillons (56, 57 et 58) dont les caractéristiques sont données dans le tableau III-11.

Echantillon	Épaisseur (nm)	FWHM rocking curve ( $^\circ$ )	FWHM $\theta$ - $2\theta$ ( $^\circ$ )
AlN 56	1000	3,7	0,24
AlN 57	1400	2,4	0,24
AlN 58	1700	2,9	0,21

Tableau III-11: Épaisseur des films d'AlN et FWHM en mode  $\theta$ - $2\theta$  et rocking curve.

Nous pouvons remarquer une légère détérioration de la qualité cristalline entre les films d'épaisseur 1700 nm par rapport au film de 1400 nm (Tableau III-11). Cette dernière n'est pas due à une non reproductibilité de nos résultats mais plutôt au fait que la qualité du film est

fortement influencée par la position de l'échantillon par rapport au centre de la cible. En effet, notre cible ayant un diamètre de 50 mm l'homogénéité de nos films d'AlN n'est assurée que sur un diamètre de 20 à 25 mm. Tous les échantillons présentent un pic de réponse acoustique. La formule  $f = v/\lambda$  permet de déterminer les vitesses de propagation.

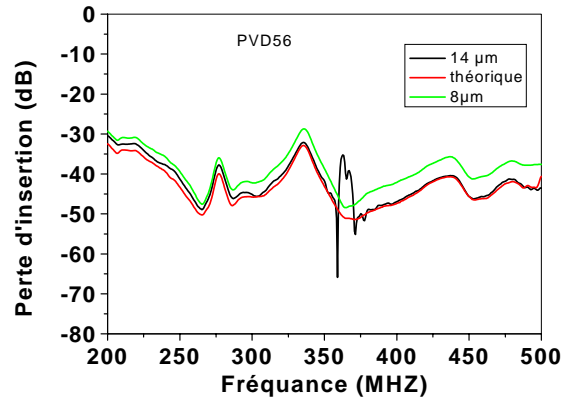


Figure III.34 : Spectres fréquentiels en réflexion du film  $AlN_{56}$  pour  $\lambda = 8$  et  $14 \mu m$ .

Il apparaît que la fréquence ne varie pas beaucoup avec la FWHM en rocking curve et les vitesses acoustiques suivantes ont été déduites : 4992, 4960 et 5040 m/s. Des simulations des vitesses acoustiques ont été effectuées et ont été confrontées aux résultats expérimentaux. La modélisation montre des vitesses expérimentales légèrement plus importantes que la théorie (AlN plus dur).

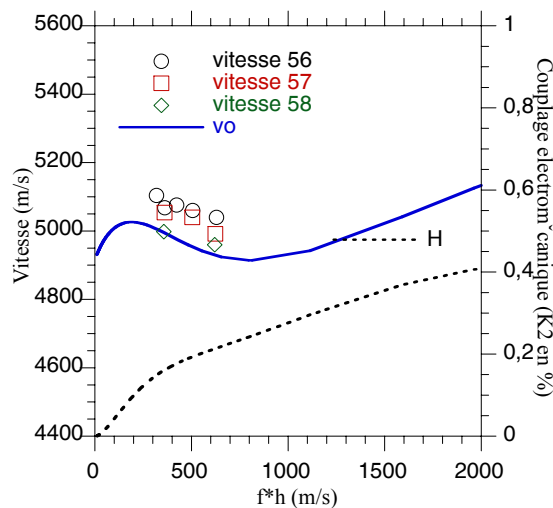


Figure III.35 : Vitesse acoustique et couplage électromécanique pour les trois échantillons en fonction de l'épaisseur multipliée par la fréquence.

L'évolution des points est en bon accord avec la pente de la courbe (Figure III-35). Les échantillons sont piézoélectriques et permettent un bon développement des IDT. Particulièrement pour le 56 (figure III-35). Pour améliorer ces performances, il suffirait de doubler l'épaisseur des films afin d'avoir un couplage mécanique plus important. Le coefficient de couplage électromécanique  $K^2$  est de 0,4 % ce qui n'est pas très élevé, cela peut être dû à l'influence des interfaces film/substrat ou film/ électrode.

La vitesse de propagation de l'onde acoustique sera relativement peu affectée dans le cas d'une couche mince d'AlN déposée sur de l'alumine saphir (vitesse acoustique du saphir:  $(\sim 5500 \text{ m/s})^{44}$  et ou sur silicium  $(5100 \text{ m/s})^{45}$ , tandis que la propagation d'une onde acoustique dans un couple AlN- diamant sera fortement améliorée (vitesse de propagation d'une onde acoustique dans le diamant  $\sim 18000 \text{ m.s}^{-1}$ )<sup>46,47,48</sup>. Il est par conséquent possible de « choisir » la fréquence de fonctionnement d'un dispositif SAW par le choix de la longueur d'onde de l'onde acoustique et du couple substrat-matériau piézoélectrique. Nous avons donc envisagé pour la suite de cette de réaliser des structures AlN-Diamant ou AlN-c-BN.

### VII-3. Mesure FBAR

Nous avons déposé un film d'épaisseur 400 nm sur une couche de Molybdène pour la réalisation d'un dispositif FBAR (Mo/SiO<sub>2</sub>/Si)<sup>49</sup>. Les mesures ont été réalisées au SPCTS et XLIM à Limoges. La conception, la simulation et la fabrication (gravure des substrats, dépôts des électrodes) des résonateurs ont été réalisées à XLIM (thèses en cours de J. Fan et S. Giraud). Les figures III-36-a et b présentent le résonateur fabriqué et la réponse que nous avons enregistrée.

Sur la figure III-36-c nous voyons clairement que la résonance de la couche d'AlN piézoélectrique se situe autour de 3 GHz, ce qui est proche de la valeur de la littérature' (-3,42 GHz dans le travaux de K-W. Tay<sup>50</sup>. Pour vérifier que cette résonance est vraiment une résonance piézoélectrique, nous avons fait une autre mesure entre 6 et 12GHz. Sachant que la résonance fondamentale est autour 3 GHz, la 2<sup>ème</sup> harmonique devrait apparaître autour de 9 GHz. La figure III-36-d présente la réponse du résonateur et nous observons effectivement une résonance autour de 9 GHz.

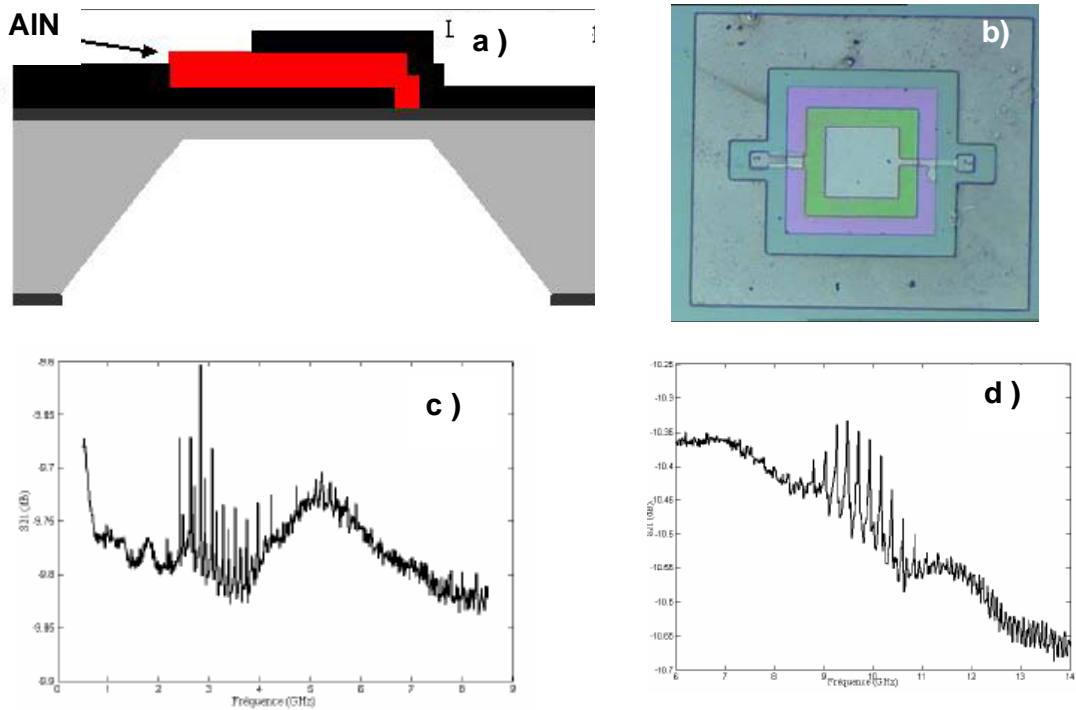


Figure III.36: (a) L'empilement de différentes couches et (b) Le résonateur  
 (c) la réponse de mesure du circuit pour le film déposé par PVD  
 (d) La réponse harmonique du résonateur.

Une comparaison (figure III.37) entre les résultats de simulation d'un résonateur 3 GHz et la réponse expérimentale montre une très bonne corrélation entre les deux courbes.

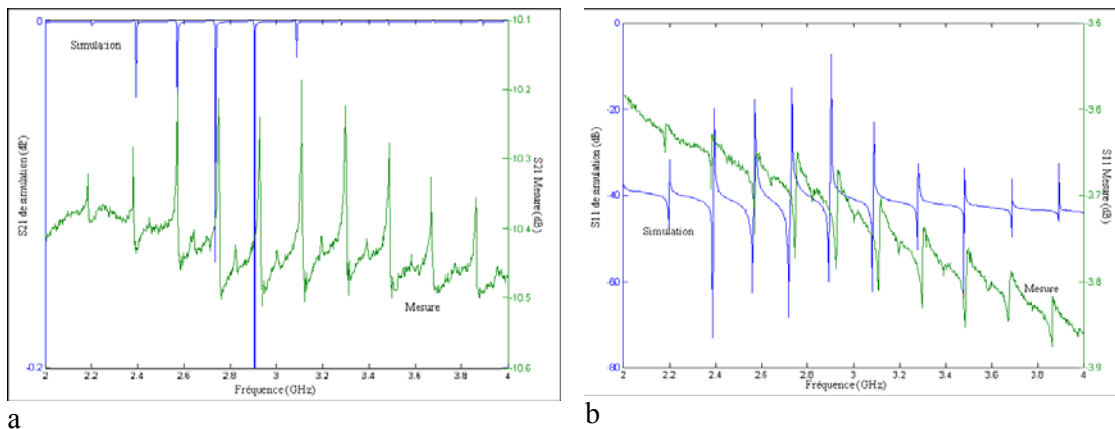


Figure III.37 : Comparaison des réponses (a) en transmission et (b) en réflexion.

## VIII. Conclusion

Dans ce chapitre, consacré à l'étude de la croissance des films de nitrure d'aluminium déposés à basse température ( $< 150^\circ \text{C}$ ) par pulvérisation magnétron DC, nous avons tout d'abord étudié l'influence des paramètres de dépôts : distance inter-électrode, pression de décharge, puissance de décharge et taux d'azote. Cette première partie nous a permis de déterminer 2 points de fonctionnement, le premier nous permettant d'obtenir des couches préférentiellement orientées (10-10) et le second nous permettant d'obtenir des couches préférentiellement orientées (0002).

Nous avons ensuite mené une étude en fonction de l'épaisseur d'AlN déposée et mis en évidence un pic de contrainte en début de croissance puis une relaxation de cette dernière avec l'épaisseur. En ce qui concerne la structure des films, nous avons systématiquement observé une amélioration de la qualité cristalline avec l'épaisseur.

Enfin, nous avons montré que ces dépôts étaient piézoélectriques avec de bonnes performances ( $d_{33} = 1,96 \text{ pm/V}$ ; vitesse acoustique = 5000 m/s et fréquence de résonance autour de 3 GHz) compte tenu du fait que les interfaces AlN/électrodes n'ont fait l'objet d'aucune optimisation. Des résultats récents<sup>51,52</sup> montrent qu'une sous-couche d'AlN de quelques dizaines de nanomètre permet une croissance de meilleure qualité cristalline de l'électrode (Mo, Ti...) ainsi qu'une croissance de la couche d'AlN immédiatement texturée (0002) sans interface amorphe ou polycristalline. C'est une des nombreuses perspectives qui peut être envisagé pour ce travail.



## Références

- <sup>1</sup> Xiao-Hong Xu, Hai-Shun Wu, Cong-Jie Zhang and Zhi-Hao Jin, *Thin Solid Films* 388(2001), p 62.
- <sup>2</sup> J.E. Greene, Sundgren and Hultman, *Appl. Phys. Lett.*, 67 (1995), p 2928.
- <sup>3</sup> M. Ishihara, S.J. Li, H. Yumoto, K. Akashi and Y. Ide, *Thin Solid Films*, 316 (1998), p 152.
- <sup>4</sup> Yiping Chen, Ruzhi Wang, Bo Wang, Tao Xing, Xuemei Song, Mankang Zhu, Hui Yan, *J. Cryst. Growth*, 283 (2005), p 315.
- <sup>5</sup> Y-Z. You, Daeil Kim, *Thin Solid Films*, 515 (2007), p 2860.
- <sup>6</sup> Marc. Verite, These : université de Limoges Le 14 novembre (2002)
- <sup>7</sup> B. Wang, Y.N. Zhao and Z. He, *Vacuum*, 48 (5), (1997), p 427.
- <sup>8</sup> Hao Cheng, Yong Sun, Peter Hing, *Thin Solid Films*, 434 (2003) p 112.
- <sup>9</sup> Cyril Duquenne, Bogdhan Popescu, P-Y. Tessier, M-P Besland, Yves Scudeller, Christian Brylinski, Sylvain Delage, M-A. Djouadi, *Plasma Polymers and Processes*, 4 (2007) S1-S5.
- <sup>10</sup> Hao Cheng and Peter Hing, *Surf. Coat. Techn.*, Vol 167, Issue 2-3, 22 April (2003), p 297.
- <sup>11</sup> V. Brien, P. Pigeat, *J. Cryst. Growth*, 299 (2007), p 189.
- <sup>12</sup> M. Akiyama, T. Kamohara, K. Kano, A. Teshigahara, and N. Kawahara, *Appl. Phys. Lett.*, 93, (2008), p 021903.
- <sup>13</sup> C.R. Aita et C.J. Gawlak. *J. Vacc. Scie. Tech*, A1(2), (1983), p 403.
- <sup>14</sup> R. Mientus a., K. Ellmer *Sur. Coat. Tech*, 116–119 (1999), p 1093.
- <sup>15</sup> Enrique Iborra, Marta Clement, Jesus Sangrador, Alfredo Sanz-Hervas, Lucia Verara and Miguel Aguié IEEE *Transaction on ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency control*, volume 51, NO3 (1986), p 352.
- <sup>16</sup> C. Duquenne, Thèse Université de Nantes, 2008.
- <sup>17</sup> Tilo P. Drusedau, Jürgen Blasing *Thin Solid Films* 377 (2000), p 27.
- <sup>18</sup> « Properties of Group III Nitrides » in J.H. Edgar (Ed), London : INSREC, 1994.
- <sup>19</sup> David Martin, Ventsislav Yantchev, Ilia Katardjiev *Sensors and Actuators A* 141 (2008) , p 598 .
- <sup>20</sup> T. Prokofyeva, M. Seon, J. Vanbuskirk, et al., *Phys. Rev. B* 63 (2001), p 125313.
- <sup>21</sup> Sanz-Hervas, E. Iborra, M. Clement, J. Sangrador, M. Aguilar, *Diamond and Related Materials* 12, (2003), p 1186.
- <sup>22</sup> J. Olivares, S. González-Castilla, M. Clement, A. Sanz-Hervás, L. Vergara, J. Sangrador and E. Iborra *Diam. Relat. Mater.*, Vol 16, Issue 4-7 (2007), p 1421.
- <sup>23</sup> F. Sémard, Y. Cordier, N. Grandjean, F. Natali, B. Damilano, S. Vézian, and J. Massies *Physica Status Solidi (a)* 188 (2001), p 501.
- <sup>24</sup> P. Martin, R. Netterfield, T. Kinder et A. Bendavid. *Applied Optics*, vol. 31, (1992), p 6734.
- <sup>25</sup> G.G. Stoney, *Proc. Soc. Lond.*, A 82, (1909), p 172.
- <sup>26</sup> F. Martin, P. Muralt, M.-A. Dubois and A. Pezous, *J. Vac. Sci. Tech.*, A22(2), (2004), p 361.
- <sup>27</sup> Si-Hyung Lee, Ki Hyun Yoon, *Thin Solid Films*, 435 (2003), p 193.
- <sup>28</sup> W. J. Meng, J.A. Sell, G. L. Eesley and T. A. Perry, *J. Appl. Phys.* 74 (4), (1993), p 2411.
- <sup>29</sup> Vincent Mortet, thèse de doctorat Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis 2001.
- <sup>30</sup> G. Carlotti, G. Gubbiotti, F.S. Hickernell, H.M. Liaw, G. Socino, *Thin Solid Films* (1997), p 310.
- <sup>31</sup> Jin, Ping; Maruno, Shigeo, *Jap. J. Appl. Phys.*, Vol 30, Iss 9R, (1991), p 2058.
- <sup>32</sup> J-H Choi, Jong Yong Lee et Jin Hyeok Kim, *Thin Solid Films* 384(2001), p 166.
- <sup>33</sup> Bassam Abdallah, thèse de doctorat Université de Nantes 2008
- <sup>34</sup> M.E. Levinstein, S.L. Rumyantsev, M.S. Shur, *Properties of Advanced Semiconductors Materials*, John Wiley & Sons Ed. (New York, 2001).
- <sup>35</sup> M. Detalle, D. Rémiens, L. Lebrun and D. Guyomar, *J. Appl. Phys.* 100, (2006), p 094102.
- <sup>36</sup> Romain Herdier, David Jenkins, Elhadj Dogheche, Denis Rémiens, and Miroslav Sulc, *Review of Scientific Instruments*, 77, (2006), p 093905.
- <sup>37</sup> M.A. Dubois, P. Muralt, *J. Appl. Phys.* vol. 89 n°11 (2001), p 6389.
- <sup>38</sup> F. Martin, P. Muralt, M.A. Dubois, A. Pezous, *J. Vac. Sci. Tech.*, A 22 (2004), p 361.
- <sup>39</sup> C. Cibert : Thèse de l'Université de Limoges (2007), n° : 57-2007
- <sup>40</sup> A. Sanz-Hervás, M. Clement, E. Iborra, L. Vergara, J. Olivares, J. Sangrador, *Appl. Phys. Lett.* vol. 88 (2006), p 161915.
- <sup>41</sup> V. Mortet, M. Nesladek, K. Haenen, A. Morel, M. d'Olienslaeger, M. Vanecek, *Diam. Relat. Mater.* 13 (2004), p 1120.

- 
- <sup>42</sup> K. Tsubouchi, K. Sugai, N. Mikoshiba, Proceedings of the IEEE Ultrasonic Symposium (IEEE, New York, 1982), p 340.
- <sup>43</sup> Morito Akiyama, Toshihiro Kamohara, Kazuhiko Kano, Akihiko Teshigahara, and Nobuaki Kawahara, Appl. Phys. Lett., 93, (2008), p 021903.
- <sup>44</sup> B.C. Ko, S.B. Jun, C.W. Nam, K.C. Lee, Proceedings of the 7th Korea-Russia International Symposium KORUS (2003), p 216.
- <sup>45</sup> M. Clement, L. Vergara, J. Sangrador, E. Iborra, A. Sanz-Hervas, Ultrasonics 42 (2004), p 403.
- <sup>46</sup> V. Mortet, M. Nesladek, J. d'Haen, G. Vanhoyland, O. Elmazria, M.B. Assouar, P. Alnot, M. d'Olienslaeger, Phys. Stat. Sol. 193-3 (2002), p 482.
- <sup>47</sup> V. Mortet, A. Vasin, P-Y. Jouan, O. Elmazria, M-A. Djouadi, Surf. Coat. Tech, 176 (2003), p 88.
- <sup>48</sup> G.F. Iriarte, J. Appl. Phys. vol. 93 n°12 (2003), p 9604
- <sup>49</sup> Humberto Campanella, Arantxa Uranga, Albert Romano-Rodríguez, Josep Montserrat, Gabriel Abadal, Nuria Barniol, Jaume Esteve, Sensors and Actuators A 142 (2008), p 322
- <sup>50</sup> Kok-Wan Tay; Long Wu; Cheng-Liang Huang; Meng-Shan Lin, Ultrasonics, 2003 IEEE Symposium on Volume 2, Issue , 5-8 Oct. (2003), p 2024.
- <sup>51</sup> T. Kamohara, M. Akiyama, N. Ueno, K. Nonaka, H. Tateyama, J. Cryst. Growth 275 (2005), p 383.
- <sup>52</sup> Humberto Campanella, Arantxa Uranga, Albert Romano-Rodríguez, Josep Montserrat, Gabriel Abadal, Nuria Barniol, Jaume Esteve, Sensors and Actuators A 142 (2008), p 322

## **Chapitre 4**

### **Optimisation par la méthode des plans d'expérience**

#### **I. Introduction**

La pulvérisation cathodique a été décrite précédemment et on a vu que c'est une méthode de dépôt d'AlN en couche mince efficace pour l'obtention de film orienté à axe c. L'orientation des cristaux, la dureté et l'épaisseur des films, comme il a été décrit précédemment, dépendent énormément de plusieurs paramètres de dépôt tels que la pression de pulvérisation, la puissance, la concentration d'azote ainsi que la distance cible /substrat. L'influence de chaque paramètre a été étudiée indépendamment : lorsqu'un paramètre variait les deux autres étaient maintenus constants. Par conséquent, cette approche ne nous permet pas de prédire les conditions de pulvérisation optimales car cela va demander un nombre indéterminé d'expériences. Nous avons donc décidé d'utiliser la méthode des plans d'expérience afin d'optimiser le procédé pour obtenir le film souhaité. Pour ce travail, où on s'est intéressé plus particulièrement à l'orientation privilégiée (0002) et la dureté, nous avons employé le logiciel NEMROD<sup>1</sup>, la méthodologie des surfaces de réponse (RSM) a été adoptée. Les applications les plus étendues de RSM sont dans les pays industrialisés, en particulier dans les cas où on a plusieurs variables d'entrée qui influencent potentiellement une certaine mesure ou la caractéristique de qualité d'un produit ou d'un procédé. Cette mesure ou caractéristique de qualité s'appelle la réponse.

#### **II. Quelques rappels sur le principe des plans d'expériences**

Les applications des plans d'expériences deviennent de plus en plus nombreuses. La méthodologie des plans d'expériences permet une recherche expérimentale planifiée appelée « plans d'expériences ». Elle va aider l'expérimentateur à structurer sa démarche expérimentale de manière différente, à confronter et à valider ses propres hypothèses, à mieux comprendre les phénomènes étudiés et à résoudre les problèmes.

Le succès des plans d'expérience est en partie lié aux besoins de compétitivité des entreprises mais aussi, à une envie de changer la manière de faire les expérimentations. Actuellement,

l'image du chercheur solitaire tenant compte de son flair pour diriger sa recherche a vieilli, les chercheurs et les ingénieurs reconnaissent donc la nécessité d'une démarche rationnelle<sup>2</sup>.

## **II-1.Méthodologie des plans d'expériences**

### **II-1-1. Pourquoi faire des plans d'expériences ?**

Les progrès des sciences et de la technologie sont étroitement liés aux réponses que l'homme a pu apporter aux interrogations que lui pose régulièrement la nature. Ces réponses résultent le plus souvent d'une analyse des observations expérimentales obtenues par une approche méthodologique rigoureuse. Nous pouvons donc dire que, sans expérimentation physique ou numérique, il n'y a pas de solution. L'expérimentation est donc un des moyens privilégiés pour acquérir ou améliorer les connaissances mais, doit être optimisée car l'objectif est d'obtenir des informations les plus fiables possibles en un minimum d'essais.

### **II-1-2. Qu'est ce qu'un plan d'expérience ?**

Les plans d'expériences constituent essentiellement une stratégie de planification d'expériences afin d'obtenir des conclusions solides et adéquates de manière efficace et économique. La méthodologie des plans d'expériences se base sur le fait qu'une expérience convenablement organisée, conduira fréquemment à une analyse et à une interprétation statistique relativement simple des résultats.

### **II-1-3.Historique et état de l'art**

La méthode des plans d'expérience est à la fois nouvelle et ancienne<sup>3</sup>. Nouvelle pour l'ingénierie mécanique et électronique, qui traditionnellement, est portée par des sciences exactes. On prend conscience aujourd'hui que loin de nier la connaissance technique, la méthode des plans d'expériences la valorise. Initialement développés et mis en pratique par le mathématicien britannique Sir Ronald Fischer<sup>4</sup>, au début des années 30, les plans d'expériences ont servi à quantifier l'effet des facteurs contrôlés par l'expérimentateur dans un contexte soumis à de nombreuses source d'hétérogénéité.

Après 1945, les plans d'expériences suscitent de nombreuses publications et recherches dans le monde anglo-saxon. Des statisticiens comme Yates, Cochran, Plackett et Burmann,

enrichissent et divulguent la méthode<sup>5,6,7</sup>. Box et Hunter<sup>8</sup>, s'appuyant sur les travaux de Yates, développent des méthodes particulières de construction de plans d'expériences fractionnaires à deux niveaux (criblage). Ils s'intéressent à l'étude des facteurs quantitatifs et introduisent, dans les années 60, les modèles de surface de réponses associés à des plans comme des plans composites centés.

Cependant à l'époque, seuls des statisticiens spécialistes pouvaient mettre en œuvre ces méthodes. A partir des années 50, en s'attaquant à l'amélioration de la qualité, le Japon imprime un nouveau souffle. Taguchi et Masuyama élaborent des tables permettant de construire des plans d'expériences adaptés à la majorité des problèmes industriels<sup>9,10</sup>. Le mérite de Taguchi est d'avoir contribué à une méthodologie facile à appliquer. Initialement difficiles d'accès, ces méthodes se laissent adapter, vulgariser pour conquérir un cercle d'utilisateurs de plus en plus large.

Elles trouvent donc une nouvelle jeunesse en encourageant le travail de groupe, la mise en commun et la synergie des savoirs et du savoir faire, et la réflexion préalable avant l'action.

Les applications des plans d'expériences ont tendance actuellement à se diversifier ; on voit donc l'émergence de nouveaux plans. Leur diffusion à grande échelle dans les entreprises, leur enseignement et leurs applications dans les universités en sont encore à leurs débuts. L'effort amené par Taguchi se poursuit et des logiciels de plus en plus conviviaux destinés à la construction et à l'analyse de plan d'expériences se développent.

#### **II-1-4. Optimisation – Plans à surfaces de réponses**

Il existe différentes méthodes d'optimisation parmi lesquelles on peut citer les plans d'expériences pour l'étude des surfaces de réponses. La plupart de nos études seront des problèmes d'optimisation. Cette méthode permet la recherche des niveaux optimaux des facteurs pour atteindre un niveau de réponse souhaité.

### **II-2. Vocabulaire utilisé**

#### **II-2-1. Réponses, facteurs, niveaux**

Avant d'aborder le principe des plans d'expériences, il est important de préciser le vocabulaire utilisé. Les phénomènes étudiés sont mis sous la forme mathématique suivante :

$$Y = f(U_{ij}) \quad (IV-1)$$

où Y, la grandeur à laquelle s'intéresse l'expérimentateur, est appelée la réponse,  $U_{ij}$ , les variables (naturelles) qui influencent un phénomène, sont appelées les facteurs, f est une fonction mathématique qui prédit les variations de la réponse selon les différentes valeurs données aux  $U_{ij}$ : en principe il s'agit d'un polynôme du premier ou deuxième degré dans le cas des plans d'expériences.

Lorsque l'on étudie un facteur  $U_{ij}$ , on définit toujours, en fonction des besoins de l'étude, une valeur inférieure et une valeur supérieure. Les variations du facteur sont donc limitées par deux bornes qui sont appelées niveau bas et niveau haut. On désigne le niveau bas (codé -1) par le signe moins (-) et le niveau haut (codé +1) par le signe (+).

### II-2-1-1. Facteurs et niveaux

Un travail préalable représentant le plan de criblage nous a permis d'identifier les 3 facteurs utilisés qui sont la pression, la puissance (intensité du courant) et enfin le taux d'Azote.

On définit aussi le domaine expérimental qui détermine la limite de variation des facteurs  $U_{min}$  et  $U_{max}$  à l'intérieur desquelles on définira des niveaux  $U_i$ . (voir tableau IV-1)

Notation	Facteur	Unité	Centre	Pas de variation	$U_{min}$	$U_{max}$
$U_1$	Pression	Pa	4	1	2	6
$U_2$	Courant	A	375	21	312	438
$U_3$	% Azote	%	25	8	17	33

Tableau IV-1 Domaine expérimental

### II-2-1-2. Réponses pour le plan d'optimisation

Seules les sorties correspondants à la qualité du film ont été pris en considération (orientations privilégiées (0002) et (10-10) , dureté et épaisseur).

### II.2.2. Variables codées

Pour pouvoir comparer entre eux les « poids » des paramètres, on préfère ne pas utiliser les valeurs des variables naturelles  $U_{ij}$  qui dépendent des unités utilisées. Pour surmonter cette

difficulté, on utilise les valeurs des variables codées  $X_{ij}$  dont l'origine correspond au centre du domaine expérimental. Les valeurs des variables codées sont définies de la manière suivante :

$$X_{ij} = (U_{ij} - U^0_j) / \Delta U_j \quad (\text{IV-2})$$

avec  $X_{ij}$ : valeur de la variable codée  $j$  pour l'expérience  $i$

$U_{ij}$  : valeur de la variable naturelle  $j$  à l'expérience  $i$

$U^0_j$  : valeur de la variable naturelle au centre du domaine

$\Delta U_j$  : pas de variation de la variable naturelle  $j$  (moitié de l'écart entre la valeur maximum et la valeur minimum de la variable).

Les variables codées ainsi obtenues sont des nombres sans dimension, indépendants des unités, directement comparables entre eux. Au niveau bas de la variable réelle sera donc associé le niveau -1 de la variable codée et de même le niveau haut de la variable réelle sera associé au niveau +1 de la variable codée. Le modèle sera toujours calculé à l'aide des variables codées puis pour une meilleure lisibilité nous repasserons en variables naturelles pour l'exploitation des résultats.

### **II.2.3. Domaine expérimental**

Avant toute étude il faut définir le domaine dans lequel on doit travailler, c'est à dire les limites entre lesquelles chaque facteur expérimental va varier. A partir de l'espace où peuvent varier ces facteurs, on déterminera le domaine expérimental possible, du fait des contraintes théoriques, expérimentales et techniques.

#### **II-2-3-1. Géométrie du domaine expérimental**

- **Définition du domaine expérimental**

La définition du niveau minimal et du niveau maximal pour chacun des facteurs ( tableau IV-1) permet de délimiter le domaine expérimental. Dans ces plans d'expériences (plan à surfaces de réponses), les niveaux des facteurs sont définis, le plus souvent, à partir de critères algébriques ou géométriques lors de la construction de la matrice d'expériences.

- **Géométrie sphérique ou cubique**

La matrice d'expérience peut être établie au sein d'un domaine sphérique ou cubique ; ce choix est essentiellement lié à la présence ou non d'un réglage de référence, définissant généralement le centre du domaine.

- Domaine sphérique : l'expérimentateur désire explorer la zone du plan autour de son centre défini comme point de référence.
- Domaine cubique : l'expérimentateur désire prévoir les variations de la variable de réponse pour des combinaisons des niveaux extrêmes des facteurs.

Nous avons choisi ici un domaine sphérique.

### III. Présentation de la méthodologie adoptée

L'objectif de notre étude est de déterminer l'influence des paramètres de décharge sur l'orientation privilégiée axe c et la dureté des film AlN obtenus par pulvérisation cathodique. Nous allons modéliser expérimentalement chacune des réponses avec un modèle du second degré en utilisant la méthodologie des surfaces de réponse qui peut être décrite comme étant une collection de techniques statistiques et mathématiques utiles pour développer, améliorer et optimiser des procédés.

Dans notre cas, les variables d'entrée, également appelées les facteurs, sont la pression de décharge ( $U_1$ ), le courant de décharge ( $U_2$ ) et le pourcentage d'azote ( $U_3$ ) et les réponses ( $Y_1$ ) l'épaisseur du film d'AlN (nm), ( $Y_2$ ) l'intensité des pics de diffraction (0 0 0 2) (cps) ( $Y_3$ ) l'intensité des pics de diffraction (10-10) (cps) et ( $Y_4$ ) la dureté du film (Gpa).

Les réponse  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Y_3$  et  $Y_4$  dépendent des variables d'entrée (cf relation IV-1). On rappelle que notre intéressement sera porter plus particulièrement sur les réponses  $Y_2$  et  $Y_4$ .

#### III.1.Modèle utilisé

On rappelle que l'étude des surfaces de réponse est associé à l'utilisation des polynômes de degré 2 qui s'écrivent sous la forme générale suivante :

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k b_{ij} x_i x_j \quad (\text{IV-3})$$



Dans le cas présent le modèle polynomial de forme générale s'écrit donc :

$$y_i = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + \text{résidus} \quad (\text{IV-4})$$

Le nombre d'inconnues d'un polynôme de degré 2 est établi à partir de la formule suivante :

$$p = \frac{(k+2)!}{k!2!} \Rightarrow p = \frac{(k+2)(k+1)}{2}$$

Soit dans cet exemple :  $p = \frac{(3+2)!}{3!2!} \Rightarrow p = 10$  inconnues

L'écriture du modèle permet de définir le nombre d'inconnues à estimer à partir de l'analyse des résultats d'essais, suite au résultat du plan d'expérimentation. L'analyse mathématique des résultats d'essais s'appuie sur la méthode des moindres carrés pour l'estimation des inconnues du modèle.

Dans notre étude nous avons étudié trois facteurs, donc il faudra estimer 10 coefficients :

On aura à estimer des termes appartenant à 4 familles :

$b_0$  : terme constant

$b_i$  : terme de premier degré

$b_{ii}$  : terme carré

$b_{ij}$  : terme rectangle

Pour calculer les coefficients du modèle, on a à résoudre le système matriciel suivant:

$$Y = X.B \quad (\text{IV-5})$$

avec Y : matrice des réponses

X : matrice du modèle

B : matrice des coefficients

La résolution de ce système par la méthode des moindres carrés<sup>11</sup> est obtenue par la formule suivante:

$$B = ({}^tX.X)^{-1} {}^tX.Y \quad (\text{IV-6})$$

${}^tX$  est la matrice transposée de X

### III-2. Construction du plan d'expériences

Le nombre de lignes d'une matrice d'expériences destinée à l'étude des surfaces de réponse croît très rapidement en fonction du nombre de facteurs. Ainsi, l'emploi de cette méthode se limite à l'étude de quatre ou cinq facteurs continus tout au plus.

Le plan d'expériences illustré dans ce chapitre a été proposé par D. H. Doehlert en 1970, plus couramment appelé matrice de Doehlert.

### III-3. Objectif de la construction d'une matrice de Doehlert

Par définition, comme pour le plan d'expériences, on doit respecter la relation ;

$$p \leq N \quad \text{dans notre cas} \quad N \geq 10$$

La géométrie sphérique ou cubique ainsi que le nombre de niveaux qu'il est possible de réaliser influence la construction de la matrice d'expériences. En effet, le nombre de niveau influence la restitution des courbures de la réponse en fonction de leurs variations.

Nous allons préciser dans ce chapitre la méthode de construction des plans d'expériences proposés par D. H. Doehlert en 1970, à partir de considérations uniquement géométriques.

Les matrices de Doehlert sont des matrices asymétriques pour lesquelles tous les facteurs ne possèdent pas le même nombre de niveaux et dont le nombre de traitements expérimentaux distincts obéit à la relation suivante :  $N = k^2 + k + 1$  (IV-7)

$$N = 3^2 + 3 + 1 = 13 \quad \text{expériences à réaliser}$$

#### III-3-1. Principe de construction d'un réseau uniforme de Doehlert

De manière à illustrer ce principe, nous allons simplifier en commençant la construction d'un domaine défini par deux facteurs  $X_1$  et  $X_2$ . N'oublions pas qu'ici nous fonctionnons avec les variables codées des facteurs  $X_1$  et  $X_2$ .

Les essais sont disposés sur un cercle de rayon unitaire (figure IV-1), à l'exception du centre du domaine qui représente le réglage ou la formule de référence, à partir duquel on s'appuie pour construire un simplexe initial. Un simplexe est une figure comportant un sommet de plus

que la dimension de l'espace dans lequel il est représenté. Ici, on est dans un espace à deux dimensions, donc le simplexe sera une figure à trois sommets.

Dans le cas des réseaux uniformes de Doehlert, on utilise un simplexe régulier, c'est-à-dire un triangle équilatéral, avec une longueur d'arrête égal à un. Le simplexe est un triangle de trois expériences construit selon les propriétés figurant dans le tableau (IV-2).

Lignes simplexes	X1	X2	X3
Ligne simplexe 1	0.00000	0.00000	0.00000
Ligne simplexe 2	1.00000	0.00000	0.00000
Ligne simplexe 3	0.50000	0.86603	0.00000
Ligne simplexe 4	0.50000	0.28868	0.81650

Tableau IV-2 Coordonnées des sommets des simplexes initiaux pour 3 facteurs

Les autres lignes de la matrice d'expériences sont obtenues en appliquant des relations de symétrie de façon à couvrir uniformément la circonférence du cercle de rayon unitaire.

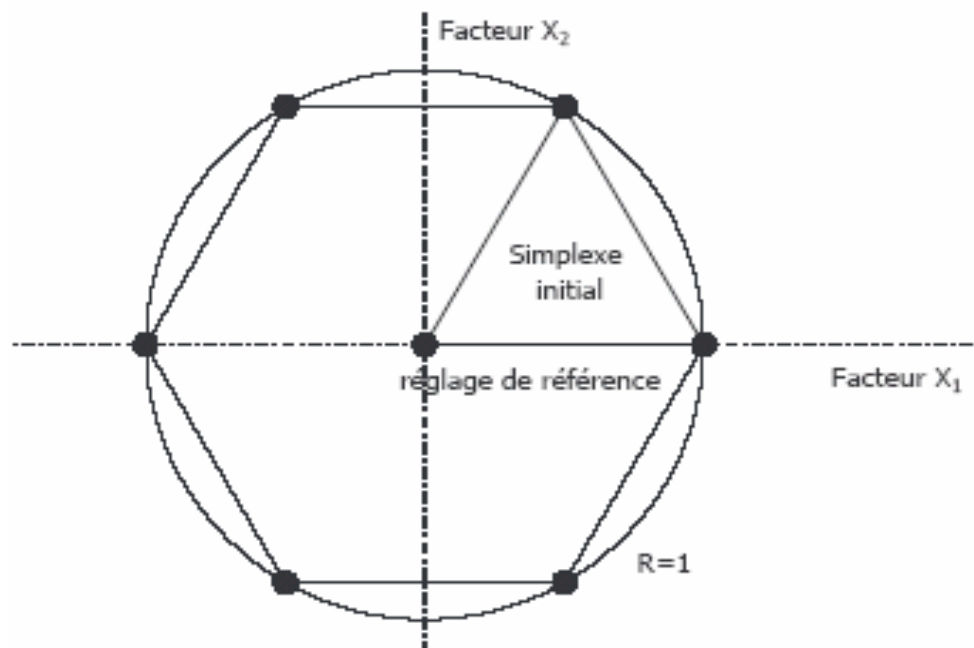


Figure IV-1. Réseau uniforme de Doehlert (pour 2 facteurs)

Le tableau IV-2 représente la matrice d'expériences obtenue pour trois facteurs. La colonne construction indique comment sont calculées les différentes lignes de la matrice d'expériences :

- les lignes appelées Lignes Simplexes 1, 2, 3, 4 indiquent qu'il faut se référer aux lignes correspondantes du tableau X1

- les autres constructions indiquent les opérations à faire (voir tableau IV-3) pour obtenir les valeurs de la ligne correspondante. Par exemple, pour la ligne 10, il faut faire l'opération (ligne 2) – (ligne 8).

Lignes	X1	X2	X3	Construction
1	0.00000	0.00000	0.00000	Ligne Simplexe 1
2	1.00000	0.00000	0.00000	Ligne Simplexe 2
3	-1.00000	0.00000	0.00000	(1) – (2)
4	0.50000	0.86603	0.00000	Ligne Simplexe 3
5	-0.50000	-0.86603	0.00000	(1) – (4)
6	0.50000	-0.86603	0.00000	(2) – (4)
7	-0.50000	0.86603	0.00000	(4) – (2)
8	0.50000	0.28868	0.81650	Ligne Simplexe 4
9	-0.50000	-0.28868	-0.81650	(1) – (8)
10	0.50000	-0.28868	-0.81650	(2) – (8)
11	0.00000	0.57735	-0.81650	(4) – (8)
12	-0.50000	0.28868	0.81650	(8) – (2)
13	0.00000	-0.57735	0.81650	(8) – (4)

Tableau IV-3 Matrice d'expériences associées à un réseau de DOEHLERT pour 3 facteurs

	X1	X2	X3
Ligne 2	1.00000	0.00000	0.00000
Ligne 8	0.50000	0.28868	0.81650

↓

Ligne 10	1.0 – 0.5	0.0 – 0.28868	0.0 – 0.81650
(2) - (8)	= 0.5	= - 0.28868	= - 0.81650

### III-3-2. Avantages des réseaux uniformes de Doehlert

- La matrice d'expériences est asymétrique. Le nombre de niveaux des facteurs est donc différent. C'est un avantage, car les contraintes d'une expérimentation peuvent amener à donner à une ou plusieurs variables le moins de niveaux possible. D'autres facteurs, au contraire, imposent qu'il y ait autant de niveaux que d'expériences
- Dans notre exemple, on pourra donc affecter :
  - 5 niveaux au facteur  $X_1$
  - 7 niveaux au facteur  $X_2$
  - 3 niveaux au facteur  $X_3$

Avec ces matrices, on peut explorer un domaine expérimental voisin, en réutilisant les points limitrophes de la nouvelle zone à explorer. De plus, ce réseau pourra être resserré, par exemple en divisant la taille de la maille initiale par 2, afin de préciser la connaissance de la zone à explorer.

- Il sera toujours possible d'ajouter de nouveaux facteurs, en faisant peu d'expériences que l'on rajoute au plan (ce qui n'est pas le cas des autres plans d'expériences !)
- Le nombre d'expériences à faire est peu élevé.

## **IV- Réalisation des expériences**

### **IV-1. Matrice de Doehlert**

Ce type de plan est utilisable pour un nombre quelconque de facteurs. Nous indiquons la matrice correspondant à un plan de Doehlert pour trois facteurs (tableau IV-1) Les matrices d'expériences de Doehlert présentent une distribution uniforme des points expérimentaux dans l'espace des variables codées, dans le cas de trois facteurs (tableau IV-4) les points expérimentaux sont situés au centre et aux 12 sommets d'un isocaèdre<sup>8,12,13,14</sup>. Ces matrices d'expériences permettent une démarche séquentielle dans l'étude d'une surface de réponse du second degré, c'est-à-dire soit changer le domaine d'étude en récupérant certains des points expérimentaux utilisés lors d'une précédente étude, soit ajouter par exemple un troisième facteur en ajoutant de nouveaux points expérimentaux à un plan d'expérience à deux facteurs . Le nombre d'expériences requis par une matrice de Doehlert est peu élevé et les nombres de niveaux différents pour les facteurs permettent de tenir compte de contraintes expérimentales lors de l'affectation des facteurs aux variables physiques.

N°Exp	X1	X2	X3
1	1.00000	0.00000	0.00000
2	-1.00000	0.00000	0.00000
3	0.50000	0.86603	0.00000
4	-0.50000	-0.86603	0.00000
5	0.50000	-0.86603	0.00000
6	-0.50000	0.86603	0.00000
7	0.50000	0.28868	0.81650
8	-0.50000	-0.28868	-0.81650
9	0.50000	-0.28868	-0.81650
10	0.00000	0.57735	-0.81650
11	-0.50000	0.28868	0.81650
12	0.00000	-0.57735	0.81650
13	0.00000	0.00000	0.00000
14	0.00000	0.00000	0.00000
15	0.00000	0.00000	0.00000

Tableau IV-4 Matrice de Doehlert pour trois facteurs

Les variables codées se trouvent dans un espace à trois dimensions, chaque  $i^{\text{ème}}$  expérience est représentée par un point  $(x_{i1}, x_{i2}, x_{i3})$  ou  $x_{ij}$  est une valeur numérique de  $X_j$  (tableau IV-4). Trois sont placés dans le centre et les 12 autres sont placés dans une sphère de rayon normalisé égal à 1 (Figure IV-3).

## IV-2. Plan d'expérience

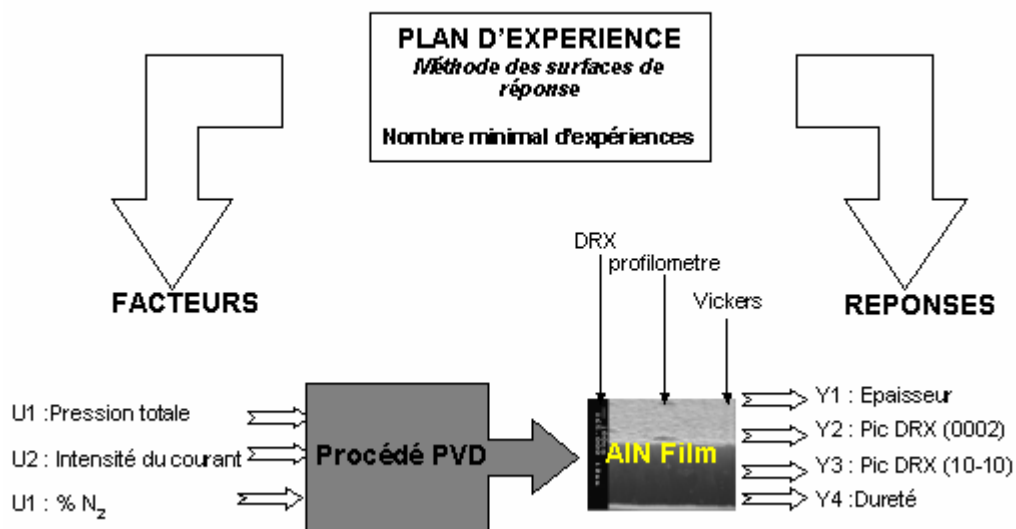


Figure IV-2. Représentation de l'utilisation de la méthode des réponses en surface

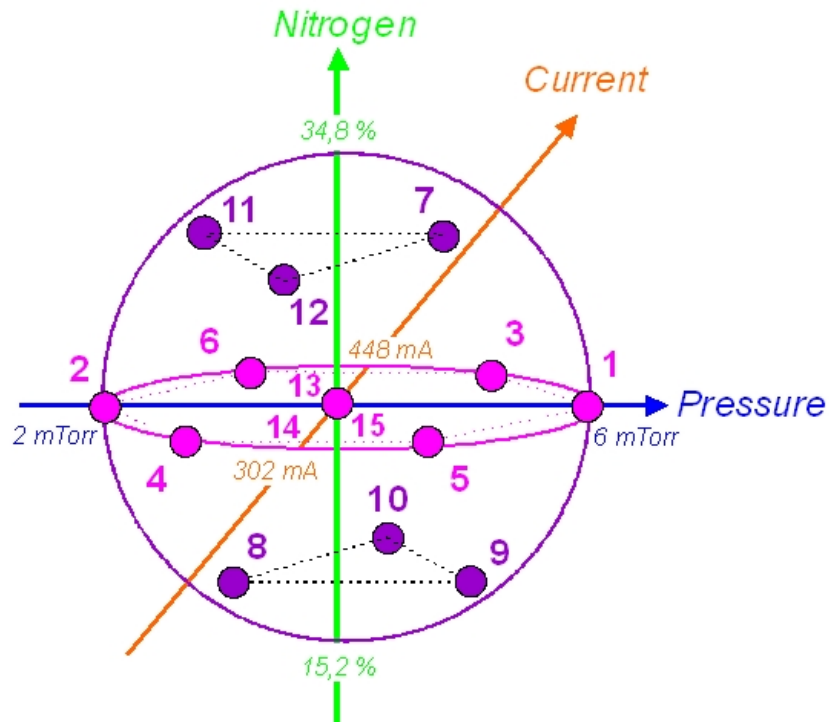


Figure IV-3. Représentation du domaine sphérique

Des expériences préliminaires (plan de criblage) ont été effectuées afin de déterminer les paramètres appropriés ainsi que le domaine expérimentale (tableau IV-4). La figure IV-2 représente la préparation expérimentale afin d'utiliser la méthode des surfaces de réponses.

On a choisit d'explorer un domaine sphérique (figure IV-3) centré au point 4mT, 375mA et 25% de N<sub>2</sub> et l'adapter à un model de second ordre. Ce qui nous mène à une matrice de Doehlert de 3 facteurs à laquelle correspond 13 expériences. Deux expériences ont été ajoutées au centre du domaine afin de vérifier l'adéquation de l'adaptation en utilisant une analyse de la variance. A noter que les expériences 1 à 6, 14 et 15 ont été faites en priorité dans le but d'utiliser la nature séquentielle du plan d'expérience de Doehlert

Le plan d'expérience ainsi obtenu est décrit dans le tableau IV-5. la colonne Rand indique l'ordre dans lequel les expériences ont été conduites.

N°Exp	Rand	Pression mTorr	Intensité mA	Azote %	Epaisseur (nm)	Pic (002)	Pic (100)	Dureté (GPa)
1	5	6	375	25	780	305	360	2,22
2	8	2	375	25	850	488	18,5	9,62
3	2	5	438	25	800	2756	105,5	10,90
4	7	3	312	25	600	347	83,5	14,25
5	6	5	312	25	570	213	234	12,35
6	3	3	438	25	830	4354	100	14,36
7	10	5	396	33	580	448	207	5,33
8	9	3	354	17	750	983	58,5	10,05
9	13	5	354	17	650	55	548,5	6,45
10	14	4	417	17	840	1111	199,5	15,72
11	11	3	396	33	750	584	45	7,20
12	12	4	333	33	500	247	101,5	16,30
13	15	4	375	25	810	1546	361,5	12,51
14	4	4	375	25	800	1896	84	10,44
15	1	4	375	25	800	2056	53,5	12,54

Tableau IV-5 Plan d'expérience et réponses analysées

Le tableau IV-6 représente le domaine de variation (domaine expérimental) de trois des paramètres de dépôt qui ont un effet certain sur la qualité du film AIN obtenu par pulvérisation cathodique à basse température.

Notation en variable naturelle	Facteur	Unité	Niveau inférieur	Niveau supérieur	Centre	Pas
U <sub>1</sub>	Pression	mTorr	2	6	4	1
U <sub>2</sub>	Intensité du courant	mA	312	438	375	21
U <sub>3</sub>	Pourcentage d'Azote	%	17	33	25	8

Tableau IV-6. Domaine expérimental

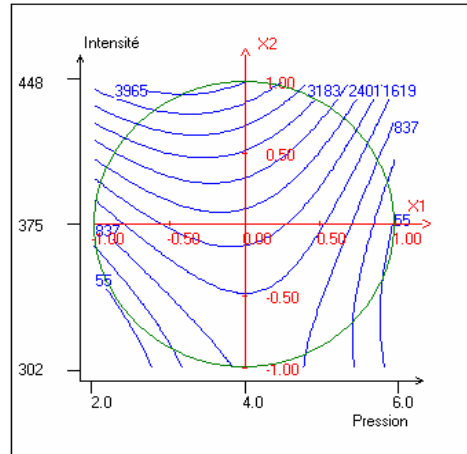
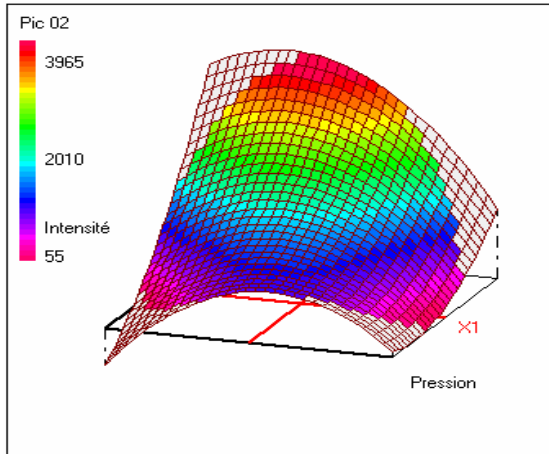
## V. Réponses étudiées

L'orientation cristallographique privilégiée (0002) est la réponse qui nous intéresse le plus ainsi que la dureté du film d'AIN. Ces deux réponses seront étudiées indépendamment.

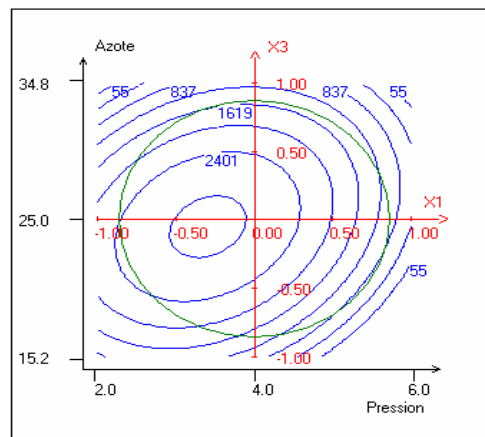
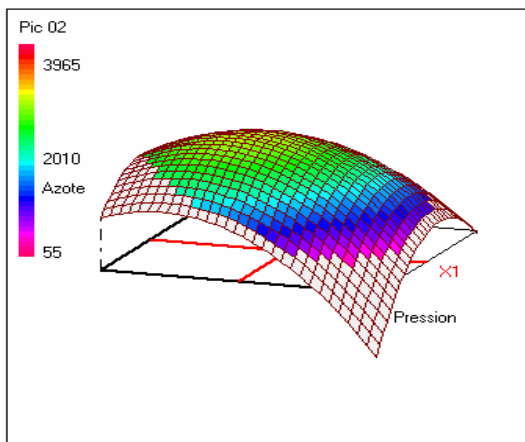


## V.1. Etude de l'orientation privilégiée (0002)

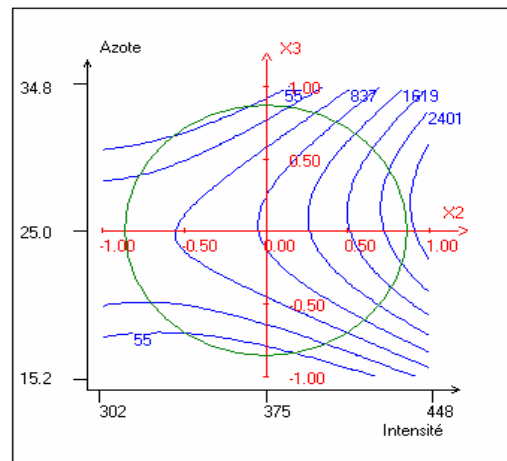
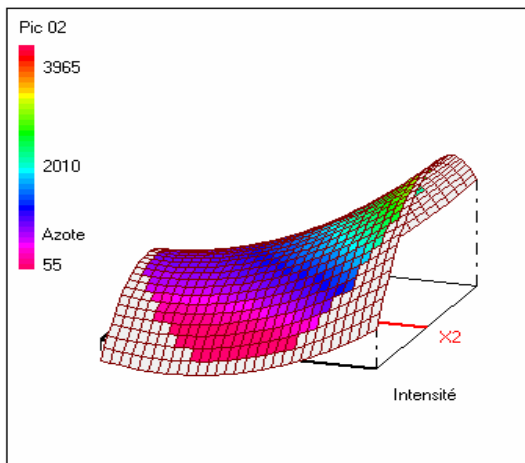
Les résultats expérimentaux sont récapitulés dans le tableau IV-5, Trois graphiques de surface de réponse et d'isoréponse sont représentés dans la figure IV-4. La surface pression/pourcentage d'azote présente un maximum pour une pression totale de 3,5 mTorr et 25% d'azote (figure IV-4-b). Bien qu'il y ait un nombre important d'articles traitant l'élaboration du nitrure d'Aluminium en couche mince et particulièrement de l'effet combiné de plusieurs paramètres de dépôt, un tel maximum n'est pas bien expliqué. En fait, l'influence de la pression sur le parcours libre moyen des particules est discuté en terme de taux de croissance<sup>15</sup> ou chauffage du film<sup>16</sup>, et l'influence du contenu de l'Azote dans la décharge est aussi discuté en termes de probabilité d'ionisation<sup>17</sup>, amorphisation du film<sup>18</sup> ou empoisonnement de la cible<sup>19</sup>. Sans la méthode des surfaces de réponse, il n'est pas facile de faire ressortir l'interaction entre la pression et le pourcentage d'azote et la nécessité d'un compromis entre ces deux facteurs. Par exemple, Akiyama et al<sup>20</sup>. ont également employé le plan d'expérience et l'analyse de la variance (ANOVA) pour évaluer les paramètres de pulvérisation les plus importants afin d'obtenir de l'AlN en couche mince fortement orienté axe-c. Ils ont constaté que la puissance rf (c'est à dire : le courant de décharge dans notre cas) et la pression de pulvérisation sont statistiquement significatives. La puissance rf était le facteur le plus significatif pour l'orientation cristallographique des films. L'effet de la concentration d'azote n'était pas statistiquement significatif.



a) Variation de la réponse - Pic (002) dans le plan : Pression, Courant  
 FACTEUR FIXE : - Azote = 25.0 %



b) Variation de la réponse - Pic (002) dans le plan : Pression, Azote  
 FACTEUR FIXE : - Courant = 375 mA



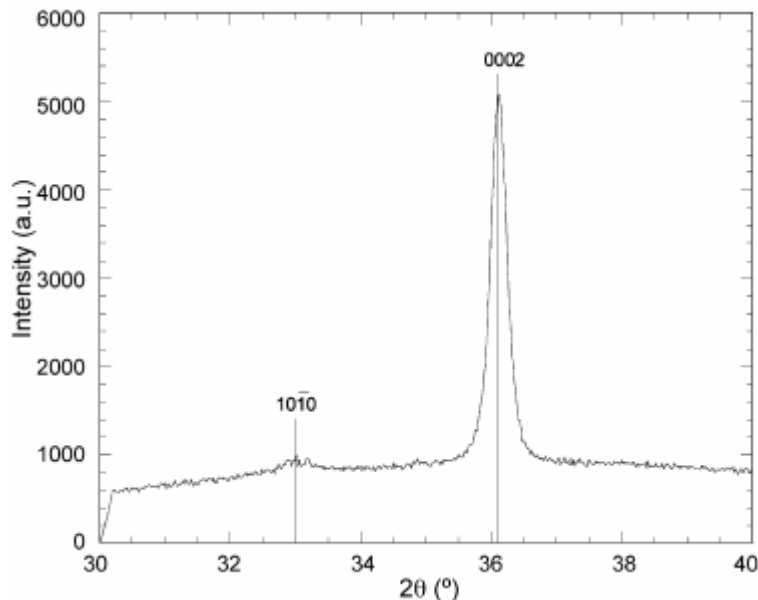
c) Variation de la réponse - Pic (002) dans le plan : Courant, Azote  
 FACTEUR FIXE : - Pression = 4.0 mTorr

Figure IV-4 Graphiques des surfaces de réponse et isoréponses Y=Pic (0002)

En fait, une augmentation de la concentration en azote mène à des films amorphes<sup>21</sup> mais cet effet décevant peut être réduit par une augmentation de la puissance rf ou dc. Ainsi, sans l'étude d'interaction il est impossible d'arriver à un compromis entre la pression et le pourcentage d'azote. Néanmoins, ce maximum peut facilement être expliqué : dans le but d'obtenir de l'AlN en couches minces stœchiométriques, une quantité d'azote minimale doit être introduite (il n'y a aucun maximum) mais d'autre part une bonne cristallisation dans l'orientation (0002) exige assez d'énergie des espèces neutres pulvérisés<sup>22</sup>, pour cette raison on a un parcours libre moyen relativement élevé et une pression relativement basse.

Les autres surfaces de réponse (pression-courant de décharge et pourcentage d'azote-courant de décharge) indique qu'au plus le courant de décharge est élevé au plus l'intensité du pic de l'orientation (0002) est élevé dans le domaine expérimental. A ce stade on peut dire qu'il y un point de fonctionnement optimal<sup>23</sup> pour 3,5 mTorr, 20% d'Azote et 438 mA et les résultats statistiques paraissent acceptable avec un coefficient de régression multiple  $R^2$  égal à 0,90 tableau IV-7. Ce coefficient est une mesure de la quantité de réduction de la variabilité de Y obtenu en utilisant les variables de régression  $X_1, X_2, X_3$ . Cependant, une grande valeur de  $R^2$  n'implique pas nécessairement que le modèle de régression est bon.

On a élaboré une couche en utilisant les précédents paramètres expérimentaux optimaux (3,5 mTorr, 20% de  $N_2$  et 438 mA) et on a confirmé que l'orientation cristallographique est bien (0002) (figureIV-5).



FigureIV-5 DRX de la couche mince élaborée avec paramètres expérimentaux optimaux (3,5 mTorr, 20% de  $N_2$  et 438 mA)

## V.2. Analyse statistique de l'orientation privilégiée (0002)

Si on regarde d'une manière plus précise les résultats statistique, on remarque que  $R^2_A$  coefficient de régression ajusté défini par :

$$R^2_A = 1 - \frac{n-1}{n-P}(1-R^2) \quad (\text{IV-8})$$

où  $n=15$  est le nombre d'expériences et  $p= 10$  est le nombre de coefficients dans le modèle, est petit (0,72).

Ecart Type de la réponse	632.9
$R^2$	0.90
$R^2_A$	0.72
$R^2_{\text{pred}}$	N.D.
PRESS	30177802.000
Nombre de degrés de liberté	5

Tableau IV-7 Estimations et statistiques des coefficients : réponse : Pic(0002)

La grande différence entre  $R^2 = 0,90$  et  $R^2_A = 0,72$  veut vraisemblablement dire qu'il y a des termes non significatifs inclus dans le modèle.

L'erreur de prédiction de la somme des carrés (PRESS) est utilisée pour le calcul de  $R^2_{\text{pred}}$  qui est une mesure de la capacité prédictive du modèle de prédiction, soit :

$$R^2_{\text{prédiction}} = 1 - \frac{PRESS}{SS_T} \quad (\text{IV-9})$$

où  $SS_T$  est le total des sommes des carrés

$$SS_T = \sum_{i=1}^{i=n} (y_i - \tilde{y})^2 \quad (\text{IV-10})$$

où

$\tilde{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} y_i$  est la moyenne de  $n=15$  observations. Dans notre cas  $R^2_{\text{prédiction}}$  n'est pas défini

(ND) car PRESS est trop grand.

Les tests pour la significations de la régression sont effectuées par l'analyse des variances (ANOVA). La procédure des tests nous conduit à diviser la somme des carrés totale  $SS_T$  en une somme des carrés  $SS_R$  du au modèle (ou à la régression) et une somme  $SS_E$  du au résidus (ou erreur) soit :

$$SS_T = SS_R + SS_E \quad (\text{IV-11})$$

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Signification (%) (P-value)
Régression	1.79142E+0007	9	1.99046E+0006	4.9686	4.61 *
Résidus	2.00304E+0006	5	4.00609E+0005		
Validité	1.86698E+0006	3	6.22326E+0005	9.1474	10.0
Erreur	1.36067E+0005	2	6.80333E+0004		
Total	1.99172E+0007	14			

Tableau IV-8 Analyse de la variance : réponse: Pic (0002)

Les degrés de liberté qui sont  $p - 1 = 9$  pour  $SS_R$  et  $n - p = 5$  pour  $SS_E$  sont utilisés pour

calculer les carrés moyens  $MS_R = \frac{SS_R}{(p - 1)}$  et  $MS_E = \frac{SS_E}{(n - p)}$  et après calculer le rapport

$$F_0 = \frac{MS_R}{MS_E} \quad (\text{IV-12})$$

La signification (4,61%) calculée en utilisant une distribution de Fisher-Snedecor est plus petite que 5% on peut alors conclure qu'au moins une des trois variables  $X_1, X_2, X_3$  contribue d'une manière significative au modèle de régression.

La somme des carrés des résidus  $SS_E$  peut être divisée en deux composantes, soit,

$$SS_E = SS_{PE} + SS_{LOF} \quad (\text{IV-13})$$

où  $SS_{PE}$  est la somme des carrés due à l'erreur pure et  $SS_{LOF}$  est la somme des carrés due à la validité, la signification alors calculée est trop petite (10%), donc on rejette l'hypothèse que ce modèle décrit d'une manière la donnée.

Après cette première partie, nous pouvons conclure que la méthode des surfaces de réponse est très utile pour optimiser notre procédé mais malheureusement sans possibilité véritable de prévision et d'interprétation physique conséquente.

### V.2.1. Transformation de Box-Cox

Dans le but d'expliquer ces résultats statistiques décevants, nous avons décidé d'utiliser la transformation de Box-Cox qui nous mène à considérer une réponse corrigée  $Y^* = Y^\lambda$  avec

$\lambda=0,2$  donné par le logiciel (x). Une deuxième analyse de régression linéaire a été faite en utilisant les réponses corrigés  $Y^*$  avec :

$$Y^* = b_0^* + b_1^* X_1 + b_2^* X_2 + b_3^* X_3 + b_{11}^* X_1^2 + b_{22}^* X_2^2 + b_{33}^* X_3^2 + b_{12}^* X_1 X_2 + b_{13}^* X_1 X_3 + b_{23}^* X_2 X_3 \quad (\text{IV-14})$$

Pour chaque numéro d'expérience  $i$ , il est possible de calculer un résidu  $e_i^* = y_i^* - \hat{y}_i^*$  qui est la différence entre l'observation  $y_i^*$  et la prévision  $\hat{y}_i^*$  (Tableau IV-5). Les résidus jouent un rôle important dans l'adéquation du modèle. On peut voir dans le tableau IV-8 que les expériences 7 et 8 ont des résidus importants qui révèlent probablement qu'on a des problèmes avec ces points.

N°Exp	Yexp.	Ycalc.	Différence	Student-R	R-Student	D-Cook
1	3.139	2.880	0.259	1.548	1.920	0.719
2	3.449	3.708	-0.259	-1.548	-1.920	0.719
3	4.876	4.786	0.090	0.537	0.495	0.087
4	3.222	3.312	-0.090	-0.537	-0.495	0.087
5	2.922	2.982	-0.060	-0.356	-0.323	0.038
6	5.343	5.284	0.059	0.356	0.323	0.038
7	3.390	3.739	-0.349	-2.086	-5.172	1.305
8	3.967	3.619	0.348	2.086	5.172	1.305
9	2.229	2.428	-0.199	-1.192	-1.261	0.427
10	4.066	4.215	-0.149	-0.893	-0.871	0.239
11	3.575	3.376	0.199	1.192	1.261	0.427
12	3.010	2.861	0.149	0.893	0.871	0.239
13	4.343	4.488	-0.145	-0.533	-0.491	0.014
14	4.524	4.488	0.036	0.130	0.117	0.001
15	4.598	4.488	0.110	0.403	0.366	0.008

Tableau IV-9. Tableau des résidus : réponse : Pic (0002)

Pour comparer ces deux résidus (différences) avec les autres, il est nécessaire de prendre en considération les résidus interne  $r_i$  (Student-R) et les résidus externes  $t_i$  (R-Student) qui prend en compte la puissance de prédiction du modèle aux points expérimentaux. Il est aussi utile de considérer les distances de Cook  $D_i$  (D-Cook). Chaque  $D_i$  est fait d'un composant qui reflète à quel point le modèle s'adapte à la  $i^{\text{ème}}$  observation  $y_i^*$  et un composant qui mesure la distance qui sépare le point du reste des données. Une observation attentionnée des  $t_i$ ,  $r_i$  et  $D_i$  nous mène à éliminer les expériences 7 et 8 car les valeurs obtenus pour ces paramètres sont trop grands.

Pour chaque coefficient de régression  $\beta_j^*$  (ou  $\beta_{ij}^*$ ), il est possible de tester l'hypothèse de sa nullité.

L'hypothèse pour tester la signification de chaque coefficient de régression,  $\beta_j^*$  sont :

$$H_0 : \beta_j^* = 0$$

$$H_A : \beta_j^* \neq 0$$

Si l'hypothèse  $H_0 : \beta_j^* = 0$  n'est pas rejeté, cela indique que  $X_j$  peut être éliminer du modèle.

Le test statistique pour cette hypothèse est le test Student's qui nous mène à calculer une

valeur t où  $t_j = \frac{b_j^*}{se(b_j^*)}$  où  $b_j^*$  est l'estimation de  $\beta_j^*$  et  $se(b_j^*)$  est l'écart type de  $b_j^*$ .

On peut alors calculer une valeur significative (valeur P) qui est le risque d'erreur en rejetant l'hypothèse  $H_0 : \beta_j^* = 0$ , alors que c'est vrai. L'observation de ces valeurs dans le tableau IV-6 nous mène à éliminer les coefficients  $\beta_{12}^*$ ,  $\beta_{22}^*$ ,  $\beta_{23}^*$  car la signification est trop large.

L'élimination des  $\beta_{12}^*$  et  $\beta_{23}^*$  indique que les interaction Pression/Intensité et Intensité/Pourcentage d'Azote sont sans signification statistique.

Nom	Coefficient	Ecart-Type	t.exp.	Signif. % (P-value)
$b_0^*$	4.488	0.193	23.26	< 0.01 ***
$b_1^*$	-0.414	0.167	-2.48	5.6
$b_2^*$	1.090	0.167	6.52	0.127 **
$b_3^*$	-0.059	0.167	-0.35	74.0
$b_{11}^*$	-1.194	0.305	-3.92	1.12 *
$b_{22}^*$	-0.132	0.305	-0.43	68.3
$b_{33}^*$	-1.342	0.289	-4.64	0.565 **
$b_{12}^*$	-0.096	0.386	-0.25	81.3
$b_{13}^*$	0.985	0.431	2.28	7.1
$b_{23}^*$	0.025	0.431	0.06	95.6

Tableau IV-10 Estimations et statistiques des coefficients : réponse: Pic (0002)

Une troisième régression linéaire est effectuée, Après cela, les résultats statistiques sont très satisfaisants (tableau IV-10).  $R^2$  est égal à 0,99, le  $R^2_{\text{ajusté}}$  est égal à 0,98 et  $R^2_{\text{prédiction}}$  est égal à 0,94 indiquant que le modèle va probablement expliquer un grand pourcentage ( $\approx 94\%$ ) de la variabilité de la nouvelle donnée. Et l'analyse de la variance (ANOVA) tableau IV-11 est maintenant valide : la valeur pour le test de signification de la régression (<0,01%). Alors on conclue qu'au moins quelques coefficients dans le modèle sont non nuls, et la valeur de la validité est large (56,9%) impliquant que le modèle quadratique utilisé pour  $Y^*$  est adéquat. Cela veut dire que le modèle obtenu décrit d'une manière précise les variations de la réponse  $Y^*$  et par conséquent les variations de la vraie réponse  $Y=(Y^*)^5$ .

Ecart Type de la réponse	0.129
R <sup>2</sup>	0.990
R <sup>2</sup> A	0.980
R <sup>2</sup> pred	0.942
PRESS	0.577
Nombre de degrés de liberté	6

Tableau IV-11. Analyse de la régression réponse :Pic(0002) après la transformation de Box-Cox et élimination de deux expériences et trois coefficients

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Signif (P-value)
Régression	9.7723	6	1.6287	97.1660	< 0.01 ***
Résidus	0.1006	6	0.0168		
Validité	0.0661	4	0.0165	0.9572	56.9
Erreur	0.0345	2	0.0173		
Total	9.8729	12			

Tableau IV-12 Analyse de la variance (ANOVA) réponse :Pic(0002) après la transformation de Box-Cox et élimination de deux expériences et trois coefficients

Cette information statistique est très utile pour interpréter nos résultats expérimentaux. D'abord, nous pouvons confirmer que le coefficient fondamental d'interaction est  $b_{13}$ , qui correspond à l'interaction pression-pourcentage d'azote (voir ci-dessus). En second lieu, le courant de décharge est le paramètre de décharge le plus important à condition que le compromis pression-pourcentage d'azote ait été trouvé. Troisièmement, les expériences 7 et 8 ont été effectuées avec des pressions partielles d'azote (17 et 33%) différentes des huit premières expériences (25%).

Il semble que 10 minutes pré-sputtering en argon pur ne sont pas suffisante pour nettoyer la cible :il y a un effet cumulatif de nitruration qui n'affecte pas les premières expériences parce que le contenu d'azote dans la décharge est maintenu constant. Pour les cinq dernières expériences (9-13) il y a une alternance entre le N<sub>2</sub> de 17 et de 33% qui explique pourquoi, dans ce cas-ci, l'influence du nitruration de la cathode peut être négligée.



### V.3. Etude de la dureté

#### V.3.1 Mesure de la dureté

Les duretés ont été mesurées par microindentation Vickers. Les mesures directes de microindentation ne permettent pas d'obtenir directement les valeurs de duretés des films minces à cause de l'influence de la dureté du substrat sur la mesure. Il est bien connu que l'influence du substrat se fait sentir quand la profondeur d'indentation atteint une valeur proche du dixième de l'épaisseur. De nombreux modèles existent dans la littérature pour calculer la dureté des films minces à partir des mesures de microindentation<sup>24</sup>.

Dans ce travail nous avons appliqué une méthode simple de détermination de la dureté des films mince par microindentation<sup>25</sup>. Pour appliquer cette méthode il est nécessaire de réaliser des indentations à charges croissantes et d'extrapoler les mesures de microindentations pour  $d=0,7t_f$ , où  $d$  est la largeur des indentations et  $t_f$  l'épaisseur de la couche. Les indentations ont été réalisées sous des charges variant de 10g à 500g.

Le tableau IV-2. présente les valeurs de duretés pour les 15 échantillons. Les duretés mesurées varient entre 2,22 GPa et 16,30 Gpa.

#### V.3.2. Analyse de la dureté

Afin d'expliquer de telles variations de duretés nous avons étudié l'influence des trois facteurs expérimentaux (pression de décharge, intensité et %N<sub>2</sub>) sur la réponse en dureté. La méthode des surfaces de réponses a été utilisée, et la réponse en dureté a pu être modélisée par un polynôme du second ordre :

$$H = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{11} X_1^2 + b_{22} X_2^2 + b_{33} X_3^2 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{23} X_2 X_3 \quad (\text{IV-15})$$

où  $b_{12}$ ,  $b_{13}$  and  $b_{23}$  sont des coefficients d'interactions et  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  sont respectivement la pression de décharge, l'intensité et le pourcentage d'azote.

Le tableau IV-9 présente les valeurs des coefficients du polynome et les *P-values*. Le polynôme qui décrit la surface de réponse est très satisfaisant puisque  $R^2 = 0,979$  (tableau IV-14). Le calcul des *P-value* est un outil statistique pour l'interprétation des résultats. Il correspond à un test de Student sur chaque coefficient du polynome. Ce test permet d'évaluer la probabilité pour le coefficient du polynôme d'être égal à zéro (c'est a dire d'avoir une influence mineure sur la réponse). Nous pouvons voir que les coefficients principaux (tableau IV-13) sont  $b_0$ ,  $b_1$ ,  $b_{11}$  et  $b_{23}$ .  $b_0$  est une constante,  $b_1$  et  $b_{11}$  correspondent à l'influence de la

pression de décharge et  $b_{23}$  correspond au coefficient d'interaction intensité/pourcentage d'Azote.

Nom	Coefficient	Ecart-Type	t.exp.	Signif. % (P-value)
$b_0$	11.830	0.565	20.95	< 0.01 ***
$b_1$	-3.204	0.489	-6.55	0.124 **
$b_2$	-0.660	0.489	-1.35	23.5
$b_3$	-0.692	0.489	-1.42	21.6
$b_{11}$	-5.910	0.893	-6.62	0.118 **
$b_{22}$	3.483	0.893	3.90	1.14 *
$b_{33}$	-1.876	0.847	-2.21	7.8
$b_{12}$	-0.901	1.129	-0.80	46.1
$b_{13}$	1.378	1.263	1.09	32.5
$b_{23}$	-9.057	1.263	-7.17	0.0819 ***

Tableau IV-13 Estimations et statistiques des coefficients : réponse : Dureté

Ecart type	0.978
$R^2$	0.979
$R^2_{\text{ajusté}}$	0.940
$R^2_{\text{prédiction}}$	0.837
PRESS	36.671
Degrés de liberté	5

Tableau IV-14 Analyse de la régression réponse: dureté

les P-value pour les coefficients  $b_2$ ,  $b_3$ ,  $b_{12}$  et  $b_{13}$  sont tout à fait supérieure à 20%. Ainsi la réponse de dureté n'a pas une variation linéaire par rapport à l'intensité et le  $N_2$  % et nous considérons qu'aucune interaction ne se produisent entre la pression et l'intensité ou entre la pression et le pourcentage d'azote. les P-value des coefficients  $b_{22}$  et  $b_{33}$  prouvent que la réponse de dureté change avec le carré de l'intensité et du pourcentage d'azote.

A partir des considérations ci-dessus, la réponse dureté  $H$  peut être simplifiée et s'écrire sous la forme

$$H = b'_0 + b'_1 X_1 + b'_2 X_2 + b'_3 X_3 + b'_{11} X_1^2 + b'_{22} X_2^2 + b'_{33} X_3^2 + b'_{23} X_2 X_3 \quad (\text{IV-16})$$

Les nouveaux coefficients polynomial ( $b'_{ij}$ ) sont calculés et collectés dans le tableau IV-15.

Les résultats sont encore satisfaisantes car  $R^2$  est égal à 0,973 (tableau IV-16).

Nom	Coefficient	Ecart-Type	t.exp.	Signif. % (P-value)
$b'_0$	11.830	0.541	21.88	< 0.01 ***
$b'_1$	-3.204	0.468	-6.84	0.0244 ***
$b'_2$	-0.660	0.468	-1.41	20.1
$b'_3$	-0.692	0.468	-1.48	18.3
$b'_{11}$	-5.910	0.855	-6.91	0.0229 ***
$b'_{22}$	3.483	0.855	4.07	0.472 **
$b'_{33}$	-1.876	0.811	-2.31	5.4
$b'_{23}$	-9.057	1.209	-7.49	0.0138 ***

Tableau IV-15. Estimations et statistiques des coefficients : réponse : Dureté après élimination de 2 coefficients

Ecart Type de la réponse	0.937
$R^2$	0.973
$R^2_A$	0.945
$R^2_{pred}$	0.863
PRESS	30.783
Nombre de degrés de liberté	7

Tableau IV-16. Analyse de la régression réponse: dureté après élimination de 2 coefficients

### V.3.1. Détermination des paramètres optimums :

A partir de l'analyse des P-values dans le tableau IV-15 on peut voir que les coefficients  $b'_1$ ,  $b'_{11}$  et  $b'_{23}$  sont les coefficients les plus influents. Alors on propose d'analyser en premier lieu l'influence de la pression et par la suite l'interaction intensité – pourcentage d'azote.

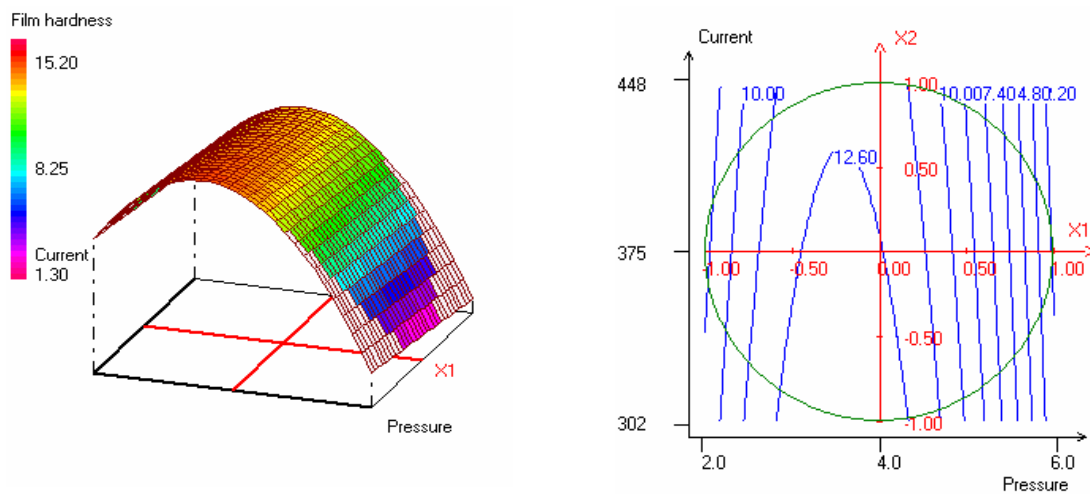
#### V.3.1.1. Détermination de la pression optimale

La figure IV-5-a présente en 3D la surface de réponse et en 2D les iso-valeurs de duretés en fonction de la pression de décharge en abscisse, et de l'intensité en ordonnées.

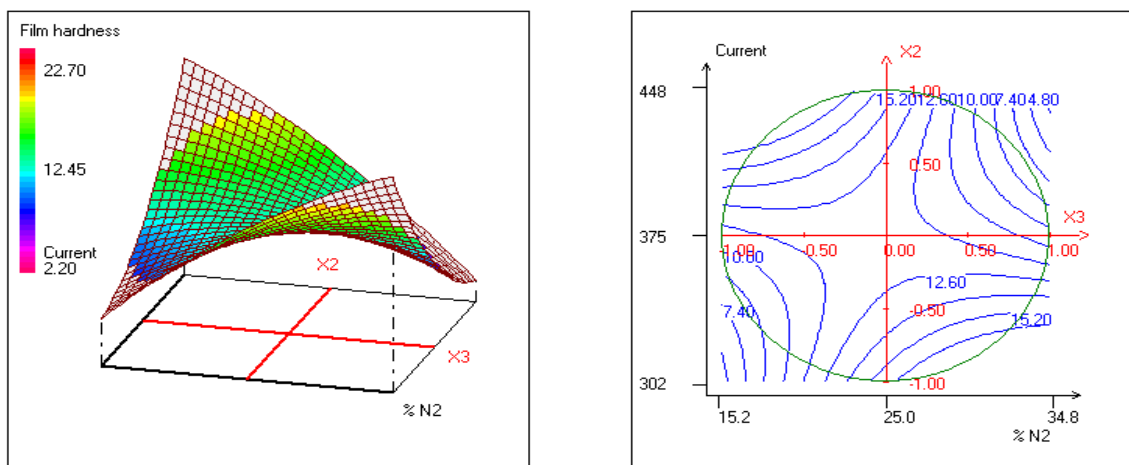
Le cercle sur la représentation 2D correspond à la limite du domaine expérimental. En effet, la limite du domaine expérimental à trois facteurs étant une sphère, si on fixe un des facteurs, la limite du domaine expérimental devient alors un cercle. Nous pouvons voir sur cette figure que les films les plus durs sont toujours obtenus pour une valeur de pression de décharge proche de 3,5 mmTorr.

### V.3.1.2. Interaction entre Intensité et pourcentage d'azote :

Dans une seconde étape, nous avons fixé la valeur de la pression de décharge à cette valeur et avons étudié l'influence de l'interaction intensité/%N<sub>2</sub>. La figure IV-6-b présente en 3D la surface de réponse de la dureté en fonction de l'intensité et du pourcentage d'azote pour une pression de décharge égale à 3,5 mmTorr. Nous pouvons voir sur cette figure que la réponse à une forme en selle de cheval. Un premier pic de dureté (17,5 GPa) correspond à une zone où la valeur de l'intensité est élevée (435 mA) et le pourcentage d'azote faible (19,7%). Un second pic de dureté (18,2 GPa) correspond à des conditions inverses, c'est à dire une faible intensité et un fort pourcentage d'azote (314 mA, 30,2 %).



a) Variation de la réponse – dureté du film dans le plan : Courant, Pression  
FACTEUR FIXE : - Azote = 25%



b) Variation de la réponse - dureté dans le plan : Azote , Intensité  
FACTEUR FIXE : - Pression = 3.5 mTorr

Figure IV-6 Graphiques des surfaces de réponse et isoréponses Y = dureté du film

Afin d'expliquer le premier pic de dureté, nous présentons à la figure IV-7 la réponse en épaisseur du film dans les mêmes conditions que précédemment.

Sur cette figure nous pouvons voir que ce premier pic de dureté correspond à la zone où le film est d'épaisseur maximale (857 nm). La figure IV-8 montre que cette épaisseur maximale correspond à une zone de combinaison des maximums de réponses des pics de diffraction pour les plans (100) et surtout (002). Nous pouvons en conclure que ce premier pic de dureté est essentiellement dû à la croissance d'une couche épaisse (002). Le second pic de dureté correspond à une zone où les films ont des épaisseurs faibles (de l'ordre de 500 nm). Contrairement aux films plus épais qui sont essentiellement des films (002), ces films sont constitués d'une première couche de croissance (100) suivie d'une croissance (002).

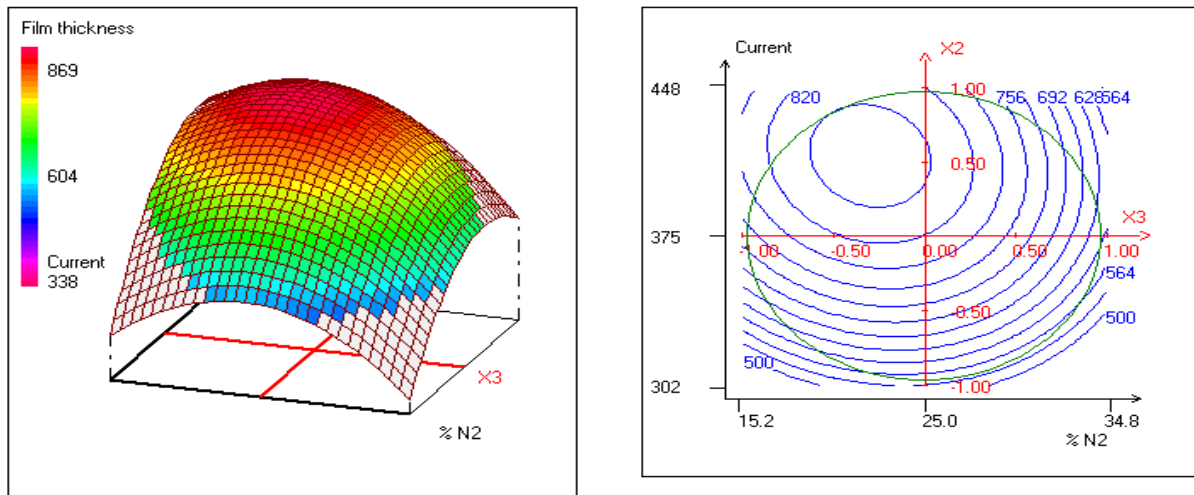


Figure IV-7- Variation de la réponse - épaisseur dans le plan : pourcentage d'Azote, Intensité  
FACTEUR FIXE: - Pression = 3.5 mTorr

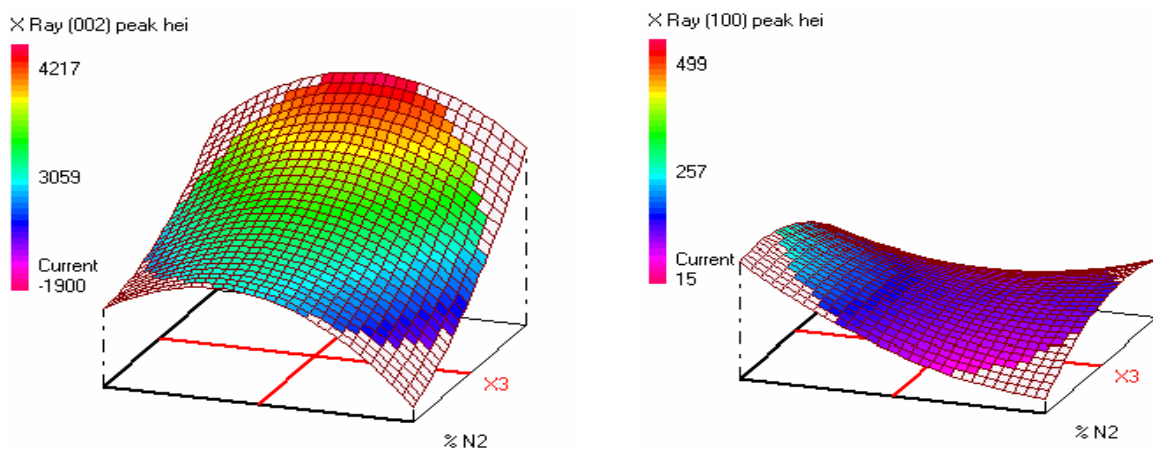


Figure IV-8- Variation de la réponse - pic(002) et (100) dans le plan : Azote, Intensité  
FACTEUR FIXE : - Pression = 4.0 mTorr

Afin d'expliquer les valeurs importantes de dureté de ces films « peu » épais, il est nécessaire d'examiner les contraintes résiduelles présentes dans le film. Les contraintes résiduelles ont été mesurées par la méthode de déformation de l'échantillon. La figure IV-9 présente le profil des contraintes résiduelles. Nous voyons clairement que les films d'épaisseurs inférieures à 500 nm sont en compression. En effet, la croissance de plans (002) sur des plans (100) nécessite une adaptation du paramètre de maille. Cela engendre des contraintes résiduelles de compression dans le film. Par ailleurs, il est parfaitement connu que des contraintes résiduelles de compression augmentent les propriétés mécaniques des matériaux et en particulier la dureté. Lorsque la croissance se poursuit suivant les plans (002), la structure colonnaire permet la relaxation des contraintes résiduelles dans la couche ce qui permet d'expliquer qu'au delà de 500 nm, les contraintes résiduelles s'annulent.

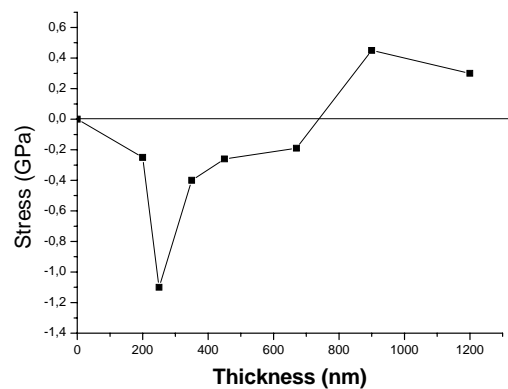


Figure IV-9- Profil des contraintes en fonction de l'épaisseur

## VI. Conclusion

La méthodologie des surfaces de réponse est très bien adaptée à notre but initial qui est en fait de trouver les conditions de décharge optimales afin d'obtenir du nitrure d'Aluminium en couche mince ayant l'orientation privilégiée (0002) et un maximum de dureté. C'est clair que ces résultats dépendent de l'appareil de pulvérisation. Le diamètre de la cathode, l'efficacité du champ magnétique, la surface reliée à la terre influencent considérablement le plasma et bien sur les conditions optimale de décharge.

Avec quinze expériences on a pu obtenir dans un premier temps des graphiques des surfaces de réponse et isoréponses qui nous ont donné un aspect visuel des résultats et permis une exploration global du domaine expérimental.

Dans un deuxième temps, Après une transformation de Box-Cox et l'élimination de quelques coefficient et expériences, on a pu obtenir une modélisation satisfaisante de l'influence de chaque facteur ainsi que l'interaction entre eux et une bonne prédiction numérique.

## Références

- 
- <sup>1</sup> Software NEMRODW Version 2000, LPRAI – Marseille.
- <sup>2</sup> G. Sado, M. C. Sado, Les plans d'expériences, de l'expérimentation à l'assurance qualité, Collection Afnor, 1991.
- <sup>3</sup> P. Schimmerling, J. C. Sisson, A. Zaidi, Pratique des plans d'expériences, Technique et documentation, 1998.
- <sup>4</sup> R. A. Fisher, The design of Experiments, Olivier and Boyd, Ed. Edimbourg 5<sup>ème</sup> édition, 1949.
- <sup>5</sup> W. G. Cochran, G. M. Cox, Experimental Design, 2<sup>nd</sup> Edition Wiley, 1957
- <sup>6</sup> Yates, The design and analysis of factorial experiments, Bulletin 35, Imperial Bureau of soil sciences, Harpenden Mcmillan, 1937.
- <sup>7</sup> R. L. Plackett, J. P. Burman, The design of optimum multifactorial experiments, Biometrika n°3, 1946.
- <sup>8</sup> G. E. P. Box, W. G. Hunter, J. S. Hunter, Statistics for Experiments, An introduction to design, Data analysis, and model buildings, Wiley, Ed. New York, 1978.
- <sup>9</sup> G. Taguchi, Introduction to quality Engineering, Asian productivity Organisation. American supplier Institute Inc. Unipub-Kraus, 1986.
- <sup>10</sup> G. Taguchi, S. Konish, Tagushi methods- Orthogonal Arrays and linear graphs, American supplier Institute Inc. Unipub-Kraus, 1987.
- <sup>11</sup> N. Draper, H. Smith, Applied regression analysis, second edition, a volume in the Wiley Series in Probability and Mathematical Statistics: R. A. Bradley, J. S. Hunter, D. G. Kendall, G. S. Watson advisory editors, Wiley Interscience, 1981.
- <sup>12</sup> Goupy, J., Plans d'expériences pour surfaces de réponse, Dunod – Paris – 1999
- <sup>13</sup> Mathieu D. et Phan-Tan-Luu R., Approche méthodologique des surfaces de réponse , in Plans d'expériences Applications à l'entreprise , Editions Technip – Paris – 1997
- <sup>14</sup> Myers R.H., Montgomery D.C., Response Surface Methodology , John Wiley and Sons – New York – 2002
- <sup>15</sup> Y. Kajikawa, S. Noda, H. Komiyama, J. Vac. Sci. Technol. A21 (6) (2003)1943.
- <sup>16</sup> L. Vergara, M. Clement, E. Iborra, A. Sanz-Hervas, J. Garcia Lopez, Y.Morilla, J. Sangrador, M.A. Respalda, Diamond Relat. Mater. 13 (2004) 839.
- <sup>17</sup> S. Konstantinidis, A. Ricard, R. Snyders, H. Vandeparre, J.P. Dauchot, M.Hecq, Surf. Coat. Technol. 200 (2005) 841.
- <sup>18</sup> S. Venkataraj, D. Severin, R. Drese, F. Koerfer, M. Wuttig, Thin Solid Films 502 (2006) 235.
- <sup>19</sup> D. Depla, R. De Gryse, Surf. Coat. Technol. 183 (2004) 184.
- <sup>20</sup> M. Akiyama, C.-N. Xu, K. Nonaka, K. Shobu, T. Watanabe, Thin Solid Films 315 (1998) 62.
- <sup>21</sup> V. Mortet, A. Vasin, P.-Y. Jouan, O. Elmazria, M.-A. Djouadi, Surf. Coat. Technol. 176 (2003) 88.
- <sup>22</sup> T.P. Drusedau, J. Blasing, Thin Solid Films 377–378 (2000) 27.
- <sup>23</sup> J. Adameczyk, N. Horny, A. Tricoteaux, P.-Y. Jouan, M. Zadam, "On the use of response surface methodology to predict and interpret the preferred c-axis orientation of sputtered AlN thin films" Applied Surface Science, 254, 6, 1744-1750, (2008).
- <sup>24</sup> J. Lesage, A. Pertuz, E. S. Puchi-Cabrera, D. Chicot, Thin Solid Films, 497 (2006), 232-238
- <sup>25</sup> A. Tricoteaux, E. S. Puchi-Cabrera, J. Lesage, "A method for fast determination of thin films hardness from standard micro-indentation tests" Surface Engineering, 23, 1, 40-44, (2007)



## Conclusion générale

Dans les dispositifs acoustiques, que ce soit BAW ou SAW, une couche piézoélectrique est recommandée pour convertir les signaux électriques en signaux acoustiques et vice versa. Pour une bonne conversion, la couche piézoélectrique a besoin d'avoir un couplage électromagnétique élevé. C'est pourquoi, un matériau piézoélectrique avec un coefficient piézoélectrique élevé est recommandé pour de bonnes performances du dispositif acoustique. Parmi les matériaux piézoélectriques le nitrure d'Aluminium est le choix le plus attractif car il a une compatibilité dans la technologie des circuits intégrés. L'AlN est chimiquement stable, mécaniquement solide et a une grande vitesse acoustique.

Donc, le dépôt en couche minces de nitrure d'Aluminium et l'optimisation des paramètres de la croissance sont devenus assez intéressants pour être le thème général de mon travail de recherche. En effet, l'obtention de films de meilleure qualité cristalline ouvre la porte à de nombreuses perspectives tant en microélectronique et optoélectronique que dans d'autres domaines apparemment éloignés comme la mécanique ou la thermique.

Nous avons utilisé, un réacteur PVD qui nous a permis d'étudier l'influence de différents paramètres du procédé qui ont conduit à obtenir des couches préférentiellement orientées (10-10) ou (0002). Nous avons mené une étude en fonction de l'épaisseur d'AlN déposée au cours de laquelle nous avons constaté que tant la structure du film que sa contrainte varient avec l'épaisseur et nous avons mis en évidence une relation entre la structure et la contrainte.

Nous avons montré que ces dépôts étaient piézoélectriques avec de bonnes performances ( $d_{33} = 1,96$  pm/V; vitesse acoustique = 5000 m/s et fréquence de résonance autour de 3 GHz) compte tenu du fait que les interfaces AlN/électrodes n'ont fait l'objet d'aucune optimisation. C'est une des nombreuses perspectives qui peut être envisagée pour ce travail.

Dans un deuxième temps un plan d'expériences a été mis en œuvre pour optimiser les paramètres de dépôt afin d'obtenir des couches minces d'AlN orientées (0002) et une dureté maximale. Cette méthode nous a non seulement permis de trouver les paramètres optimaux de dépôt mais aussi une bonne prédiction numérique quant aux interactions entre ces différents paramètres. On peut dire qu'on a un outil utile pour la discussion et l'interprétation des résultats. En effet c'est une alternative, désormais classique, à la méthode traditionnelle d'essais consistant à faire varier un seul facteur à la fois et qui conduit à effectuer de

nombreux essais ne permettant pas en général de décrire le comportement d'un phénomène. En effet nous avons montré que la surface de réponse Pression de décharge – Pourcentage d'azote possède un maximum qui détermine un point de fonctionnement fiable pour obtenir des couches minces d'AlN fortement texturées orientées (0002). La méthodologie des surfaces de réponse appliquée à un plan d'expériences nous a donc permis d'obtenir, en un nombre limité d'essais judicieusement choisis, une description du comportement de la réponse étudiée à l'intérieur d'un certain domaine et ainsi de déterminer des conditions expérimentales permettant de maximiser le pic (0002).

En utilisant cette même méthodologie, nous avons montré que pour optimiser la dureté, le paramètre le plus important est la pression. Après avoir déterminé une pression optimale de 3,5mTorr nous avons analysé l'interaction pourcentage d'azote - courant de décharge sur la dureté. La surface de réponse a l'allure d'une selle de cheval dont les maximums sont opposés : faible pourcentage d'azote et courant élevé d'une part, fort pourcentage d'azote et courant faible d'autre part. Nous proposons une interprétation basée sur les modes de croissance du nitrure d'aluminium et sur les contraintes résiduelles dans les couches.