



HAL
open science

**Etude de structures NiCoCrAlY / Al₂O₃ / TiO_x / Pt /
AlN déposées par pulvérisation cathodique sur
superalliage base Ni pour capteurs de pression haute
température**

Eric Derniaux

► **To cite this version:**

Eric Derniaux. Etude de structures NiCoCrAlY / Al₂O₃ / TiO_x / Pt / AlN déposées par pulvérisation cathodique sur superalliage base Ni pour capteurs de pression haute température. Matériaux. Université de Caen Basse-Normandie, 2007. Français. NNT : . tel-00444578

HAL Id: tel-00444578

<https://theses.hal.science/tel-00444578>

Submitted on 7 Jan 2010

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

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

UNIVERSITE DE CAEN/BASSE-NORMANDIE

U.F.R. : Sciences
ECOLE DOCTORALE : SIMEM



THESE

présentée par

Eric DERNIAUX

et soutenue

le 16 janvier 2007

en vue de l'obtention du

DOCTORAT de l'UNIVERSITE de CAEN

Spécialité : Chimie des Matériaux

(Arrêté du 07 août 2006)

**Etude de structures NiCoCrAlY / Al₂O₃ / TiO_x / Pt / AlN
déposées par pulvérisation cathodique sur superalliage base
Ni pour capteurs de pression haute température**

MEMBRES du JURY

M. Stéphane BENAYOUN, *Professeur, Ecole Centrale de Lyon*

M. Thierry BROUSSE, *Professeur, Université de Nantes*

M. Bernard MERCEY, *Professeur, ENSICAEN*

M. Patrick KAYSER, *Docteur, ONERA, Châtillon*

Mme. Marie-Pierre BACOS, *Maître de recherche, ONERA, Châtillon*

M. Daniel CHATEIGNER, *Professeur, Université de Caen*

Rapporteur

Rapporteur

Directeur de thèse

Examineur

Examineur

Examineur

UNIVERSITE DE CAEN/BASSE-NORMANDIE

U.F.R. : Sciences
ECOLE DOCTORALE : SIMEM

THESE

présentée par

Eric DERNIAUX

et soutenue

le 16 janvier 2007

en vue de l'obtention du

DOCTORAT de l'UNIVERSITE de CAEN

Spécialité : Chimie des Matériaux

(Arrêté du 07 août 2006)

**Etude de structures NiCoCrAlY / Al₂O₃ / TiO_x / Pt / AlN
déposées par pulvérisation cathodique sur superalliage base
Ni pour capteurs de pression haute température**

MEMBRES du JURY

M. Stéphane BENAYOUN , <i>Professeur, Ecole Centrale de Lyon</i>	Rapporteur
M. Thierry BROUSSE , <i>Professeur, Université de Nantes</i>	Rapporteur
M. Bernard MERCEY , <i>Professeur, ENSICAEN</i>	Directeur de thèse
M. Patrick KAYSER , <i>Docteur, ONERA, Châtillon</i>	Examineur
Mme. Marie-Pierre BACOS , <i>Maître de recherche, ONERA, Châtillon</i>	Examineur
M. Daniel CHATEIGNER , <i>Professeur, Université de Caen</i>	Examineur

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été effectués à l'Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales (ONERA) en collaboration avec le laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux (CRISMAT) de Caen. Cette page est dédiée à toutes les personnes qui m'ont aidées pendant ces trois années.

Avant tout, je remercie les membres du jury pour leur collaboration durant l'examen de ce travail et leur participation à la soutenance.

J'adresse tout particulièrement ma reconnaissance à M. Bernard MERCEY, professeur à l'ENSICAEN, pour la direction et le suivi de cette thèse.

Je remercie sincèrement Messieurs Stéphane BENAYOUN et Thierry BROUSSE pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse.

Je tiens à remercier M. Patrick KAYSER qui a suivi quotidiennement mes recherches, il a su me faire profiter de ses nombreuses connaissances. Il a permis aussi le bon déroulement de cette thèse grâce à sa bonne humeur et sa sympathie. Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère gratitude.

Je remercie M. Claude GAGEANT pour m'avoir fait partager ses connaissances dans le domaine de l'élaboration des couches minces et pour l'intérêt qu'il a porté à mes travaux. Je le remercie pour l'aide et la sympathie qu'il m'a témoigné pendant ces trois ans.

J'associe à ces remerciements M. Philippe THOBOIS pour ses conseils avisés et son soutien.

Je remercie également M. Nicolas TANGUY pour toutes les intéressantes discussions que nous avons eues.

J'adresse mes remerciements à Messieurs Emmanuel ROSENCHER, Pierre TOUBOUL et François DEYZAC pour m'avoir intégré à l'Unité Capteurs et MicroTechnologie du Département Mesures Physiques de l'ONERA au sein de laquelle j'ai pu réaliser mes travaux dans d'excellentes conditions.

Je remercie tout le personnel du Département Mesures physiques, et tout particulièrement Mme. Marie-Agnès RAOUL, pour leur soutien.

J'aimerais aussi remercier le personnel du Département Matériaux Métalliques et Procédés de l'ONERA qui a travaillé sur mes travaux et tout particulièrement : Mme. Claire SANCHEZ pour les analyses par diffraction des rayons X ; Mme. Catherine RIO pour la préparation des échantillons et M. Denis BOIVIN pour tous les travaux réalisés en EBSD et par microscopie électronique à balayage. Je tiens à remercier M. Rémy MEVREL pour nos intéressantes discussions et tous les précieux conseils fournis.

Je remercie tout particulièrement M. Daniel CHATEIGNER du CRISMAT de Caen pour tous les travaux effectués par analyse combinée de la texture et des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X, ainsi que pour toutes explications fournies sur l'analyse quantitative de texture.

J'exprime également toute ma reconnaissance à M. Dominique GREBILLE du CRISMAT de Caen pour la qualité des résultats expérimentaux de texture cristallographique et d'analyse de phases sans lesquels nous n'aurions pu mener aussi loin nos recherches.

Je tiens aussi à remercier Mme. Sandrine ZANNA du Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces (LPCS) de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris (ENSCP) pour les analyses de composition chimique de surface par XPS.

D'un point de vue plus personnel, je souhaite remercier les amis qui, ces dernières années, ont beaucoup comptés pour moi, à savoir Fu, Gégé, Ludo, Pierrot, Rod, Thibault et Angela, Toto et Marina, Brieuc et Gaëlle...

Je termine par un grand remerciement à Ingrid, pour m'avoir soutenu et accompagné pendant ces deux dernières années, ainsi qu'à mon frère et à mes parents auxquels je dédie mon mémoire de thèse.

Table des matières

Introduction	7
I. Capteurs de fluctuations de pression sur pièces de turbomachines	13
I.1. Principe de fonctionnement.....	13
I.2. Description de la structure multicouche.....	16
I.2.1. <i>Substrat de superalliage base nickel</i>	17
I.2.2. <i>Revêtement de NiCoCrAlY</i>	18
I.2.3. <i>Dépôt isolant d'Al₂O₃</i>	18
I.2.4. <i>Films de Pt (électrodes)</i>	20
I.2.5. <i>Couche piézo-électrique d'AlN</i>	20
II. Rappels sur les couches élaborées par PVD	27
II.1. Principe de la pulvérisation cathodique	28
II.2. Adhérence des films métalliques sur les oxydes.....	32
II.2.1. <i>Généralités sur l'adhérence</i>	32
II.2.2. <i>Solutions pour améliorer l'adhérence</i>	34
II.2.3. <i>Solution retenue</i>	35
II.3. Influence des paramètres PVD sur l'AlN : morphologie, texture {0001} et contraintes résiduelles	36
II.3.1. <i>Morphologie</i>	36
II.3.2. <i>Texture {0001}</i>	39
II.3.3. <i>Contraintes résiduelles</i>	54
III. Méthodes et techniques expérimentales	63
III.1. Conditions d'élaboration de la structure multicouche	63
III.1.1. <i>Appareillage</i>	63
III.1.2. <i>Nature et préparation des substrats</i>	65
III.1.3. <i>Elaboration des couches</i>	66
III.2. Méthodes expérimentales d'analyse et de caractérisation des dépôts	67
III.2.1. <i>Analyse de la topographie et de la composition chimique</i>	68
III.2.2. <i>Analyse de la composition chimique de surface</i>	74
III.2.3. <i>Analyse cristallographique qualitative</i>	79
III.2.4. <i>Analyse de la texture</i>	83
III.2.5. <i>Analyse combinée de la texture et des contraintes résiduelles</i>	98
III.2.6. <i>Autres caractérisations physiques</i>	104

IV. Etude préliminaire : élaboration et propriétés physico-chimiques de couches de TiO_x et Pt sur substrats d'$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	109
IV.1. Propriétés physiques du Pt déposés sur différents substrats	109
IV.1.1. <i>Orientation préférentielle {111}</i>	111
IV.1.2. <i>Topographie</i>	116
IV.1.3. <i>Adhérence</i>	117
IV.2. Optimisation des paramètres d'élaboration du TiO_2 rutile	119
IV.2.1. <i>Température de substrat et composition du gaz de travail</i>	119
IV.2.2. <i>Traitement thermique sous air</i>	121
IV.3. Influence de TiO_x sur les propriétés physiques du Pt.....	123
IV.3.1. <i>Orientation préférentielle {111}</i>	123
IV.3.2. <i>Adhérence</i>	128
IV.4. Discussion et conclusion	129
V. Elaboration et propriétés physico-chimiques de couches de TiO_x et Pt sur dépôts isolants d'Al_2O_3	133
V.1. Etude des propriétés physico-chimiques des dépôts isolants d' Al_2O_3	133
V.1.1. <i>Caractérisation des deux types de dépôts d'Al_2O_3</i>	134
V.1.2. <i>Paramètres déterminant les propriétés de l'alumine</i>	140
V.1.3. <i>Vérification de l'adhérence du Pt sur les deux types d'alumines</i>	147
V.1.4. <i>Conclusion partielle</i>	149
V.2. Influence de TiO_x sur les dépôts d' Al_2O_3 , la texture {111} et l'adhérence des films de Pt	150
V.2.1. <i>Etude sur le dépôt isolant de type 1</i>	150
V.2.2. <i>Etude sur le dépôt isolant de type 2</i>	157
V.3. Discussion et conclusion	174
VI. Optimisation des conditions d'élaboration et caractérisations physico-chimiques des couches d'AlN	179
VI.1. Texture {0001}.....	179
VI.1.1. <i>Influence de la texture {111} du Pt</i>	179
VI.1.2. <i>Influence de la polarisation du substrat</i>	184
VI.2. Texture et contraintes résiduelles par analyse combinée	194
VI.2.1. <i>Analyse de la texture</i>	194
VI.2.2. <i>Analyse des contraintes résiduelles</i>	197
VI.3. Tenue mécanique de la structure multicouche	199
VI.3.1. <i>Adhérence du film de Pt sur $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_x$</i>	200
VI.3.2. <i>Adhérence de la couche d'AlN sur le film de Pt</i>	201
VI.4. Discussion et conclusion	202
Conclusion	205
Références bibliographiques	209

Introduction

Dans le domaine de la mesure des fluctuations de pression, les capteurs mettant en œuvre des transducteurs piézo-électriques sont limités en terme de température d'utilisation, de bande passante, de non-intrusivité, d'intégrabilité et de résistance à un environnement sévère (accélération centrifuge, ambiance chimique agressive). Les mesures peuvent difficilement être réalisées au-delà de 400°C et les bandes passantes dépassent rarement quelques dizaines de kilohertz. Ces performances sont bien en deçà des besoins exprimés par les motoristes qui souhaitent instrumenter des pièces (pales, chambres de combustion) de turbomachine et mesurer des fluctuations de pression de quelques centaines de pascals, dans une plage de température s'étendant de la température ambiante à 1000°C et dans un domaine fréquentiel allant de quelques hertz à quelques centaines de kilohertz. Afin de repousser les limites atteintes par les systèmes de mesure actuels, l'ONERA étudie des capteurs piézo-électriques de fluctuations de pression en couches minces élaborées par pulvérisation cathodique. L'utilisation de la technologie couche mince permet de réaliser des transducteurs susceptibles de répondre aux besoins des industriels. L'élément sensible proposé est une structure multicouche platine (Pt) / nitrure d'aluminium (AlN) / platine (Pt). Les matériaux sélectionnés doivent permettre de conserver à haute température les propriétés piézo-électriques du transducteur sans avoir recours à un système de refroidissement.

Lors d'une précédente thèse [1], Raymond a étudié les propriétés physico-chimiques de couches de nitrure d'aluminium polycristallines, déposées par pulvérisation cathodique réactive, en fonction de leurs paramètres d'élaboration. La stabilité chimique, morphologique et mécanique des dépôts a été démontrée pour des températures allant jusqu'à 800°C. Une forte texture cristallographique de l'AlN de type {0001}, nécessaire à l'obtention de l'effet piézo-électrique recherché, a été obtenue. La réalisation de capteurs de fluctuations de pression pouvant fonctionner jusqu'à 600-800°C a ainsi été rendue possible. Cependant, ces dépôts ont été effectués sur des substrats en alumine (Al₂O₃) frittée dont les dimensions rendent leur implantation sur des pièces de turbomachine difficile voire impossible.

Afin de s'affranchir des problèmes d'intégration du capteur dans les moteurs aéronautiques, l'ONERA souhaite déposer l'élément sensible directement sur des pièces métalliques. Les premiers dépôts ont été réalisés par Marteau [2] sur des substrats de superalliage base nickel (Ni) recouverts d'un revêtement de NiCoCrAlY et d'un dépôt isolant d'alumine. Lors de la caractérisation de la structure multicouche NiCoCrAlY / Al₂O₃ / Pt / AlN déposée sur superalliage base Ni, le manque d'adhérence de l'interface Al₂O₃ / Pt a été mis en évidence. La faible cohésion du platine sur le dépôt isolant d'alumine empêche la mise en œuvre à haute température des capteurs de pression. Par ailleurs, il a aussi été montré lors de cette étude que l'orientation préférentielle des cristallites de la couche d'AlN était de type {10 $\bar{1}$ 1}. Cette orientation défavorable aux propriétés piézo-électriques de l'AlN n'est pas celle attendue.

Dans ce contexte, la présente étude a pour objectifs principaux de résoudre le problème d'adhérence du platine sur le dépôt isolant d'alumine et d'améliorer la texture {0001} des couches de nitrure d'aluminium. Il serait alors possible de déposer les transducteurs Pt / AlN / Pt directement sur pièces (pales, chambres de combustion) de turbomachine et de réaliser des mesures de fluctuations de pression à haute température.

Le chapitre I présente quelques rappels généraux sur la piézo-électricité et décrit les principales caractéristiques des différents matériaux intervenant dans la structure multicouche.

Le chapitre II présente le principe de la pulvérisation cathodique, procédé unique utilisé pour élaborer l'ensemble des couches. Les résultats d'une étude bibliographique concernant le problème d'adhérence des films métalliques sur les oxydes et l'influence des paramètres PVD sur les caractéristiques structurales de couches d'AlN sont aussi présentés. Basées sur cette étude, des solutions permettant d'améliorer l'adhérence du film de platine sur le dépôt isolant d'alumine sont proposées. L'optimisation des conditions de pulvérisation est envisagée afin d'améliorer la structure cristallographique des couches d'AlN.

Le chapitre III décrit les conditions d'élaboration choisies pour la réalisation de la structure multicouche ainsi que les moyens d'analyse utilisés pour caractériser les dépôts (diffraction des rayons X, spectroscopie d'émission X, spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X...).

L'adhérence du platine sur l'alumine est étudiée dans les chapitres IV et V.

Dans le chapitre IV, une étude préliminaire est effectuée sur des substrats d'alumine α car l'élaboration des dépôts de NiCoCrAlY / Al₂O₃ sur substrats métalliques est longue, coûteuse et difficile à mettre en œuvre. Cette étude consiste à mettre au point une couche de TiO_x favorisant l'accrochage du platine sur l'alumine. L'optimisation des conditions d'élaboration du TiO_x est tout d'abord réalisée à partir de couches de forte épaisseur pour faciliter les analyses des phases par diffraction des rayons X. Plusieurs jeux de paramètres sont ensuite retenus puis appliqués pour élaborer des couches de faible épaisseur. L'influence de ces couches d'accrochage sur les propriétés physiques du platine est examinée. Ces résultats préliminaires constituent une base pour mettre au point une couche d'accrochage adaptée aux films de platine déposés sur l'alumine obtenue par pulvérisation cathodique.

Dans le chapitre V, l'influence de la couche d'accrochage de TiO_x sur les propriétés physico-chimiques de l'alumine, sur la texture {111} du platine et sur son adhérence est évaluée. Ce travail est réalisé sur deux types de dépôts d'alumine présentant des différences de topographie, de microstructure et de nature des phases cristallographiques. L'effet de l'épaisseur de la couche d'accrochage et des conditions de préparation de TiO_x est aussi discuté.

Dans le chapitre VI, une étude fine de la texture cristallographique des couches de nitrure d'aluminium est effectuée par diffraction des rayons X. Nous insistons tout particulièrement sur l'effet de la polarisation du substrat sur l'orientation préférentielle {0001} des couches polycristallines déposées, texture nécessaire à l'obtention de l'effet piézo-électrique. L'influence de la polarisation du substrat sur la topographie, la morphologie et la composition chimique est aussi décrite. Les résultats obtenus pour l'AlN par diffraction des rayons X en analyse combinée de la texture et des contraintes résiduelles sont présentés. Dans ce même chapitre, la tenue mécanique de la structure multicouche est étudiée, les résultats permettant de déterminer la température maximale d'utilisation de la structure multicouche complète. Enfin, des prototypes destinés à l'étude des propriétés électriques et métrologiques des transducteurs Pt / AlN / Pt sont élaborés.

CHAPITRE I

Capteurs de fluctuations de pression sur pièces de turbomachines

I. Capteurs de fluctuations de pression sur pièces de turbomachines

Les capteurs de pression pariétaux développés depuis plusieurs années à l'ONERA utilisent un élément sensible déposé par PVD sur un support massif en céramique. L'élément sensible est constitué d'une céramique piézo-électrique comprise entre deux électrodes métalliques [1]. Le support massif est intégré dans un insert métallique qui vient se monter dans la paroi, celle d'une chambre de combustion par exemple.

Dans le cadre de cette étude, on souhaite déposer l'élément sensible directement sur des pièces métalliques de moteurs d'avions telles que des pales, carters ou chambres de combustion de turbomachine. Dans ce cas, il est nécessaire de remplacer le substrat massif en céramique par un substrat métallique.

Un rappel du principe de fonctionnement général des capteurs de pression est tout d'abord effectué. La structure multicouche constituant le capteur, pour une application sur pièces de turbomachine, est ensuite décrite.

I.1. Principe de fonctionnement

Le fonctionnement des capteurs de fluctuations de pression est fondé sur l'effet piézo-électrique direct découvert en 1880 par Pierre et Jacques Curie. Cet effet met en évidence la propriété que possèdent certains matériaux cristallins de se polariser lorsqu'ils subissent une déformation sous l'action d'une contrainte mécanique extérieure et de produire une charge électrique fonction de cette contrainte. L'effet réciproque, appelé effet piézo-électrique inverse, fait que l'application d'un champ électrique externe induit une déformation mécanique du matériau. Ces effets ne peuvent être observés que sur des matériaux non conducteurs ou semi-conducteurs et sont schématisés sur la Figure I.1.

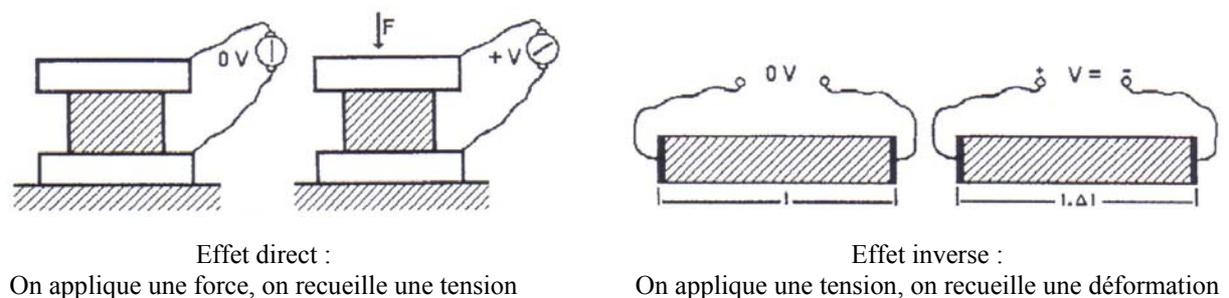


Figure I.1 : Effets direct et inverse de la piézo-électricité

L'effet piézo-électrique direct résulte de la déformation sous contrainte de la structure cristalline qui génère une polarisation du matériau. Cette polarisation correspond au déplacement des barycentres des charges positives et négatives au niveau de chaque maille du réseau cristallin. Cet effet de volume est révélé sur chacune des faces du matériau par l'apparition d'une densité surfacique de charges. Pour les matériaux ferroélectriques ou anti-ferroélectriques qui possèdent une polarisation rémanente, la polarisation liée à la déformation du matériau vient s'ajouter à celle déjà existante.

Tous les matériaux cristallins ne sont pas piézo-électriques. Seuls les cristaux dont la structure cristalline ne présente pas de centre de symétrie possèdent cette particularité. Ainsi, sur les trente deux classes de symétrie existantes, vingt répondent à ce critère.

Dans le cadre de cette étude, la contrainte mécanique extérieure appliquée au matériau piézo-électrique correspond à l'application d'une pression. Cette contrainte \vec{T} engendre une polarisation $\vec{P}_{piézo}$ liée à l'effet piézo-électrique :

$$\vec{P}_{piézo} = d\vec{T} \quad (1)$$

avec :

d : tenseur des constantes piézo-électriques (à champ électrique nul).

Dans le cas d'un matériau diélectrique, la polarisation diélectrique $\vec{P}_{diélec}$ est liée au champ électrique \vec{E} par la relation :

$$\vec{P}_{diélec} = \chi\epsilon_0\vec{E} \quad (2)$$

avec :

ϵ_0 : permittivité diélectrique du vide ;

χ : tenseur de susceptibilité (à contrainte nulle) lié à la permittivité du matériau ϵ par l'équation (3) : $\epsilon = \epsilon_0(1 + \chi)$.

La polarisation totale \vec{P}_{tot} du matériau est égale à la somme des polarisations piézo-électrique et diélectrique :

$$\vec{P}_{tot} = \vec{P}_{piézo} + \vec{P}_{diélec} = d\vec{T} + \chi\epsilon_0\vec{E} \quad (4)$$

Le déplacement électrique \vec{D} est défini par la relation :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}_{tot} \quad (5)$$

En introduisant les équations (3) et (4) dans l'équation (5), on obtient l'équation fondamentale de l'effet piézo-électrique direct :

$$\vec{D} = d\vec{T} + \epsilon\vec{E} \quad (6)$$

Dans le cas des capteurs de pression développés à l'ONERA, les phénomènes électriques engendrés par une contrainte T_z , appliquée selon l'axe Z sur l'élément sensible formé par le matériau piézo-électrique et les deux électrodes, sont présentés sur la Figure I.2.

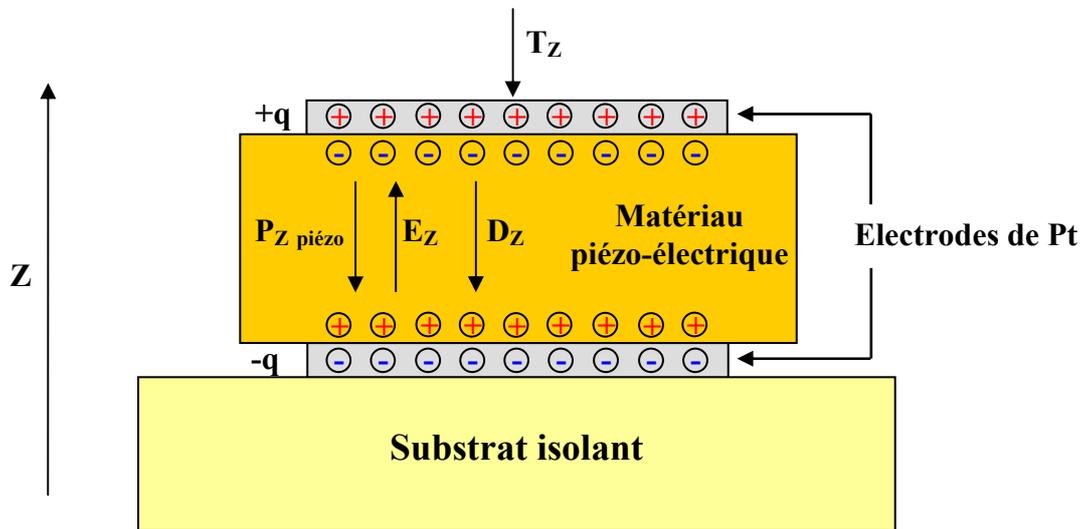


Figure I.2 : Représentation de l'élément sensible sous contrainte

La charge q induite au niveau des électrodes, de surface S , est :

$$q = \frac{D_z}{S} \quad (7)$$

La mesure des charges se fait au moyen d'un amplificateur de charges. Cet appareil permet la réalisation de mesures à champ électrique nul. De cette manière, on a une relation directe entre la contrainte appliquée (la variation de pression) et la quantité de charges mesurée.

Lors des précédentes études, les capteurs de pression ont été élaborés sur des substrats massifs en céramique. Les matériaux qui ont été sélectionnés pour composer les capteurs sont [1] :

- ✓ le platine (Pt) pour les électrodes ;
- ✓ le nitrure d'aluminium (AlN) comme couche piézo-électrique ;
- ✓ l'alumine (Al_2O_3) comme substrat massif isolant.

La Figure I.3 représente un capteur conçu pour la mesure de variations de pression pariétale en chambre de combustion.

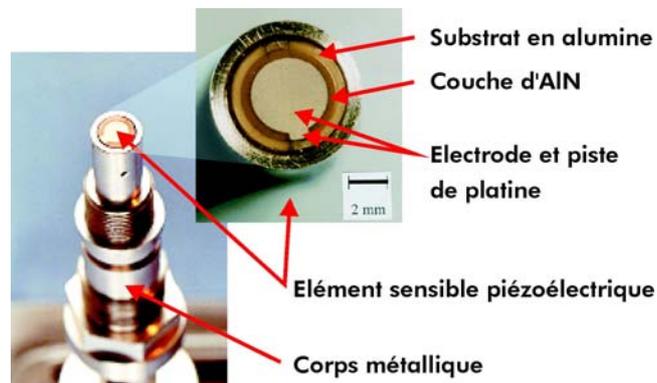


Figure I.3 : Capteur élaboré sur substrat massif en alumine

Dans le cadre d'une application sur pièces de turbomachines, le transducteur (empilement Pt / AlN / Pt) est déposé directement sur un substrat métallique. Il est alors nécessaire de déposer une ou plusieurs couches intermédiaires entre le substrat et l'élément sensible afin de les isoler électriquement et de conserver les propriétés mécaniques du capteur. Les matériaux intervenant dans la structure multicouche composant le capteur sont présentés dans le chapitre suivant.

I.2. Description de la structure multicouche

La structure multicouche du capteur destiné aux pièces de turbomachines est décrite sur la Figure I.4. Déposée sur un substrat métallique en superalliage base nickel de type MC2, la structure multicouche est composée d'un revêtement d'accrochage en NiCoCrAlY, d'un dépôt isolant en alumine et du transducteur (Pt / AlN / Pt).

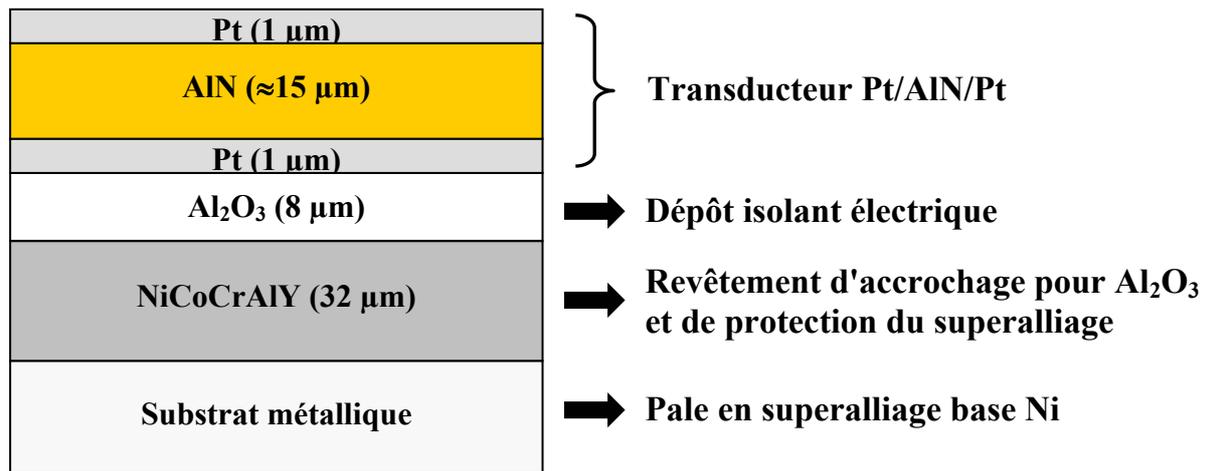


Figure I.4 : Structure multicouche du capteur de pression

Les principales caractéristiques des éléments constituant le capteur de pression sont détaillées dans les paragraphes suivants.

I.2.1. Substrat de superalliage base nickel

Le superalliage qui a été utilisé pour réaliser la structure multicouche est un superalliage monocristallin MC2. Il fait parti de la seconde génération des alliages à base nickel couramment employés pour la fabrication des pales de turbomachines [3]. A l'origine, le MC2 a été développé dans le but de répondre à des besoins spécifiques définis par Turbomeca en matière de résistance au fluage à haute température [4]. Il est principalement constitué d'une solution solide de nickel (matrice γ) et de précipités de phase γ' , composé intermétallique dérivé de Ni₃Al. La composition chimique de l'alliage est indiquée dans le Tableau I.1.

Alliage	Ni	Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	Ta
MC2	base	8	5	2	8	5	1,5	6

Tableau I.1 : Composition chimique (% en masse) de l'alliage MC2

En fonctionnement, certaines pièces des turbomachines (pales, chambres) subissent des températures élevées ($\approx 1000-1200^\circ\text{C}$), des contraintes mécaniques importantes dues à l'accélération centrifuge ($\approx 250000 \text{ g}$) et la présence de gaz de combustion oxydants. Ces conditions sévères font que la résistance intrinsèque des superalliages à la corrosion et à l'oxydation est insuffisante : il est nécessaire d'appliquer un revêtement protecteur sur les pales.

I.2.2. Revêtement de NiCoCrAlY

Les revêtements qui protègent les pales sont généralement de type MCrAlY (avec M= Ni et/ou Co). Ces matériaux font partie des composants alumino-formeurs dont le but essentiel est de générer, sous l'effet de la température, une couche d'alumine qui, à haute température, forme une barrière contre l'oxydation du superalliage [5][6][7].

Dans le cas du capteur de fluctuations de pression, le revêtement est composé de NiCoCrAlY et est déposé sur l'alliage après polissage de celui-ci. Son rôle principal est d'augmenter l'adhérence et de réaliser l'adaptation mécanique de l'alumine sur le superalliage. Ce revêtement a déjà été mis en oeuvre pour élaborer des thermomètres et des jauges de déformation sur des pales de turbomachines [8][9][10]. Une épaisseur de NiCoCrAlY de 25 à 30 μm est suffisante [11].

Le revêtement est déposé à une température d'environ 680°C afin de limiter la croissance de la taille des grains et, ultérieurement, l'apparition de nouvelles phases lors de la mise en œuvre des couches à haute température. En effet, si le revêtement de NiCoCrAlY était réalisé à basse température ces phénomènes s'accompagneraient de fissurations et de variations de volume pouvant réduire l'adhérence du revêtement sur le superalliage [10]. Cette température a aussi été retenue afin de minimiser les contraintes résiduelles présentes dans le dépôt [10].

Les phases présentes dans le revêtement sont principalement la phase β (composé défini NiAl) et la phase γ (solution solide de nickel). La composition chimique du NiCoCrAlY est détaillée dans le Tableau I.2.

Composé	Ni	Co	Cr	Al	Y
NiCoCrAlY	46	23	21	8,5	1,5

Tableau I.2 : Composition chimique (% en masse) du NiCoCrAlY

I.2.3. Dépôt isolant d' Al_2O_3

Lors de précédentes études, l'alumine a été choisie comme matériau isolant en raison des caractéristiques suivantes [8] :

- ✓ une résistivité électrique qui reste élevée à haute température ;
- ✓ un coefficient de dilatation un peu plus grand que celui d'autres matériaux isolants électriques (SiO_2 , AlN, Si_3N_4 , α -BN) ;

- ✓ une grande stabilité chimique à haute température ;
- ✓ une capacité à former une barrière de diffusion de bonne qualité à haute température.

La couche d'alumine peut être amorphe ou présenter différentes variétés allotropiques stables (α) et métastables (γ , δ , θ , κ , ϵ , η , χ) [12]. Ces phases sont généralement obtenues par l'une des voies mentionnées sur la Figure I.5.

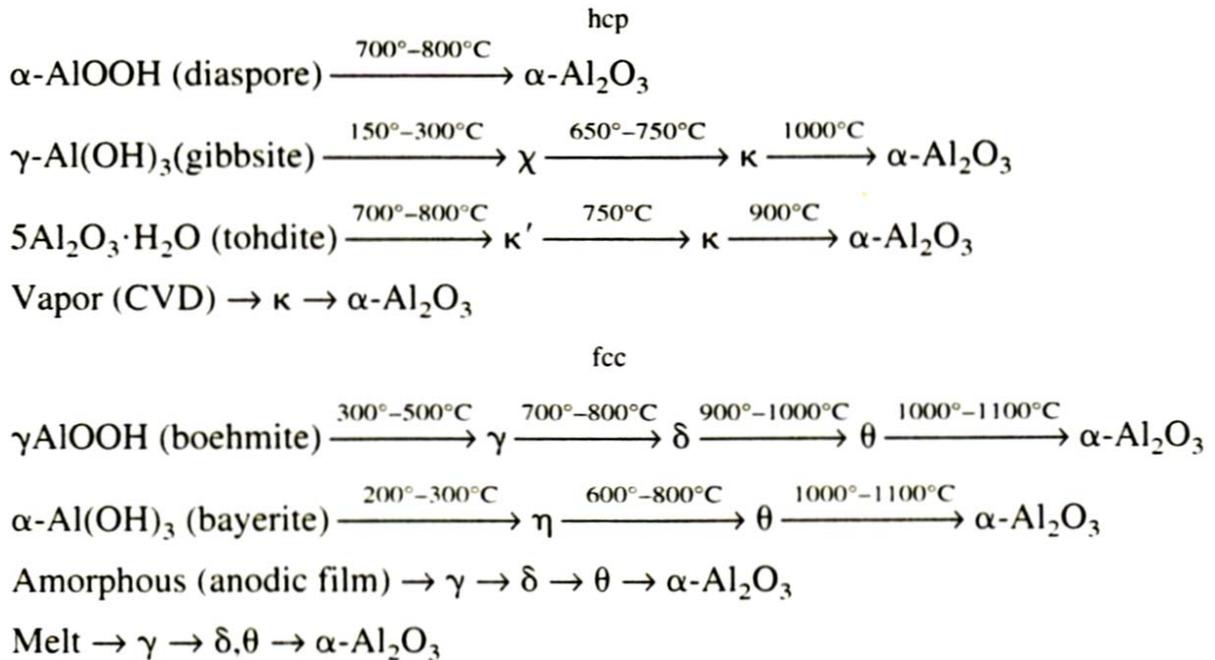


Figure I.5 : Séquences de transformation des différentes phases d'alumine [12]

Les différences dans les séquences de transformation de phases sont dues à la structure du matériau précurseur. Les zones de stabilité en température des alumines de transition sont approximatives et dépendent du degré de cristallinité, de la présence d'impuretés et des conditions d'élaboration du matériau. Toutes les phases de transition sont stables à température ambiante. Les séquences de transformation ne sont pas réversibles lorsque la température diminue. Ces séquences peuvent être parfois approximatives. En effet, selon Levin et Brandon [12], il est possible d'avoir une transformation directe de γ en α sans passer par les phases δ ou θ .

Parmi toutes les variétés existantes, la phase α est la plus stable à haute température et l'oxygène diffuse peu dans ce composé [13].

De précédents travaux réalisés à l'ONERA ont permis d'optimiser les paramètres d'élaboration du dépôt isolant d'alumine [10]. Le montage de chauffage utilisé (lampe halogène) ne permet pas d'atteindre une température des substrats suffisante pour obtenir

directement la phase α . Les conditions d'élaboration retenues conduisent à l'obtention de la phase γ . Dans le cadre de travaux précédents, il a également été vérifié que des traitements thermiques à 1000°C pendant dix heures sous air ne conduisaient pas à la destruction des dépôts, malgré la mise en évidence de la transformation de phase de l'alumine γ vers l'alumine α . Pour permettre à l'alumine de supporter les effets de la dilatation thermique différentielle qui existe entre elle et le superalliage, les dépôts sont effectués à chaud (environ 780°C). L'alumine est ainsi dans un état de précontrainte en compression à la température ambiante. Ensuite, lorsque l'empilement est chauffé, la précontrainte compense la différence de dilatation entre l'alumine et le substrat.

Une épaisseur de 8 μm a été choisie pour obtenir une tenue mécanique suffisante et un bon isolement électrique [11].

I.2.4. Films de Pt (électrodes)

Parmi les métaux utilisés couramment à haute température (Pt, W, Ir...), le platine a été choisi pour ses propriétés de stabilité chimique, structurale et mécanique [1]. Les principales caractéristiques du platine sont :

- ✓ une conductivité électrique élevée à haute température [14][15][16][17][18][19] ;
- ✓ un point de fusion élevé (1769°C) [17][20] ;
- ✓ une bonne stabilité chimique (résistance à l'oxydation) à haute température [15][16][18][20].

Le platine cristallise dans le système cubique (réseau F). Le paramètre de la maille cubique est $a=0,3923 \text{ nm}$.

L'épaisseur des deux électrodes de platine est de 1 μm .

I.2.5. Couche piézo-électrique d'AlN

Le nitrure d'aluminium a été sélectionné pour former l'élément sensible piézo-électrique du capteur de fluctuations de pression. Les principaux avantages que présente ce matériau sont :

- ✓ le maintien de l'effet piézo-électrique à haute température [1] ;
- ✓ aucune transition de phase allotropique en deçà de 2300°C ;
- ✓ une résistivité électrique importante [21] ;

- ✓ une bonne stabilité chimique (résistance à l'oxydation à haute température) [22][23] ;
- ✓ des propriétés mécaniques et structurales stables avec la température et la pression.

Le nitrure d'aluminium cristallise dans une structure type Wurzite. La structure cristalline est formée par un empilement successif de deux sous réseaux hexagonaux compacts. L'un des deux sous réseaux est composé d'atomes d'azote (N) et l'autre d'atomes d'aluminium (Al). Les paramètres de la maille hexagonale sont : $a=b=0,3111$ nm et $c=0,4978$ nm ; $\alpha=\beta=90^\circ$ et $\gamma=120^\circ$. Le rapport c/a pour l'AlN est de 1,600 alors qu'il est de 1,633 pour une structure Wurzite idéale. Ce rapport est corrélé à la différence d'électronégativité au niveau des liaisons atomiques du matériau. Plus la différence d'électronégativité est grande, plus l'écart par rapport à la structure idéale est important, donc plus les propriétés de polarisation sont fortes.

Les atomes d'aluminium et d'azote se trouvent en coordination tétraédrique et se placent sur les sites suivants (cf. Figure I.6) :

- ✓ Al (0, 0, 0) ;
- ✓ N (x, 0, 0) avec $x=0,385$ (0,375 dans le cas hexagonal compact idéal).

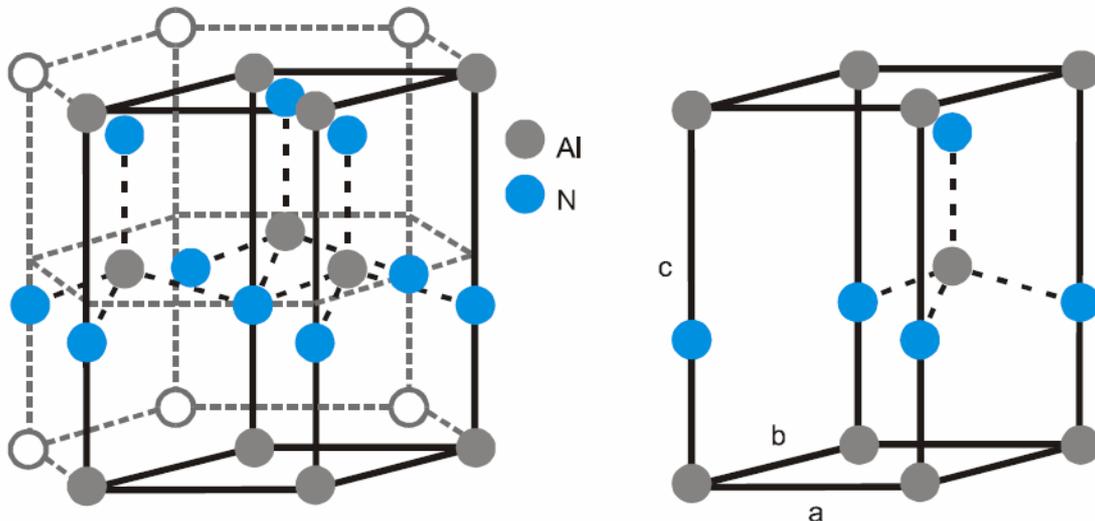


Figure I.6 : Structure cristalline du nitrure d'aluminium [1]

Dans cette structure, chaque atome d'aluminium est entouré par quatre atomes d'azote, formant ainsi un tétraèdre distordu avec trois liaisons Al-N_i ($i=1, 2, 3$) appelées B_1 et une liaison Al-N_0 dans la direction de l'axe c appelée B_2 (cf. Figure I.7).

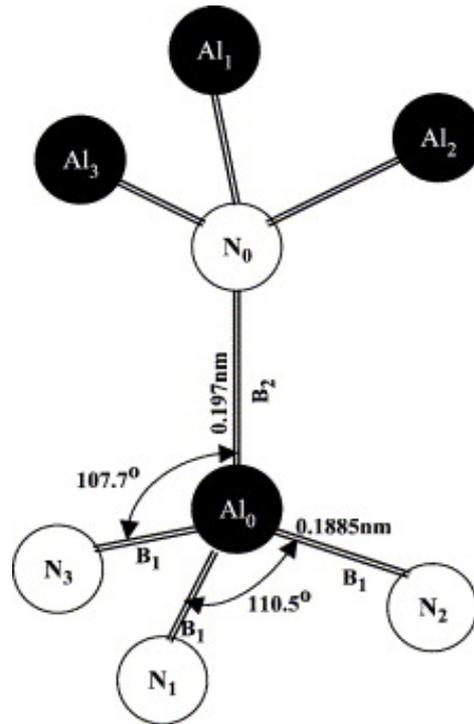


Figure I.7 : Tétraèdres formés par les atomes d'aluminium et d'azote [24]

Les longueurs des liaisons B_1 et B_2 sont respectivement 0,1885 nm et 0,1917 nm. L'angle formé par les liaisons N_0 -Al- N_1 est de $107,7^\circ$ alors que celui formé par les liaisons N_1 -Al- N_2 est de $110,5^\circ$. De la même manière, un tétraèdre est formé avec un atome d'azote au centre de celui-ci. Les atomes d'aluminium et d'azote forment quatre orbitales hybrides de type sp^3 . L'atome d'aluminium possède trois orbitales à moitié pleines et une orbitale vide ; l'atome d'azote possède trois orbitales à moitié pleines et une orbitale pleine. La liaison B_2 est formée par le couplage de l'orbitale vide d'aluminium avec l'orbitale pleine d'azote. En conséquence, le caractère ionique de la liaison B_2 est supérieur à celui de la liaison B_1 . Ainsi, l'énergie de formation de la liaison B_2 est supérieure à celle de la liaison B_1 .

Comme la structure Wurzite ne présente pas de centre de symétrie, le nitrure d'aluminium est donc piézo-électrique. Le groupe ponctuel des opérations de symétrie du nitrure d'aluminium est la classe $6mm$ (c'est-à-dire possédant un axe de symétrie sénaire et six plans de symétrie). Ces opérations réduisent le nombre de composantes indépendantes dans les tenseurs des propriétés macroscopiques. Le groupe d'espace du nitrure d'aluminium est $P6_3mc$.

L'application d'une contrainte selon l'axe c de la maille de la structure Wurzite génère une déformation des tétraèdres formés par les atomes d'aluminium et d'azote. Une polarisation piézo-électrique apparaît du fait du déplacement des barycentres des charges positives et négatives au niveau de chaque maille du réseau cristallin. Lors d'une sollicitation mécanique, perpendiculaire à la surface du substrat et selon l'axe c du matériau, la polarisation piézo-

électrique générée en surface des faces perpendiculaires à l'axe c est quasiment proportionnelle à la contrainte normale au plan du substrat [1].

Dans le cas d'une couche d'AlN élaborée par pulvérisation cathodique, le matériau obtenu est polycristallin. L'effet piézo-électrique est alors maximal lorsque l'ensemble des cristallites constituant la couche présente une forte orientation préférentielle (ou texture) de type {0001} [25][26][27][28]. Il faut que les cristallites aient leurs normales aux plans de base de l'hexagone de type {0001} orientées parallèlement à la direction de croissance du dépôt.

L'épaisseur de la couche piézo-électrique est d'environ 15 μm .

Les premiers dépôts de la structure multicouche NiCoCrAlY/Al₂O₃/Pt/AlN sur substrats métalliques ont mis en évidence deux principaux problèmes [2] :

- ✓ *une très mauvaise adhérence du platine sur l'alumine ;*
- ✓ *une orientation préférentielle des grains cristallographiques de l'AlN de type {10 $\bar{1}$ 1} incompatible avec la génération de l'effet piézo-électrique attendu.*

Les deux problèmes mentionnés ci-dessus pourraient conduire à une rupture de l'interface entre l'électrode de mesure du capteur et le dépôt isolant et à une sensibilité insuffisante du transducteur piézo-électrique. Les deux objectifs principaux sont donc l'amélioration de l'adhérence du platine sur l'alumine et l'amélioration de la texture {0001} de l'AlN.

Le chapitre II décrit la pulvérisation cathodique, méthode utilisée pour élaborer la structure multicouche. Il présente aussi les études bibliographiques correspondant aux objectifs fixés.

CHAPITRE II

Rappels sur les couches élaborées par PVD

II. Rappels sur les couches élaborées par PVD

L'élaboration de couches minces fait appel aux techniques de dépôt sous vide. Les deux grandes familles de méthodes de dépôt en phase vapeur sont la CVD (Chemical Vapor Deposition) et la PVD (Physical Vapor Deposition).

La méthode de dépôt PVD regroupe deux catégories de procédés physiques d'élaboration des couches, l'évaporation et la pulvérisation. Elle peut se décomposer en plusieurs étapes :

- ✓ la vaporisation sous vide du matériau solide source ;
- ✓ le transport de la phase vapeur ;
- ✓ la condensation sur le substrat.

Pour l'élaboration de la structure multicouche NiCoCrAlY / Al₂O₃ / TiO_x / Pt / AlN / Pt sur substrats MC2, qui impose l'utilisation de matériaux conducteurs et isolants en couches minces, c'est la pulvérisation cathodique diode radiofréquence (RF) qui a été choisie. Ce procédé est un moyen d'élaboration puissant, conduisant au dépôt de matériaux possédant des caractéristiques physiques et chimiques très variées. Il permet d'effectuer des dépôts homogènes sur une surface importante. De plus, il favorise la formation de films denses et plus adhérents que par évaporation. Il peut être utilisé pour élaborer des revêtements métalliques ou céramiques de faibles épaisseurs. La possibilité de réaliser des dépôts sous atmosphère réactive facilite l'obtention d'oxydes ou de nitrures de stœchiométrie contrôlée. La pulvérisation cathodique est par contre difficile à maîtriser du fait du nombre important de paramètres expérimentaux.

La pulvérisation a été observée pour la première fois en 1852 par Grove et plus tard Plucker comme se manifestant lors de l'établissement d'une décharge électrique sous pression réduite d'un gaz inerte par la formation sur la surface de l'anode d'une fine couche du matériau constituant la cathode. Cependant, ce n'est que 100 ans plus tard que des progrès ont été réalisés, tant en matière de compréhension des phénomènes physiques et physico-chimiques mis en jeu qu'en matière d'avancées technologiques.

Nous allons tout d'abord rappeler les principes généraux de la pulvérisation cathodique. Dans une seconde partie, le problème d'adhérence d'une couche métallique sur une surface isolante ainsi que les solutions pour améliorer cette adhérence sont abordées. Dans une dernière partie, l'influence des paramètres PVD sur la morphologie, la texture {0001} et les contraintes résiduelles des couches d'AlN est détaillée.

II.1. Principe de la pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est un procédé basé sur l'éjection de particules à partir de la surface d'un matériau lorsque celui-ci est bombardé par des ions énergétiques. Les projections se condensent sur un substrat et forment progressivement une couche dont l'épaisseur varie de quelques angströms à quelques micromètres.

Ce procédé a lieu dans une enceinte à vide dans laquelle on place deux électrodes, le plus souvent planes et parallèles, distantes de quelques centimètres. La cathode (la cible) est reliée à la borne négative d'un générateur haute tension et l'anode (la table porte-substrats) à la borne positive. La cible est composée du matériau que l'on souhaite déposer.

Après avoir atteint un vide résiduel de l'ordre de 10^{-5} Pa (10^{-7} mbar), le gaz de travail (neutre ou réactif) est introduit de façon contrôlée dans l'enceinte jusqu'à une pression d'environ 1 Pa (10^{-2} mbar). Une tension négative de quelques centaines de volts est ensuite appliquée à la cathode. Cette électrode émet alors des électrons primaires accélérés par la différence de potentiel. Ces électrons vont entrer en collision avec les molécules du gaz et en ioniser une très faible proportion (1 pour 1000 environ). Une décharge luminescente appelé plasma, se crée entre les deux électrodes. On peut observer un espace sombre dans lequel il n'y a pas d'ionisation car ce phénomène ne commence qu'à une distance de la cathode correspondant au libre parcours moyen des électrons. Le plasma est un milieu électriquement neutre composé d'ions, d'électrons et d'atomes ou de molécules neutres.

Afin de maintenir le plasma, il est nécessaire d'assurer un taux d'ionisation qui compense les pertes de charges dues aux neutralisations d'ions ou d'électrons dans le volume et sur les parois de l'enceinte de pulvérisation. C'est le rôle du champ électrique créé par le générateur haute tension.

La cathode possède un potentiel très fortement négatif par rapport à celui du plasma. Les électrons sont donc repoussés par la cible tandis que les ions y sont accélérés. Sous le bombardement des ions du plasma, la cible émet des électrons secondaires. Ces électrons produisent à leur tour des ions par collision et participent grandement à l'auto-entretien du plasma. L'interaction entre les ions du plasma et les atomes de la cible constitue le processus de la pulvérisation.

Le modèle actuellement retenu pour expliquer le processus de pulvérisation est celui dit de la cascade de collisions (cf. Figure II.1) [1]. C'est un processus purement mécanique, comparable à l'échelle atomique au choc entre deux boules de billards. Un atome de la cible frappé par un ion ayant une énergie comprise entre 100 eV et quelques keV, acquiert de l'énergie et une certaine quantité de mouvement. Si la part de l'énergie transmise est suffisante, cet atome, entre à son tour en collision avec d'autres atomes de la cible. Une série de collisions en cascade se produit, distribuant l'énergie de l'ion incident à une zone étendue

du réseau atomique sur une profondeur de l'ordre de 5 à 10 nm [29]. Une fraction de l'énergie revient en surface. Si cette énergie est supérieure au potentiel de surface du matériau cible (énergie typique de 2 à 10 eV), elle peut induire l'émission de particules : il y a pulvérisation. Ces particules éjectées sous forme d'atomes neutres ou excités, d'ions ou de molécules ont une énergie moyenne de 5 à 40 eV, valeurs bien plus importantes que l'énergie d'atomes évaporés thermiquement (0,2 à 0,3 eV).

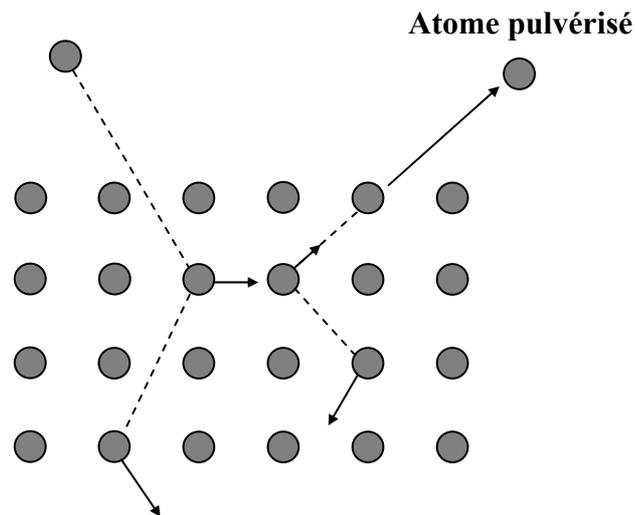


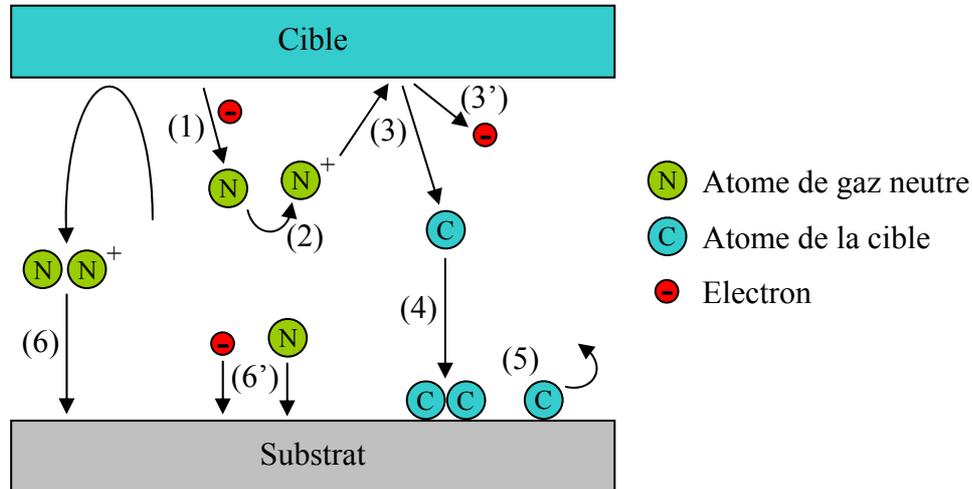
Figure II.1 : Mécanisme de pulvérisation – modèle de la cascade de collisions [30]

Les atomes ou groupes d'atomes pulvérisés dissipent une partie de leur énergie lors du trajet entre la cible et le substrat par collisions inélastiques avec les molécules du gaz. Ces pertes varient selon la nature et la pression du gaz de travail ainsi que de la distance cible-substrat.

Les atomes pulvérisés se condensent ensuite sur le substrat. Le processus de condensation des atomes peut se décomposer en trois étapes [29] :

- ✓ les atomes pulvérisés transfèrent de l'énergie cinétique au réseau du substrat et deviennent des adatoms faiblement liés ;
- ✓ les adatoms diffusent à la surface en échangeant de l'énergie avec le réseau et avec d'autres espèces adsorbées. Ils sont ensuite désorbés par évaporation, éjectés par rétro-pulvérisation, ou piégés sur des sites de basse énergie. Lorsque la couche est continue, la croissance se poursuit de la même façon : les adatoms arrivant à la surface de la couche et diffusant à la surface de la couche sont soit désorbés soit piégés dans des sites de basse énergie ;
- ✓ les atomes incorporés réajustent leur position à l'intérieur du réseau par des processus de diffusion massive.

Les principaux phénomènes intervenant sur la cible et le substrat lors de la pulvérisation cathodique varient en fonction du gaz de travail (neutre ou réactif). La Figure II.2 récapitule les principales interactions intervenant en pulvérisation cathodique simple c'est-à-dire lorsque le gaz de travail est un gaz neutre.



- | | |
|---|--|
| <p>(1) Les électrons primaires rentrent en collision avec les atomes de gaz neutre.</p> <p>(2) Ionisation des atomes de gaz neutre.</p> <p>(3) Pulvérisation de la cible.</p> <p>(3') Emission d'électrons secondaires.</p> | <p>(4) Condensation des atomes.</p> <p>(5) Désorption d'atomes déposés.</p> <p>(6)(6') Bombardement du substrat par les atomes de gaz neutre réfléchis, les ions et les électrons.</p> |
|---|--|

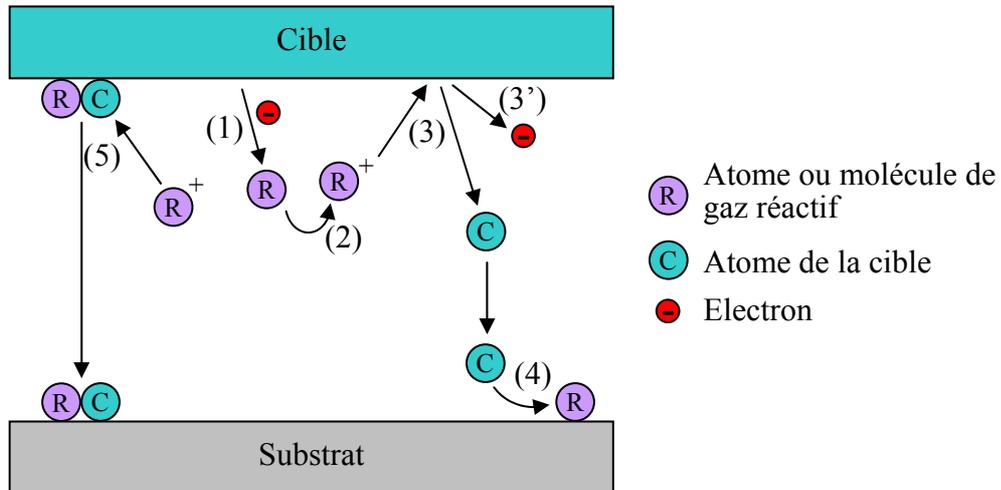
Figure II.2 : Schéma récapitulatif des différents phénomènes intervenant lors de la pulvérisation cathodique simple

Lorsque le gaz neutre est remplacé par un gaz réactif, la pulvérisation est dite réactive. Dans ce cas, la difficulté est de déterminer où la réaction conduisant au composé chimique a lieu. La probabilité de collisions constructives entre les espèces pulvérisées et les molécules de gaz réactifs étant faible, la synthèse du composé ne peut s'effectuer au sein du plasma mais seulement sur le substrat ou la cible (cf. Figure II.3).

Le processus de formation du composé est dépendant du flux d'atomes de gaz réactif et donc de sa pression partielle. On observe un seuil de pression P_c correspondant à une forte évolution de la vitesse de dépôt. Deux régimes sont mis en évidence [1] :

- ✓ $P < P_c$ et/ou forte vitesse d'érosion : la vitesse de pulvérisation et/ou de décomposition est alors plus importante que la vitesse de formation du composé à la surface de la cible ;

- ✓ $P > P_c$ et/ou faible vitesse d'érosion : la vitesse de pulvérisation et/ou de décomposition est alors plus faible que la vitesse de formation du composé.



- | | | |
|---|--|--|
| <p>(1) Les électrons primaires rentrent en collision avec les atomes de gaz neutre.</p> <p>(2) Ionisation des atomes de gaz neutre.</p> <p>(3) Pulvérisation de la cible.</p> | | <p>(3') Emission d'électrons secondaires.</p> <p>(4) Condensation des atomes et association avec le gaz réactif.</p> <p>(5) Pulvérisation du composé formé sur la cible et condensation sur le substrat.</p> |
|---|--|--|

Figure II.3 : Schéma récapitulatif des différents phénomènes intervenant lors de la pulvérisation cathodique réactive

Dans les descriptions précédentes, aucun problème dû à l'écoulement des charges n'a été mentionné. Cependant, un matériau isolant ne peut pas être pulvérisé en courant continu. En effet, la surface de la cible se comportant comme un isolant électrique, il se crée progressivement une charge d'espace positive réduisant peu à peu la vitesse des ions incidents et le phénomène d'ionisation du gaz : il y a extinction du plasma. Pour remédier à ce problème, on utilise un générateur de courant alternatif haute fréquence (13,56 MHz dans notre cas). L'intérêt d'utiliser une tension haute fréquence est que, grâce à la différence de mobilité entre les ions et les électrons, une autopolarisation négative va se développer sur la surface isolante en contact avec le plasma. Contrairement aux électrons, les ions du plasma ne peuvent pas suivre les variations temporelles du fait de leur masse élevée. La tension appliquée à la cible s'inverse périodiquement et les charges positives accumulées pendant une demi période sont neutralisées au cours de la période suivante par le bombardement électronique.

En pulvérisation cathodique simple ou réactive, les substrats sont le plus souvent reliés à la masse mais il est toutefois possible de les polariser soit positivement soit négativement. Dans ce cas, le bombardement énergétique de la surface du substrat lors de la croissance du

film est modifié. D'après Richardt et Durand [29], le bombardement énergétique peut avoir des origines diverses : ions primaires réfléchis ou neutralisés venant de la surface de la cible, ions et électrons énergétiques venant du plasma, ions négatifs créés à partir de la surface de la cible pendant la pulvérisation, neutres rapides provenant d'échanges de charges, et atomes énergétiques pulvérisés de la surface de la cible. Ce bombardement a un effet sur les propriétés des couches (variation de la taille des grains, de l'orientation préférentielle des cristallites, de la densité, des paramètres de maille, de la diffusion de surface, des contraintes, de la composition chimique...).

II.2. Adhérence des films métalliques sur les oxydes

II.2.1. Généralités sur l'adhérence

Selon Steinmann *et al.* [31], l'adhérence est "la capacité de la couche à rester partout attachée au substrat lorsque l'ensemble est soumis à des sollicitations en traction ou en cisaillement. L'adhérence caractérise la résistance mécanique de l'interface ou de la région de transition située entre la couche et le substrat".

L'adhérence entre une couche et un substrat dépend [29] :

- ✓ de la force des liaisons entre les atomes de la couche et du substrat ;
- ✓ de la microstructure au niveau de l'interface.

Les liaisons entre la couche et le substrat peuvent être chimiques, de Van der Waals, électrostatiques ou une combinaison des trois.

Les liaisons chimiques sont les plus solides (plusieurs eV) mais nécessitent que les atomes soient dans des positions appropriées pour partager des électrons. Elles varient en intensité selon le degré de transfert ou de partage des électrons.

Les liaisons de Van der Waals proviennent d'interactions de polarisation. Elles ne nécessitent pas de contact atomique proche mais diminuent rapidement avec la distance. Elles sont plus faibles que les liaisons chimiques (0,1 à 0,4 eV).

Les liaisons électrostatiques sont dues à des séparations de charges et à l'attraction électrostatique qui en résulte. Elles proviennent des couches chargées entre la couche mince et le substrat. Dans le cas d'une interface entre un film métallique et une surface isolante, ces liaisons peuvent atteindre des valeurs comparables aux liaisons de Van der Waals.

En théorie, des liaisons de Van der Waals de 0,2 eV permettent à une couche de résister à une contrainte d'environ 500 MPa [29]. Malgré cela, il peut y avoir des ruptures dues au fait que les contraintes internes sont souvent supérieures à cette valeur.

Les défauts d'adhérence proviennent de la nature générale de l'interface. Les différentes interfaces existantes peuvent être classées de la façon suivante :

- ✓ interface mécanique : elle est caractérisée par un accrochage mécanique de la couche sur une surface rugueuse. Il est parfois possible de rendre les surfaces rugueuses pour améliorer l'adhérence des couches ;
- ✓ interface abrupte : elle se caractérise par un passage abrupt du matériau de la couche au matériau du substrat en une distance de l'ordre de la distance atomique (0,2 à 0,5 nm). Ce type d'interface se forme quand il n'y a pas ou peu de diffusion ou réaction chimique entre les atomes pulvérisés et la surface du substrat ;
- ✓ interface composée : elle est caractérisée par une couche à composition constante, épaisse sur plusieurs paramètres de maille, et est créée par une interaction chimique des atomes de la couche avec le substrat. Le composé formé peut être un intermétallique ou un oxyde ;
- ✓ interface diffusée : elle se forme lorsqu'il y a une solubilité importante des atomes déposés avec les atomes du substrat.

Il est possible que les interfaces soient une combinaison des différents types d'interfaces.

Dans le cadre de l'élaboration des capteurs de mesure de fluctuations de pression, Marteau a révélé un problème d'adhérence entre le platine et l'alumine. La mauvaise adhérence d'un métal sur un substrat (ou une couche) oxydée est liée aux faibles forces d'adhésion entre ces deux matériaux [32][33]. Il est noté que ces forces d'adhésion varient en fonction de l'affinité chimique du métal pour l'oxygène [34][35][36]. De manière générale, plus le métal possède une forte affinité chimique pour l'oxygène, plus son adhérence sur un substrat oxydé est bonne. Selon Benjamin et Weaver [34], la mobilité du métal à la surface de l'oxyde peut aussi influencer l'adhérence du film métallique. Cependant, ce facteur semble avoir une plus faible importance sur l'adhérence que l'affinité du métal pour l'oxygène.

Ainsi, deux mécanismes ont été proposés afin d'expliquer l'adhérence d'un métal sur un oxyde :

- ✓ Borrom a suggéré la formation d'une région d'oxydes ou de sous oxydes des matériaux du film et du substrat à l'interface [37]. La formation de ces oxydes

est causée par la diffusion de l'oxygène à travers le film métallique. Ce phénomène fournit des explications à l'évolution de l'adhérence de certains films métalliques dans le temps [34] ;

- ✓ Mc Donald et Eberhart ont suggéré que la surface des substrats oxydés étant riche en oxygène, la liaison se crée par interaction directe entre le film métallique et la surface du substrat. Une couche intermédiaire composée d'un oxyde du métal pulvérisé est alors formée [35]. Dans ce modèle, l'évolution de l'adhérence avec le temps est attribuée au temps nécessaire pour que l'interface entre le film et le substrat soit en équilibre. La force de l'interaction est liée à l'affinité du métal pour l'oxygène. Pour les métaux ayant une forte affinité chimique pour l'oxygène, tels que Mg, Zr, Ti, Cr et Mo, l'adhérence est basée sur les liaisons chimiques entre le film et le substrat. Dans le cas des métaux ayant une faible affinité chimique pour l'oxygène, tels que Au, Ag, Cu et Pt, Mc Donald et Eberhart font l'hypothèse que l'adhérence est principalement due aux liaisons de Van der Waals.

Quel que soit le film métallique, son adhérence sur des surfaces oxydées n'est pas suffisante pour des applications à hautes températures. Les solutions qui ont été proposées pour améliorer l'adhérence ainsi que la solution retenue dans le cas des films de platine déposés sur alumine sont décrites dans le chapitre suivant.

II.2.2. Solutions pour améliorer l'adhérence

Basées sur les différents principes d'adhérence décrits au chapitre II.2.1, plusieurs méthodes sont employées pour améliorer l'adhérence des films métalliques sur des surfaces oxydées.

Une des méthodes consiste à bombarder ioniquement la surface du substrat au début du dépôt du film [33]. Le but de ce bombardement est de créer une rugosité à l'échelle atomique et donc de faciliter l'accrochage mécanique du film sur le substrat (interface mécanique). De plus, le bombardement favorise l'insertion des espèces pulvérisées dans le substrat ce qui crée une interface diffusée.

Une autre méthode consiste à déposer les premières couches atomiques du métal (10 à 30 nm) sous atmosphère oxydante [9][33][34][36][38]. Elle a pour but de compenser le fait que le platine ne forme pas facilement un oxyde et qu'une amélioration de l'adhérence avec le temps par diffusion de l'oxygène à travers ce film n'est pas attendue. Cette technique a été utilisée par Budhani *et al.* dans le cas d'un film de platine sur une couche d'alumine [33]. Les résultats montrent que l'adhérence du platine lors de traitement thermique à 1000°C pendant cinq heures a été améliorée par cette méthode. En revanche, cette technique est plus ou moins

efficace en fonction du substrat utilisé. En effet, Wrbanek et Laster ont mis en évidence que l'ajout d'une couche intermédiaire oxydée détériore l'adhérence du platine sur des substrats de silice alors qu'elle améliore l'adhérence du platine sur alumine [38]. Cette méthode a déjà été utilisée à l'ONERA par le passé [9]. Cependant, des études complémentaires ont révélé que l'ajout d'une couche intermédiaire sous atmosphère oxydante entre le platine et l'alumine ne permet pas d'améliorer suffisamment l'adhérence du platine pour des applications sur pièces [39].

La méthode la plus couramment employée pour améliorer l'adhérence consiste à déposer sur le substrat une couche très mince, appelée couche d'accrochage, avant de commencer le dépôt du film métallique. L'ajout de cette couche dite d'accrochage permet de remplacer l'interface d'origine en créant deux nouvelles interfaces [32]. Il est donc nécessaire de sélectionner la couche intermédiaire appropriée de façon à ce que les deux nouvelles interfaces soient plus résistantes aux contraintes que celle d'origine. Les couches d'accrochage, de 10 à 30 nm d'épaisseur, sont généralement des couches métalliques. Ce métal doit réagir à la fois avec le substrat et avec la couche. Il doit donc posséder une forte affinité chimique pour l'oxygène afin de créer des liaisons fortes avec le substrat. De plus, il est nécessaire que ce métal (d'accrochage) possède une solubilité solide avec le film métallique que l'on dépose. Deux critères facilitant une solubilité solide mutuelle entre deux métaux sont une électronégativité et une taille des atomes sensiblement identiques [33].

Parmi les trois méthodes décrites précédemment pour améliorer l'adhérence de films métalliques sur des surfaces oxydées, l'utilisation d'une couche d'accrochage a été retenue. Le choix des propriétés physico-chimiques du matériau constituant la couche d'accrochage est détaillé dans le chapitre suivant.

II.2.3. Solution retenue

De nombreuses études font référence à l'utilisation de couches d'accrochage pour améliorer l'adhérence de films métalliques sur des surfaces oxydées. Cette méthode est couramment employée en microélectronique pour améliorer la tenue à haute température de films de platine sur substrats de silicium (Si) recouverts d'une couche de silice (SiO_2). Dans ce cas, la couche d'accrochage est le plus souvent du titane (Ti) [15][16][18][20][40][41][42][43][44]. L'effet bénéfique de cette couche sur l'adhérence du platine a été vérifié pour des températures inférieures à 400°C. Cependant, pour des températures supérieures à environ 400°C, le titane diffuse à travers le film de platine [15][16][43][45][46][47]. Cette diffusion a par exemple été observée par Million *et al.* lors de recuits à 400°C pendant 30 secondes sous azote (N_2), ainsi que par Sreenivas *et al.* lors de recuits à 650°C pendant 30 secondes sous atmosphère oxydante [45][46]. La diffusion du titane à travers les joints de grains du platine conduit à la formation de cloques à la surface de l'électrode et diminue son adhérence [15][16][43][44][46]. Lors des recuits sous oxygène, la diffusion du titane se traduit par la

formation d'une couche de TiO_2 à la surface du platine [46][47]. La surface de l'électrode n'est plus conductrice électriquement mais isolante [46].

Afin d'éviter cette diffusion, Sreenivas *et al.* ont déposé une couche de TiO_2 sur la couche de titane avant d'effectuer le dépôt de platine [46]. Après un recuit à 700°C pendant 12 heures sous air, le titane n'a pas diffusé et aucune défaillance d'adhérence n'est apparue. Des observations similaires ont été réalisées par Vélou et Rèmes, en remplaçant la couche d'accrochage de titane par une couche de TiO_x , lors de recuit à 650°C pendant 30 minutes sous air [48]. Ces résultats sont dus à la plus faible solubilité du titane sous forme oxydée dans le platine [45].

Pour des températures supérieures à 700°C , le composé TiO_x ou TiO_2 semble donc être le plus adapté pour améliorer l'adhérence du platine sur la silice. Il existe trois différentes phases cristallines de TiO_2 : anatase, brookite et rutile [49][50][51][52]. Parmi ces phases, le TiO_2 rutile semble être le meilleur matériau pour obtenir une électrode de platine de bonne qualité. En effet, Abe *et al.* ont mis en évidence que contrairement au cas du TiO_2 anatase, le TiO_2 rutile n'entraîne pas de diffusion du Ti au travers du film de platine pendant le dépôt de l'électrode à 500°C [53].

Dans le cadre de notre étude, le TiO_2 rutile semble donc être le meilleur candidat pour améliorer l'adhérence du platine sur le dépôt isolant d'alumine. En effet, puisque l'application des capteurs de fluctuations de pression se situe à des températures comprises entre 600 et 1000°C , il est préférable d'utiliser la phase stable à haute température du TiO_2 afin d'éviter tout changement de phase du TiO_2 au niveau de l'interface. Le choix s'est donc porté sur le TiO_2 rutile [50][51][54].

II.3. Influence des paramètres PVD sur l'AlN : morphologie, texture {0001} et contraintes résiduelles

II.3.1. Morphologie

Le modèle de croissance développé par Thornton [55] afin d'expliquer la morphologie des dépôts obtenus en phase vapeur dépend fortement des conditions des trois étapes de la condensation des atomes décrites au chapitre II.1 :

- ✓ les adatoms transfèrent leur énergie cinétique au réseau cristallin puis sont adsorbés en surface ;
- ✓ les adatoms diffusent ensuite en surface et sont piégés en une position stable ;

- ✓ les adatoms peuvent ensuite se déplacer à partir de cette position par diffusion.

La morphologie résulte de la compétition entre trois principaux phénomènes [1] :

- ✓ l'ombrage, lié à la rugosité de surface, qui masque certaines zones du dépôt aux flux d'atomes incidents ;
- ✓ la diffusion de surface ;
- ✓ la diffusion en volume.

Une température de substrat élevée a des effets sur la structure morphologique de la couche en augmentant la mobilité de surface, les phénomènes de diffusion et en permettant des recristallisations. Ces effets sont représentés dans le diagramme de Movchan et Demchishin (M-D) (cf. Figure II.4).

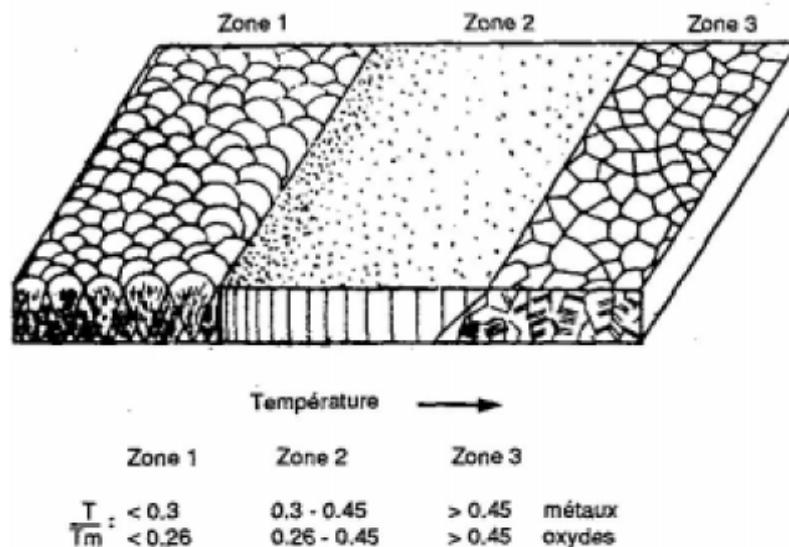


Figure II.4 : Zones structurales dans les dépôts en fonction du rapport T/T_m (modèle de Movchan et Demchishin [56])

Le modèle de Movchan et Demchishin représente la formation de trois zones fonction du rapport entre la température de surface T et le point de fusion du matériau déposé T_m . De nombreuses études ont complété ce modèle en y incluant d'autres paramètres tels que la pression du gaz de travail et le bombardement ionique. Thornton a proposé un modèle à quatre zones prenant en compte la pression du gaz de travail d'argon et la température de dépôt (cf. Figure II.5).

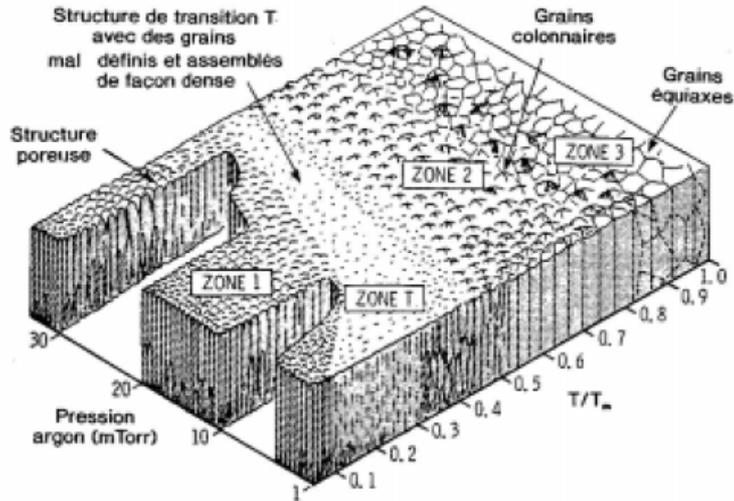


Figure II.5 : Zones structurales pour les dépôts élaborés par PVD en fonction du rapport T/T_m et de la pression du gaz de travail (modèle de Thornton [55][57])

La morphologie correspondant à la zone 1 se produit lorsque la diffusion des adatoms est insuffisante pour compenser les effets d'ombrage dus au substrat, ce qui donne une structure colonnaire avec des liaisons de basse densité entre les colonnes. Les colonnes sont polycristallines et présentent, en général, des densités de défauts importantes. La dimension des grains est petite. La topographie reflète cet aspect colonnaire : les têtes de colonnes dessinent le relief.

La morphologie correspondant à la zone T apparaît dans le cas d'un substrat peu rugueux limitant l'effet d'ombrage et facilitant la diffusion de surface. Elle se manifeste par une structure dense composée de grains allongés mal définis.

La zone 2 correspond à une croissance où la diffusion des adatoms domine, et la structure colonnaire présente moins de défauts et des grains plus gros, avec des liaisons entre les colonnes à plus haute densité. La topographie devient facettée.

La zone 3 apparaît pour des températures du substrat proche de la température de fusion du matériau. La forte diffusion en volume permet la recristallisation en grains équiaxes.

Les zones structurales qui apparaissent dans le modèle de Thornton peuvent être appliquée au cas des couches d'AlN. Cependant, l'AlN ne passe pas de l'état liquide à l'état solide, mais se décompose de manière incongruente, à 2300°C. Il est donc difficile de situer une température d'élaboration dans ce modèle pour une pression de gaz de travail donnée [1]. De plus, de nombreux auteurs ont observé des évolutions de la morphologie (et donc du modèle proposé par Thornton) lorsqu'une polarisation négative est appliquée au substrat ou

plus généralement lors de la présence d'un bombardement ionique [57][58][59][60][61][62]. Ce bombardement entraîne le plus souvent une augmentation de la taille des colonnes et une densification de la couche. La topographie est généralement adoucie du fait de la repulvérisation de surface qui érode les aspérités du relief (zone 2 et zone T) (cf. Figure II.6).

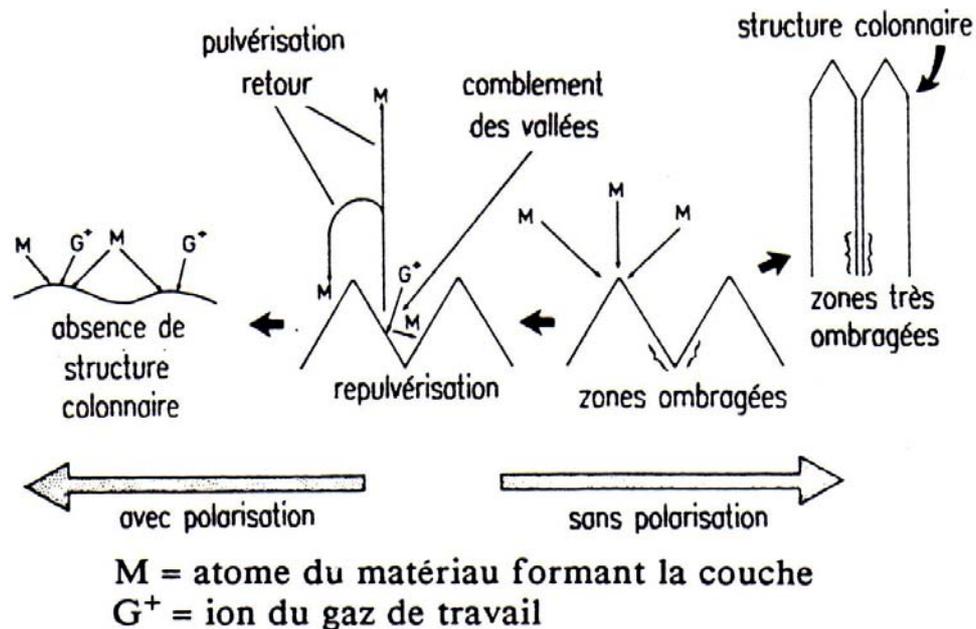


Figure II.6 : Modèle de modification de la croissance d'une couche par bombardement ionique [58]

Les principaux paramètres de pulvérisation qui pilotent la morphologie des couches d'AlN sont donc la température du substrat, la pression du gaz de travail et la polarisation du substrat.

II.3.2. Texture {0001}

Une texture représente la répartition des orientations des cristallites dans un matériau polycristallin. Les dépôts obtenus par PVD peuvent présenter une ou plusieurs composantes de texture cristallographique suivant l'axe de croissance du dépôt, en plus d'une orientation aléatoire. Ces textures sont généralement des textures de fibres qui correspondent à une orientation particulière selon l'axe de croissance et n'importe quelle orientation dans le plan du dépôt. Cela est dû à l'incidence variable des atomes ou groupe d'atomes arrivant sur le substrat et diffusant en surface dans toutes les directions du plan du dépôt.

Le développement de la texture cristallographique intervient lors des deux étapes de la formation de la couche, la phase de nucléation et la phase de coalescence et de croissance.

Pendant la phase de nucléation, les plans des nuclei (regroupement de quelques atomes) s'orientent selon des considérations énergétiques. Les plans atomiques de plus faible énergie de surface ont tendance à se placer parallèlement au substrat. Ces plans correspondent généralement aux plans les plus denses, mais aussi à ceux dont la vitesse de croissance selon la normale au substrat est la plus rapide.

Pendant la phase de coalescence et de croissance des nuclei, la texture peut évoluer. La vitesse de croissance des grains, selon la normale au substrat, dépend de leur orientation cristallographique. Les grains dont la vitesse de croissance est la plus rapide croissent préférentiellement.

Les phases de nucléation, de coalescence et de croissance et donc la texture d'un dépôt obtenu par pulvérisation cathodique dépendent des paramètres d'élaboration de la couche. Les principaux paramètres influençant la texture sont :

- ✓ les propriétés physiques du substrat ;
- ✓ la nature et composition du gaz de travail ;
- ✓ la distance cible-substrat ;
- ✓ la température du substrat ;
- ✓ la puissance appliquée à la cible (vitesse de dépôt) ;
- ✓ la pression du gaz de travail ;
- ✓ la polarisation du substrat.

Certains paramètres sont interdépendants. Nous allons détailler l'effet de chacun d'eux sur la texture {0001} de l'AlN. Cette orientation préférentielle des grains cristallographiques est nécessaire afin que la couche d'AlN présente des propriétés piézo-électriques maximales.

II.3.2.1. Propriétés physiques du substrat

Les principales propriétés physiques du substrat qui influencent la texture cristallographique des couches d'AlN sont la rugosité de surface et ses propriétés cristallographiques.

Rugosité du substrat

D'après les travaux effectués par Raymond [1], l'ouverture de la composante de texture {0001} est très fortement influencée par la rugosité de surface du substrat. Une faible rugosité

arithmétique (R_a) conduit à une faible ouverture de la texture et à une forte intensité au centre de la figure de pôle (cf. Figure II.7).

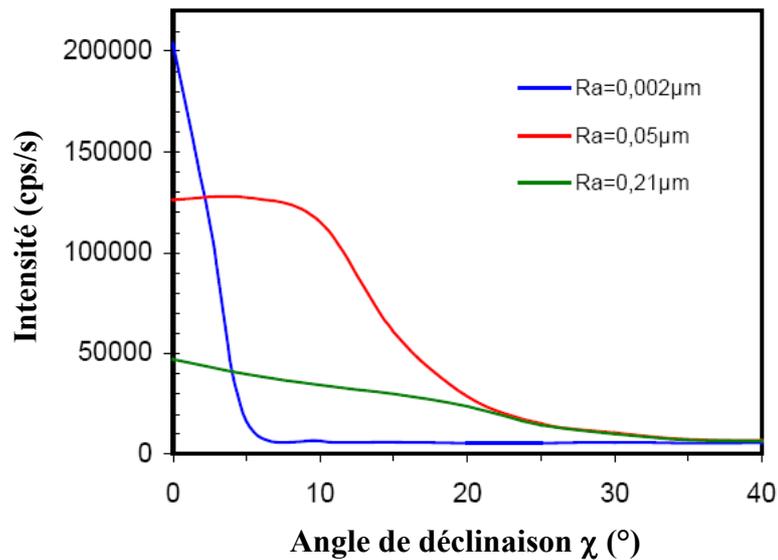


Figure II.7 : Coupes des figures de pôles {0002} en fonction de la rugosité du substrat d'alumine [1]

Un substrat parfaitement plan ne présente qu'une seule normale. Il ne génère donc qu'une seule direction de croissance et qu'un seul axe de fibre : la texture du dépôt est serrée.

Un substrat rugueux présente un nombre important de normales. Les directions de croissance sont de ce fait multipliées et représentent ainsi autant d'axes de fibres {0001} potentiels : l'ouverture de la texture {0001} résultante est alors importante.

Une faible rugosité de surface du substrat est donc favorable à l'obtention de couches d'AlN avec une texture {0001} forte et serrée.

Propriétés cristallographiques du substrat

De nombreuses études ont été réalisées afin d'évaluer l'influence des propriétés cristallographiques du substrat sur l'orientation préférentielle des grains cristallographiques des couches d'AlN [23][24][63][64][65][66][67][68]. Les résultats sont parfois contradictoires en fonction des auteurs.

Selon Zhang *et al.*, l'orientation du substrat a peu ou pas d'influence sur l'orientation préférentielle des couches d'AlN [24][66].

Selon Hwang *et al.*, les phénomènes d'épithaxie ne sont pas essentiels à la formation d'une couche d'AlN texturée selon $\{0001\}$ [65]. Ces phénomènes doivent influencer principalement la phase de nucléation du dépôt. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Dubois et Muralt [67]. Ils considèrent que l'orientation cristallographique des couches d'AlN n'est pas uniquement contrôlée par des effets de nucléation mais aussi par les conditions d'élaboration des couches. Toutefois, il est démontré qu'une surface de nucléation présentant une symétrie hexagonale bien définie est essentielle pour commencer la croissance des grains d'AlN avec les plans $\{0001\}$ parallèles au substrat. Ces conditions sont vérifiées dans le cas de l'électrode de platine lorsqu'elle présente une texture cristallographique de type $\{111\}$.

Les études effectuées par Akiyama *et al.* montrent que la structure cristallographique de l'électrode n'influence pas l'orientation cristallographique des couches d'AlN mais la cristallinité des dépôts [64]. Ainsi, une électrode de platine, de structure cubique à faces centrées, présentant une orientation préférentielle des grains de type $\{111\}$ semble favoriser une forte cristallinité de la couche d'AlN. De plus, une cristallinité élevée de l'électrode conduit aussi à une forte cristallinité de l'élément sensible d'AlN.

L'obtention d'un film de platine présentant une forte texture cristallographique $\{111\}$ semble être une condition favorable à l'obtention d'une texture de type $\{0001\}$ des couches d'AlN. L'électrode possède ainsi une surface avec une symétrie compatible avec celle du plan de base de l'AlN.

II.3.2.2. Nature et composition du gaz de travail

Ohuchi et Russel ont examiné l'influence du gaz rare utilisé [néon (Ne), argon (Ar), krypton (Kr), xénon (Xe)] sur l'orientation cristallographique des couches d'AlN [69] (cf. Figure II.8). Le gaz de travail est composé de 20% d'azote et de 80% de gaz inerte. L'utilisation d'un mélange composé de néon et d'azote favorise la formation des plans $\{0001\}$ parallèles à la surface du substrat. Si le mélange est constitué d'argon et d'azote, l'orientation préférentielle des couches d'AlN est de type $\{10\bar{1}1\}$. Une orientation aléatoire est obtenue avec un mélange de krypton et d'azote. Les films sont amorphes lorsque le gaz inerte est du xénon.

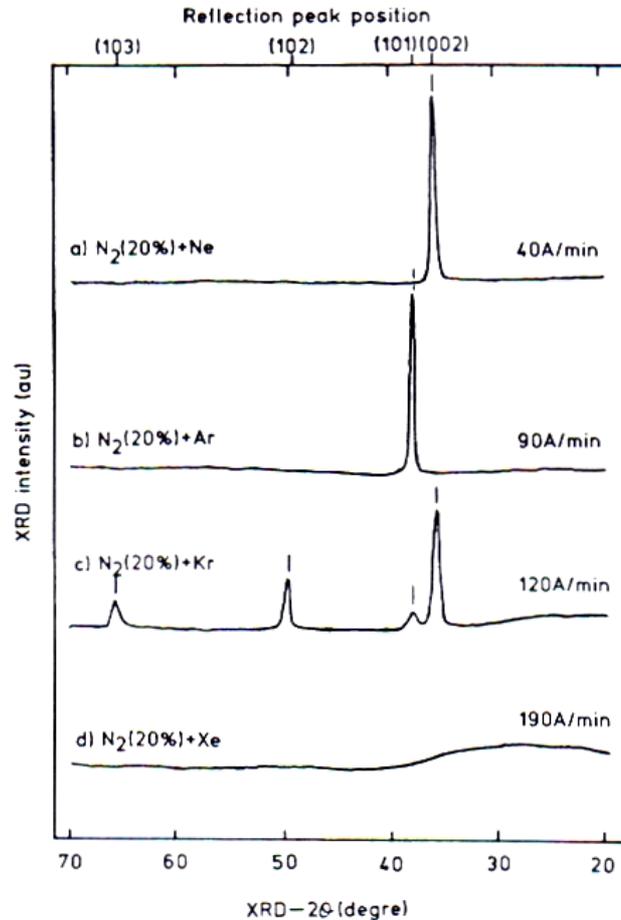


Figure II.8 : Evolution des diagrammes de diffraction X des couches d'AlN en fonction du gaz rare utilisé [69]

La texture des couches d'AlN est donc fortement modifiée en fonction du gaz inerte utilisé. Ce gaz a un effet sur le rendement de pulvérisation de la cible. Plus la masse des ions incidents du gaz rare est importante, plus le rendement de pulvérisation augmente [70]. Les rendements les plus élevés sont donc obtenus grâce à l'utilisation d'ions lourds comme le xénon ou le krypton. En conséquence, la vitesse de dépôt augmente avec la masse des ions du gaz rare. Selon Ohuchi et Russel, lorsque la vitesse de dépôt est faible (cas du mélange de néon et d'argon), les adatoms à la surface du substrat ont une plus forte probabilité de se réarranger et ont plus de temps pour se combiner dans des configurations à faible énergie. Le plan de base de la structure hexagonale étant généralement considéré comme ayant la plus faible énergie de surface et la densité atomique la plus forte [61][65][71], une faible vitesse de dépôt favorise donc la formation des plans $\{0001\}$ parallèles à la surface du substrat. Si la vitesse de dépôt augmente, les adatoms ont moins de temps pour se réarranger dans des configurations à faible énergie avant que les atomes de la couche suivante ne fixent leur position dans le réseau. Dans ce cas, des plans d'atomes moins denses tels que $\{10\bar{1}1\}$ et $\{10\bar{1}2\}$ se développent.

En pratique, l'argon est le gaz rare le plus couramment utilisé car il est le moins onéreux. Afin d'améliorer l'orientation cristallographique des couches d'AlN, certains auteurs font varier le pourcentage volumique d'azote dans l'argon [69][71][72][73][74][75][76]. La tendance des résultats n'est pas toujours identique. Cependant, une majorité des auteurs montrent qu'une augmentation du pourcentage volumique d'azote dans l'argon permet d'augmenter la croissance des plans $\{0001\}$ parallèlement à la surface du substrat [69][71][72][73] (cf. Figure II.9). Cette observation semble être liée à la vitesse de dépôt. Cheng *et al.* ont révélé que pour un fort pourcentage volumique d'azote dans l'argon, la vitesse de dépôt diminue fortement du fait du faible rendement de pulvérisation et de la faible énergie des adatoms [73]. Ainsi, les adatoms ont suffisamment de temps pour se réarranger dans des configurations à faible énergie de surface, c'est-à-dire avec les plans $\{0001\}$ parallèles à la surface du substrat.

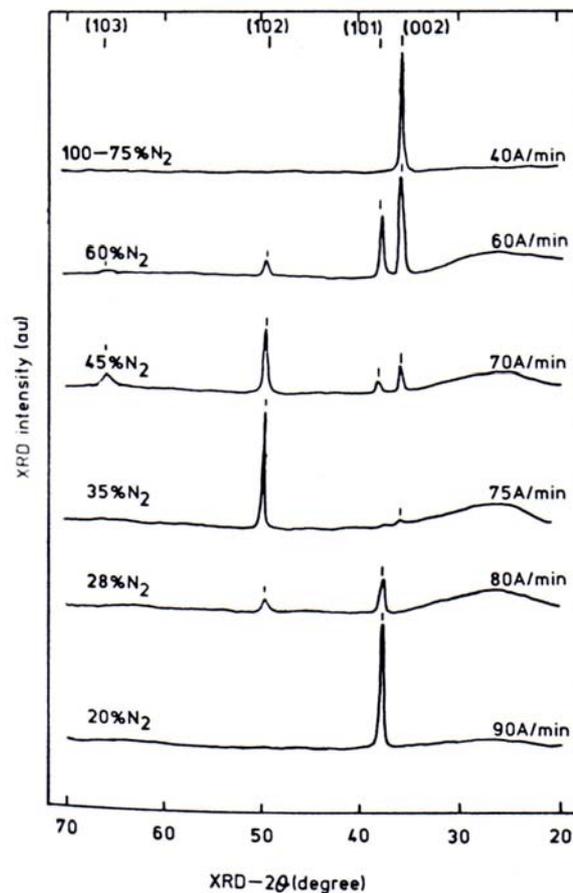


Figure II.9 : Evolution des diagrammes de diffraction X des couches d'AlN en fonction du pourcentage volumique d'azote dans l'argon [69]

La composition chimique du gaz de travail a donc un fort effet sur la texture cristallographique des couches d'AlN. La présence d'impuretés dans le gaz telles que l'hydrogène ou l'oxygène est néfaste à l'obtention d'une texture de type $\{0001\}$ [1][77][78] (cf. Figure II.10). Raymond a par exemple prouvé que pour un pourcentage volumique d'hydrogène de 2% dans l'argon, la texture de l'AlN est fortement dégradée [1]. Dans ce cas, l'orientation préférentielle des grains est répartie selon deux composantes majoritaires $\{0001\}$ et $\{10\bar{1}1\}$. Selon Lee *et al.*, la présence d'hydrogène dans le gaz de travail crée des interactions à la surface du film entre l'hydrogène et l'azote. Ces interactions ont pour effet de diminuer la mobilité des adatoms à la surface du film d'AlN [77]. Naik *et al.* considèrent également que la mobilité des adatoms à la surface du substrat est réduite en présence d'impuretés d'oxygène [78]. En conséquence, les adatoms ne doivent plus avoir suffisamment d'énergie cinétique pour se réarranger dans la configuration la plus dense et la croissance du plan de base de la structure hexagonale parallèlement à la surface du substrat n'est donc plus favorisée [77].

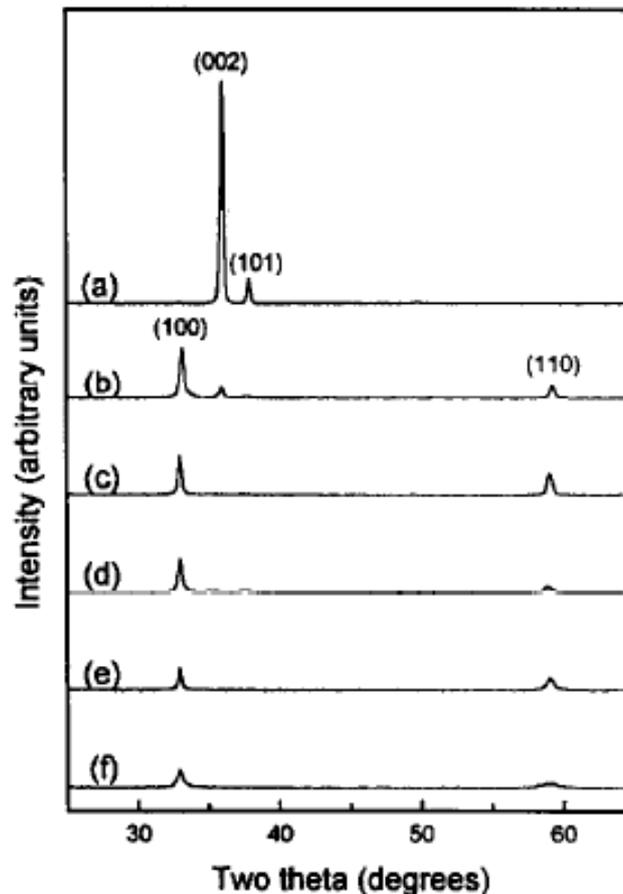


Figure II.10 : Evolution des diagrammes de diffraction X des couches d'AlN en fonction du pourcentage volumique d'hydrogène dans le gaz de travail [77]

Un fort pourcentage volumique d'azote dans l'argon ainsi qu'un faible pourcentage volumique d'impuretés dans le gaz de travail semblent être des conditions favorables à la croissance de couches d'AlN texturées {0001}.

La vitesse de dépôt semble être un paramètre essentiel dans le contrôle de la texture des couches d'AlN. Une faible vitesse de dépôt permet de laisser suffisamment de temps aux adatoms afin qu'ils se réarrangent dans des positions de faible énergie, ce qui favorise la formation des plans {0001} parallèles à la surface du substrat.

Il est également nécessaire que les adatoms possèdent une mobilité et donc une énergie cinétique suffisante afin de pouvoir se réarranger selon les plans les plus denses.

II.3.2.3. Température du substrat

De nombreux auteurs ont évalué l'effet de la température du substrat sur la texture des couches d'AlN [1][25][72][75][79][80][81]. Les résultats sont très contradictoires.

Selon Oliveira *et al.*, l'orientation cristallographique des couches d'AlN ne dépend pas de la température du substrat.

Raymond [1], ainsi que Cheng *et al.* [72], ont montré que la température du substrat influence fortement l'orientation des couches d'AlN. Cependant, Cheng *et al.* considèrent que l'effet de la température du substrat n'est pas bien établi.

Certains auteurs révèlent qu'une augmentation de la température du substrat favorise la texture {0001} des couches d'AlN [25][68][79]. Selon Ho *et al.*, ces résultats s'expliquent par une augmentation de la mobilité des adatoms lors de l'accroissement de la température du substrat facilitant ainsi la formation de couches d'AlN texturées {0001} [25].

Selon la majorité des auteurs, la température du substrat apparaît comme étant un paramètre d'influence de la croissance des plans {0001} parallèles à la surface du substrat.

II.3.2.4. Puissance appliquée à la cible

La puissance appliquée à la cible est un paramètre couramment optimisé afin d'améliorer la texture des couches d'AlN [21][24][69][71][72][76][79][82][83]. Les résultats concernant l'évolution de la texture et les explications proposées diffèrent selon les auteurs. Il faut noter que ces résultats dépendent des niveaux de puissance mais également de la surface de la cible. Ainsi, à puissance égale, les vitesses de dépôt et les conditions de croissance peuvent être différentes.

Selon Ohuchi et Russel, une faible puissance conduit préférentiellement à la formation des plans $\{0001\}$ parallèles à la surface du substrat [69] (cf. Figure II.11). Ils considèrent que pour une faible puissance, la vitesse de dépôt est plus faible ce qui facilite le réarrangement des adatoms à la surface dans des configurations à faible énergie, c'est-à-dire selon les plans $\{0001\}$.

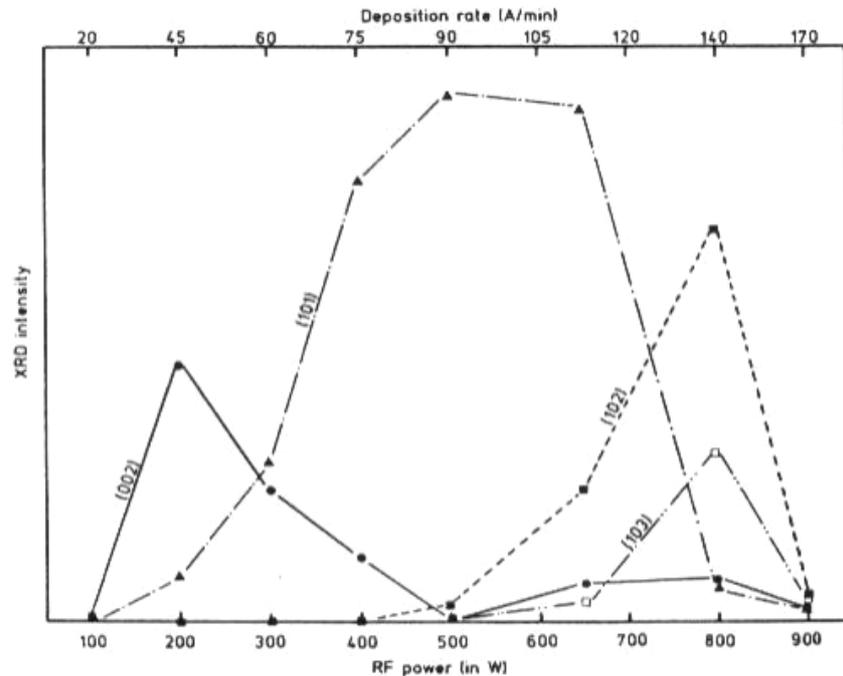


Figure II.11 : Evolution de l'intensité des pics de diffraction X des couches d'AlN en fonction de la puissance appliquée à la cible [69]

Les résultats obtenus par Ohuchi *et al.* ne sont pas en accord avec les explications fournies par Xu *et al.* [21]. Ces dernières sont basées sur la structure cristallographique de l'AlN et l'énergie des deux types de liaisons Al-N, B_1 et B_2 (cf. chapitre I.2.5). Les plans $\{10\bar{1}0\}$ sont constitués uniquement de liaisons B_1 alors que les plans $\{0001\}$ et $\{10\bar{1}1\}$ mettent en œuvre à la fois de liaisons B_1 et B_2 . L'énergie de formation de B_2 étant supérieure à celle de B_1 , les adatoms de forte énergie conduiront plus facilement à la formation des plans $\{0001\}$ et $\{10\bar{1}1\}$ parallèles à la surface. Or, l'augmentation de la puissance appliquée à la cible augmente d'une part le rendement de pulvérisation et d'autre part l'énergie cinétique des particules dans le plasma. Ainsi, cette augmentation doit favoriser la formation des plans $\{0001\}$ et $\{10\bar{1}1\}$. De nombreux auteurs ont mis en évidence que l'augmentation de la puissance appliquée à la cible favorise la texture $\{0001\}$ des couches d'AlN [24][76][82][83]. Par contre, dans le cas des expériences menées par Cheng *et al.*, c'est l'orientation préférentielle de type $\{10\bar{1}1\}$ qui a été obtenue [72]. Le fait que l'orientation préférentielle $\{10\bar{1}1\}$ plutôt que $\{0001\}$ soit favorisée a été attribué à la différence de vitesse de croissance

des plans $\{10\bar{1}1\}$ et $\{0001\}$. Cheng *et al.* considèrent que les plans $\{0001\}$ ont une vitesse de croissance inférieure à celle des plans $\{10\bar{1}1\}$. Lorsque la vitesse de dépôt augmente, les adatoms auraient moins de temps pour se réarranger dans des configurations à faibles énergies [c'est-à-dire les plans denses $\{0001\}$] avant que la couche suivante ne soit déposée, favorisant ainsi la croissance des plans $\{10\bar{1}1\}$.

D'autres études indiquent que lorsque la puissance appliquée à la cible augmente, la texture $\{0001\}$ est dans un premier temps améliorée avant d'être dégradée pour des puissances plus élevées [21][71][79] (cf. Figure II.12).

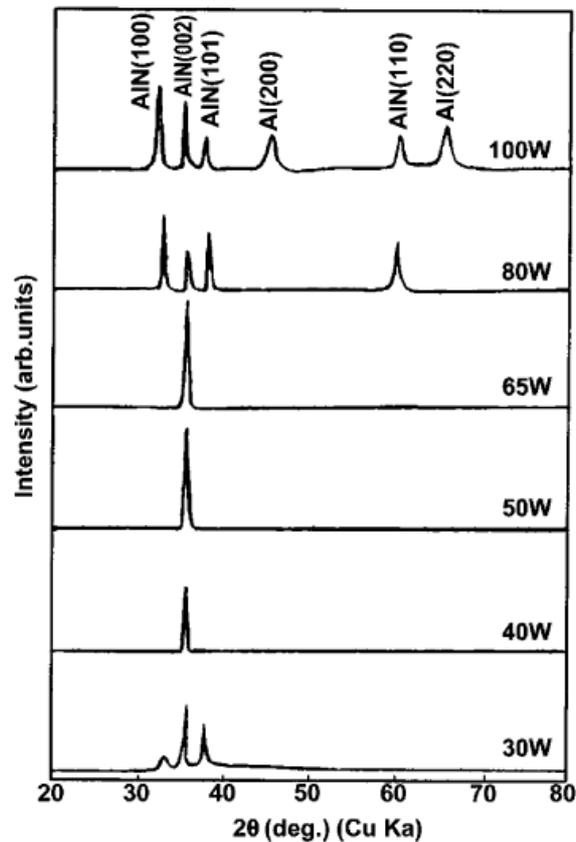


Figure II.12 : Evolution des diagrammes de diffraction X des couches d'AlN en fonction de la puissance appliquée à la cible [21]

Afin d'expliquer l'évolution de l'orientation préférentielle des couches en fonction de la puissance, Huang *et al.* se basent sur le fait que le plan de base de la structure hexagonale possède la plus faible énergie de surface et la densité atomique la plus importante [71]. En augmentant la puissance appliquée à la cible, l'énergie cinétique des particules dans le plasma augmente. Par conséquent, les adatoms ont des opportunités plus importantes de se placer dans un état d'énergie faible à la surface du substrat et de former un film avec une orientation préférentielle selon l'axe c. Lorsque la puissance est plus importante, les adatoms qui arrivent

à la surface du dépôt en croissance ont une énergie cinétique trop élevée ce qui peut causer une dégradation de la surface et provoquer une détérioration préférentielle des couches d'AlN selon l'axe c.

D'après de nombreux auteurs, l'augmentation de la puissance appliquée à la cible semble favorable à la formation de couches d'AlN texturées {0001}. Cependant, un excès de puissance semble pouvoir dégrader l'orientation préférentielle. Une énergie suffisante des adatoms et une faible vitesse de dépôt semblent nécessaires à la croissance des plans {0001} parallèles à la surface.

II.3.2.5. Distance cible-substrat

L'effet de la distance cible-substrat sur l'orientation préférentielle des couches d'AlN semble être confirmé par de nombreux auteurs [21][25][76][82] (cf. Figure II.13). Ils ont montré qu'une diminution de la distance cible-substrat favorise une texture de type {0001}. Si cette distance augmente, les dépôts présentent alors une orientation des grains de type {10 $\bar{1}$ 0}. Les films sont amorphes lorsque cette distance est très importante [21][76][82].

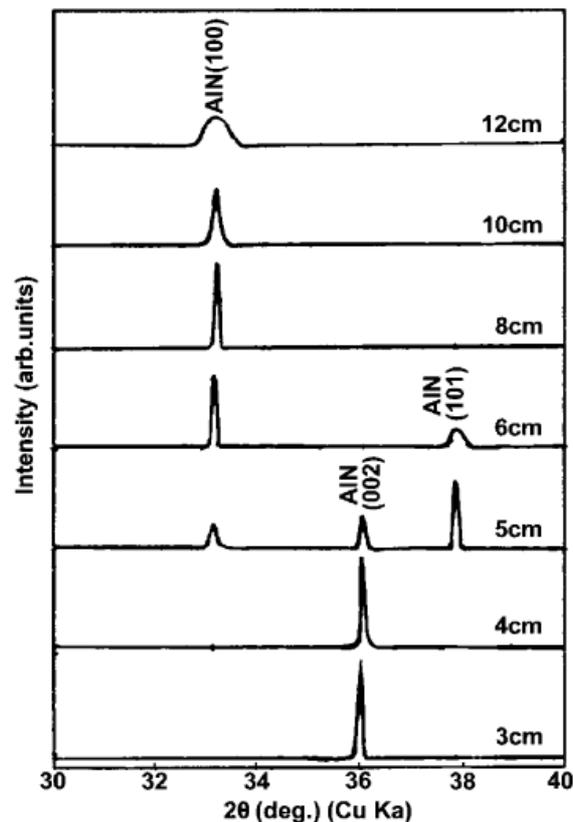


Figure II.13 : Evolution des diagrammes de diffraction X des couches d'AlN en fonction de la distance cible-substrat [21]

Selon Xu *et al.*, la relation entre le libre parcours moyen des particules pulvérisées et la distance entre la cible et les substrats, affecte l'orientation des films [21]. Quand le libre parcours moyen est supérieur à la distance cible-substrat, de nombreuses particules atteignent le substrat sans collision. L'énergie des particules est donc importante, ce qui facilite la formation des plans $\{0001\}$ parallèles à la surface. Lorsque le libre parcours moyen est inférieur à la distance cible-substrat, la plupart des particules entrent en collision avant d'atteindre le substrat et l'énergie des particules diminue. Dans ce cas, les couches présentent préférentiellement une texture de type $\{10\bar{1}0\}$.

La distance cible-substrat influe sur l'énergie cinétique des particules pulvérisées et joue un rôle majeur sur l'orientation des couches d'AlN.

Une faible distance cible-substrat est favorable à une orientation préférentielle des grains d'AlN selon $\{0001\}$.

II.3.2.6. Pression du gaz de travail

La pression du gaz de travail est l'un des paramètres le plus souvent optimisé afin de modifier l'orientation préférentielle des couches d'AlN [21][68][72][74][76][79][82][84][85].

Tous les auteurs ont mis en évidence que la diminution de la pression du gaz de travail est bénéfique à la texture $\{0001\}$ (cf. Figure II.14).

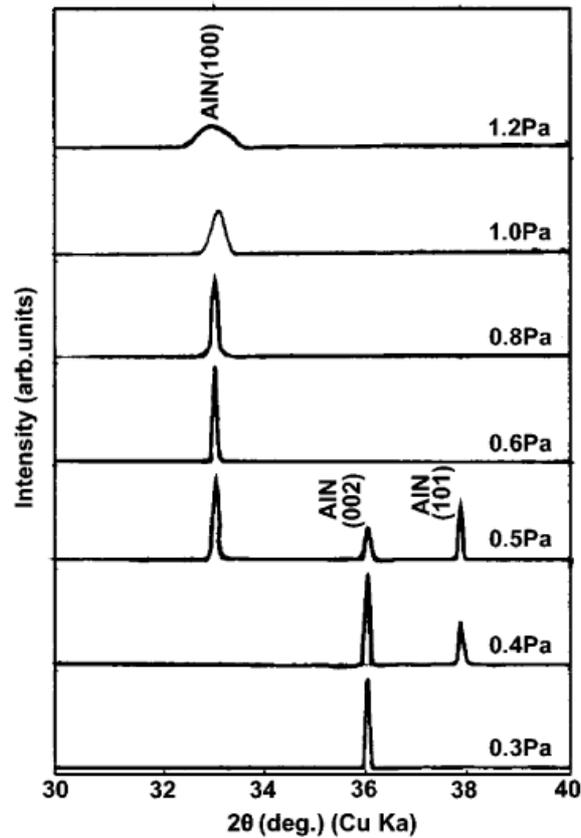


Figure II.14 : Evolution des diagrammes de diffraction X des couches d'AlN en fonction de la pression du gaz de travail [21]

Une diminution de la pression réduit la probabilité de collisions et augmente le libre parcours moyen des espèces réactives présentes dans le gaz de travail. L'énergie cinétique des particules réactives est donc augmentée. Si l'on considère le modèle proposé par Xu *et al.*, cela va favoriser la formation des plans contenant des liaisons B_2 , c'est à dire les plans $\{0001\}$ et $\{10\bar{1}1\}$ [21]. La formation de l'orientation préférentielle de type $\{0001\}$ plutôt que $\{10\bar{1}1\}$ peut être attribuée à la différence entre la vitesse de croissance de ces deux plans. Les plans denses $\{0001\}$ croissent plus lentement [72].

Une diminution de la pression accroît de manière très importante la texture $\{0001\}$ des couches d'AlN du fait de l'augmentation de l'énergie cinétique des espèces réactives.

II.3.2.7. Polarisation du substrat

La polarisation (alternative ou continue) du substrat n'est pas le paramètre le plus couramment utilisé pour modifier la texture des couches d'AlN. Les résultats obtenus par les

différents auteurs indiquent que les propriétés cristallographiques de l'AlN varient fortement en fonction de la polarisation du substrat [28][61][62][67][74] (cf. Figure II.15).

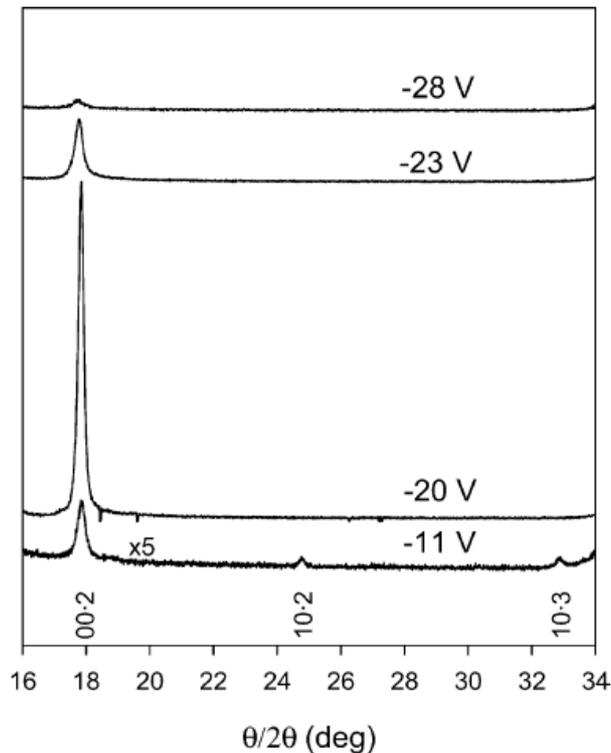


Figure II.15 : Evolution des diagrammes de diffraction X des couches d'AlN en fonction de la polarisation du substrat [28]

Une augmentation de la polarisation négative améliore la texture $\{0001\}$ des couches d'AlN [67][74]. Cependant, il semble que pour une polarisation négative appliquée au substrat trop importante, l'orientation cristallographique $\{0001\}$ de l'AlN se dégrade [28][61][62]. Selon Lee *et al.*, l'augmentation de la polarisation du substrat augmente l'énergie cinétique et les flux d'ions positifs dans le plasma [61][62]. Ils considèrent que les ions positifs N_2^+ sont les ions présents en plus forte proportion dans le plasma. Ainsi, le transfert d'énergie cinétique par le bombardement des ions positifs N_2^+ augmente la mobilité des adatoms à la surface du film en croissance lors de l'augmentation de la polarisation négative. Le plan de base $\{0001\}$ de la structure hexagonale est généralement considéré comme ayant l'énergie de surface la plus faible et la densité atomique la plus forte. La texture $\{0001\}$ des couches d'AlN est donc favorisée par l'augmentation de la polarisation négative du substrat. Clement *et al.* considèrent eux aussi que le mécanisme physique qui contrôle l'orientation des couches d'AlN est l'énergie apportée aux adatoms. Contrairement à Lee *et al.*, ils mettent en évidence que les ions argon sont ceux qui ont le rôle majoritaire dans la fourniture de l'énergie aux adatoms [74]. Ils indiquent que la polarisation du substrat et non la pression du gaz de travail, est le paramètre le plus important pour obtenir des couches d'AlN texturées $\{0001\}$. En effet, ils démontrent

que pour une valeur de polarisation du substrat donnée, des fortes variations de la pression du gaz de travail ne modifient pas le type de texture des couches (cf. Figure II.16). Les différences observées sont liées à la qualité cristalline des couches (taille des grains, contraintes résiduelles). Par ailleurs, ils établissent que la polarisation appliquée au substrat ne doit pas dépasser un certain seuil [28]. Au dessus de ce seuil, le bombardement est excessif et détériore la qualité de la texture {0001} du fait de la présence de contraintes résiduelles trop importantes.

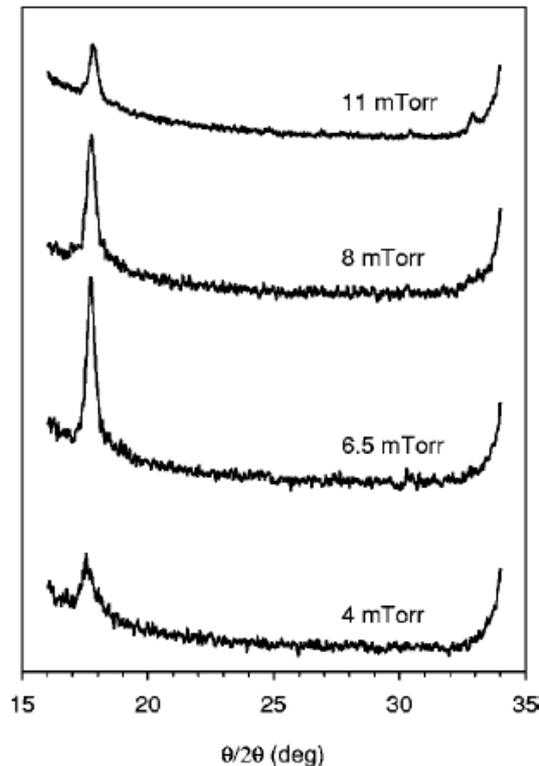


Figure II.16 : Evolution des diagrammes de diffraction X des couches d'AlN déposées à -26 V pour différentes valeurs de la pression du gaz de travail [74]

Une forte polarisation négative du substrat semble être un moyen très efficace pour former des couches d'AlN très fortement texturées {0001}. L'énergie apportée par les ions positifs du plasma aux adatoms permet d'augmenter leur mobilité à la surface du substrat. De cette manière, les adatoms possèdent suffisamment d'énergie pour se réarranger selon les plans les plus denses de la structure hexagonale, c'est-à-dire avec les plans {0001} parallèles à la surface du substrat.

Dans le cadre de notre étude, c'est la polarisation du substrat qui est optimisée afin d'obtenir des couches d'AlN avec une forte texture {0001} car ce paramètre semble avoir le plus fort effet sur l'orientation cristallographique des dépôts.

II.3.3. Contraintes résiduelles

Pratiquement toutes les couches minces déposées par pulvérisation cathodique présentent des contraintes internes. On distingue trois échelles de contraintes définies selon leur rayon d'action [11] (cf. Figure II.17) :

- ✓ les contraintes d'ordre I (σ^I) sont homogènes à l'échelle de plusieurs grains ou cristallites. Elles correspondent à la moyenne des contraintes d'ordre II ;
- ✓ les contraintes d'ordre II (σ^{II}) sont homogènes à l'échelle d'un grain. Elles correspondent à la moyenne des contraintes d'ordre III ;
- ✓ les contraintes d'ordre III (σ^{III}) sont homogènes à l'échelle atomique. Elles sont dues à des sous-joints de grains, des inclusions et des bandes de glissement.

Les contraintes d'ordre I sont appelées macrocontraintes. Les contraintes d'ordre II et III sont regroupées sous la dénomination de microcontraintes.

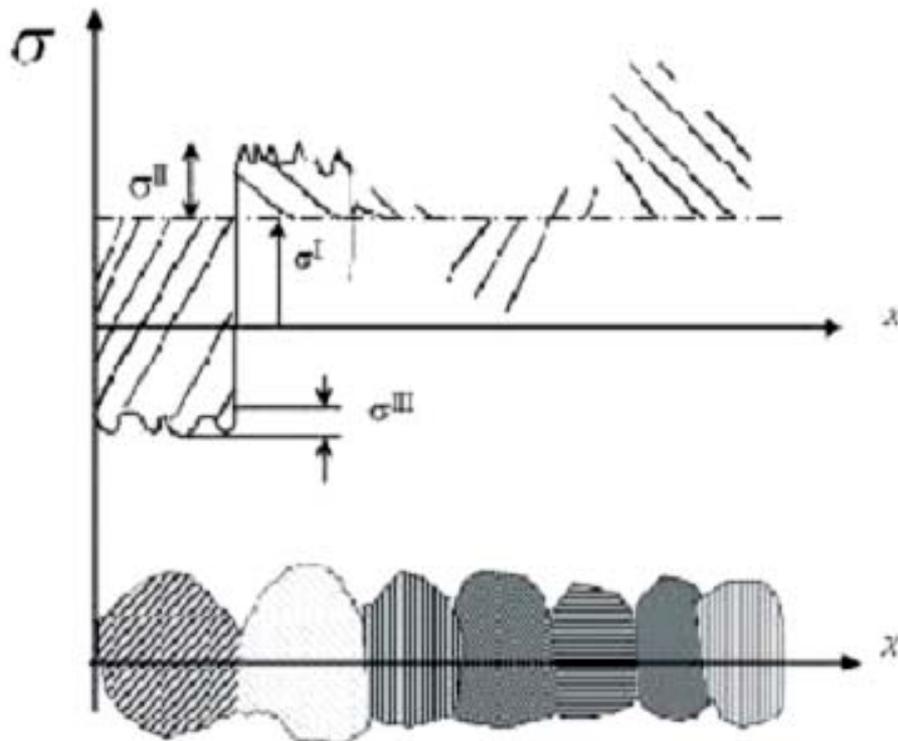


Figure II.17 : Schéma représentant les différents ordres de contraintes σ^i dans les cristallites [86]

Les contraintes résiduelles sont les contraintes multiaxiales statiques qui existent dans un système isolé soumis à aucune force ni moment extérieur et qui se trouvent en équilibre mécanique. Elles peuvent être de compression (c'est-à-dire que la couche tend à s'allonger parallèlement à la surface) ou de tension (c'est-à-dire que la couche tend à se contracter parallèlement à la surface). Les contraintes résiduelles sont la somme des contraintes thermiques σ_{th} et des contraintes intrinsèques σ_i . Les contraintes thermiques sont dues à la différence des coefficients de dilatation thermique des matériaux du substrat et de la couche. Les contraintes intrinsèques sont induites dans la couche pendant la croissance. Elles sont dues à l'accumulation des forces atomiques réparties dans le volume de la couche et provenant d'atomes qui sont hors de position par rapport aux minima des champs de forces atomiques [29]. La contrainte totale σ_f du film mince peut s'exprimer par l'équation suivante :

$$\sigma_f = \sigma_{th} + \sigma_i = (\alpha_f - \alpha_s)(T_s - T_m) \frac{E_f}{1 - \nu_f} + \sigma_i \quad (8)$$

avec :

α_f et α_s : coefficients de dilatation respectifs du film et du substrat ;

T_s : température du substrat pendant le dépôt ;

T_m : température de mesure de la contrainte ;

E_f : module d'Young du film ;

ν_f : coefficient de Poisson.

Les contraintes résiduelles dépendent des paramètres d'élaboration de la couche. Certains auteurs ont montré que la puissance appliquée à la cible et le pourcentage volumique d'azote dans l'argon ont un effet sur les contraintes résiduelles dans l'AlN [67][83][87]. D'après les études bibliographiques, il semble que les principaux paramètres influençant les contraintes résiduelles des couches d'AlN soient :

- ✓ la température du substrat ;
- ✓ la pression du gaz de travail ;
- ✓ la polarisation du substrat.

Nous allons détailler l'effet de chacun de ces paramètres sur les contraintes résiduelles de l'AlN. Ces contraintes (généralement de compression) ne doivent pas être trop importantes car elles favorisent la formation de fissures et peuvent conduire à la rupture de l'interface couche/substrat [78][88][89][90][91][92].

II.3.3.1. Température du substrat

Comme le montre l'équation (8), les contraintes résiduelles varient selon la température du substrat pendant le dépôt. La Figure II.18 représente l'évolution des deux contributions et la contrainte totale pour $T_s > T_m$ et $\alpha_f > \alpha_s$. Lorsque le rapport T_s/T_m est faible, les contraintes intrinsèques sont supérieures aux contraintes thermiques. Par opposition, lorsque le rapport T_s/T_m est fort, les contraintes thermiques sont supérieures aux contraintes de croissance. Les contraintes totales dépendant des deux contributions, elles peuvent donc soit augmenter soit diminuer avec la température du substrat.

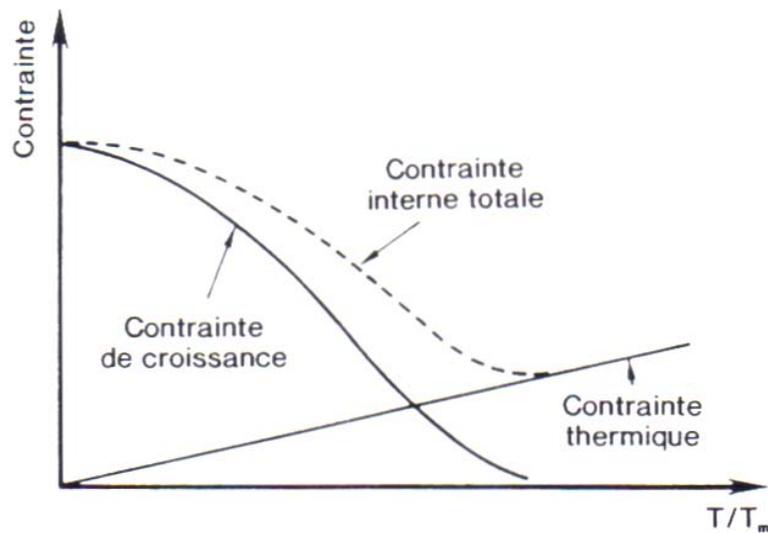


Figure II.18 : Représentation schématique de la contribution des contraintes thermiques et de croissance [93]

La température du substrat peut influencer fortement sur le niveau des contraintes résiduelles.

II.3.3.2. Pression du gaz de travail

D'après de nombreux auteurs, les contraintes résiduelles dans les couches d'AlN varient avec la pression du gaz de travail dans l'enceinte de dépôt [28][67][85][94][95] (cf. Figure II.19).

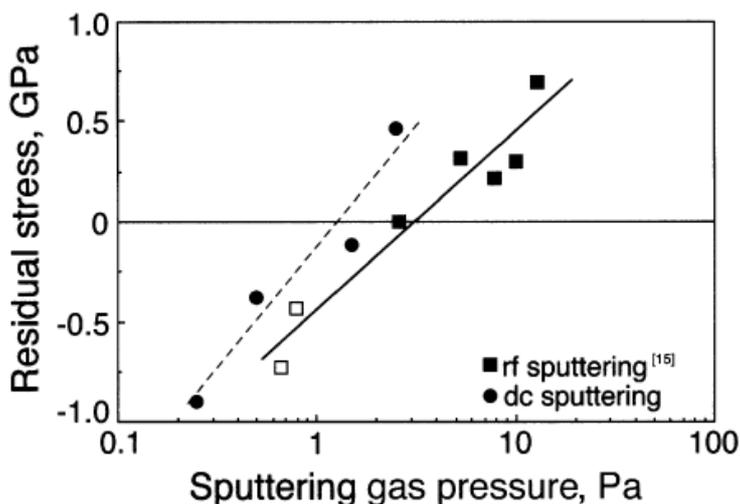


Figure II.19 : Evolution des contraintes résiduelles dans les couches d'AlN en fonction de la pression du gaz de travail [85]

Toutes les études ont montré qu'une diminution de la pression augmente les contraintes résiduelles de compression dans les couches d'AlN [28][67][85][94][95]. Certains auteurs ont observé que les contraintes passent d'un état de tension à un état de compression lorsque la pression diminue [67][85] (cf. Figure II.19). Si l'on admet que la pression n'a que peu d'influence sur la température du substrat T_s , les contraintes thermiques sont indépendantes de la pression du gaz de travail. La pression du gaz de travail n'influe donc que sur la composante intrinsèque (contraintes de croissance) des contraintes résiduelles.

Thornton *et al.* expliquent de telles contraintes de compression par un phénomène de bombardement de la surface par des particules énergétiques appelé "atomic peening" ou grenailage atomique [83][87][93][96][97][98]. Ce phénomène augmente avec la diminution de la pression. Les atomes sont alors incorporés dans la couche en cours de croissance avec une densité supérieure à celle qui existe à l'équilibre. Les atomes sont projetés dans des positions où leur accommodation génère des contraintes [11] (cf. Figure II.20).

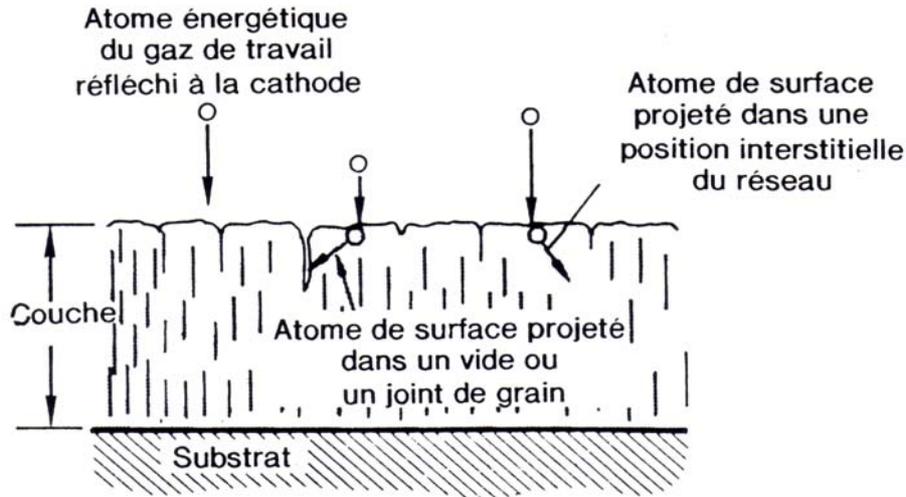


Figure II.20 : Modèle de grenailage ("atomic peening") expliquant la production de contraintes de compression dans les couches pulvérisées à faible pression de travail [93]

Selon Iborra *et al.*, l'augmentation des contraintes résiduelles de compression avec la diminution de la pression est directement lié à la "directionnalité" du bombardement ionique [28]. Pour des faibles pressions, les ions accélérés subissent moins de collisions que pour des fortes pressions. Ils atteignent donc la surface avec un angle proche de la normale au substrat (haute "directionnalité"). Dans ce cas, les effets de leur interaction avec la couche, particulièrement la génération de défauts, se produit plus en profondeur et de manière plus importante. Au contraire, pour des fortes pressions, les ions entrent en contact avec la surface du film avec une dispersion angulaire plus élevée et donc une plus faible "directionnalité" : les défauts générés sont plus superficiels et moins nombreux.

D'après Dubois *et al.*, le bombardement du film est principalement réalisé par les ions N_2^+ et Ar^+ [67]. Ce bombardement mais également un simple phénomène de physisorption peuvent engendrer l'incorporation d'atomes gazeux dans le film. L'insertion des atomes gazeux est retenue comme phénomène à l'origine des contraintes de compression [28][61][62][67][95][99]. Garcia Lopez *et al.* ont démontré que le pourcentage atomique d'argon dans la couche augmente lorsque la pression diminue [99]. Ils ont également mis en évidence que le pourcentage atomique d'oxygène (de gaz résiduel) dans les couches d'AlN diminue lorsque le pourcentage atomique d'argon augmente (cf. Figure II.21).

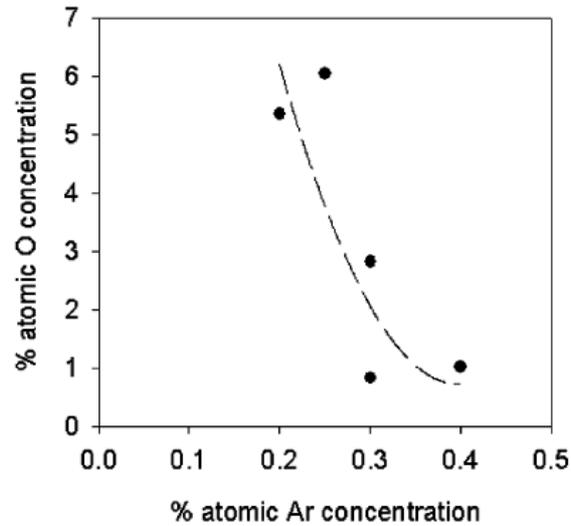


Figure II.21 : Evolution du pourcentage atomique d'oxygène en fonction du pourcentage atomique d'argon pour différentes conditions d'élaboration des couches d'AlN [99]

La diminution du pourcentage atomique d'oxygène semble liée à pulvérisation des atomes d'oxygène par les ions Ar^+ lors de la croissance du film. Vergara *et al.* estiment que l'origine d'une partie des contraintes résiduelles est l'inclusion d'argon en position interstitielle mais que d'autres défauts peuvent également jouer un rôle [95].

Une diminution de la pression du gaz de travail favorise la présence de contraintes résiduelles de compression dans les couches d'AlN. Les collisions entre particules baissent et le bombardement de la surface du substrat par des particules énergétiques augmente.

II.3.3.3. Polarisation du substrat

L'effet de la polarisation du substrat sur les contraintes résiduelles des couches d'AlN a été étudié par de nombreux auteurs [28][61][62][67][95] (cf. Figure II.22).

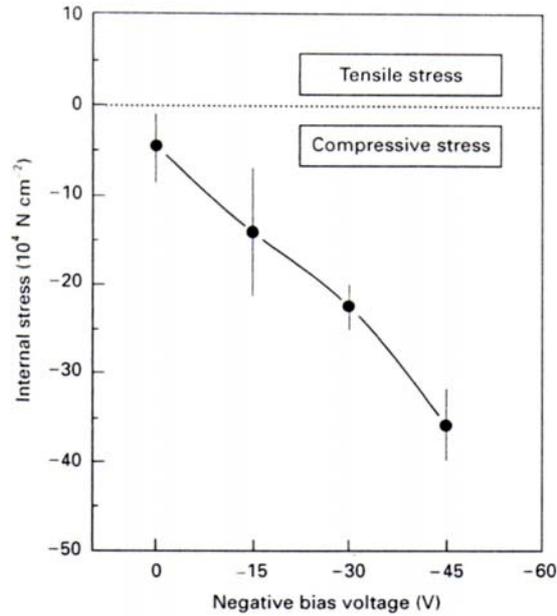


Figure II.22 : Evolution des contraintes résiduelles dans les couches d'AlN en fonction de la polarisation du substrat [62]

L'augmentation de la polarisation négative du substrat semble augmenter les contraintes résiduelles de compression dans les couches d'AlN [28][62][67][95]. De la même manière que pour la pression, on peut admettre que la polarisation du substrat n'a que peu d'influence sur la température du substrat T_s et que les contraintes thermiques sont indépendantes de la polarisation. La polarisation n'influe donc que sur la composante intrinsèque (contraintes de croissance) des contraintes résiduelles. L'augmentation de l'énergie cinétique et du flux d'ions positifs incidents ainsi que l'incorporation d'atomes gazeux au matériau expliquent l'effet de la polarisation négative.

Une augmentation de la polarisation négative du substrat favorise la présence de contraintes résiduelles de compression dans les couches d'AlN. Ces contraintes sont dues à l'augmentation du bombardement de la surface du substrat par des particules énergétiques.

CHAPITRE III

Méthodes et techniques expérimentales

III. Méthodes et techniques expérimentales

III.1. Conditions d'élaboration de la structure multicouche

L'ensemble des couches constituant le capteur de fluctuations de pression pour pièces de turbomachine est réalisé par pulvérisation cathodique radiofréquence. La pulvérisation simple est employée pour déposer le revêtement de NiCoCrAlY et les électrodes de Pt. La pulvérisation réactive est utilisée pour élaborer le dépôt isolant d'alumine, la couche d'accrochage de TiO_x et la couche piézo-électrique d'AlN. Une description de l'appareillage, des différents substrats et des paramètres de pulvérisation est effectuée.

III.1.1. Appareillage

L'appareillage est un banc de pulvérisation cathodique de marque Alcatel. Il est principalement composé (cf. Figure II.23) :

- ✓ d'une enceinte à vide de 600 mm de diamètre ;
- ✓ d'un groupe de pompage constitué d'une pompe primaire sèche de marque Boc Edwards et des pompes secondaires cryogéniques de marques Air Products et CTI ;
- ✓ de cibles (l'enceinte de pulvérisation peut en accueillir trois) :
 - Ti (Eurocathodes) de pureté 99,9% ;
 - NiCoCrAlY de marque Cerac Incorporated de pureté 99,5% ou Super Conductor Materials de pureté de 99,9% ;
 - Pt (Heraeus) de pureté 99,99% ;
 - Al_2O_3 (Cerac Incorporated) de pureté 99,99% ;
 - Al (Neyco) de pureté 99,999%.
- ✓ d'un générateur RF de 2,6 kW de marque Sairem qui alimente la cible active (cathode) ;
- ✓ d'une table porte-substrats (anode), refroidie par eau, sur laquelle un montage de chauffage par rayonnement (lampe halogène) peut être adapté. La température des substrats peut ainsi atteindre 800°C ;

- ✓ d'un générateur RF de 0,6 kW de marque Alcatel qui permet de polariser la table porte-substrats pour le nettoyage préalable des substrats par bombardement ionique. Il est aussi utilisé pour effectuer des dépôts avec polarisation ("bias") ;

- ✓ de jauges de pression :
 - à membrane de marque MKS pour la mesure de la pression de travail ;
 - à ionisation de marque Boc Edwards pour la mesure des pressions résiduelles.

- ✓ de débitmètres massiques de marque Brooks contrôlant les débits de gaz ;

- ✓ de bouteilles de gaz fournies par la société Air liquide :
 - Ar de pureté 99,9999% ;
 - N₂ de pureté 99,9999% ;
 - mélange Ar+O₂ (10% d'O₂ dans l'Ar).

- ✓ d'un spectromètre de masse de marque Balzers qui mesure la composition chimique du gaz dans l'enceinte ;

- ✓ d'un enregistreur de marque Chessell stockant l'ensemble des paramètres d'élaboration.

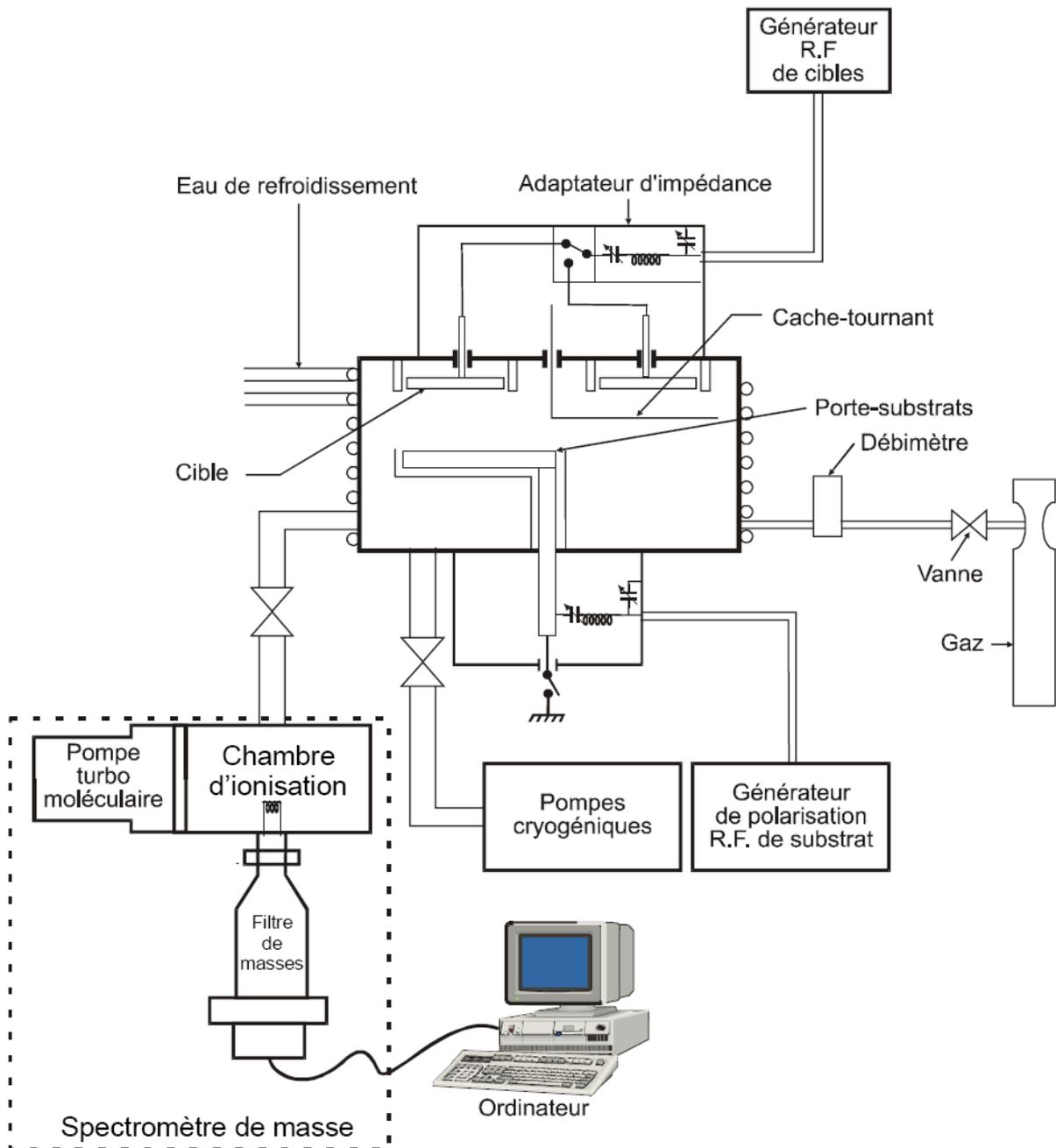


Figure II.23 : Appareillage utilisé pour le dépôt de la structure multicouche [1]

III.1.2. Nature et préparation des substrats

Les substrats utilisés lors de l'étude préliminaire sur substrats d'alumine α sont :

- ✓ des plaquettes d'alumine α polycristalline (CoorsTek) de rugosité arithmétique (Ra) inférieure à $0,075 \mu\text{m}$;

- ✓ des cylindres d'alumine α polycristalline (Friatec) de diamètre 6 mm et de rugosité arithmétique inférieure à 1 μm pour une face ("face rugueuse") et inférieure à 0,1 μm pour l'autre face ("face lisse") ;
- ✓ des plaquettes d'alumine α monocristalline (Neyco) d'orientation cristallographique (11 $\bar{2}$ 0) et de rugosité arithmétique inférieure à 0,01 μm ;
- ✓ des cylindres d'alumine α monocristalline (High Tech Company) de diamètre 6 mm, d'orientation cristallographique aléatoire et de rugosité arithmétique inférieure à 0,01 μm .

Les substrats utilisés pour réaliser la structure multicouche NiCoCrAlY / Al_2O_3 / TiO_x / Pt / AlN / Pt sont en superalliage base Ni monocristallin (MC2). Le superalliage est fourni brut de coulée, par la société Howmet Castings, sous forme de barreaux de 14 mm de diamètre et de 150 mm de longueur orientés selon une direction [001]. Ces barreaux sont usinés à un diamètre de 13 mm avant d'être traité thermiquement à 1300°C sous Ar pendant 3h. Ce traitement a pour but de remettre en solution les amas eutectiques et d'homogénéiser la structure [4]. Ensuite, les barreaux sont découpés sous forme de disques de 2 mm d'épaisseur puis polis sur une face pour obtenir une rugosité arithmétique (Ra) inférieure à 30 nm.

Des substrats spécifiques en silicium (Institute of Electronics Materials Technology), destinés aux mesures d'épaisseur des couches, ont également été utilisés.

Avant la mise sous vide dans l'enceinte de pulvérisation, tous les substrats sont nettoyés pendant dix minutes dans un bain à ultrasons avec, successivement, un solvant organique industriel (ST95, Nord Chimie Industrie), de l'acétone et du 2-propanol. Les substrats sont ensuite séchés avec un flux gazeux d'argon.

III.1.3. Elaboration des couches

Pour l'élaboration de la structure multicouche, il est nécessaire de faire varier de nombreux paramètres de pulvérisation :

- ✓ les espèces gazeuses ;
- ✓ la pression du gaz de travail P_{gt} ;
- ✓ la puissance appliquée à la cible P_c ;
- ✓ la température du substrat T_s ;
- ✓ la polarisation du substrat V_s .

Certains de ces paramètres sont interdépendants et plusieurs jeux de paramètres peuvent mener à une condition d'élaboration identique, c'est le cas par exemple pour la vitesse de dépôt.

La distance cible-substrat a été maintenue identique pour l'ensemble des dépôts (50 mm). Les autres paramètres de pulvérisation sont récapitulés dans le Tableau III.1.

Couches	Gaz	P_{gt} (Pa)	P_c (W)	T_s (°C)	V_s (V)
NiCoCrAlY	Ar	≈ 1	500	680	+25
Al ₂ O ₃	Ar+4%O ₂	≈ 1	400	780	0
TiO _x	*	≈ 1	400	*	0
Pt	Ar	≈ 1	200	<200	0
AlN	Ar+80%N ₂	≈ 1	600	720	*

* : Paramètres optimisés lors de l'étude

Tableau III.1 : Conditions d'élaboration PVD de la structure multicouche

Les paramètres de pulvérisation du revêtement de NiCoCrAlY, du dépôt isolant d'alumine et des électrodes de platine, fixés lors de travaux préliminaires, n'ont pas été modifiés lors de l'étude.

Les conditions d'élaboration des couches de TiO_x ont été optimisées en faisant varier le pourcentage volumique d'oxygène dans l'argon (0, 5 ou 10%) ainsi que la température du substrat ($T_s < 200^\circ\text{C}$ ou $T_s \approx 650^\circ\text{C}$). Un traitement thermique à 1050°C pendant une heure sous air a été utilisé afin de modifier les phases cristallographiques du TiO_x.

Les paramètres d'élaboration de la couche d'AlN tels que la température du substrat, la puissance appliquée à la cible et le pourcentage volumique d'hydrogène dans l'argon ont déjà été optimisés lors de précédentes études [1]. Certains auteurs ont mis en évidence qu'une augmentation de la polarisation négative du substrat permet d'améliorer la texture {0001} de l'AlN (cf. chapitre II.3.2.7). Selon Clement *et al.* [74], la polarisation du substrat est le paramètre qui a le plus d'influence sur la texture des couches d'AlN : c'est ce paramètre qui est optimisé lors de l'étude.

III.2. Méthodes expérimentales d'analyse et de caractérisation des dépôts

Les méthodes et techniques expérimentales utilisées pour caractériser les propriétés chimiques, structurales et physiques de l'empilement multicouche sont exposées dans ce chapitre.

III.2.1. Analyse de la topographie et de la composition chimique

La caractérisation de la topographie et l'analyse de la composition chimique des dépôts ont été respectivement effectuées par microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie d'émission primaire des rayons X en dispersion d'énergie (EDS : Energy Dispersive Spectroscopy). Les analyses ont été faites en collaboration avec l'Unité Matériaux et MicroStructures (MMS) du Département Matériaux Métalliques et Procédés (DMMP) de l'ONERA.

Les deux techniques d'analyse sont basées sur l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la matière (l'échantillon).

Rappels sur l'interaction électron-matière

Un faisceau incident d'électrons qui pénètre l'échantillon diffuse dans un volume appelé "poire de diffusion" (cf. Figure III.1). Le volume de cette poire dépend principalement de l'énergie des électrons incidents (tension d'accélération du microscope) ainsi que du numéro atomique moyen de l'échantillon.

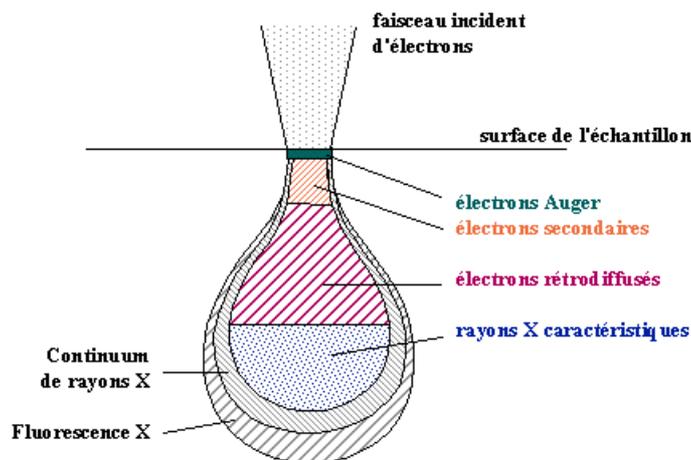


Figure III.1 : Poire de diffusion

Dans ce volume d'interaction, qui varie entre $1 \mu\text{m}^3$ et $100 \mu\text{m}^3$, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau. Les principaux rayonnements et particules émis lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon sont :

- ✓ des électrons Auger ;
- ✓ des électrons secondaires ;
- ✓ des électrons rétrodiffusés ;
- ✓ des rayons X (émission de rayons X primaires, fluorescence).

Lors des travaux d'analyse effectués sur les dépôts, les signaux d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés et de rayons X primaires ont été exploités. La détection des électrons secondaires permet la formation d'une image en contraste topographique de la surface du dépôt et nous renseignent sur sa morphologie. L'image obtenue par la détection des électrons rétrodiffusés fournit des informations sur le contraste chimique dans la zone superficielle. Les rayons X primaires recueillis et classés suivant leur énergie donnent des informations sur la composition chimique du dépôt dans la zone proche de la surface.

III.2.1.1. Topographie par microscopie électronique à balayage

L'analyse de la topographie est réalisée grâce à un microscope électronique à balayage (MEB). Une image est formée par balayage du faisceau incident d'électrons sur la surface de l'échantillon couplé avec un balayage synchrone d'un système de visualisation (écran cathodique, système de numérisation). L'intensité en chaque point de l'image est proportionnelle au signal des électrons détectés.

L'analyse de la topographie des échantillons est effectuée par la détection des électrons secondaires. Ces électrons sont créés lors du passage d'un électron incident près de l'atome. L'électron incident cède une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier (cf. Figure III.2).

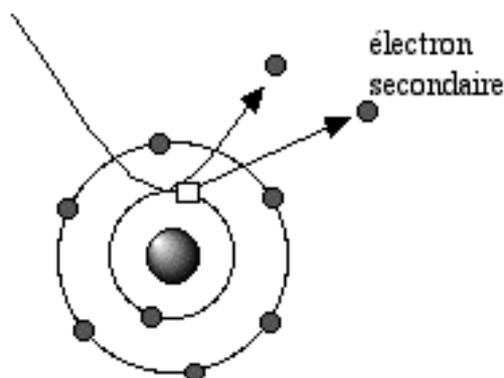


Figure III.2 : Représentation schématique de l'émission d'un électron secondaire

Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires dont l'énergie est faible (<50 eV). La quantité d'électrons secondaires produite sur un échantillon ne dépend quasiment pas de la nature chimique de celui-ci, mais de l'angle entre le faisceau d'électrons incidents et la surface de cet échantillon. Plus l'incidence est rasante, plus la production d'électrons secondaires se produit près de la surface. Ce signal est par conséquent sensible à la pente locale au point d'impact du faisceau. Par ailleurs, de part leur faible énergie, seuls les

électrons secondaires émis par la zone proche de la surface (< 10 nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. Les images obtenues avec ce signal d'électrons vont nous renseigner sur la topographie de la surface avec une résolution de l'ordre de 3 à 5 nm. En revanche, ces électrons donnent peu de renseignements sur la nature chimique de l'échantillon.

Appareillage et conditions expérimentales

Le microscope utilisé lors de nos manipulations est un microscope à canon à émission de champ Zeiss de type DSM 982 Gemini. En travaillant à basse tension (2-3 keV), ce type d'appareil permet d'observer la surface des échantillons isolants sans métallisation préalable.

III.2.1.2. Composition chimique

L'obtention d'informations sur la composition chimique des dépôts est effectuée de deux façons :

- ✓ par microscopie électronique à balayage (acquisition d'une image en contraste chimique) ;
- ✓ par spectroscopie d'émission primaire des rayons X en dispersion d'énergie (technique EDS).

III.2.1.2.1. Microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés

L'acquisition d'une image en contraste chimique se fait par la détection des électrons rétrodiffusés, c'est-à-dire des électrons incidents qui ressortent de l'échantillon après de multiples diffusions par les atomes (cf. Figure III.3). Ces électrons sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie. Plus le numéro atomique des atomes est élevé, plus la diffusion engendrée se produit aux grands angles, favorisant ainsi la rétrodiffusion des électrons incidents. Ce signal d'électrons est par conséquent sensible au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon.

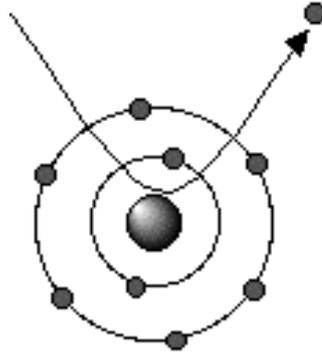


Figure III.3 : Représentation schématique du phénomène de diffusion d'un électron par un atome

Du fait de leur plus forte énergie (typiquement 10-20 keV), les électrons rétrodiffusés peuvent provenir d'une profondeur plus importante (plusieurs centaines de nanomètres) que les électrons secondaires, il en résulte une résolution de l'image moins bonne (de l'ordre de 6 à 10 nm).

Dans un champ d'observation donné, les zones de numéro atomique élevé apparaîtront plus brillantes que celles composées d'atomes ayant un numéro atomique plus faible. Cette méthode permet donc de distinguer différentes phases et/ou d'évaluer l'homogénéité chimique des échantillons.

Appareillage et conditions expérimentales

Le microscope utilisé est le même que pour l'analyse de la topographie des dépôts (microscope Zeiss de type DSM 982 Gemini). Pour l'acquisition d'une image en contraste chimique, il est nécessaire de travailler à forte tension (10-20 keV). En pratique, les échantillons sont préalablement recouverts d'une fine couche de carbone (≈ 5 nm) obtenue par évaporation. Cette métallisation permet de s'affranchir du problème d'accumulation de charges que l'on peut rencontrer sur les matériaux isolants bombardés par les électrons énergétiques.

III.2.1.2.2. Spectroscopie d'émission primaire des rayons X

L'analyse élémentaire de la composition chimique des dépôts est réalisée par spectroscopie d'émission primaire des rayons X. L'enregistrement des spectres X est réalisé en dispersion d'énergie (EDS : Energy Dispersive Spectroscopy).

Cette méthode est basée sur la détection des photons X émis par désexcitation radiative des atomes excités sous l'effet d'un bombardement électronique. Lorsqu'un électron incident éjecte un électron d'une couche interne d'un atome, celui-ci devient excité. Il revient à son état fondamental par des transitions électroniques : un électron d'une couche externe va combler la lacune créée par l'électron initialement éjecté. Durant cette transition, l'électron périphérique perd une certaine quantité d'énergie qui peut être émise sous forme de photon X (cf. Figure III.4).

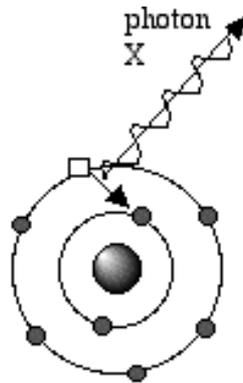


Figure III.4 : Représentation schématique de l'émission d'un photon X

Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément chimique qui les a émis. Le parcours moyen d'un photon X dans la matière est beaucoup plus élevé que celui d'un électron. Le volume de réémission des photons X est donc plus important que celui des électrons secondaires ou rétrodiffusés. Ces photons sont ensuite captés par un détecteur solide à semi-conducteur. Les photons X provoquent des ionisations dans ce semi-conducteur, des paires électrons libres-trous migrent sous l'effet du champ électrique de polarisation et provoquent des impulsions dont la hauteur est proportionnelle à l'énergie du photon. Un discriminateur sépare les impulsions selon leur hauteur ce qui permet de compter les photons incidents selon leur énergie. La technique d'enregistrement des spectres X se nomme donc la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS). Les spectres d'émission obtenus sont formés de raies discrètes caractéristiques et superposées au rayonnement de freinage (Bremsstrahlung) constituant le fond continu (cf. Figure III.5). D'autres signaux peuvent venir s'ajouter au spectre obtenu tels que les raies de fluorescence.

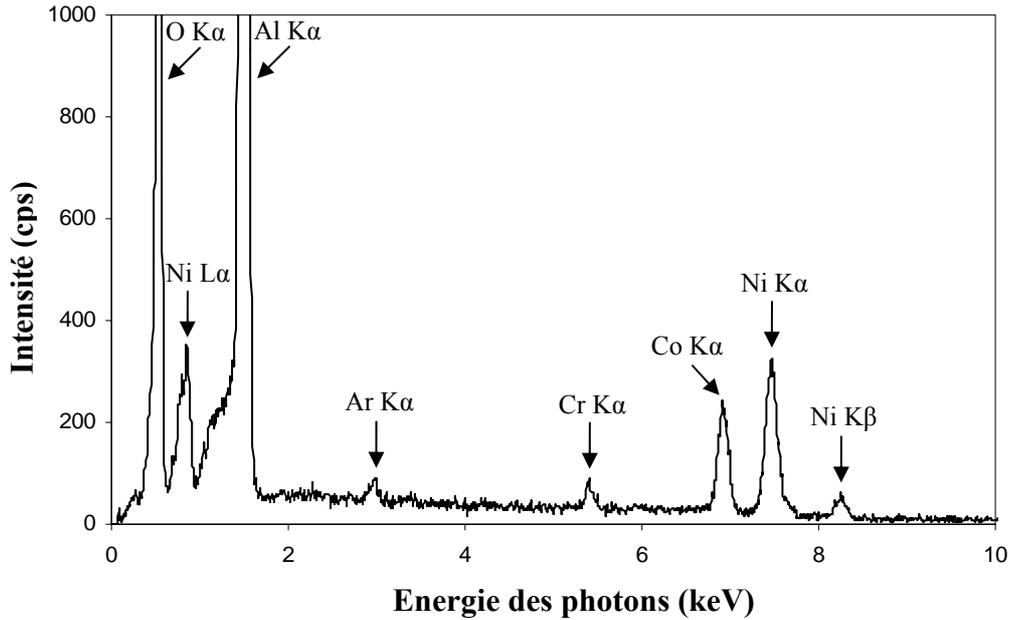


Figure III.5 : Exemple de spectre obtenu en EDS

Spécifications et limitations

Les spécifications de la spectroscopie d'émission primaire des rayons X sont :

- ✓ une analyse non destructive du matériau ;
- ✓ une profondeur d'analyse de l'ordre du micromètre dépendant de l'énergie des électrons incidents ;
- ✓ la difficulté d'étudier des couches de très faibles épaisseurs (<10 nm) ;
- ✓ la détection de tous les éléments (sauf H, He, Li, Be et B) avec une sensibilité variable selon leur numéro atomique ;
- ✓ un seuil de détection de 1% atomique en moyenne ;
- ✓ la non différenciation des degrés d'oxydation des métaux ;
- ✓ la possibilité de faire des analyses qualitatives et semi-quantitatives (incertitude relative fonction des éléments et teneurs : 1% à 20% d'erreur relative) ;
- ✓ la quantification des éléments légers tels que N et O rendue difficile du fait de la faible énergie des rayonnements caractéristiques et de la faible résolution spectrale (largeur à mi-hauteur des raies) qui peuvent poser des problèmes d'interférences de raies.

Appareillage

Le système d'analyse utilisé lors de nos manipulations est de type Voyager III de Noran. Le détecteur solide à semi-conducteur utilisé est de type silicium dopé au lithium [détecteur Si(Li)].

III.2.2. Analyse de la composition chimique de surface

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy ou ESCA : Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) a été utilisée afin d'analyser qualitativement et quantitativement la composition chimique des dépôts en surface. Les manipulations ont été effectuées par Sandrine Zanna au Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces (LPCS) de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris (ENSCP). L'XPS est très adaptée à l'étude de couches minces de faible épaisseur car sa profondeur d'analyse est inférieure à 10 nm.

III.2.2.1. Principe de l'XPS

L'interaction de photons X avec la matière rend instable les atomes qui la composent. En absorbant un photon X, l'atome cible reçoit une quantité d'énergie $h\nu$. Cet apport d'énergie, s'il est suffisant, permet aux électrons qui gravitent autour du noyau de rompre l'attraction qui les maintient sur les orbitales. L'atome émet alors des électrons afin de conserver son état chimique initial : c'est l'effet photoélectrique (Briggs, 1996). Les électrons éjectés de l'atome possèdent une énergie cinétique (cf. Figure III.6). Propulsés dans la matière, ils parcourent une distance qui est fonction de cette énergie et du matériau dans lequel ils évoluent. Si leur énergie est suffisante, les électrons atteignent la surface du matériau, sont extraits de celui-ci et passent dans le vide. Après ce type d'émission, il reste des atomes ayant une lacune sur l'orbitale d'origine du photoélectron. La désexcitation de cet état ionique peut s'effectuer par émission radiative (fluorescence) ou par transition Auger.

Le principe de conservation de l'énergie lors de l'effet photoélectrique permet d'écrire le bilan énergétique suivant :

$$h\nu = E_L + E_C + \varphi_S \quad (9)$$

avec :

$h\nu$: énergie du photon incident ;

E_L : énergie de liaison de l'électron avec le noyau ;

E_C : énergie cinétique dans le vide de l'électron éjecté ;

ϕ_s : énergie nécessaire à l'électron pour franchir la frontière matériau/vide (travail de sortie).

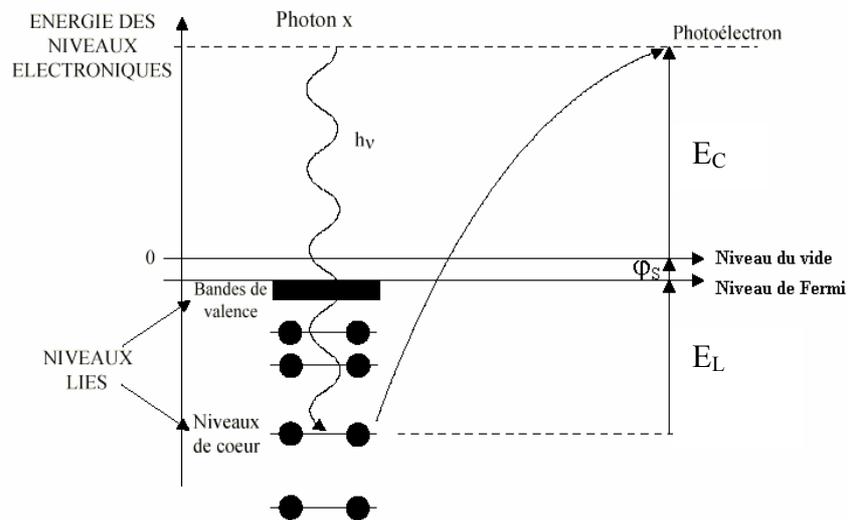


Figure III.6 : Schéma de la photoionisation

En XPS, les photons incidents possèdent généralement une énergie de 1 à 2 keV. Lors de nos analyses, le rayonnement X utilisé était la raie Al $K\alpha$ à 1486,6 eV.

Dans le cas des solides, les énergies de liaison sont définies par rapport au niveau de Fermi. Le travail de sortie ϕ_s correspond à l'énergie nécessaire pour amener un électron du niveau de Fermi au niveau du vide. Il est fonction de l'appareillage et est déterminé par calibration.

L'énergie de liaison E_L est caractéristique d'une couche électronique donnée pour un élément donné. En fixant $h\nu$, en connaissant ϕ_s et en mesurant E_C , il est possible de remonter à E_L et donc à la nature de l'atome excité. Ainsi, tout électron des couches de cœur ou de valence dont l'énergie de liaison est inférieure à $h\nu$ peut être extrait. Tous les atomes possédant des niveaux de cœur (sauf H et He) sont détectables par cette technique. L'XPS permet de mettre en évidence des éléments ayant une concentration relative supérieure à 0,5% atomique.

Cette méthode d'analyse nous renseigne également sur l'état chimique des éléments émetteurs de photoélectrons. En effet, lorsqu'un atome participe à une liaison, les niveaux d'énergie de ses électrons de valence sont perturbés par les électrons mis en commun dans cette liaison. Les interactions coulombiennes entre les différents niveaux atomiques font que ces perturbations se propagent vers les niveaux les plus internes. Les électrons de cœur

possèdent donc une énergie de liaison légèrement différente qui se répercute sur l'énergie cinétique mesurée des photoélectrons. Cet effet se traduit par un déplacement des positions des pics des éléments engagés dans la liaison, ce déplacement pouvant être de plusieurs eV. Pour un élément donné, l'énergie de liaison d'un électron de cœur augmente avec le degré d'oxydation. Citons le cas du titane pour lequel le pic correspondant au niveau de cœur Ti $2p_{3/2}$ du titane métallique se situe à 453,9 eV en énergie de liaison, tandis que pour l'oxyde TiO_2 , il est situé à 459,2 eV (Taylor, 1992). La précision de mesure étant de plus ou moins 0,2 eV, la méthode XPS permet dans ce cas de connaître l'état chimique du titane.

Lors du transfert de l'électron vers la surface à travers le solide, celui-ci peut subir des interactions inélastiques qui se traduisent par l'existence d'un libre parcours moyen λ . Ce libre parcours moyen joue un rôle prépondérant en limitant l'épaisseur analysée : λ dépend de l'énergie cinétique de l'électron et du matériau (composition, densité) et il varie généralement entre 1 et 4 nm. Le transfert des électrons dans la matière suit une loi d'absorption exponentielle et l'on montre que 98% du signal provient d'une profondeur inférieure à $3\lambda\sin\theta$ (cf. Figure III.7). λ variant entre 1 et 4 nm, la profondeur d'analyse est donc inférieure à 12 nm.

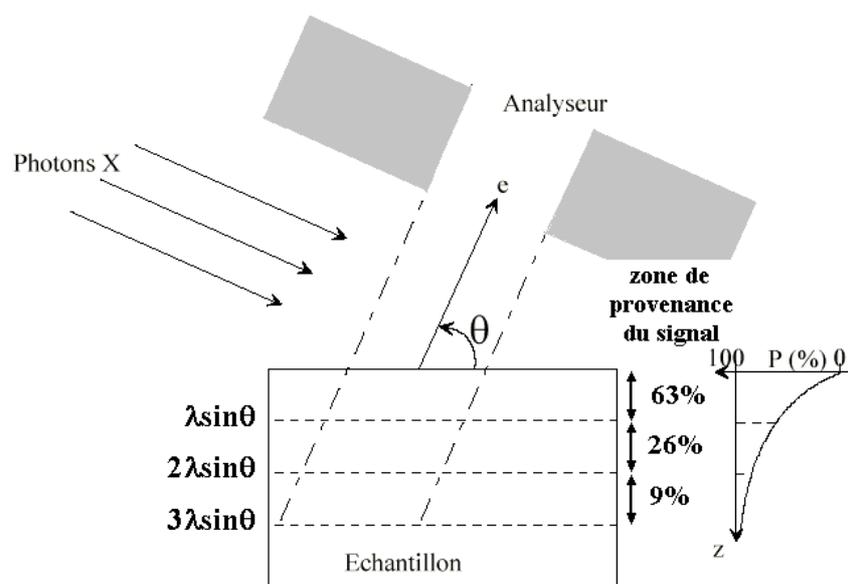


Figure III.7 : Evolution du signal en fonction de la profondeur

La profondeur maximale analysée étant proche de $3\lambda\sin\theta$, on constate que la profondeur d'échantillon analysée est maximale pour $\theta=90^\circ$. En diminuant l'angle d'analyse θ , on diminue la profondeur d'échantillon analysée. Si l'on considère le pic correspondant au niveau de cœur Ti $2p$ du titane, la profondeur analysée pour $\theta=90^\circ$ est de 7,7 nm alors qu'elle est de 2 nm pour $\theta=15^\circ$.

III.2.2.2. Analyse qualitative

Lors de l'analyse qualitative, un spectre général est enregistré pour des énergies de liaison comprises entre 0 et 1100 eV (cf. Figure III.8). Les pics observés peuvent être associés aux différents éléments détectés à la surface du matériau. Cependant, les pics ne correspondent pas exclusivement à des photoélectrons provenant des niveaux de cœur des éléments. D'autres électrons provenant de la matière viennent créer des signaux supplémentaires dont il faut tenir compte pour décomposer les spectres.

Les électrons suivants contribuent aussi au signal XPS :

- ✓ électrons Auger ;
- ✓ électrons émis par le rayonnement de freinage (Bremsstrahlung) ;
- ✓ électrons affectés par des pertes inélastiques d'énergie.

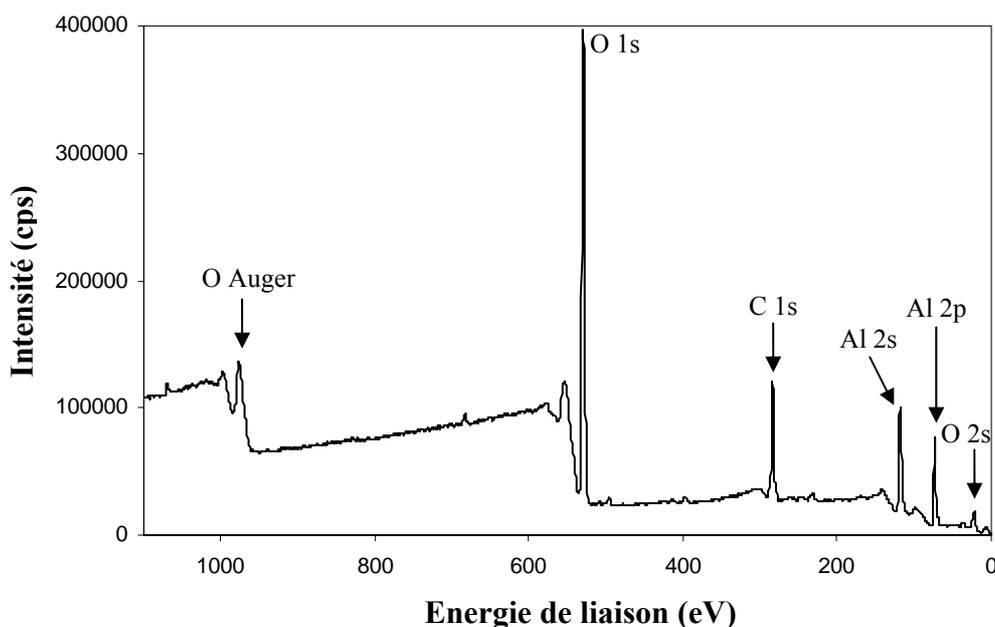


Figure III.8 : Exemple de spectre général obtenu en XPS

III.2.2.3. Analyse quantitative

L'étape de quantification consiste à compter les électrons émis par les différents constituants du matériau. Lors de nos manipulations, aucun échantillon de référence n'a été utilisé. L'ensemble des électrons collectés est ainsi considéré comme représentant 100% des constituants de l'échantillon. Il s'agit donc d'une méthode de semi-quantification.

L'intensité d'un niveau spectroscopique sp d'un élément M s'écrit :

$$I_{M,sp} = k \times A(\theta) \times T_{M,sp} \times \sigma_{M,sp} \times \int_{z=0}^{\infty} D_M^N(z) \times \exp\left(\frac{-z}{\lambda_M^N(z) \sin(\theta)}\right) dz \quad (10)$$

avec :

k : constante instrumentale ;

θ : angle d'émission des photoélectrons par rapport à la surface ;

A : aire analysée, dépend de l'angle θ ;

T : facteur de transmission qui dépend de l'élément M et du niveau spectroscopique étudié sp ;

σ : section efficace de capture, dépend de l'élément M et du niveau spectroscopique étudié sp ;

D_M^N : densité de l'élément M dans la matrice N (at.cm^{-3}) ;

λ_M^N : libre parcours moyen d'un électron provenant de M et traversant N, dépend de l'élément M et de la matrice N.

Dans le cas d'un matériau homogène sur une épaisseur infinie à l'échelle de l'analyse XPS, l'équation (10) se simplifie de la façon suivante :

$$I_{M,sp} = k \times A(\theta) \times T_{M,sp} \times \sigma_{M,sp} \times D_M^N \times \lambda_M^N \sin(\theta) \quad (11)$$

D_M correspond à la densité de M dans le matériau, sa valeur est constante de par l'homogénéité du matériau.

λ_M correspond au libre parcours moyen de M dans le matériau homogène, sa valeur ne varie donc pas en fonction de z.

Le pourcentage atomique de chacun des constituants du matériau est obtenu, avec une précision variant de 2 à 5%, par la relation suivante :

$$\%atomique = \frac{D_M}{\sum D_M} \quad (12)$$

Spécifications

L'XPS comprend les spécifications suivantes :

- ✓ l'analyse de très faibles épaisseurs (< 10 nm) ;

- ✓ l'analyse non destructive du matériau sauf dans le cas de réalisation de profils de concentration en épaisseur ;
- ✓ la détection de tous les éléments du tableau périodique (sauf H et He) ;
- ✓ un seuil de détection compris entre 0,5% et 1% atomique suivant les éléments ;
- ✓ la différenciation des degrés d'oxydation des métaux ;
- ✓ la possibilité de faire des analyses quantitatives.

Appareillage et limites

L'appareil utilisé est de type ESCALAB 250 et de marque Thermo Electron. Il est très adapté à l'étude qualitative et quantitative de couches de faible épaisseur. Cependant, la dimension des échantillons ne doit pas excéder $2 \times 5 \text{ cm}^2$ pour une épaisseur maximum de 2 mm. La résolution latérale correspondant à une surface minimale analysable est de $30 \text{ }\mu\text{m}^2$, l'analyse XPS n'est donc pas très ponctuelle.

III.2.3. Analyse cristallographique qualitative

L'analyse cristallographique des dépôts a été effectuée par diffraction des rayons X et des électrons. Les manipulations ont été réalisées à l'ONERA, dans l'unité MMS du DMMP, et au laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux (CRISMAT) de Caen.

III.2.3.1. Principe de la diffraction X

Lorsque les rayons X frappent un matériau, ils interagissent avec le nuage électronique des atomes. Une des interactions possibles est la diffusion élastique (ou diffusion de Rayleigh) qui s'effectue dans toutes les directions de l'espace avec conservation de l'énergie et de la longueur d'onde des rayons X (cf. Figure III.9).

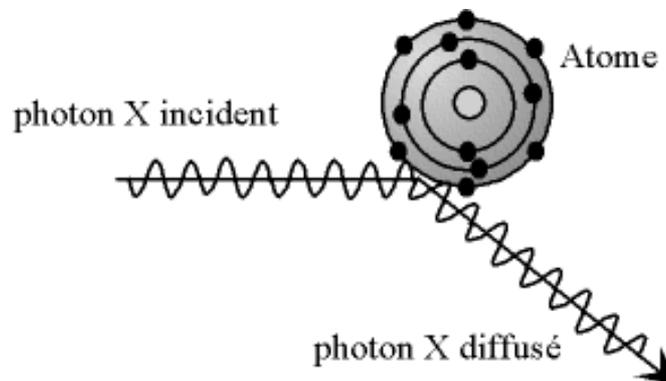


Figure III.9 : Diffusion élastique des rayons X

La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion cohérente intervenant lors de l'interaction des rayons X avec un matériau présentant un arrangement ordonné d'atomes dans les trois dimensions de l'espace (réseau cristallin). Les rayons X diffusés subissent des interférences constructives lorsqu'ils sont en phase, c'est-à-dire lorsque la différence de marche entre les rayons diffractés par les plans d'atomes est égale à un nombre entier de fois la longueur d'onde : la loi de Bragg est alors satisfaite [équation (13)]. L'angle suivant lequel le faisceau de rayons X est diffracté est égal à l'angle d'incidence θ et est caractéristique de la distance entre les plans réticulaires (cf. Figure III.10).

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (13)$$

avec:

d : distance interréticulaire entre deux plans cristallographiques de la famille $\{hkl\}$;

θ : angle de Bragg (angle entre le faisceau incident et les plans cristallographiques) ;

λ : longueur d'onde des rayons X ;

n : ordre de la diffraction. En diffraction X, n est égal à 1 pour tenir compte des propriétés périodiques des familles de plans réticulaires : ainsi, la diffraction à l'ordre 2 sur des plans (100) est équivalente à la diffraction à l'ordre 1 sur des plans (200).

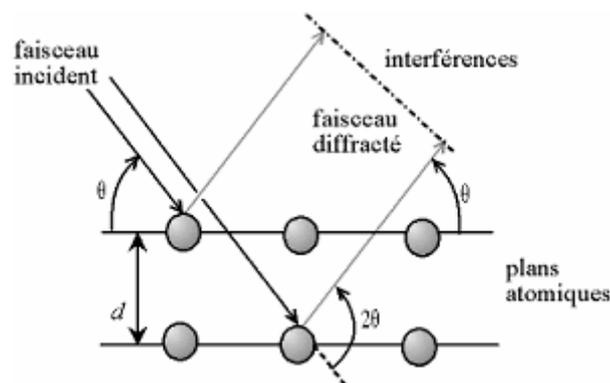


Figure III.10 : Phénomène de diffraction des rayons X

III.2.3.2. Identification des phases cristallographiques

L'identification des phases cristallographiques d'un matériau se fait par l'enregistrement d'un diagramme de diffraction X. On enregistre pour différentes valeurs de l'angle de Bragg θ , l'intensité des faisceaux diffractés selon la loi de Bragg à un angle 2θ . Le diagramme obtenu est ensuite comparé, en fonction des distances interréticulaires et des

intensités relatives des pics de diffraction, aux fiches références de la base de données "Powder Diffraction File" (PDF) de l'ICDD (International Center for Diffraction Data).

III.2.3.2.1. Montages expérimentaux

Lors des manipulations, l'identification des phases présentes dans les dépôts a été effectuée en géométrie Bragg-Brentano et en incidence rasante :

✓ Montage en géométrie Bragg-Brentano

Cette géométrie est la plus couramment utilisée. Le diffractomètre se compose dans ce cas d'un goniomètre à deux cercles permettant de faire varier deux angles : l'angle d'incidence des rayons X sur l'échantillon ω et l'angle de diffraction 2θ .

Lors des manipulations, le montage est un montage dit " θ - 2θ ". Dans cette configuration, le tube à rayons X est fixe alors que le porte-échantillon et le détecteur sont mobiles. Le plan de l'échantillon fait un angle $\omega = \theta$ avec le faisceau incident et le détecteur fait un angle 2θ avec ce même faisceau (cf. Figure III.11).

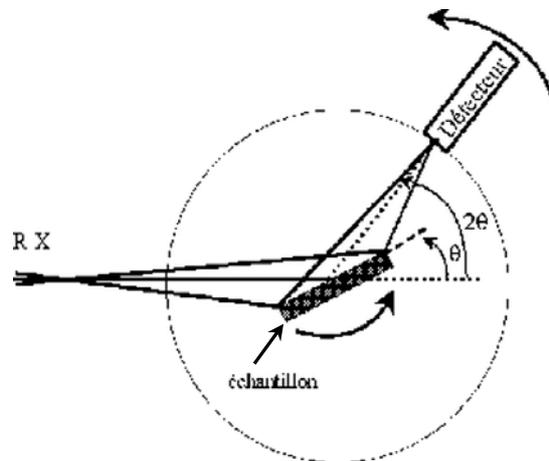


Figure III.11 : Diffractomètre en configuration de Bragg-Brentano

✓ Montage en incidence rasante

En incidence rasante, l'angle d'incidence des rayons X avec l'échantillon ω est fixe, seul le détecteur est mobile. Pour un angle ω petit, la pénétration des rayons X dans le matériau est très inférieure à celle des rayons X en géométrie Bragg-Brentano. La fraction G_z d'intensité diffractée provient d'une épaisseur z donnée par la relation :

$$z = -\ln(1 - G_z) \left\{ \mu \times \left[(\sin \omega)^{-1} + (\sin \delta)^{-1} \right] \right\}^{-1} \quad (14)$$

avec :

z : épaisseur d'où proviennent les rayons X diffractés ;

G_z : fraction d'intensité diffractée ;

ω : angle d'incidence des rayons X incidents ;

δ : angle d'émergence des rayons X diffractés.

Pour des valeurs de G_z , μ et δ données, plus l'angle d'incidence ω est faible et plus l'épaisseur analysée z diminue. La configuration en incidence rasante permet donc de déterminer la structure cristallographique d'épaisseur plus faible qu'en géométrie Bragg-Brentano. La comparaison des diagrammes obtenus dans ces deux modes peut s'avérer utile pour distinguer la présence de phases en volume ou à la surface des dépôts.

III.2.3.2.2. Appareillage et conditions expérimentales

L'identification des phases cristallographiques a été réalisée au moyen de deux diffractomètres équipés d'un tube muni d'une anticathode de cuivre (Cu K_α moyen=0,15418 nm) :

- ✓ un diffractomètre Philips PW 1380 a été utilisé à l'ONERA pour la réalisation de diagrammes en configuration Bragg-Brentano. L'angle 2θ entre le détecteur et le faisceau direct non dévié varie entre 20° et 90° . Les enregistrements sont effectués par intégration de l'intensité diffractée pendant quatre secondes sur une plage angulaire de $0,04^\circ$ en 2θ (enregistrement en mode continu). Un monochromateur à lame graphite est placé entre l'échantillon et le détecteur de manière à éliminer la raie K_β du cuivre ;
- ✓ un diffractomètre Philips X'Pert MRD (Materials Research Diffractometer) a été utilisé au laboratoire CRISMAT pour des enregistrements en configuration Bragg-Brentano et en incidence rasante ($\omega=1^\circ$). La comparaison des résultats obtenus par ces deux méthodes permet de distinguer la présence de phases dans le volume ou à la surface des dépôts. Les acquisitions sont réalisées en mode continu pendant six secondes sur une plage angulaire de $0,02^\circ$. La détection en 2θ est faite entre 15° et 80° . Des fentes croisées et des fentes de Sollers sont introduites entre le tube à rayons X et l'échantillon, elles limitent respectivement la taille et la divergence du faisceau. Des fentes de Sollers et un monochromateur arrière plan en germanium sont placés entre l'échantillon et le détecteur ponctuel.

III.2.4. Analyse de la texture

Lorsque le diagramme de diffraction X d'un matériau présente des rapports d'intensités relatives de certaines raies qui diffèrent de ceux attendus pour une poudre composée de cristallites orientés aléatoirement (fiche ICDD), le matériau possède une orientation préférentielle ou une texture. Cette interprétation n'est considérée valide que si l'on a vérifié l'absence de toutes autres causes possibles (taille des grains, variation de volume analysé, écart à la stoechiométrie).

Une texture représente la répartition des orientations des cristallites dans un matériau polycristallin. Sa description est importante car un matériau texturé possède généralement des propriétés physiques anisotropes qui diffèrent de celles du matériau non texturé. Les dépôts PVD sont polycristallins, ils représentent un cas intermédiaire entre celui d'un monocristal (une seule orientation) et celui d'une poudre polycristalline (orientation aléatoire).

L'orientation cristallographique des échantillons a été déterminée par deux techniques de diffraction. La diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD : Electron Back Scattered Diffraction) a été choisie pour analyser les monocristaux car c'est une technique bien adaptée à l'étude de domaines cristallins individuels et de grande taille ($>0,5 \mu\text{m}$). Par contre, l'étude de l'orientation préférentielle des couches déposées a été réalisée par diffraction des rayons X. Cette technique permet l'analyse globale d'un volume de matériau plus important qu'en EBSD et pouvant comporter un grand nombre de cristallites de petite taille ce qui correspond à la microstructure des dépôts PVD. Afin de pouvoir quantifier l'orientation préférentielle des dépôts, il est nécessaire de déterminer la Fonction de Distribution des Orientations (FDO) des cristallites.

III.2.4.1. Orientation des monocristaux

L'analyse de l'orientation cristallographique de monocristaux d'alumine (corindon) a été effectuée par EBSD. Les manipulations ont été réalisées au laboratoire du Département Matériaux Métalliques et Procédés (DMMP) de l'ONERA.

III.2.4.1.1. Principe de l'EBSD

Cette technique utilise la propriété ondulatoire des électrons et leur capacité à diffracter sur un réseau cristallographique.

Un faisceau d'électrons primaires vient frapper la surface de l'échantillon. Ces électrons pénètrent dans le matériau et sont diffusés dans toutes les directions de l'espace. Une

partie des électrons primaires est rétrodiffusée puis diffractée par les plans cristallographiques selon un angle θ dont la valeur est donnée par la loi de Bragg. La diffraction se fait sur 360° et chaque plan diffractant crée un cône de diffraction dont le sommet se situe au point d'impact du faisceau d'électrons primaires (cf. Figure III.12).

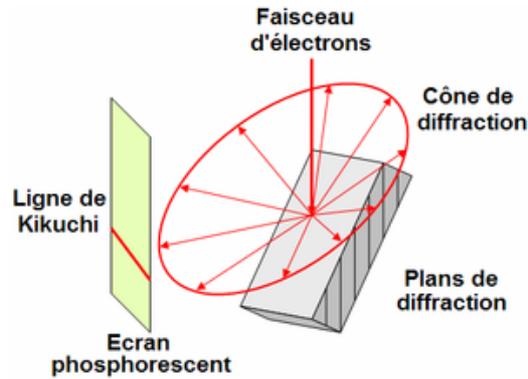


Figure III.12 : Principe de l'EBSD

L'espacement entre les différents cônes est, par l'intermédiaire de la relation de Bragg, relié à la distance entre les plans cristallins. L'inclinaison de l'échantillon et la position de l'écran phosphorescent sont telles que ces cônes viennent frapper l'écran. Les électrons font scintiller l'écran phosphorescent et sont détectés par une caméra CCD (Charge Coupled Device). Sur l'écran, les portions des cônes tronqués apparaissent sous la forme de paires de lignes. Chaque paire est caractéristique d'une famille de plans cristallins. Le cliché de diffraction que l'on obtient est une superposition de bandes sombres alternées avec des bandes de plus fortes intensités. Ces bandes se nomment lignes de Kikuchi (cf. Figure III.13).

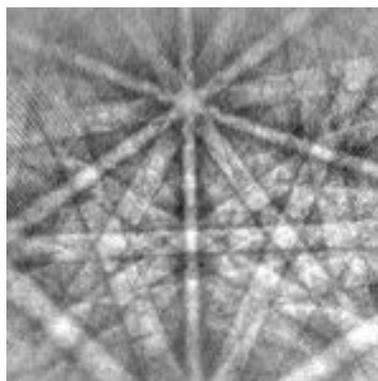


Figure III.13 : Exemple de cliché de diffraction obtenu en EBSD

L'indexation du cliché de diffraction permet de déterminer l'orientation cristallographique d'un cristallite dans le repère échantillon (RD, TD, ND) défini sur la Figure

III.14. La direction ND correspond à la normale à l'échantillon. Les directions RD et TD sont situées à 90° l'une de l'autre dans le plan de l'échantillon.

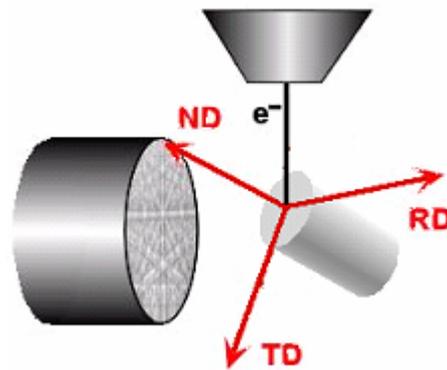


Figure III.14 : Repère échantillon (RD, TD, ND)

III.2.4.1.2. Représentation de l'orientation d'un monocristal

L'orientation d'un cristallite (ou monocristal) est déterminée par la rotation qui amène le repère échantillon (RD, TD, ND) sur celui lié au cristal. Cette rotation se décompose en trois rotations successives caractérisées par les angles d'Euler (α , β , γ) (cf. Figure III.15). Selon les auteurs, il existe différentes conventions angulaires pour définir les angles d'Euler (cf. Tableau III.2).

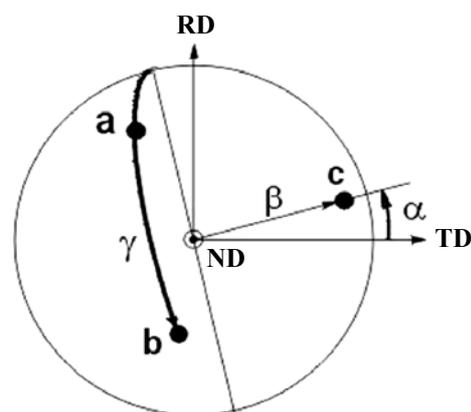


Figure III.15 : Définition des angles d'Euler (α , β , γ) utilisés pour définir l'orientation d'un cristallite de maille élémentaire (a , b , c) dans le référentiel échantillon (RD, TD, ND) [86]

Matthies	Bunge	Roe
α	$\varphi_1 = \alpha + \pi/2$	ψ
β	Φ	Θ
γ	$\varphi_2 = \gamma + 3\pi/2$	Φ

Tableau III.2 : Correspondance entre les différents angles d'Euler usuels

Lors des manipulations, l'orientation cristallographique de monocristaux d'alumine (corindon) a été déterminée par EBSD. Les résultats ont été présentés sous la forme de figures de pôles. Dans le cas d'un monocristal, une figure de pôles $\{hkl\}$ est la projection stéréographique dans le repère échantillon (RD, TD, ND) de la normale à la famille de plans $\{hkl\}$ donnée.

Appareillage et conditions expérimentales

La mise en œuvre de cette technique d'analyse est réalisée dans un MEB conventionnel (Zeiss DSM 960) équipé d'un système d'analyse EBSD. Le faisceau d'électrons d'une énergie cinétique de 25 keV est focalisé sur la surface de l'échantillon incliné de 70° vers la camera CCD. Le diagramme de diffraction capturé est alors indexé automatiquement, pour en déduire l'orientation cristallographique locale dans le repère macroscopique lié à l'échantillon, grâce à l'utilisation du logiciel OIMAnalysis. Aucune métallisation préalable des échantillons n'a été effectuée afin d'éliminer les effets de charges en surface car les clichés de diffraction obtenus sont assez résolus pour être exploitables.

Cette technique peut aussi être appliquée pour l'analyse de l'orientation cristallographique de matériaux polycristallins. Dans ce cas, le pilotage du faisceau d'électrons en des points successifs d'un champ d'analyse donné permet de reconstruire la carte d'orientation correspondante. Il est ainsi possible de visualiser les grains, d'identifier la nature des joints de grains et/ou d'analyser qualitativement des textures. Cependant, l'EBSD est une méthode d'analyse locale et le plus souvent qualitative.

III.2.4.2. Texture des dépôts PVD polycristallins

Pour l'analyse de l'orientation cristallographique de matériaux polycristallins tels que les dépôts PVD, la diffraction des rayons X est très adaptée car elle permet une analyse en volume. Il est possible d'évaluer qualitativement et quantitativement l'orientation des cristallites. L'étude qualitative comprend l'enregistrement d'un diagramme de diffraction X en géométrie Bragg-Brentano et l'enregistrement puis la correction des figures de pôles

expérimentales. L'analyse quantitative correspond à la détermination de la Fonction de Distribution des Orientations (FDO) des cristallites à partir des figures de pôles corrigées.

Les enregistrements en géométrie Bragg-Brentano ont été réalisés à l'ONERA, dans l'unité MMS du DMMP. L'acquisition et le traitement des figures de pôles ont été effectués en collaboration avec Dominique Gréville du laboratoire CRISMAT de Caen.

III.2.4.2.1. Analyse qualitative de la texture par diffraction X

L'analyse qualitative de l'orientation préférentielle des dépôts se fait en 2 étapes.

Première étape de l'analyse : diagramme θ - 2θ

La première étape correspond à l'enregistrement d'un diagramme θ - 2θ . Si l'échantillon étudié présente une orientation préférentielle, les rapports d'intensités relatives de certaines raies diffèrent de ceux attendus pour une poudre composée de cristallites orientés aléatoirement (fiche ICDD).

Ce type de diagramme nous apporte des informations partielles sur l'orientation des cristallites dans les dépôts. En effet, seuls les plans $\{hkl\}$ dont les normales sont parallèles à la bissectrice formée par le faisceau incident et le faisceau diffracté sont analysés. Dans le cas d'un enregistrement en géométrie Bragg-Brentano, on aura donc uniquement des informations sur les plans diffractants parallèles à la surface de l'échantillon (cf. Figure III.16).

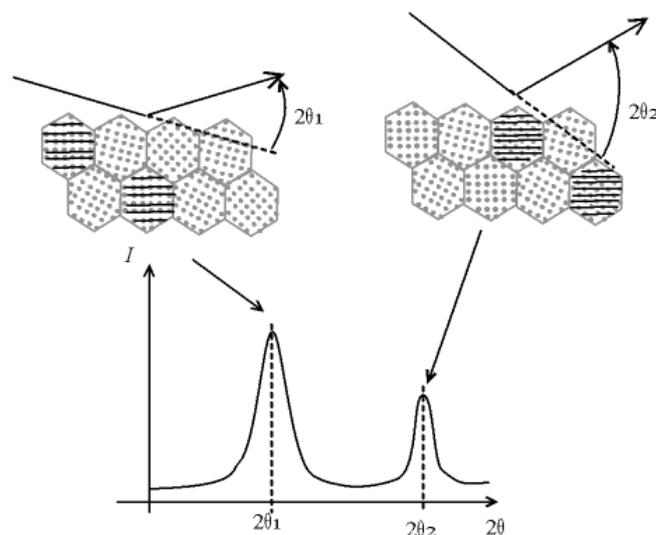


Figure III.16 : Cristallites diffractants en géométrie Bragg-Brentano, les plans $\{hkl\}$ en condition de Bragg sont surlignés par des traits noirs

Seconde étape de l'analyse : figures de pôles expérimentales et corrigées

La seconde étape de l'analyse permet d'approfondir l'étude de la texture des dépôts grâce à la réalisation de figures de pôles. Dans le cas d'un polycristal, une figure de pôles est une représentation, établie dans un repère lié à l'échantillon, de la répartition des normales à une famille de plans réticulaires $\{hkl\}$ donnée pour l'ensemble des cristallites. Cette représentation est constituée de lignes d'iso-intensités qui mettent en évidence l'orientation et les variations de densité des pôles dans le repère échantillon (RD, TD, ND).

✓ Enregistrement des figures de pôles expérimentales

L'enregistrement d'une figure de pôles est effectué pour des valeurs de l'angle d'incidence ω (égal à l'angle de Bragg θ) et du détecteur 2θ qui sont fixes. L'échantillon subit une rotation azimutale selon φ et un basculement selon χ de manière à ce que l'ensemble des plans de la famille $\{hkl\}$ ait la possibilité de diffracter selon la relation de Bragg (cf. Figure III.17). A chaque position selon φ et χ , l'intensité diffractée $I_{hkl}(\varphi, \chi)$ est enregistrée. Pour une position donnée, plus le nombre de plans en position de diffraction est important et plus l'intensité $I_{hkl}(\varphi, \chi)$ est forte. Pour chaque angle χ , une analyse par rotation selon φ permet d'évaluer l'homogénéité du dépôt.

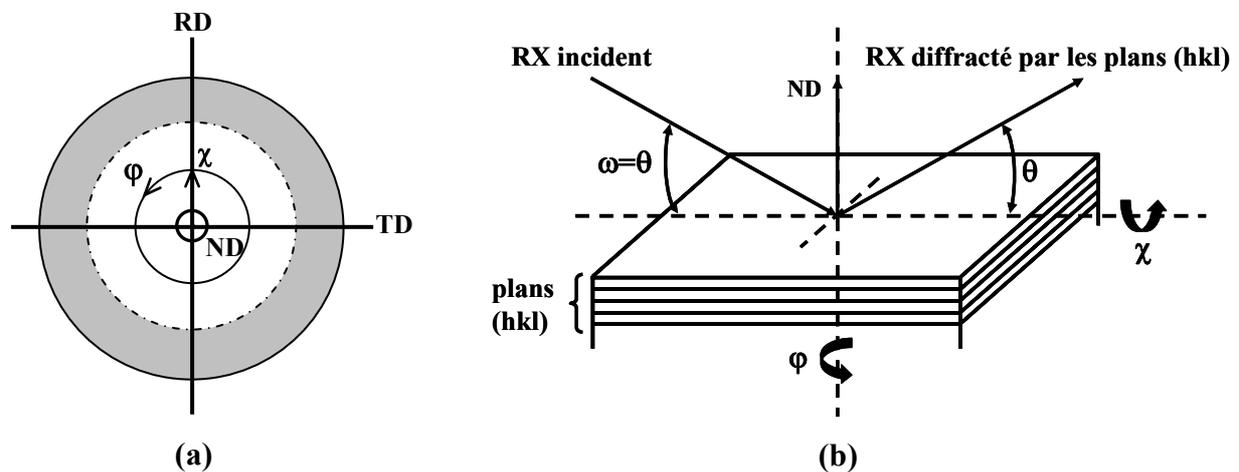


Figure III.17 : Définition des angles χ et φ dans le repère échantillon (RD, TD, ND) selon (a) une projection stéréographique et (b) par rapport à la normale à l'échantillon ND

✓ Corrections appliquées aux figures de pôles expérimentales

Les figures de pôles expérimentales mesurées sont dites incomplètes. Le logiciel X'Pert texture permet d'appliquer trois types de corrections afin de compléter les figures de pôles expérimentales [100].

L'une des corrections est due au bruit de fond. Elle n'a pas été prise en compte lors des manipulations car l'intensité du bruit de fond est très faible par rapport celle des figures de pôles. Les corrections qui ont été appliquées correspondent à la défocalisation du faisceau lorsque l'on incline l'échantillon selon χ et à la variation de l'intensité diffractée pour des échantillons de faible épaisseur lors de ce basculement.

La défocalisation du faisceau est un problème purement géométrique. Lorsque le basculement selon χ augmente, la surface irradiée par le faisceau est de plus en plus importante et le faisceau diffracté s'élargit. On observe une diminution de l'intensité mesurée car une partie du faisceau diffracté n'est pas collectée par le détecteur [101]. Afin d'évaluer la perte de signal, une mesure est effectuée, dans les mêmes conditions opératoires que celles de l'enregistrement de la figure de pôles, sur un échantillon de référence composé de cristallites orientés aléatoirement (poudre). Pour que les zones irradiées soient identiques, il est nécessaire que la taille des échantillons de référence et à analyser soient les mêmes. Le problème de défocalisation étant purement géométrique, les propriétés chimiques et structurales de l'échantillon témoin peuvent être différentes de celles des échantillons pour lesquels on souhaite connaître la texture. Comme le phénomène de défocalisation varie légèrement en fonction de l'angle de Bragg θ , les mesures ont été faites pour différents angles (cf. Figure III.18). Ces angles ont été choisis en fonction de la position angulaire des raies (hkl) pour lesquels des figures de pôles ont été mesurées. Les courbes obtenues fournissent les coefficients correctifs à appliquer aux intensités mesurées pour tenir compte de la défocalisation du faisceau. Plus l'angle de Bragg θ est faible et plus la correction est forte.

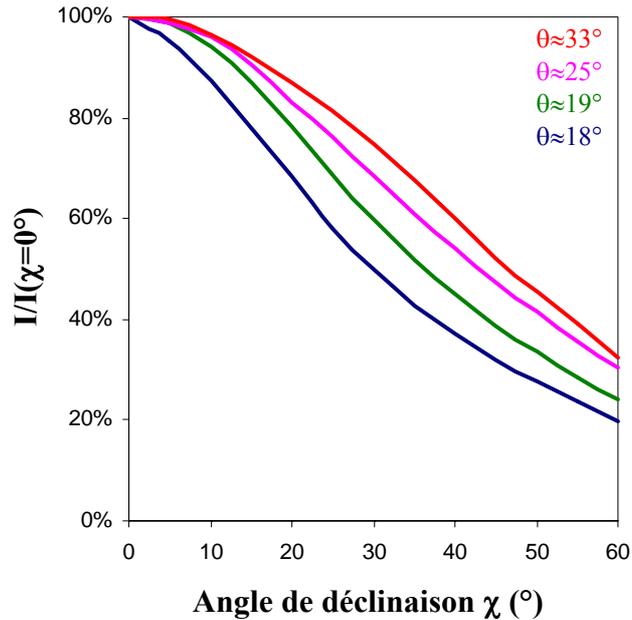


Figure III.18 : Variation de l'intensité diffractée en fonction de l'angle de déclinaison χ pour différents angles de Bragg θ (mesure sur une poudre d'AlN)

La seconde correction appliquée aux figures de pôles expérimentales est due à la variation du volume diffractant. Contrairement aux échantillons massifs (échantillons d'épaisseur "infinie"), l'intensité diffractée des échantillons d'épaisseur finie dépend de l'angle d'inclinaison χ car l'absorption dans le dépôt évolue en fonction de cet angle [102][103]. La formule qui permet de corriger l'intensité diffractée en fonction de l'épaisseur de la couche déposée pour la géométrie Bragg-Brentano symétrique est [100] :

$$\frac{I_e}{I_0} = 1 - e^{\frac{-2\mu e}{\sin \theta \cos \chi}} \quad (15)$$

avec :

I_e : intensité provenant de la couche déposée pour un angle χ donné ;

I_0 : intensité provenant d'un échantillon "infini" pour la même valeur de l'angle χ ;

μ : coefficient d'absorption linéaire du matériau (cm^{-1}) ;

e : épaisseur de la couche (μm) ;

θ : angle de Bragg pour lequel la figure de pôles a été mesurée ($^\circ$).

La détermination du coefficient d'absorption linéaire μ fait intervenir les coefficients d'absorption massiques $\frac{\mu}{\rho}$. Dans le cas d'un élément, on a la relation :

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{\mu_a}{\rho_a} \quad (16)$$

avec :

μ_a : coefficient d'absorption linéaire de l'élément a ;

ρ_a : densité de l'élément a (g.cm^{-3}).

Pour un cristal composé de plusieurs sortes d'atomes, le coefficient d'absorption linéaire ne dépend pas de la structure mais uniquement de la composition et de la densité ρ du cristal. Il est donné par la relation [104] :

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_a p_a \frac{\mu_a}{\rho_a} \quad (17)$$

avec :

p_a : fraction pondérale de l'espèce atomique a dans le cristal.

III.2.4.2.2. Analyse quantitative de la texture par diffraction X

A partir des figures de pôles corrigées, il est possible de déterminer quantitativement la texture d'un matériau polycristallin. Pour cela, il est nécessaire de calculer la Fonction de Distribution des Orientations (FDO) des cristallites. Ce calcul est effectuée dans le logiciel X'Pert texture [100].

✓ Définition de la FDO

La Fonction de Distribution des Orientations cristallines notée $f(g)$ représente la densité volumique de cristaux $\frac{\Delta V(g)}{V}$ possédant l'orientation g à dg près :

$$\frac{\Delta V(g)}{V} = f(g) \times d(g) \quad (18)$$

avec :

$d(g) = \sin \beta \times d\beta \times d\alpha \times d\gamma$: élément d'orientation défini par les trois angles d'Euler

$g = \{\alpha, \beta, \gamma\}$;

$\Delta V(g)$: volume de cristallites dont l'orientation est comprise entre g et $g+dg$;

V : volume de l'échantillon irradié.

La FDO s'exprime en m.r.d (multiple of a random distribution). Elle peut prendre des valeurs allant de 0 à l'infini :

- si $f(g)=0$ m.r.d, le matériau ne présente pas de cristallite orienté selon g à dg près, il y a présence de texture, donc certaines zones de la FDO sont supérieures à 1 m.r.d ;
- si $f(g)=1$ m.r.d quelle que soit g , le matériau est composé de cristallites orientés aléatoirement (cas d'une poudre) ;
- si $f(g)$ tend vers l'infini, le matériau est composé de cristallites qui sont tous orientés selon exactement la même orientation g .

✓ Equation fondamentale de l'analyse de texture

Une figure de pôles constitue la mesure de la distribution des normales aux plans $\{hkl\}$ dans le repère échantillon (RD, TD, ND). Comme dans le cas d'un monocristal, les orientations des cristallites sont repérées par rapport au repère échantillon (RD, TD, ND) en utilisant les trois angles d'Euler (cf. Figure III.15). L'analyse quantitative de texture consiste à trouver l'orientation g , c'est-à-dire la valeur des angles d'Euler, de chaque cristallite à partir de plusieurs figures de pôles correspondant à des familles de plans $\{hkl\}$ non parallèles. Ceci se fait par l'intermédiaire de l'équation fondamentale de l'analyse de texture :

$$P_{hkl}(\varphi, \chi) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f(g) d\tilde{\varphi} \quad (19)$$

avec :

$f(g)$: fonction de distribution des orientations ;

$P_{hkl}(\varphi, \chi)$: densité de pôle reliée à l'intensité diffractée mesurée $I_{hkl}(\varphi, \chi)$ par la relation

$I_{hkl}(\varphi, \chi) = P_{hkl}(\varphi, \chi) \times N_{hkl}$;

N_{hkl} : facteur de normalisation calculé par intégration de φ et χ et ceci sur la totalité de la figure de pôles expérimentale complète, ou affinée avec $f(g)$:

$$N_{hkl} = \frac{\int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \int_{\chi=0}^{\chi=\pi/2} I_{hkl}(\varphi, \chi) \sin \chi d\chi d\varphi}{\int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \int_{\chi=0}^{\chi=\pi/2} \sin \chi d\chi d\varphi} \quad (20)$$

L'équation fondamentale de la texture représente le fait que chaque figure de pôles (représentation 2D) est une projection selon un certain chemin $\tilde{\varphi}$ de la FDO (représentation 3D). Chaque cellule d'une figure de pôles est une moyenne de plusieurs cellules de la FDO et chaque cellule de la FDO est obtenue à partir d'une ou plusieurs cellules des figures de pôles (cf. Figure III.19). Plus le nombre de figures de pôles effectuées est important et plus la résolution de la FDO est bonne.

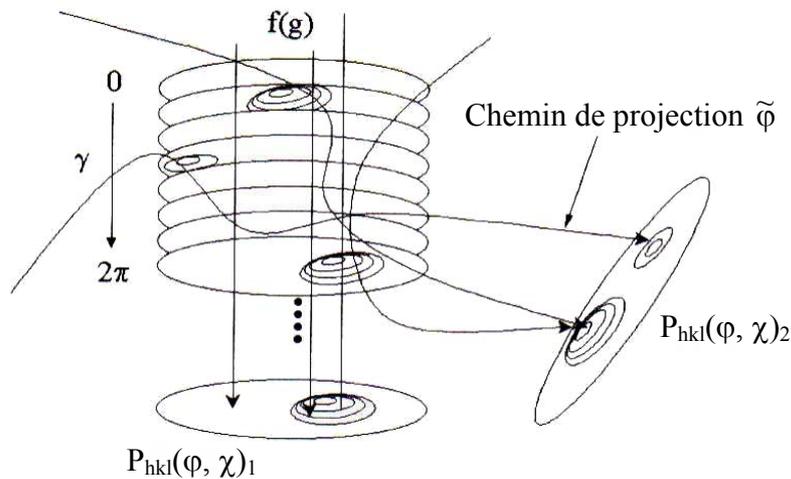


Figure III.19 : Relation entre la Fonction de Distribution des Orientations $f(g)$ et des figures de pôles $P_{hkl}(\varphi, \chi)$ [86]

✓ Résolution de l'équation fondamentale

Il existe plusieurs méthodes pour résoudre l'équation fondamentale de la texture (harmoniques sphériques généralisées [105], vectorielle [106], WIMV [107], E-WIMV [108], cellules définies arbitrairement, maximisation de l'entropie...). Celle qui est utilisée dans le logiciel Philips X'Pert texture est la méthode WIMV (Williams-Imhof-Matthies-Vinel) [107]. Elle consiste à associer un point (ou un ensemble de points) de l'espace des pôles à un point de l'espace des orientations après avoir discrétisé ces deux espaces. Cette méthode ne décrit pas la distribution des orientations des cristallites par l'intermédiaire d'une fonction mais elle affine la distribution des orientations de manière itérative. Dans ce cas, les auteurs utilisent le terme de Distribution des Orientations (DO) à la place de Fonction de Distribution des Orientations (FDO) [86]. On détermine DO par l'affinement de $f^{n+1}(g)$:

$$f^{n+1}(\mathbf{g}) = N_{hkl}^n \frac{f^n(\mathbf{g})f^0(\mathbf{g})}{\left(\prod_{hkl=1}^I \prod_{m=1}^{M_{hkl}} P_{hkl}^n(\varphi, \chi) \right)^{\frac{1}{IM_{hkl}}}} \quad (21)$$

avec :

$$f^0(\mathbf{g}) = N_{hkl}^0 \left(\prod_{hkl=1}^I \prod_{m=1}^{M_{hkl}} P_{hkl}^{\text{exp}}(\varphi, \chi) \right)^{\frac{1}{IM_{hkl}}};$$

I : nombre de figures de pôles mesurées ;

M_{hkl} : multiplicité du pôle hkl ;

$f^n(\mathbf{g})$: valeur affinée de f(g) à l'itération n ;

$P_{hkl}^n(\varphi, \chi)$: valeur affinée de $P_{hkl}(\varphi, \chi)$ à l'itération n ;

$P_{hkl}^{\text{exp}}(\varphi, \chi)$: densité de pôle expérimentale ;

N_{hkl}^n : facteur de normalisation affiné.

✓ Figures de pôles recalculées

Une fois DO affinée, il est possible de recalculer n'importe quelle figure de pôles complète. Si l'on observe un bon accord entre les figures de pôles corrigées et recalculées, on peut considérer que les figures de pôles expérimentales et corrigées ainsi que l'affinement de DO sont de bonne qualité. Dans le logiciel X'Pert texture, la reliabilité de l'affinement de DO est estimé par le facteur d'accord RP entre les valeurs de densité de pôle expérimentales et recalculées [100]. Plus la valeur de RP est faible plus l'affinement est de bonne qualité.

$$RP = \frac{1}{N} \sum_{hkl} \frac{|P_{hkl}^{\text{exp}}(\varphi, \chi) - P_{hkl}^{\text{calc}}(\varphi, \chi)|}{P_{hkl}^{\text{exp}}(\varphi, \chi)} \quad (22)$$

avec :

$P_{hkl}^{\text{exp}}(\varphi, \chi)$: densité de pôle expérimentale ;

$P_{hkl}^{\text{calc}}(\varphi, \chi)$: densité de pôle recalculée ;

N : nombre de points mesurés pour l'ensemble des figures de pôles.

✓ Figures de pôles inverses

Les figures de pôles inverses sont une autre façon de représenter la distribution des orientations des cristallites. Les figures de pôles directes déterminent la répartition des normales aux plans réticulaires {hkl} dans le repère lié à l'échantillon. Les figures de pôles

inverses représentent la répartition le long d'une direction fixe de l'échantillon $y=(\varphi, \chi)$ des directions cristallines $\langle hkl \rangle$ alignées avec y . Le repère utilisé est par conséquent celui du cristal. Il est intéressant de tracer la figure de pôles inverse de la normale à l'échantillon ND ($\varphi=0^\circ$ et $\chi=0^\circ$) car dans nos couches cette direction correspond à la direction de fibre de la texture (sauf lorsque la texture de fibre est inclinée).

- ✓ Représentation de DO dans l'espace d'Euler

La représentation la plus complète de la distribution des orientations des cristallites se fait dans l'espace d'Euler (cf. Figure III.15). Elle est le plus souvent réalisée en 2D sous forme de coupe à $\alpha=\text{constante}$, $\beta=\text{constante}$ ou $\gamma=\text{constante}$.

III.2.4.2.3. Conditions expérimentales et représentations

Les diagrammes de diffraction X nécessaires à la première étape de l'analyse qualitative de l'orientation des cristallites ont été enregistrés à l'ONERA avec les conditions expérimentales décrites au chapitre III.2.3.2.2.

Lors de la seconde étape de l'analyse qualitative, la mesure des figures de pôles a été réalisée au laboratoire CRISMAT de Caen. L'appareil de texture est un diffractomètre quatre cercles de type Philips X'Pert MRD. L'anticathode utilisée est en cuivre (λK_α moyen=0,15418 nm). Les figures de pôles ont été mesurées par rotation complète de 360° autour de la normale à l'échantillon ND (par pas de 5° selon φ) et, pour chaque cercle concentrique, entre $\chi=0^\circ$ et $\chi=60^\circ$, par incrément de 5° .

L'analyse de l'orientation cristallographique en figure de pôles a été réalisée pour les couches d'AlN et les films de Pt. Pour les couches d'AlN, les figures de pôles $\{0002\}$, $\{10\bar{1}1\}$, $\{10\bar{1}2\}$, et $\{10\bar{1}3\}$ ont été mesurées. Pour les films de Pt, ce sont les figures de pôles $\{111\}$ et $\{220\}$ qui ont été enregistrées.

Le traitement des figures de pôles expérimentales a toujours été réalisé de la même manière :

- ✓ correction des figures de pôles expérimentales ;
- ✓ détermination de la Distribution des Orientations des cristallites et représentation dans l'espace d'Euler ;
- ✓ comparaison des figures de pôles recalculées aux figures de pôles expérimentales corrigées ;
- ✓ détermination de la figure de pôles inverse selon la normale à l'échantillon ND.

La représentation des figures de pôles directes (figures de pôles expérimentales, corrigées et recalculées) peut se faire en 1D, 2D ou 3D.

La représentation en 1D (coupe d'une figure de pôle à $\varphi=\text{constante}$) a été utilisée pour mettre en évidence des différences sur l'ouverture de la texture (cf. Figure III.20).

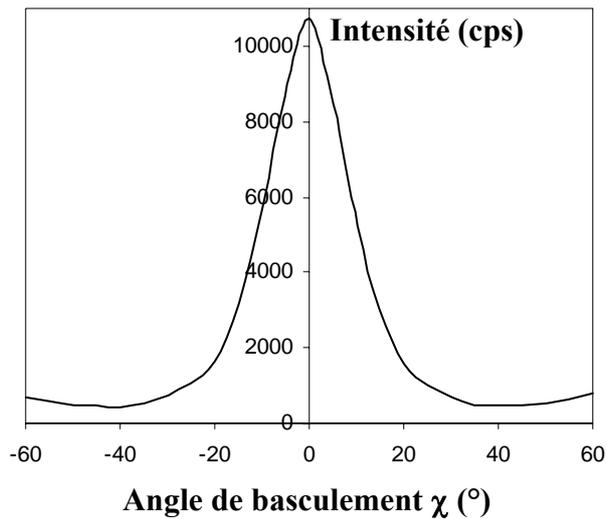


Figure III.20 : Exemple de représentation d'une figure de pôles expérimentale en 1D pour $\varphi=0^\circ$

Les représentations en 2D et 3D ont été les plus souvent employées car elles sont plus complètes ($0 < \varphi < 360^\circ$) et apportent plus d'informations sur la qualité et l'homogénéité de la texture que les représentations en 1D (cf. Figure III.21).

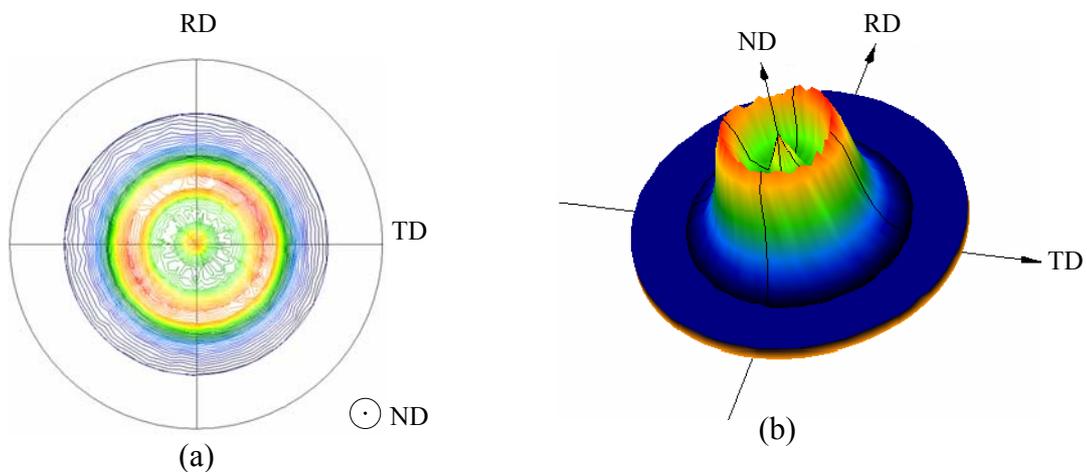
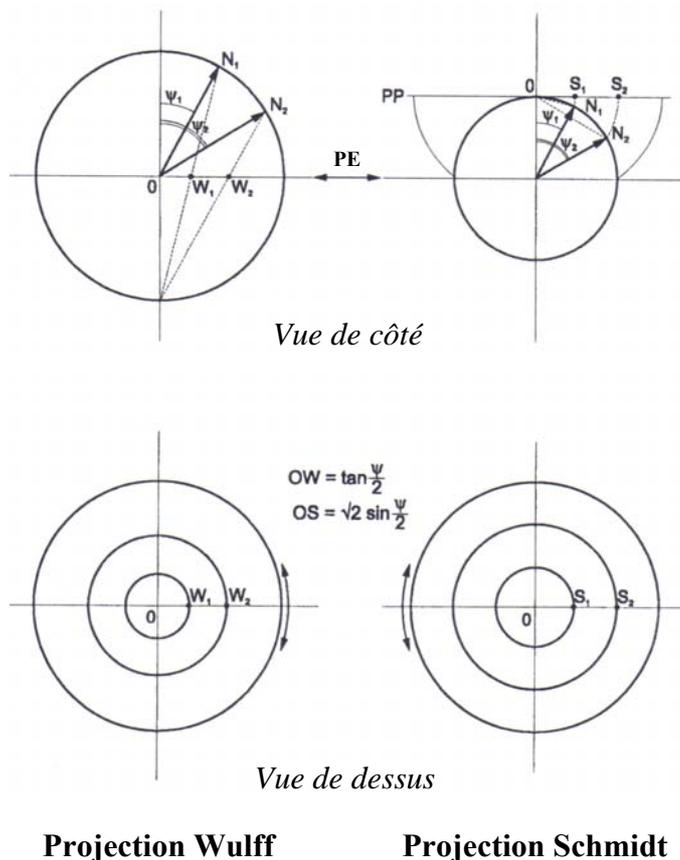


Figure III.21 : Exemple de représentations d'une figure de pôles expérimentale en (a) 2D et (b) 3D

Dans le cas d'une représentation en 2D, deux types de projections sont couramment utilisés selon les logiciels (cf. Figure III.22) :

- ✓ la projection de Schmidt qui permet une répartition égale des aires ;
- ✓ la projection stéréographique ou projection de Wulff qui permet une répartition égale des angles.



PP : plan de projection
 PE : plan équatorial
 N_{1,2} : Normales aux plans

W_{1,2} : cercles de Wulff
 S_{1,2} : cercles de Schmidt
 ψ_{1,2} : angle de rotation azimuthal

Figure III.22 : Représentation schématique des projections de Schmidt et Wulff [100]

Les figures de pôles inverses ont été tracées pour les couches d'AlN (cf. Figure III.23). Dans ce cas, le repère est composé des plans (0001), (10 $\bar{1}$ 0) et (11 $\bar{2}$ 0).

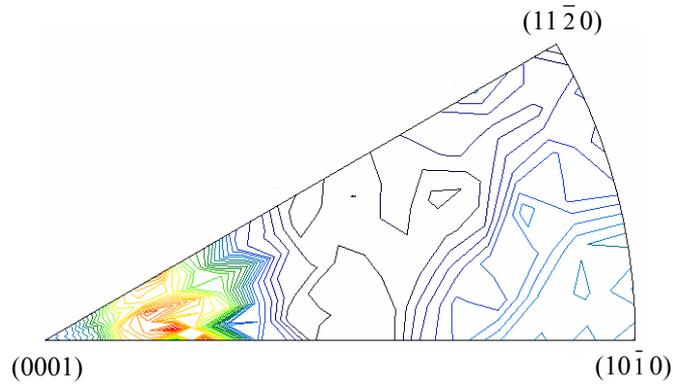


Figure III.23 : Exemple de figure de pôles inverse

La représentation en 2D de DO dans l'espace d'Euler a rarement été utilisée car elle est moins facile à visualiser que les figures de pôles directes ou inverses (cf. Figure III.24).

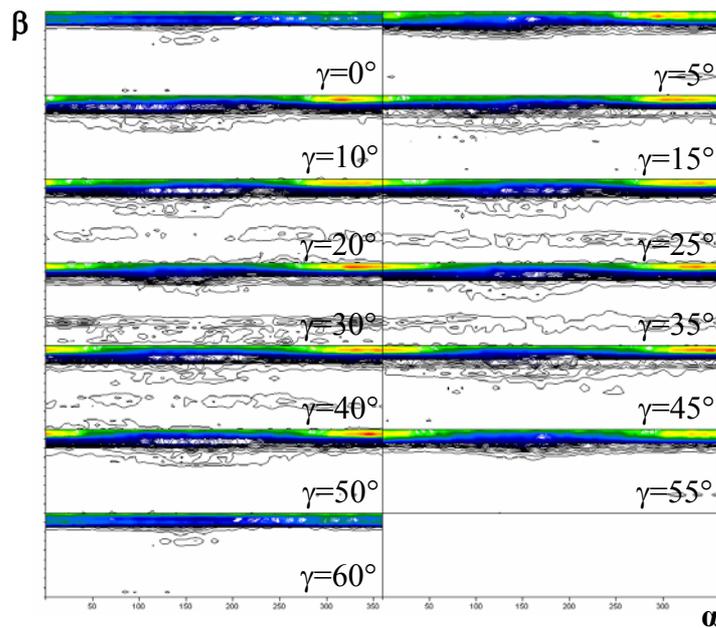


Figure III.24 : Exemple de représentation 2D de la distribution des orientations pour γ =constante

III.2.5. Analyse combinée de la texture et des contraintes résiduelles

L'analyse combinée de la texture et des contraintes résiduelles a été effectuée par diffraction des rayons X. La technique qui a été utilisée est une technique récente d'analyse quantitative qui peut combiner à la fois l'examen de la texture à celui de la structure, de la microstructure, des phases et des contraintes résiduelles [86][109][110][111][112][113][114].

Lors de nos manipulations, elle a été principalement utilisée pour déterminer les contraintes macroscopiques dans les dépôts et confirmer la distribution des orientations des cristallites. L'enregistrement de l'ensemble des diagrammes ainsi que leur affinement par le logiciel MAUD (Material Analysis Using Diffraction) ont été réalisés par Daniel Chateigner au laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux (CRISMAT) de Caen.

III.2.5.1. Principe de l'analyse combinée par diffraction X

L'analyse combinée par diffraction X est une étude globale d'un ensemble de diagrammes. Elle a été réalisée grâce à l'utilisation du logiciel MAUD développé par Luca Lutterotti [115]. Elle permet de mener à la fois la simulation des intensités des pics de diffraction (méthode de Rietveld [116]) et l'affinement de la distribution des orientations des cristallites. Elle incorpore un grand nombre de formalismes qui sont implémentés de manière à jouer les uns sur les autres par l'intermédiaire d'un affinement global selon la méthode des moindres carrés. La Figure III.25 présente de façon succincte le principe de fonctionnement du logiciel.

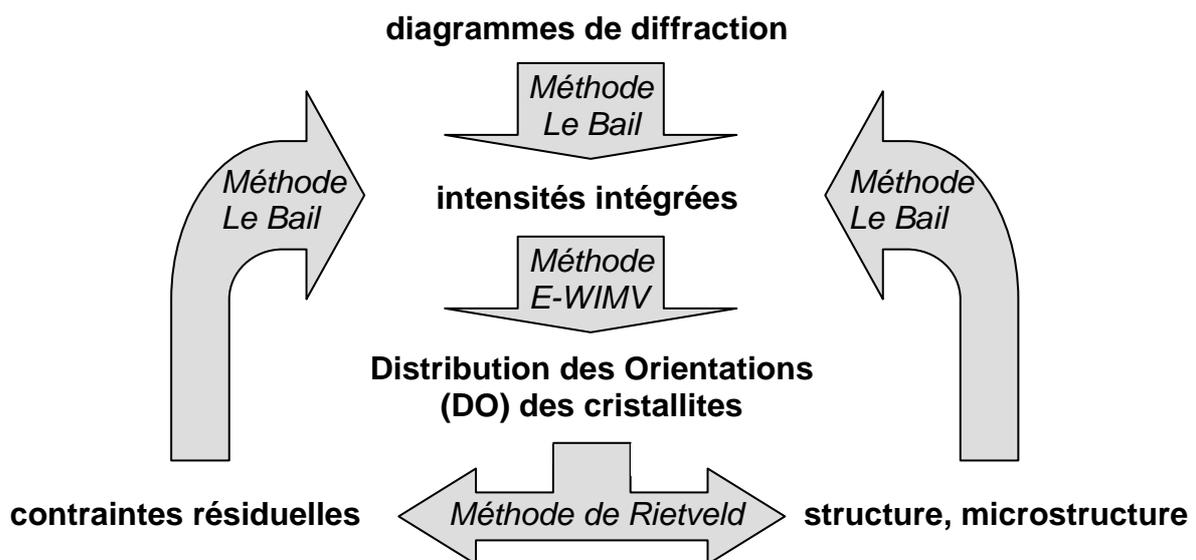


Figure III.25 : Principe de fonctionnement de l'analyse combinée dans le programme MAUD

Les étapes successives de traitement des données enregistrées sont les suivantes :

- ✓ Méthode de Le Bail

Dans un premier temps, les intensités sont extraites de chaque diagramme mesuré par la méthode de Le Bail [117]. C'est une méthode d'affinement par les moindres carrés qui, contrairement à la méthode de Rietveld, extrait des intensités de pics indépendamment d'un

modèle structural. Ainsi, les intensités sont réparties entre les différentes réflexions sans rapport prédéfini.

✓ Résolution de l'équation fondamentale

Ensuite, les intensités extraites sont utilisées dans un premier affinement de la Fonction de Distribution des Orientations (FDO) ou de la Distribution des Orientations (DO) des cristallites. Plusieurs formalismes sont disponibles dans le logiciel MAUD afin de calculer $f(g)$. Lors de l'affinement, c'est la méthode E-WIMV [108] qui a été employée. Comme la méthode WIMV, cette méthode est basée sur l'affinement de $f^{n+1}(g)$. Mais, contrairement à WIMV, elle ne nécessite pas une discrétisation de DO en un nombre fini de cellules. Il n'y a pas besoin d'effectuer une interpolation de la densité de pôle pour ajuster le quadrillage de l'espace des orientations de manière régulière. Les valeurs des cellules de DO calculées par la méthode E-WIMV sont ainsi optimisées. Le calcul est réalisé par un algorithme itératif suivant la formule :

$$f^{n+1}(g) = f^n(g) \prod_{m=1}^{M_{hkl}} \left(\frac{P_{hkl}(\varphi, \chi)}{P_{hkl}^n(\varphi, \chi)} \right)^{r_n \frac{W_{hkl}}{M_{hkl}}} \quad (23)$$

avec :

r_n : paramètre de relaxation compris entre 0 et 1 ;

M_{hkl} : multiplicité du pôle hkl ;

W_{hkl} : poids de la réflexion (hkl).

✓ Méthode de Rietveld

Puis, le résultat de l'affinement de la distribution des orientations des cristallites est intégré dans un cycle d'affinement par la méthode de Rietveld. Il consiste à simuler le diagramme à partir d'un modèle cristallographique, puis d'ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diagramme simulé soit le plus proche possible du diagramme mesuré. L'affinement est basé sur la minimisation par la méthode des moindres carrés de la fonction :

$$M = \sum_i w_{i_o} (y_{i_o} - y_{i_c})^2 \quad (24)$$

avec :

w_{i_o} : poids statistique assigné à l'intensité observée y_{i_o} avec $w_{i_o} = 1/\sigma_{i_o}^2$ où σ_{i_o} est la variance associée à y_{i_o} ;

y_{i_o} : intensité observée pour l'angle $2\theta_i$;

y_{ic} : intensité calculée pour l'angle $2\theta_i$.

Les paramètres ajustables au cours d'un affinement par la méthode de Rietveld sont principalement :

- les paramètres structuraux (paramètres cristallins, positions atomiques, taux d'occupation des sites, facteurs d'agitation thermique) ;
 - les paramètres microstructuraux (taille moyenne des cristallites, microcontraintes) ;
 - les paramètres propres à l'échantillon (orientation préférentielle, contraintes résiduelles, épaisseurs).
- ✓ Facteurs de reliabilité

Les nouveaux paramètres structuraux et microstructuraux déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld permettent un nouvel affinement par E-WIMV afin de préciser la distribution des orientations des cristallites, et ainsi de suite (cf. Figure III.25). Dans le but d'évaluer la qualité de l'affinement, plusieurs facteurs sont introduits pour permettre une comparaison statistique entre le modèle calculé et les diagrammes mesurés.

Les facteurs de reliabilité, liés à l'affinement par la méthode de Rietveld, les plus couramment utilisés sont R_w , R_{exp} et R_B :

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_i w_{io} (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i w_{io} \times y_i^2}} \quad R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_{io} y_i^2}} \quad R_B = \sum_{hkl} \frac{|I_{hkl} - I_{hkl}^{calc}|}{I_{hkl}} \quad (25)$$

avec :

y_i : intensité nette mesurée pour l'angle $2\theta_i$;

N : nombre d'informations y_i ;

P : nombre de paramètres affinés ;

C : nombre de contraintes appliquées entre les paramètres ;

I_{hkl} : intensité observée pour la réflexion de Bragg (hkl) ;

I_{hkl}^{calc} : intensité calculée pour la réflexion de Bragg (hkl).

Le facteur de reliabilité le plus utilisé pour évaluer l'affinement de DO par E-WIMV est R_w :

$$R_w = \sum_{hkl} \sum_{\varphi} \sum_{\chi} \frac{[w_{hkl}(\varphi, \chi) I_{hkl}(\varphi, \chi) - w_{hkl}^{calc}(\varphi, \chi) I_{hkl}^{calc}(\varphi, \chi)]^2}{w_{hkl}(\varphi, \chi) I_{hkl}(\varphi, \chi)^2} \theta(x, P_{hkl}^{exp}(\varphi, \chi)) \quad (26)$$

avec :

$$\theta = 1 \text{ si } P_{hkl}(\varphi, \chi) > x \quad \text{ou} \quad \theta = 0 \text{ si } P_{hkl}(\varphi, \chi) \leq x ;$$

x : critère pour estimer l'exactitude de l'affinement en fonction du niveau de densité.

Lorsque les diagrammes et DO sont affinés, il est possible de tracer n'importe quelle figure de pôles recalculée ou inverse.

III.2.5.2. Evaluation des contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles sont les contraintes multiaxiales statiques qui existent dans un système isolé soumis à aucune force ni moment extérieur et qui se trouvent en équilibre mécanique. La détermination des contraintes par diffraction X se fait par la mesure des déformations et le calcul des contraintes à partir des équations de la mécanique.

III.2.5.2.1. Ordres des contraintes

Comme on a pu le voir au chapitre II.3.3, il existe trois ordres de contraintes. Les ordres des contraintes sont définis suivant que celle-ci sont homogènes sur plusieurs grains (premier ordre), à l'intérieur d'un grain (deuxième ordre) ou à l'échelle atomique (troisième ordre).

Ces contraintes ont des effets différents sur les déformations et les diagrammes de diffraction des rayons X.

Les contraintes du premier ordre σ^I , aussi appelées macrocontraintes, entraînent une déformation globale des distances interréticulaires qui se traduit par un déplacement du pic de diffraction. Les plans vont se rapprocher dans les directions en compression et s'éloigner dans les directions en traction. Les plans de diffraction sont donc utilisés comme jauges de déformations. La déformation ε mesurée est exprimée, par rapport à un état de référence du matériau sans contrainte, par la relation :

$$\varepsilon = \frac{d - d_0}{d_0} \quad (27)$$

avec :

d : distance interréticulaire des plans $\{hkl\}$ contraints ;

d_0 : distance interréticulaire des plans $\{hkl\}$ non contraints.

Les contraintes du deuxième ordre σ^{II} et du troisième ordre σ^{III} , aussi appelées microcontraintes, donnent des faibles variations de la distance interréticulaire autour d'une valeur moyenne qui entraînent un élargissement du pic de diffraction.

III.2.5.2.2. Evaluation des macrocontraintes

Lors des manipulations, on a tout particulièrement étudié les macrocontraintes. La détermination des macrocontraintes à partir des déformations mesurées varie en fonction des propriétés cristallographiques de l'échantillon (polycristallin, monocristallin ou texturé) ainsi que de l'état de contraintes (uniaxial, biaxial ou triaxial). Dans notre cas, on souhaite obtenir des couches d'AlN très fortement texturées {0001}. Le calcul des macrocontraintes par la méthode des $\sin^2\psi$ devient alors difficilement applicable étant donné la non linéarité de la relation pour ce type d'échantillons (Maeder, 1986) car les constantes radiocristallographiques deviennent dépendantes de la direction (φ , χ). La méthode qui a été utilisée consiste à estimer le tenseur élastique macroscopique réel du polycristal à partir de DO et des compliances élastiques du monocristal. Le modèle qui a été appliqué lors des simulations est la "moyenne géométrique" [118]. Nous avons utilisé le tenseur élastique du monocristal d'AlN, puis affiné par cette méthode les contraintes résiduelles macroscopiques en appliquant un modèle triaxial. La méthode permet de déconvoluer les signaux provenant des différentes couches et de travailler sur les intensités intégrales. Ainsi, on évite l'étape toujours fastidieuse de corrections de défocalisation dans le cas des matériaux multicouches. On évite également les imprécisions sur les corrections dues aux variations de volume-absorption, car l'épaisseur efficace des couches ainsi que le coefficient réel d'absorption sont respectivement affinés et déduits de la structure affinée. De plus, on s'affranchit de la connaissance initiale des paramètres de maille relaxés, qui pose toujours un problème lors de la détermination des contraintes résiduelles, car ils sont également affinés.

Appareillage et conditions expérimentales

L'appareil qui a été utilisé est un diffractomètre quatre cercles muni d'un cercle d'Euler (φ , χ) Huber 500 monté sur un goniomètre deux cercles θ - 2θ . Le diffractomètre, alimenté par un générateur INEL XRG 3000, est muni d'un détecteur courbe INEL CPS 120° nécessaire à l'acquisition rapide d'un grand nombre de données (cf. Figure III.26). Une anticathode de cuivre monochromatisée par un monochromateur plan en graphite (λ K_{α} moyen=0,15418 nm) a été utilisée lors de l'enregistrement des diagrammes. Ils ont été mesurés, pour un angle ω fixé à 20°, par rotation complète de 360° autour de la normale à l'échantillon ND (par pas de 5° selon φ) et, pour chaque cercle concentrique, entre $\chi=0^\circ$ et $\chi=60^\circ$, par incrément de 5°. Ainsi, 936 diagrammes sont enregistrés pour chaque échantillon sur une plage angulaire de 10 à 95°.

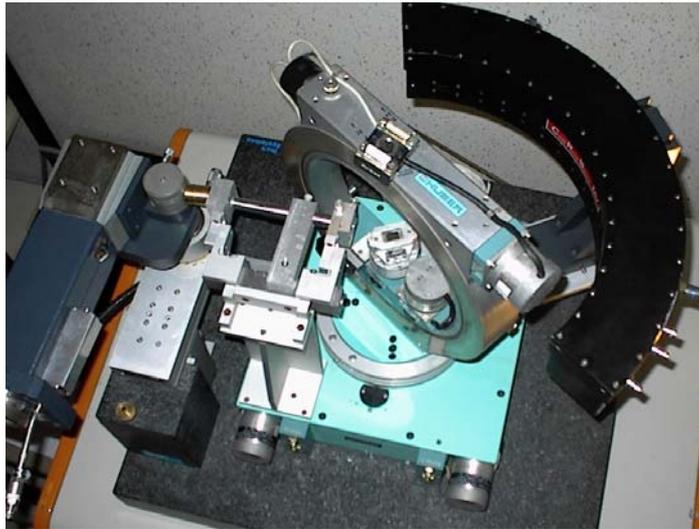


Figure III.26 : Diffractomètre Huber couplé à une détecteur courbe INEL CPS

III.2.6. Autres caractérisations physiques

III.2.6.1. Mesure de rugosité

La rugosité des dépôts a été mesurée à l'aide d'un rugosimètre de type Talysurf 5P et de marque Taylor-Hobson. Cet appareil exploite les déplacements verticaux transmis par un palpeur (aiguille en diamant) explorant la surface de l'échantillon. Ces déplacements sont transformés en signaux électriques par un convertisseur inductif. Un ordinateur fournit de nombreux critères permettant de caractériser l'état de surface et notamment :

- ✓ des critères d'état géométrique statistiques tels que la moyenne arithmétique des écarts du profil étudié par rapport à la ligne moyenne. Ce critère est appelé rugosité moyenne arithmétique (R_a) ;
- ✓ des critères d'état géométrique physiques tels que la profondeur (distance entre creux et saillie adjacente) maximale de rugosité (R_{max}).

La résolution de l'appareil en déplacement vertical est de l'ordre de 10 nm.

III.2.6.2. Mesures d'épaisseur

Deux techniques différentes ont été utilisées pour mesurer l'épaisseur des couches :

- ✓ la profilométrie ;
- ✓ l'ellipsométrie.

III.2.6.2.1. Profilométrie

L'épaisseur des dépôts a été évaluée, à l'aide du rugosimètre de type Talysurf 5P de marque Taylor-Hobson, par mesure de marche obtenue par masquage partiel d'un fragment de wafer de silicium. Un profil est réalisé avec le rugosimètre permettant de déduire la hauteur de la marche. La résolution de l'appareil étant de 10 nm, cette technique n'a pas été utilisée pour la mesure des couches de faible épaisseur.

III.2.6.2.2. Ellipsométrie

L'ellipsométrie a été utilisée pour mesurer l'épaisseur de couches transparentes de faible épaisseur. Les mesures ont été réalisées par Pavel Bulkin au Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces (LPCIM) de l'école polytechnique de Palaiseau.

C'est une technique optique d'analyse de surface basée sur l'interaction entre une onde électromagnétique incidente et la matière. Le principe de base est fondé sur la mesure du changement d'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane.

Une onde incidente, polarisée linéairement selon les composantes parallèles et perpendiculaires, est envoyée en incidence oblique sur un échantillon. Après la réflexion, l'état de polarisation de la lumière change de linéaire à elliptique. Par conséquent, les deux composantes de l'onde subissent une variation différente d'amplitude et de phase. L'onde réfléchie est ensuite décomposée par un analyseur. Le degré d'ellipticité est lié aux propriétés physiques du matériau. En mesurant l'état de la polarisation et son degré, on obtient des informations sur le matériau analysé telles que son épaisseur.

L'appareil utilisé est un ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase UVISEL de marque Jobin Yvon-Horiba [119]. Cet appareil permet d'effectuer des mesures d'épaisseurs avec une précision inférieure à 0,1 nm. Cependant, cette technique de mesure ne peut être appliquée que pour des couches minces transparentes.

III.2.6.3. Mesure d'adhérence

Parmi les diverses méthodes de mesure d'adhérence (ruban adhésif, test de rayage, test d'arrachement) nous avons utilisé celle du test d'arrachement aussi appelée "méthode du picot collé" [120]. Cette technique a pour avantage d'être quantitative. Elle permet de mesurer la

force d'arrachement nécessaire pour engendrer la décohésion d'une couche ou d'un multicouche sur un substrat.

Un picot métallique est collé sur l'échantillon avec une colle époxyde à haute résistance. Une force de traction croissante est ensuite appliquée jusqu'à rupture soit du collage soit d'une interface entre deux couches ou entre une couche et le substrat.

L'appareil utilisé lors des manipulations est de type Sebastian II et de marque Quad group. Il est possible d'appliquer par cette technique une force de traction limitée à 100 MPa.

CHAPITRE IV

**Etude préliminaire : élaboration et propriétés physico-chimiques
de couches de TiO_x et Pt sur substrats d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$**

IV. Etude préliminaire : élaboration et propriétés physico-chimiques de couches de TiO_x et Pt sur substrats d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Lors des études antérieures, les premiers essais de dépôts de la structure multicouche NiCoCrAlY / Al_2O_3 / Pt / AlN ont mis en évidence un manque d'adhérence du film de platine sur le dépôt isolant d'alumine et les premières caractérisations par diffraction des rayons X ont révélé une texture $\{10\bar{1}1\}$ des couches d'AlN [2].

Le problème d'adhérence conduit à une tenue thermomécanique de l'empilement insuffisante qui empêche l'utilisation du capteur à haute température. L'orientation préférentielle $\{10\bar{1}1\}$ de l'AlN est défavorable à l'effet piézo-électrique recherché et compromet le développement des transducteurs Pt / AlN / Pt.

D'après l'étude bibliographique effectuée, le dépôt d'une couche intermédiaire de TiO_2 rutile doit améliorer l'adhérence du platine sur alumine (cf. chapitre II.2.3). Par ailleurs, l'obtention d'un dépôt de platine fortement texturé $\{111\}$ semble être favorable à la nucléation puis à la croissance de la couche d'AlN avec les plans $\{0001\}$ parallèles à la surface du substrat (cf. chapitre II.3.2.1).

Dans ce chapitre, une étude préliminaire sur l'élaboration et les propriétés physico-chimiques de couches de TiO_x et de Pt est effectuée sur substrats massifs d'alumine α . Ces substrats sont utilisés afin de limiter le nombre de dépôt de NiCoCrAlY / Al_2O_3 sur substrats métalliques qui sont longs (73,5 h) et onéreux.

Dans un premier temps, l'influence des propriétés physiques (rugosité et orientation cristallographique) de différents substrats d'alumine α sur l'orientation préférentielle $\{111\}$ et l'adhérence du platine est étudiée. Dans une seconde partie, les paramètres d'élaboration du TiO_2 rutile sont optimisés en élaborant des couches relativement épaisses ($\approx 2 \mu\text{m}$) aux fins de caractérisation. Ensuite, les différentes conditions de préparation du TiO_2 rutile sont appliquées sur substrats d'alumine α pour former des couches d'accrochage fines ($\approx 30 \text{ nm}$). L'influence des couches de TiO_x sur la texture et l'adhérence du platine est alors décrite.

IV.1. Propriétés physiques du Pt déposés sur différents substrats

Nous avons utilisé différents substrats d'alumine α afin d'évaluer l'influence de paramètres tels que la rugosité arithmétique (R_a) et l'orientation cristallographique du substrat

sur les propriétés physiques du platine. La topographie des différents substrats est présentée sur la Figure IV.1.

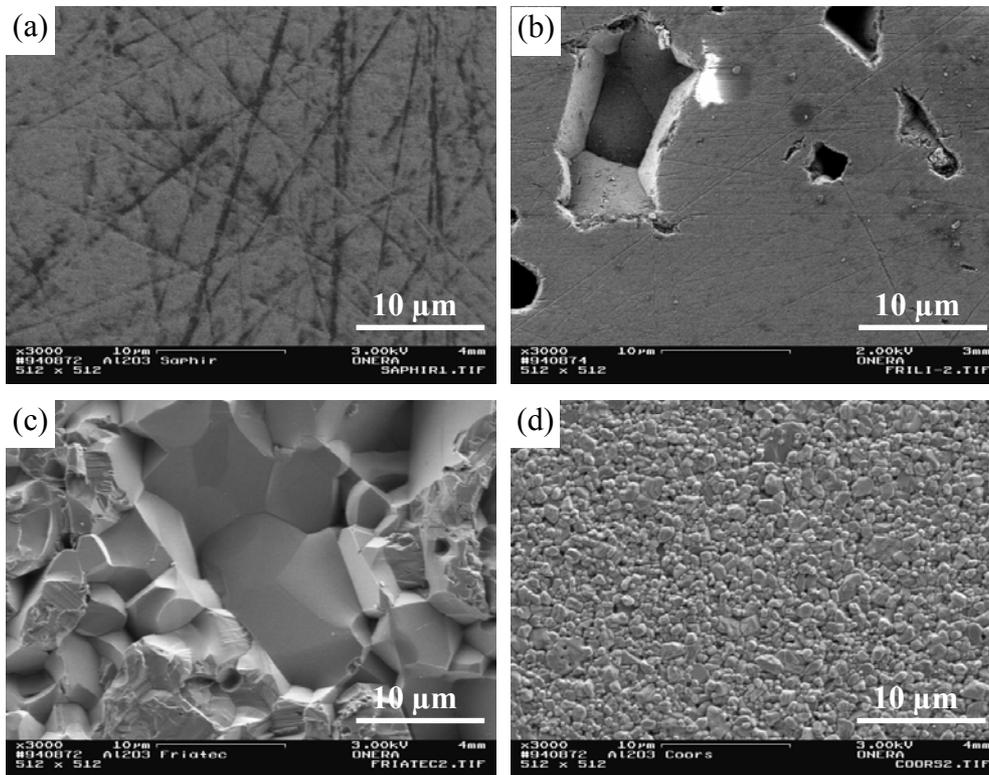


Figure IV.1 : Topographie des substrats de type (a) "Neyco" et "HTC", (b) "Friatec lisse", (c) "Friatec rugueux" et (d) "Coors"

Les images MEB obtenues mettent en évidence de fortes variations de la rugosité des substrats et des morphologies de surface. Les principales caractéristiques des différents substrats sont décrites dans le tableau suivant :

Caractéristiques	"Neyco" et "HTC"	"Friatec lisse"	"Friatec rugueux"	"Coors"
Nature cristallo.	monocristal	polycristal	polycristal	polycristal
R_a (μm)	$0,023 \pm 0,005$	$0,034 \pm 0,005$	$0,350 \pm 0,005$	$0,044 \pm 0,005$
Taille des grains (μm)	/	10 à 20	10 à 20	<1,5

Tableau IV.1 : Caractéristiques des différents substrats d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

IV.1.1. Orientation préférentielle {111}

Influence de la rugosité du substrat

L'influence de la rugosité du substrat sur l'orientation préférentielle {111} du platine est étudiée en utilisant des substrats de type "Friatec lisse" et "Friatec rugueux". Un dépôt d'épaisseur 1 μm est réalisé sur les deux types de substrats. L'analyse de l'orientation cristallographique des films est effectuée par diffraction des rayons X grâce à l'enregistrement de diagrammes θ - 2θ . Ces diagrammes sont ensuite comparés au diagramme de référence d'une poudre de platine sans orientation préférentielle des cristallites (fiche ICDD n°04-0802) (cf. Figure IV.2).

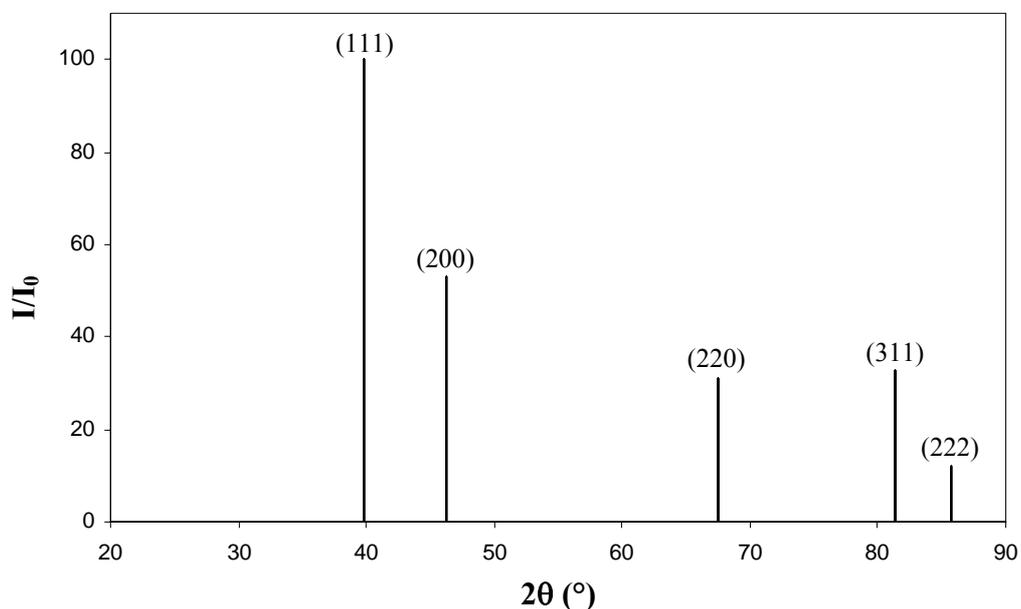


Figure IV.2 : Diagramme de diffraction X du platine pour Cu K_α (d'après la fiche n°04-0802)

La Figure IV.3 montre l'influence de la rugosité du substrat sur l'orientation du platine. Pour les deux diagrammes, les pics de diffraction correspondant aux plans (111), (200), (220), (311) et (222) du platine sont identifiés. Les autres pics sont liés à la diffraction des plans du substrat d'alumine α (fiche ICDD n°46-1212). On remarque, dans le cas du film de platine déposé sur "Friatec lisse", une forte augmentation de l'intensité des raies (111) et (222) associée à une diminution de l'intensité des raies (200), (220) et (311).

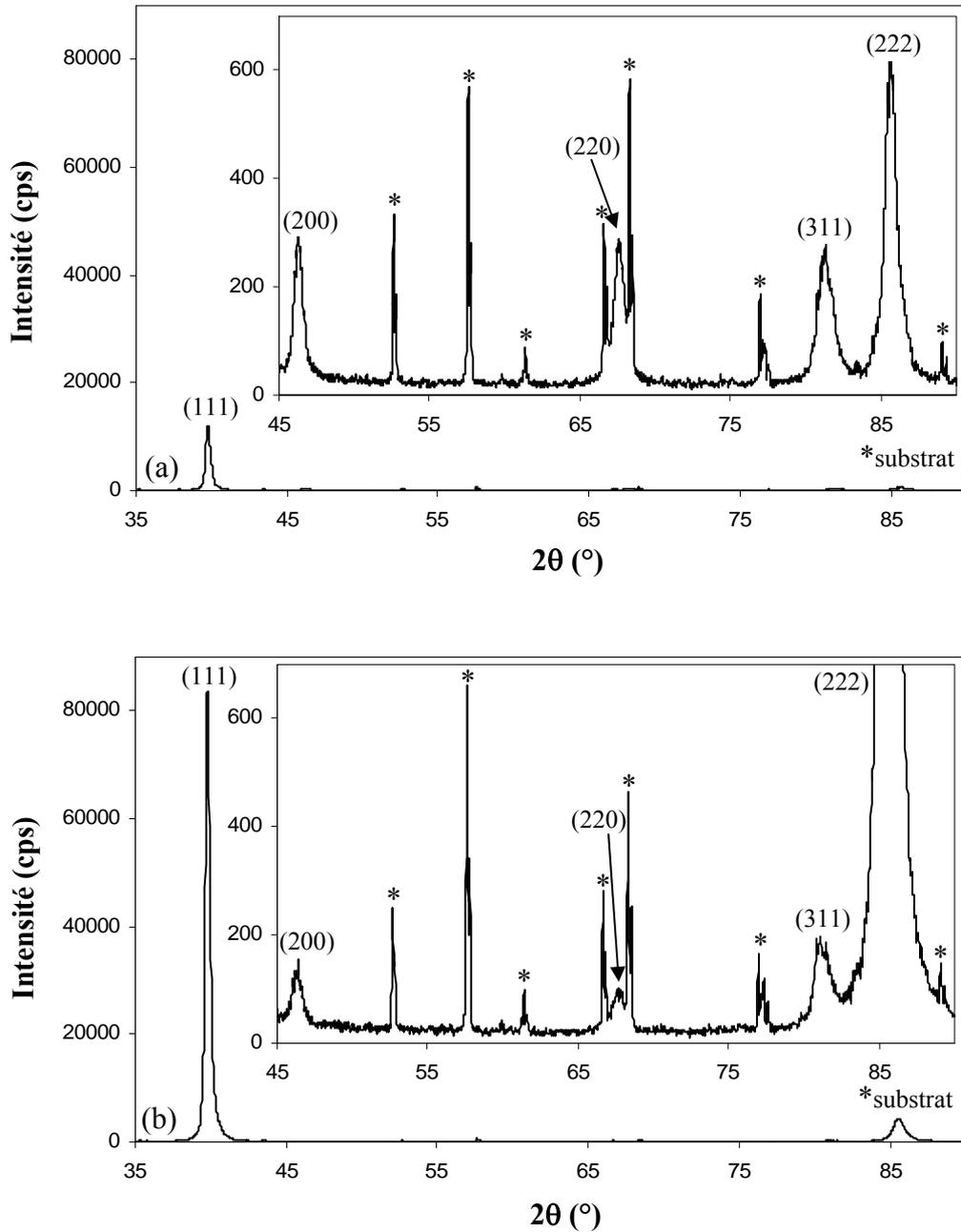


Figure IV.3 : Diagrammes de diffraction X du platine déposé sur les substrats de type (a) "Friatec rugueux" et (b) "Friatec lisse"

De manière à évaluer la texture $\{111\}$ des films de platine, il est possible d'exploiter les rapports d'intensités $\frac{I(200)}{I(222)}$, $\frac{I(220)}{I(222)}$ et $\frac{I(311)}{I(222)}$. Plus ces rapports sont faibles, plus le nombre de plans $\{111\}$ parallèles à la surface de l'échantillon est important. Pour des raisons expérimentales [perturbations du pic (111)], l'orientation des plans $\{111\}$ du platine est évaluée en utilisant l'intensité de la raie (222) qui correspond à la réflexion à l'ordre 2 des plans (111). Le Tableau IV.2 présente les valeurs des rapports d'intensités pour les deux films

de platine ainsi que pour une poudre (de ce même matériau) sans orientation préférentielle des grains.

Echantillons	$\frac{I(200)}{I(222)}$	$\frac{I(220)}{I(222)}$	$\frac{I(311)}{I(222)}$
"Friatec lisse" / Pt	0,03	0,02	0,04
"Friatec rugueux" / Pt	0,44	0,44	0,42
Poudre de Pt	4,42	2,58	2,75

Tableau IV.2 : Rapports d'intensités $\frac{I(200)}{I(222)}$, $\frac{I(220)}{I(222)}$ et $\frac{I(311)}{I(222)}$ pour les films de platine déposés sur les substrats de type "Friatec lisse" et "Friatec rugueux"

Les rapports d'intensités pour les deux films sont très petits comparés à ceux de la poudre. Ces résultats montrent que les films sont préférentiellement orientés {111} dans le plan du substrat. De fortes différences sont observables entre les deux films. En effet, les rapports d'intensités correspondant à l'échantillon rugueux sont en moyenne dix fois plus grand que ceux obtenus pour le film de platine déposé sur le substrat plus lisse.

Une faible rugosité arithmétique de surface semble donc être un paramètre favorable à la formation de films de platine avec une texture {111} dans le plan de l'échantillon. Un substrat rugueux présente un nombre important de normales au substrat, les directions de croissance du platine sont alors multipliées et la texture {111} diminuée.

Influence de l'orientation cristallographique du substrat

L'influence de l'orientation cristallographique des substrats d'alumine α sur l'orientation préférentielle {111} du platine est vérifiée grâce à l'utilisation des substrats de type "HTC". L'orientation cristallographique des substrats monocristallins est déterminée par EBSD. Les résultats sont récapitulés dans le Tableau IV.3.

"HTC1"	"HTC2"	"HTC3"	"HTC4"	"HTC5"	"HTC6"	"HTC7"	"HTC8"
$(11\bar{2}\bar{1})$	$(22\bar{4}3)$	$(11\bar{2}2)$	$(12\bar{3}2)$	$(11\bar{2}3)$	$(12\bar{3}\bar{3})$	$(21\bar{3}1)$	$(21\bar{3}4)$

Tableau IV.3 : Orientation cristallographique des différents substrats monocristallins de type "HTC"

Un dépôt de platine de 1 μm d'épaisseur est ensuite réalisé. Dans un premier temps, l'analyse de l'orientation cristallographique des films est effectuée par diffraction X grâce à l'enregistrement de diagrammes θ - 2θ (cf. Figure IV.4).

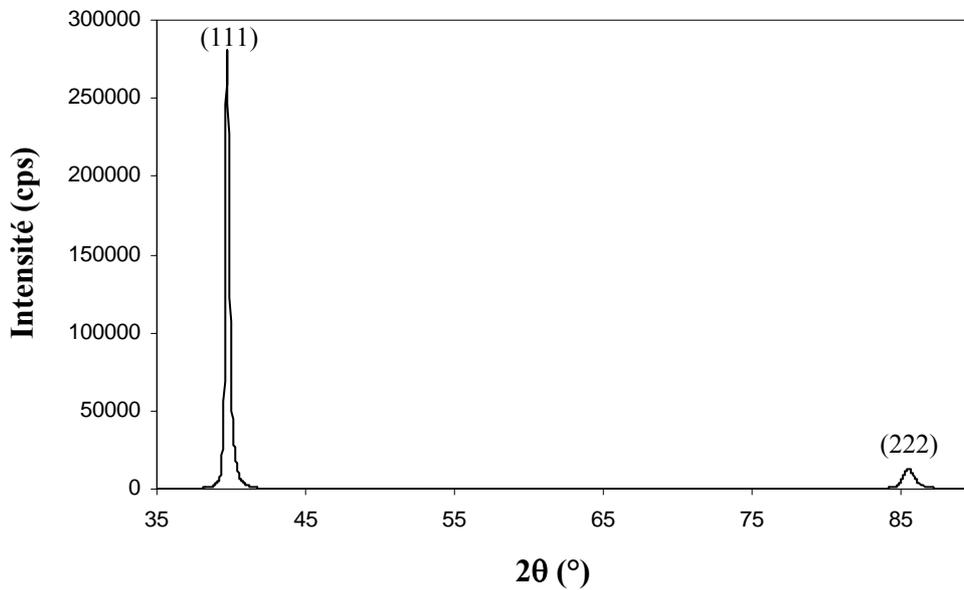


Figure IV.4 : Exemple de diagramme de diffraction X du platine déposé sur substrat monocristallin d'alumine α de type "HTC"

Les résultats montrent quelle que soit l'orientation cristallographique des monocristaux d'alumine α , on observe uniquement les pics correspondant aux plans (111) et (222) du platine.

Une analyse plus précise de la texture des films est effectuée en mesurant les figures de pôles $\{111\}$ et $\{220\}$ du platine. Une fois la distribution des orientations des cristallites affinée, les figures de pôles $\{111\}$, $\{200\}$, $\{220\}$ et $\{311\}$ sont recalculées (cf. Figure IV.5).

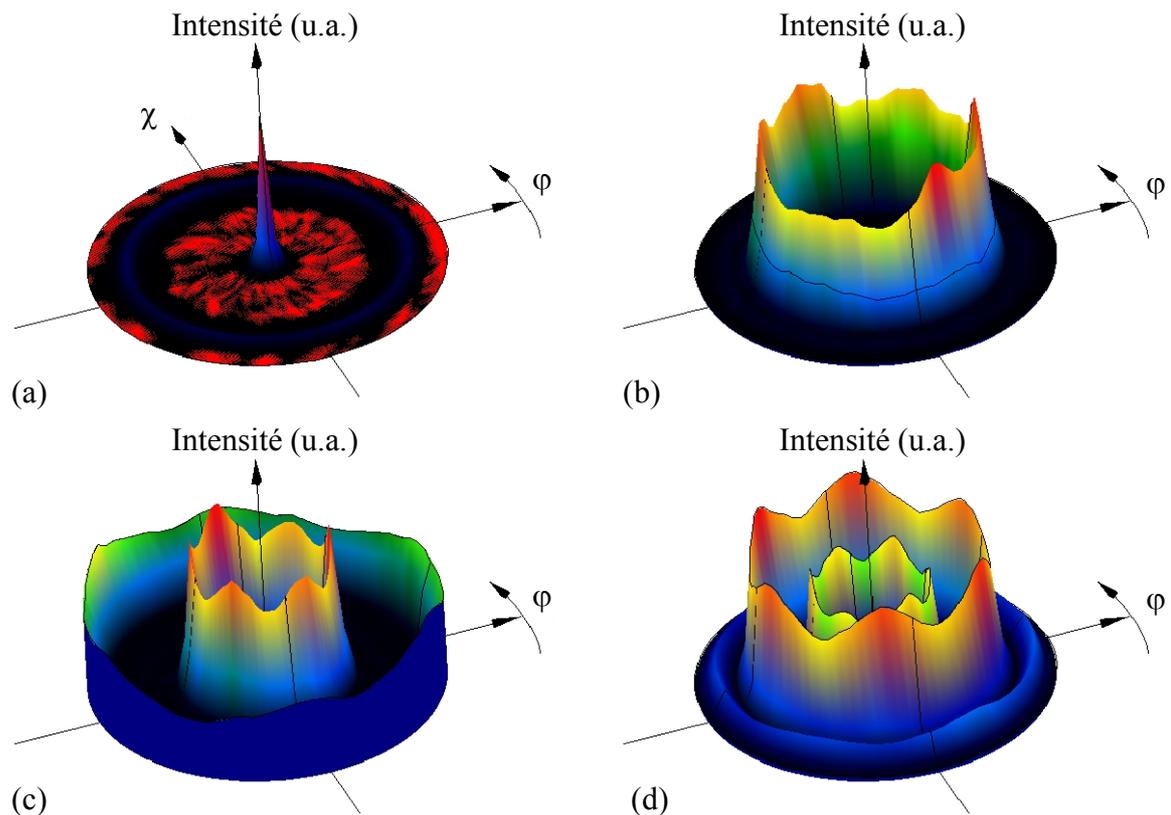


Figure IV.5 : Exemple de figures de pôles recalculées (a) $\{111\}$, (b) $\{200\}$, (c) $\{220\}$ et (d) $\{311\}$ du platine déposé sur substrat monocristallin d'alumine α de type "HTC"

Les figures de pôles recalculées sont semblables pour tous les films de platine. Une seule composante de texture $\{111\}$ est visible. Les maximums des figures de pôles $\{111\}$ recalculées sont compris entre 55 m.r.d à 105 m.r.d. Ces résultats confirment les observations faites lors de l'exploitation des diagrammes θ - 2θ : le platine présente une très forte orientation préférentielle des plans $\{111\}$ quelle que soit l'orientation du monocristal d'alumine α . L'étude quantitative met en évidence des variations qui ne semblent pas dues à l'orientation cristallographique des substrats. D'autres paramètres pourraient aussi avoir une influence sur la texture du platine ; il s'agit de la position des échantillons sous la cible, de l'état de surface des substrats et de la qualité du traitement quantitatif.

L'influence de l'orientation cristallographique du substrat sur l'orientation du platine n'est pas observable pour une épaisseur des films de 1 μm . On peut supposer que l'effet de l'orientation du substrat ne concerne que la phase de germination. Lors de la phase de croissance, les plans de plus faible énergie de surface c'est-à-dire les plans denses se forment préférentiellement. Les plans $\{111\}$ de la structure cubique face centrée étant les plus denses, cela explique la texture des films obtenus.

IV.1.2. Topographie

La topographie des films de platine à faible grandissement ($\times 5000$) est la reproduction de la topographie des substrats (cf. Figure IV.6).

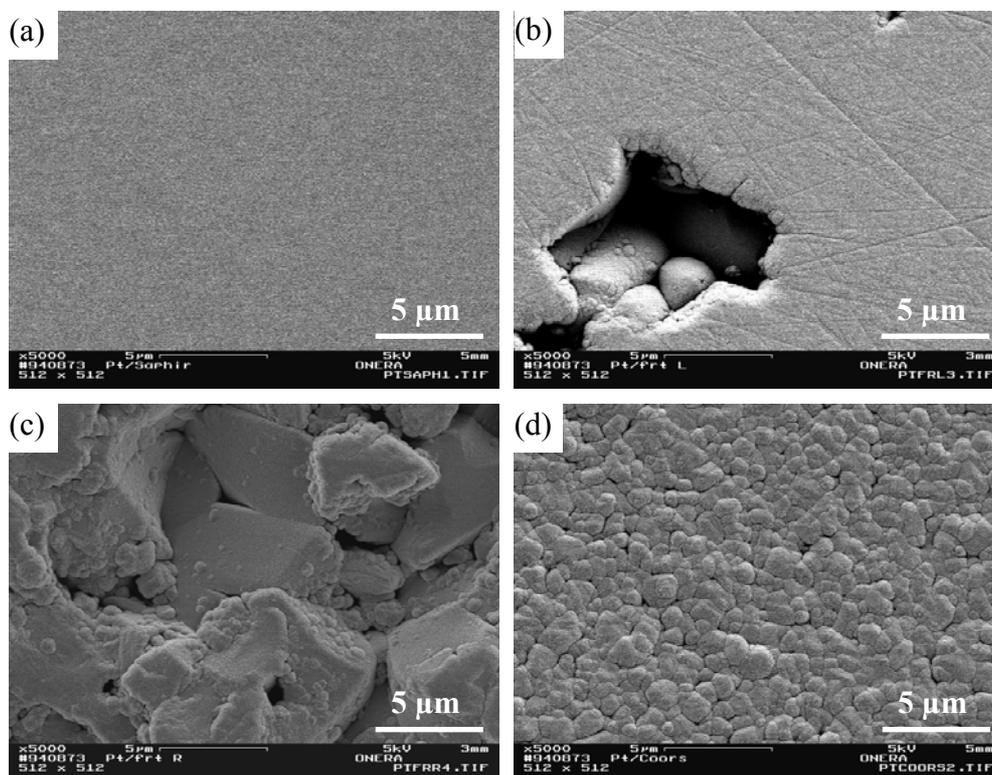


Figure IV.6 : Topographie du platine déposé sur les substrats de type (a) "Neyco" et "HTC", (b) "Friatec lisse", (c) "Friatec rugueux" et (d) "Coors"

A fort grandissement ($\times 100000$), la topographie révèle la taille des grains de platine, celle-ci varie entre 20 et 50 nm (cf. Figure IV.7).

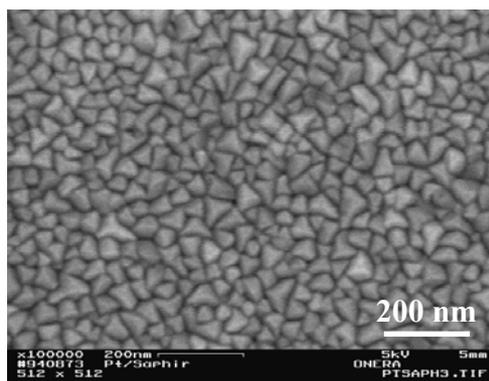


Figure IV.7 : Topographie du platine déposé sur les substrats de type "Neyco" et "HTC"

La topographie des films de platine à faible grandissement reproduit la topographie du substrat. La taille moyenne des grains formant le dépôt de platine est d'environ 35 nm.

IV.1.3. Adhérence

Influence de la rugosité du substrat

L'influence de la rugosité du substrat sur l'adhérence des films de platine est déterminée à partir des couches déposées sur les substrats de type "Friatec lisse" et "Friatec rugueux". L'adhérence des dépôts est estimée par tests d'arrachement (cf. chapitre III.2.6.3). Les résultats sont répertoriés dans le Tableau IV.4.

Echantillons	R _a du substrat (μm)	Forces d'arrachement (MPa)
"Friatec lisse" / Pt	0,034 ± 0,005	=62
"Friatec rugueux" / Pt	0,35 ± 0,005	=92

Tableau IV.4 : Forces d'arrachement des films de platine déposés sur les substrats de type "Friatec lisse" et "Friatec rugueux"

On observe une augmentation de la force d'arrachement avec la rugosité du substrat. Ces résultats semblent pouvoir s'expliquer par l'accrochage mécanique qui intervient lors de l'utilisation des substrats rugueux.

Une augmentation de la rugosité du substrat semble améliorer l'adhérence du platine.

Influence de l'état cristallin du substrat

L'influence de l'état cristallin du substrat sur l'adhérence du platine est évaluée en déposant, avant le film de platine, une couche intermédiaire d'alumine amorphe de 200 nm d'épaisseur. Les substrats utilisés sont les substrats de type "Neyco" et "Coors". Des tests d'arrachement sont réalisés brut de dépôt et après traitement thermique pendant 5 h à 500°C, puis 1 h à 700°C sous vide secondaire (500°C, 5 h + 700°C, 1 h; $P < 5 \times 10^{-4}$ Pa). Ce traitement thermique a pour but de simuler la phase préalable au dépôt d'AlN. Les résultats sont présentés dans le Tableau V.7.

Echantillons	Forces d'arrachement (MPa)*	
	Brut de dépôt	Après traitement thermique
"Neyco" / Pt	>90	>61
"Neyco" / Al ₂ O ₃ amorphe / Pt	>94	=0
"Coors" / Pt	>72	>53
"Coors" / Al ₂ O ₃ amorphe / Pt	>75	>74

* le signe "=" est utilisé en cas de rupture de l'interface couche / substrat

* le signe ">" est utilisé en cas de rupture de l'interface picot / colle époxyde

Tableau IV.5 : Forces d'arrachement des films de platine déposés sur les substrats de type "Neyco" et "Coors"

La force d'arrachement des films n'ayant pas subi de traitement thermique est supérieure à 70 MPa. Aucune rupture d'adhérence ne se produit, les valeurs d'arrachement correspondent à celle de la colle époxyde. Après traitement thermique, tous les films présentent une bonne adhérence sauf lorsqu'une couche d'alumine amorphe est insérée entre le substrat de type "Neyco" et le film de platine. Dans ce cas, une rupture d'adhérence spontanée intervient à l'interface alumine amorphe / Pt lors du traitement thermique. L'ajout d'une couche intermédiaire d'alumine amorphe semble donc diminuer l'adhérence du platine. Ces résultats sont en contradiction avec ceux obtenus sur substrats de type "Coors" où aucune rupture d'adhérence n'est observée. Les différences entre les résultats obtenus sur les substrats de type "Neyco" et "Coors" sont assez surprenantes. Cependant, l'adhérence entre une couche et un substrat dépend [29] :

- ✓ de la force des liaisons entre les atomes de la couche et du substrat ;
- ✓ de la microstructure au niveau de l'interface.

Si l'on considère que les liaisons créées entre les atomes de la couche de platine et la couche d'alumine amorphe sont identiques sur substrats de type "Neyco" et "Coors", on peut

faire l'hypothèse que les variations d'adhérence sont dues à des différences de topographie au niveau de l'interface entre les deux films. Du fait de la rugosité des deux substrats, on peut admettre que la topographie de l'alumine amorphe sur substrat de type "Coors" est plus rugueuse, ce qui explique les différences d'adhérence constatées.

Dans le cas de substrats monocristallins, l'ajout d'une couche d'alumine amorphe dégrade l'adhérence du platine, ce résultat montre l'influence de l'état cristallin de la surface des substrats. Par contre, dans le cas de substrats polycristallins, la topographie de l'alumine joue un rôle prépondérant sur l'adhérence du platine.

IV.2. Optimisation des paramètres d'élaboration du TiO₂ rutile

L'optimisation des paramètres d'élaboration du TiO₂ rutile est effectuée sur substrats d'alumine α de type "Coors". Les couches sont déposées en forte épaisseur (environ 2 μm) afin de faciliter les analyses cristallographiques par diffraction X. Une estimation de la vitesse de dépôt est réalisée pour chaque condition de pulvérisation. Ces vitesses seront ensuite appliquées pour élaborer des couches de TiO_x de faible épaisseur destinées à l'amélioration de l'adhérence du platine (cf. chapitre IV.3).

Les paramètres de pulvérisation optimisés sont la température du substrat et la composition du gaz de travail. Les dépôts sont effectués avec une pression du gaz d'environ 1 Pa par pulvérisation d'une cible de titane.

IV.2.1. Température de substrat et composition du gaz de travail

Les dépôts sont réalisés pour des températures des substrats $T_s < 200^\circ\text{C}$ et $T_s \approx 650^\circ\text{C}$. Trois pourcentages volumiques d'oxygène dans l'argon $\frac{\text{O}_2}{\text{Ar} + \text{O}_2}$ sont choisis : de 0%, 5% et 10%.

La Figure IV.8 montre l'effet du pourcentage d'oxygène dans l'argon sur les propriétés cristallographiques des couches déposées sur les substrats d'alumine α de type "Coors" non chauffés ($T_s < 200^\circ\text{C}$).

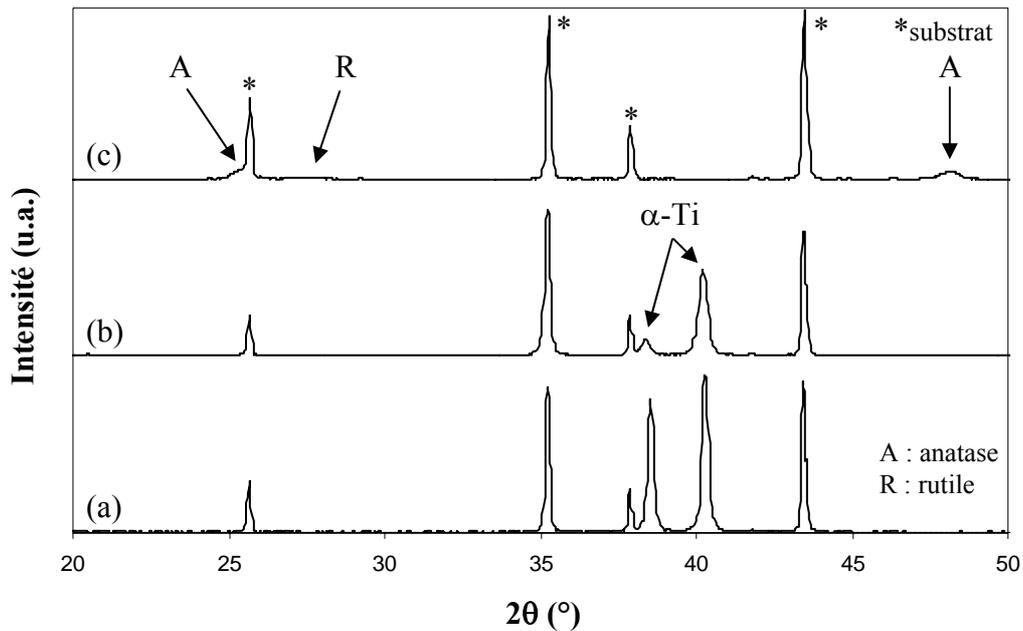


Figure IV.8 : Diagrammes de diffraction X de films épais de TiO_x déposés avec des pourcentages d'oxygène dans l'argon de (a) 0%, (b) 5% et (c) 10% ($T_s < 200^\circ C$)

Pour des pourcentages de 0% et 5% d'oxygène dans l'argon, les films obtenus sont métalliques et présentent une structure de type α -Ti (fiche ICDD n°44-1294). Lorsque le pourcentage atteint 10%, le film est un oxyde composé des phases TiO_2 anatase et TiO_2 rutile (fiches ICDD n°21-1272 et n°21-1276). Ces phases sont mal cristallisées car les pics de diffraction correspondant à ces deux phases sont larges et de faibles intensités. D'autres études ont révélées la formation de films de TiO_x amorphes lors de dépôts effectués à faible température de substrat [49][50][54]. On peut supposer que la formation de films amorphes (ou faiblement cristallisés) est due à la faible énergie et la faible mobilité des particules qui frappent un substrat "froid". Afin de faciliter la formation de phases cristallisées, les dépôts sont effectués à une température de substrat plus élevée. La Figure IV.9 montre l'effet du pourcentage d'oxygène dans l'argon sur les propriétés cristallographiques de couches déposées à environ $650^\circ C$ sur des substrats d'alumine α de type "Coors".

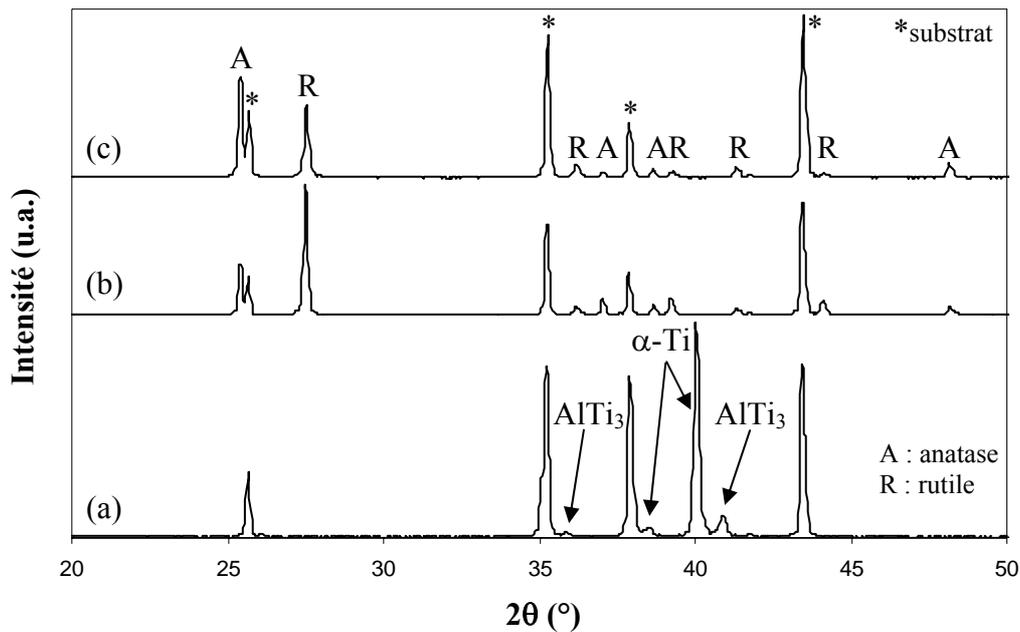


Figure IV.9 : Diagrammes de diffraction X de films épais de TiO_x déposés avec des pourcentages d'oxygène dans l'argon de (a) 0%, (b) 5% et (c) 10% ($T_s \approx 650^\circ C$)

Pour un pourcentage d'oxygène dans l'argon de 0%, les films obtenus sont composés des phases α -Ti et $AlTi_3$ (fiche ICDD n°09-0098). Une partie du titane pulvérisé semble réagir avec l'aluminium de l'alumine pour former un composé intermétallique $AlTi_3$. Pour 5% et 10% d'oxygène dans l'argon, les couches de TiO_x consistent de phases bien cristallisées de TiO_2 anatase et TiO_2 rutile. Ces résultats montrent le fort effet de la température du substrat sur la cristallisation des dépôts. Une température élevée facilite la diffusion des espèces à la surface des substrats et la formation de phases cristallisées.

Les conditions d'élaboration appliquées ne conduisent pas directement à la formation de la phase TiO_2 rutile recherchée mais à des mélanges de phases. Dans le but d'obtenir uniquement la phase stable à haute température (TiO_2 rutile), un traitement thermique sous air est proposé [49][50][54].

IV.2.2. Traitement thermique sous air

Selon Martin *et al.*, le changement de phase anatase-rutile est observé lors de traitements thermiques sous air entre 700 et 900°C. Une transformation complète semble avoir lieu pour des températures comprises entre 900 et 1100°C [49][50]. Lors de nos manipulations, la température du traitement thermique est fixée à 1050°C. Ce choix est un compromis entre les différentes valeurs observées dans la littérature. De plus, Samsonov

considère que pour une température supérieure à 1040°C, seule la phase rutile peut être obtenue [121].

La Figure IV.10 montre à un diagramme de diffraction X typique d'un film recuit à 1050°C pendant une heure sous air.

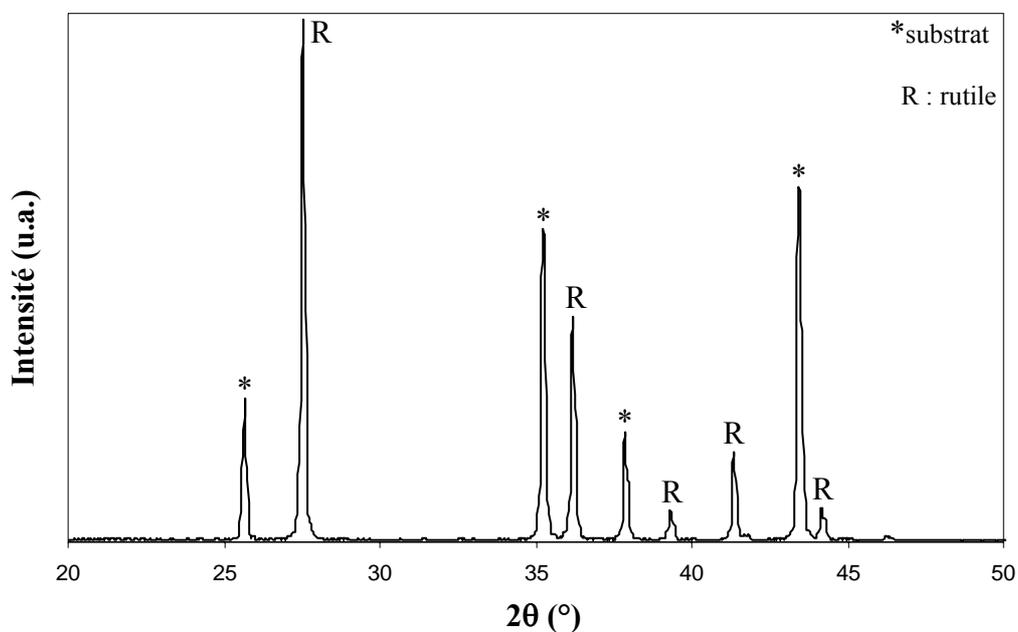


Figure IV.10 : Exemple de diagramme de diffraction X de films épais de TiO_2 rutile obtenus après traitement thermique (1050°C, 1 h, sous air)

Le Tableau IV.6 présente les phases cristallographiques obtenues pour les films épais de TiO_x en fonction des conditions de préparation (paramètres de pulvérisation et de traitement thermique). Quelle que soit la structure cristallographique des films avant traitement thermique, le recuit (1050°C, 1 h, sous air) conduit à la formation de la phase unique de TiO_2 rutile.

T _s (°C)	$\frac{O_2}{Ar + O_2}$ (%)	Brut de dépôt		Après traitement thermique	
		Identification	Structure*	Identification	Structure*
< 200	0	S1	α-Ti	S1a	R
< 200	5	S2	α-Ti	S2a	R
< 200	10	S3	A+R	S3a	R
≈ 650	0	S4	α-Ti+AlTi ₃	S4a	R
≈ 650	5	S5	A+R	S5a	R
≈ 650	10	S6	A+R	S6a	R

* A=anatase, R=rutile et A+R= mélange anatase et rutile

Tableau IV.6 : Conditions de préparation et structures cristallographiques des films épais de TiO_x

La formation de la phase stable à haute température du TiO₂ nécessite l'utilisation d'un traitement thermique (1050°C, 1 h, sous air). Les conditions de préparation S1a, S2a, S3a, S4a, S5a et S6a sont retenues pour élaborer en faible épaisseur les couches d'accrochage de TiO_x sur substrats d'alumine α de type "Coors".

IV.3. Influence de TiO_x sur les propriétés physiques du Pt

Des films de platine sont déposés sur des substrats d'alumine α nus ou recouverts de fines couches de TiO_x préparées dans les conditions S1a, S2a, S3a, S4a, S5a et S6a. Les bicouches TiO_x / Pt subissent ensuite le traitement thermique qui simule la phase préalable au dépôt d'AlN (500°C, 5 h + 700°C, 1 h; P < 5×10⁻⁴ Pa). Les temps de dépôts des couches de TiO_x sont calculés, à partir des mesures d'épaisseur effectuées sur les couches épaisses, afin d'obtenir des films de 30 nm. L'effet de l'ajout des couches de TiO_x sur l'orientation préférentielle {111} et l'adhérence des films de platine est étudié avant et après traitement thermique.

IV.3.1. Orientation préférentielle {111}

L'influence des conditions d'élaboration des couches de TiO_x sur l'orientation préférentielle {111} des films de platine est analysée par l'enregistrement de diagrammes θ-2θ.

La Figure IV.11 présente un diagramme typique d'un bicouche TiO_x /Pt.

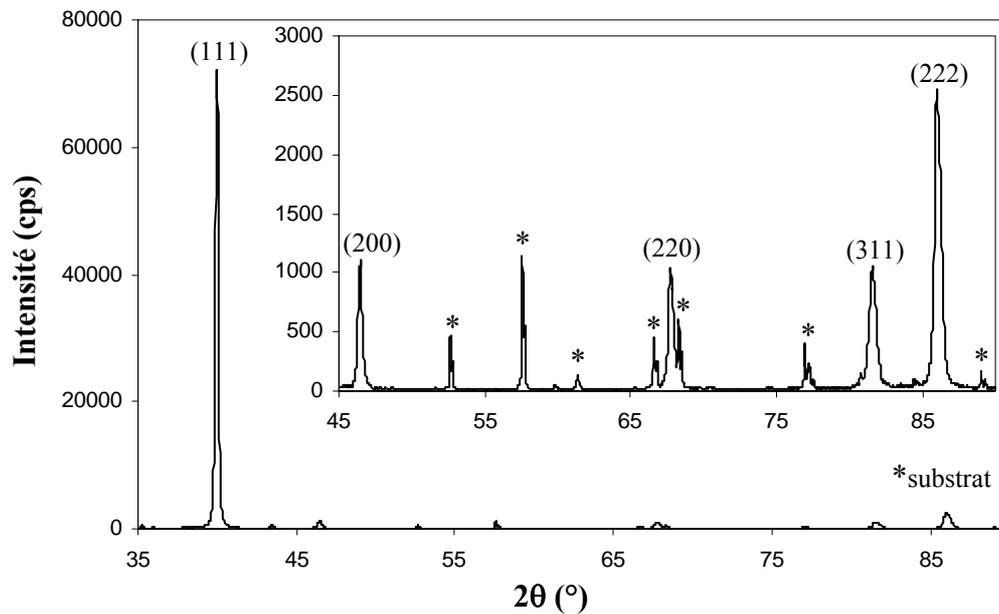


Figure IV.11 : Exemple de diagramme de diffraction X d'un bicouche TiO_x /Pt déposé sur substrat d'alumine α de type "Coors"

Quelles que soient les conditions d'élaboration des couches de TiO_x, les échantillons de platine semblent présenter une orientation préférentielle des grains avec les plans {111} parallèles à la surface du substrat. Du fait de la faible épaisseur des couches de TiO_x, aucun pic de diffraction correspondant à ce dépôt n'est visible. La texture {111} des différents films de platine est évaluée par comparaison des rapports d'intensités $\frac{I(200)}{I(222)}$, $\frac{I(220)}{I(222)}$ et $\frac{I(311)}{I(222)}$.

Le Tableau IV.7 présente uniquement les résultats obtenus pour les films recuits car l'effet du traitement thermique sur l'orientation des dépôts de platine est très faible. Les résultats pour les bicouches TiO_x / Pt sont comparés à ceux obtenus pour un film déposé sur le substrat nu ainsi que dans le cas d'une poudre de platine sans orientation préférentielle des grains.

Echantillons	$\frac{I(200)}{I(222)}$	$\frac{I(220)}{I(222)}$	$\frac{I(311)}{I(222)}$
Poudre de Pt	4,42	2,58	2,75
"Coors" / Pt	0,45	0,38	0,41
"Coors" / TiO _x (S1a) / Pt	1,07	0,89	0,50
"Coors" / TiO _x (S2a) / Pt	0,42	0,41	0,40
"Coors" / TiO _x (S3a) / Pt	0,77	0,71	0,42
"Coors" / TiO _x (S4a) / Pt	1,04	1,07	0,54
"Coors" / TiO _x (S5a) / Pt	0,96	0,93	0,52
"Coors" / TiO _x (S6a) / Pt	0,92	0,78	0,52

Tableau IV.7 : *Rapports d'intensités $\frac{I(200)}{I(222)}$, $\frac{I(220)}{I(222)}$ et $\frac{I(311)}{I(222)}$ pour les films de platine en fonction des conditions de préparation des couches de TiO_x*

Les rapports d'intensités confirment que tous les films de platine présentent une texture {111} dans le plan du substrat. On observe très peu de variations en fonction des différentes conditions de préparation des couches de TiO_x. Toutefois, il semble que l'ajout de cette couche ait tendance à dégrader légèrement l'orientation préférentielle {111} des films de platine. Cette dégradation n'apparaît pas dans le cas de l'ajout de la couche d'accrochage de type S2a.

L'analyse de ce cas a mis en évidence, pour des conditions de type S2, c'est-à-dire pour un pourcentage volumique d'oxygène dans l'argon de 5% et une température de substrat inférieure à 200°C, l'obtention directe d'une couche d'oxyde et non celle d'une couche métallique, comme attendu. Ainsi, pour des conditions de pulvérisation considérées comme identiques, on peut basculer de part et d'autre d'un seuil conduisant soit à l'obtention d'un métal, soit à celle d'un oxyde.

D'après les mesures effectuées sur les couches de forte épaisseur, les vitesses de dépôt pour les conditions S2 et S3 sont respectivement de 15,7 nm.min⁻¹ et 2,1 nm.min⁻¹. On peut donc considérer qu'il existe un rapport d'environ 7,5 entre la vitesse de dépôt du métal et de l'oxyde. L'épaisseur de la couche de TiO_x préparée dans les conditions S2 (et S2a) ne doit donc pas être de 30 nm mais de 4 nm. Ce sont ces conditions qui mènent à une orientation {111} des films de platine la plus forte. Ce résultat mettant en évidence de façon qualitative l'influence de l'épaisseur de la couche de TiO_x sur l'orientation des films de platine, l'optimisation de ce paramètre a été effectuée. Le problème de transition métal/oxyde est résolu en contrôlant plus précisément les paramètres de pulvérisation tels que le vide résiduel.

Influence de l'épaisseur de la couche de TiO_x

Une étude est effectuée afin d'analyser l'influence de l'épaisseur de la couche de TiO_x sur l'orientation préférentielle des films de platine. Les substrats de type "Neyco" sont utilisés car ils présentent la plus faible rugosité de surface (cf. Tableau IV.1). Les couches sont élaborées avec un pourcentage volumique d'oxygène dans l'argon de 5% et une température de substrat inférieure à 200°C. L'épaisseur des couches est estimée à 4 nm, 30 nm et 240 nm. Un dépôt de 1 µm de platine est ensuite réalisé.

Des diagrammes θ - 2θ sont enregistrés sur les bicouches TiO_x / Pt ainsi que sur un film de platine déposé directement sur le substrat nu. Le Tableau IV.8 présente les rapports d'intensités $\frac{I(200)}{I(222)}$, $\frac{I(220)}{I(222)}$ et $\frac{I(311)}{I(222)}$ calculés à partir des diagrammes.

Echantillons	$\frac{I(200)}{I(222)}$	$\frac{I(220)}{I(222)}$	$\frac{I(311)}{I(222)}$
"Neyco" / Pt	0	0	0
"Neyco" / TiO _x (4 nm) / Pt	0	0	0
"Neyco" / TiO _x (30 nm) / Pt	0,26	0,09	0,33
"Neyco" / TiO _x (240 nm) / Pt	0,69	0,50	0,44

Tableau IV.8 : Rapports d'intensités $\frac{I(200)}{I(222)}$, $\frac{I(220)}{I(222)}$ et $\frac{I(311)}{I(222)}$ pour les films de platine en fonction de l'épaisseur des couches de TiO_x

On note que pour une épaisseur de la couche de TiO_x de 4 nm, les rapports d'intensités sont identiques à ceux calculés pour le platine élaboré sur le substrat nu. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus sur alumine α de type "Coors" : une épaisseur de TiO_x de 4 nm ne dégrade pas l'orientation préférentielle des films de platine. Lorsque l'épaisseur de TiO_x augmente, on observe une augmentation des rapports d'intensités, c'est-à-dire une dégradation de la texture {111} du platine dans le plan du substrat. On a mis en évidence au chapitre IV.1.1 qu'une augmentation de la rugosité de surface du substrat dégrade la texture {111} des films de platine. On peut supposer que lorsque l'épaisseur de TiO_x augmente, la rugosité de surface de cette couche (après traitement thermique) augmente. Aucune mesure de la rugosité des couches de TiO_x n'a pu être effectuée car tous les échantillons ont été recouverts de platine. Cependant, les images de la topographie du platine nous fournissent des informations sur la topographie des couches de TiO_x (cf. Figure IV.12).

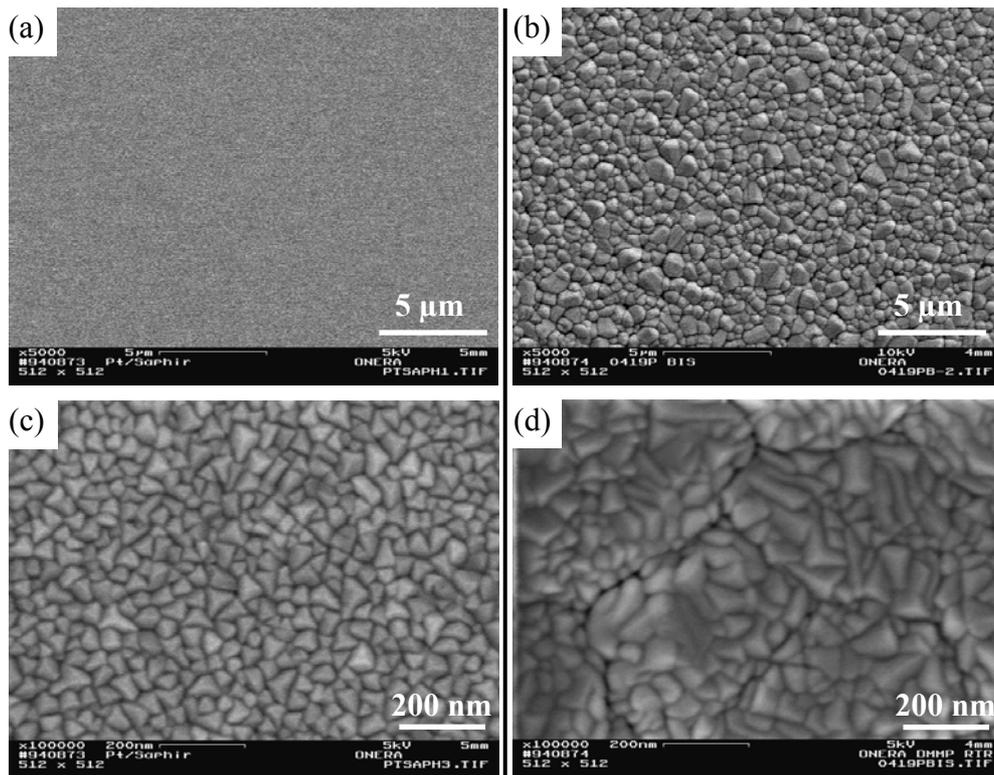


Figure IV.12 : Topographie du platine déposé sur substrat d'alumine α de type "Neyco" (a et c) sans couche de TiO_x et (b et d) avec une couche de TiO_x de 240 nm d'épaisseur traitée thermiquement à 1050°C

On remarque que l'ajout de 240 nm de TiO_x traité à 1050°C pendant une heure sous air modifie fortement la surface des dépôts de platine : la rugosité et la taille des grains (grandissement $\times 5000$) semblent plus importantes. A faible grandissement, en comparaison avec les résultats obtenus au chapitre IV.1.2, la topographie du platine est la reproduction de celle du substrat. On peut donc en déduire que la couche de TiO_x de 240 nm présente une rugosité supérieure à celle du substrat et une forte granularité. Cela est sans doute dû à la recristallisation du TiO_x lors du traitement thermique et à la formation d'une morphologie colonnaire [122].

En parallèle à ces manipulations, un dépôt d'alumine amorphe de 200 nm d'épaisseur est effectué sur le substrat d'alumine monocristalline et recouvert de $1\ \mu\text{m}$ de platine. Les rapports d'intensités $\frac{I(200)}{I(222)}$, $\frac{I(220)}{I(222)}$ et $\frac{I(311)}{I(222)}$, déduit de l'enregistrement d'un diagramme en géométrie Bragg-Brentano, sont égales à zéro. L'ajout d'une couche amorphe (200 nm) ne modifie pas l'orientation des films de platine. Contrairement à la couche de TiO_x de 240 nm, la couche amorphe doit présenter une granularité et une rugosité plus faible [123][124]. Ces résultats sont confirmés par l'observation de la topographie du bicouche alumine amorphe / Pt qui est similaire à celle du platine déposé directement sur le substrat nu (cf. Figure IV.13).

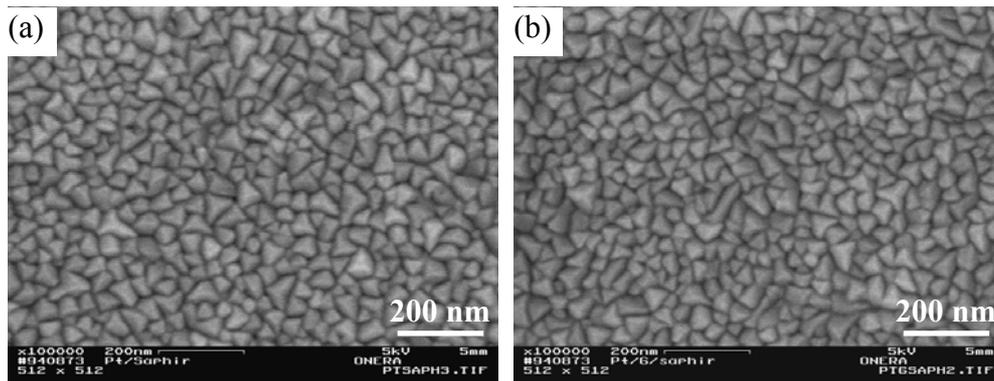


Figure IV.13 : Topographie du platine déposé sur substrat d'alumine α de type "Neyco" (a) sans couche intermédiaire et (b) avec une couche d'alumine amorphe de 200 nm d'épaisseur non traitée thermiquement

L'ajout d'une couche intermédiaire d'alumine amorphe ne modifie donc pas l'orientation cristallographique et la topographie du film de platine.

L'épaisseur et l'état cristallin de la couche intermédiaire influencent l'orientation préférentielle des films de platine. Si la couche intermédiaire est cristallisée, une augmentation de l'épaisseur de la couche dégrade la texture {111} du platine. Si la couche est amorphe, l'orientation préférentielle du platine n'est pas modifiée.

IV.3.2. Adhérence

L'influence des conditions de préparation (S1a à S6a) des couches de TiO_x sur l'adhérence des films de platine est évaluée sur les substrats d'alumine α de type "Coors". Ce substrat est celui qui présente les propriétés physiques les plus proches du dépôt isolant d'alumine (rugosité, polycristallin). L'adhérence des films de platine est mesurée avant et après traitement thermique (500°C , 5 h + 700°C , 1 h ; $P < 5 \times 10^{-4}$ Pa) par test d'arrachement.

Les forces d'arrachement des films de platine déposés sur les substrats nus sont en moyenne supérieures à 70 MPa. Pour les films de platine élaborés sur les substrats recouverts des différentes couches de TiO_x , les forces d'arrachement sont comprises entre 70 et 80 MPa. Dans tous les cas, les valeurs mesurées correspondent à celle de la colle époxyde ce qui montre que l'adhérence des films de platine est suffisante pour l'application.

L'ajout des couches de TiO_x ne dégrade pas l'adhérence du platine sur les substrats d'alumine α de type "Coors". Cependant, les limites de "la méthode du picot collé" ne permettent pas de prouver que l'adhérence des films de platine est améliorée.

IV.4. Discussion et conclusion

L'étude préliminaire sur les différents substrats d'alumine α a mis en évidence les principaux paramètres qui influencent les propriétés physiques (orientation préférentielle, topographie et adhérence) des films de platine.

La rugosité et la topographie des substrats modifient fortement les propriétés physiques de platine. Une faible rugosité favorise la croissance des grains de platine avec les plans $\{111\}$ parallèles à la surface du substrat. Une augmentation de la rugosité dégrade la texture $\{111\}$ du platine mais semble légèrement améliorer l'adhérence de ce matériau.

L'orientation cristallographique des substrats ne semble pas modifier l'orientation préférentielle de 1 μm de platine. Par contre, l'état cristallin influence l'adhérence des films de platine. En effet, l'ajout d'une couche d'alumine amorphe sur un substrat de "faible" rugosité (de type "Neyco") dégrade fortement l'adhérence du platine après traitement thermique. Sur des substrats de rugosité plus importante (de type "Coors"), l'effet de la couche amorphe sur l'adhérence du platine n'est pas visible. On peut supposer que l'effet de la topographie devient prépondérant.

Lors de l'étude préliminaire, les paramètres d'élaboration du TiO_2 rutile ont été optimisés. Pour des températures de substrat $T_s < 200^\circ\text{C}$ et $T_s \approx 650^\circ\text{C}$, la variation du pourcentage volumique d'oxygène dans l'argon (0%, 5% et 10%) n'a pas permis d'obtenir uniquement la phase stable à haute température. Elle a été élaborée grâce à l'utilisation d'un traitement thermique (1050°C , 1 h, sous air). Les conditions de préparation (S1a à S6a) ont été retenues pour être appliquées en faible épaisseur (30 nm) sur substrat d'alumine α de type "Coors".

L'ajout des couches de TiO_x n'a pas révélé de variation d'adhérence des films de platine. Ces couches modifient légèrement l'orientation $\{111\}$ du platine. Les variations de texture semblent être principalement dues à des variations de l'épaisseur des couches de TiO_x . Pour des conditions d'élaboration des couches bien contrôlées (température de substrat inférieure à 200°C , pourcentage d'oxygène dans l'argon de 5% et obtention directe d'une couche d'oxyde), il a été mis en évidence qu'une couche de 4 nm d'épaisseur de TiO_x ne modifiait pas l'orientation préférentielle des films de platine. Pour de plus forte épaisseur, la texture $\{111\}$ est dégradée. La recristallisation des couches de TiO_x lors du traitement thermique (1050°C , 1 h, sous air) semble en effet modifier la rugosité de surface. Un substrat rugueux présente un nombre important de normales au substrat et les directions de croissance du platine sont de ce fait multipliées. La croissance des plans denses $\{111\}$ est perturbée par la rugosité créée par l'ajout des couches de TiO_x d'épaisseur supérieure à quelques nanomètres.

Tous les films de platine présentent une bonne adhérence avec ou sans présence d'une couche de TiO_x . En effet, les tests d'arrachement ne mettent pas en évidence de différence d'adhérence marquée.

Le critère de choix des conditions de préparation du TiO_x sur l'empilement MC2 / NiCoCrAlY / Al_2O_3 s'est effectué sur le critère d'orientation {111} des films de platine. Ainsi, les conditions S2a ont été retenues car elles mènent à la plus forte orientation {111} des films de platine, caractéristique favorable à la nucléation puis à la croissance des plans {0001} de l'AlN parallèlement à la surface de l'échantillon. Ce choix reste toutefois conditionné à l'obtention de couches de plus faible épaisseur que celle retenue initialement. Il semble en effet que seules des couches de quelques nanomètres d'épaisseurs conduisent à la non dégradation de la texture {111}.

CHAPITRE V

**Elaboration et propriétés physico-chimiques de couches de TiO_x et
Pt sur dépôts isolants d' Al_2O_3**

V. Elaboration et propriétés physico-chimiques de couches de TiO_x et Pt sur dépôts isolants d' Al_2O_3

Au chapitre précédent, les conditions de préparation des couches de TiO_x retenues ont été optimisées sur substrats massifs d'alumine α . Dans le présent chapitre, ces conditions sont appliquées au cas de substrats recouverts de dépôts isolants d'alumine de 8 μm d'épaisseur élaborés par pulvérisation cathodique et composés principalement de la phase γ [10].

Lors des précédents travaux à l'ONERA, un traitement thermique à 1000°C pendant une heure sous air du bicouche NiCoCrAlY / Al_2O_3 était employé pour stabiliser le dépôt d'alumine. Pour la présente étude, la température appliquée lors du traitement a été portée à 1050°C. Ce choix doit permettre d'obtenir la phase TiO_2 rutile lors d'un recuit unique de la structure multicouche NiCoCrAlY / Al_2O_3 / TiO_x .

Lors du traitement thermique, le changement de phase de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se produit lentement (cf. chapitre I.2.3). Cette transformation n'a pas été étudiée de façon approfondie lors des précédents travaux à l'ONERA. De plus, son effet sur l'état de surface de la couche n'est pas connu.

Basée sur les remarques ci-dessus, une étude des propriétés physico-chimiques des dépôts isolants d'alumine a été menée, les résultats sont présentés dans la première partie de ce chapitre. Dans une seconde partie, l'influence des couches de TiO_x sur l'orientation préférentielle {111} et sur l'adhérence du platine est abordée.

V.1. Etude des propriétés physico-chimiques des dépôts isolants d' Al_2O_3

Au cours de l'étude, deux types de dépôts d'alumine différents ont été obtenus après traitement thermique à 1050°C pendant une heure sous air ; ils sont nommés dépôts de type 1 et 2. Les propriétés physico-chimiques de ces deux types d'alumines sont tout d'abord présentées. Les paramètres d'influence sont ensuite décrits et discutés. Enfin, l'adhérence du platine sur les deux types d'alumines est évaluée par test d'arrachement.

V.1.1. Caractérisation des deux types de dépôts d' Al_2O_3

V.1.1.1. Comparaison des propriétés physico-chimiques

L'analyse de la rugosité, de la topographie, de la structure cristallographique et de la composition chimique a été réalisée sur les deux types de dépôts.

Rugosité

La rugosité arithmétique moyenne pour les dépôts isolants de type 1 et 2 est respectivement de $0,070 \pm 0,005 \mu\text{m}$ et $0,110 \pm 0,005 \mu\text{m}$.

Topographie

La différence de rugosité mesurée est observable sur les images MEB obtenues à faible grandissement ($\times 5000$) [cf. Figure V.1 (a et c)].

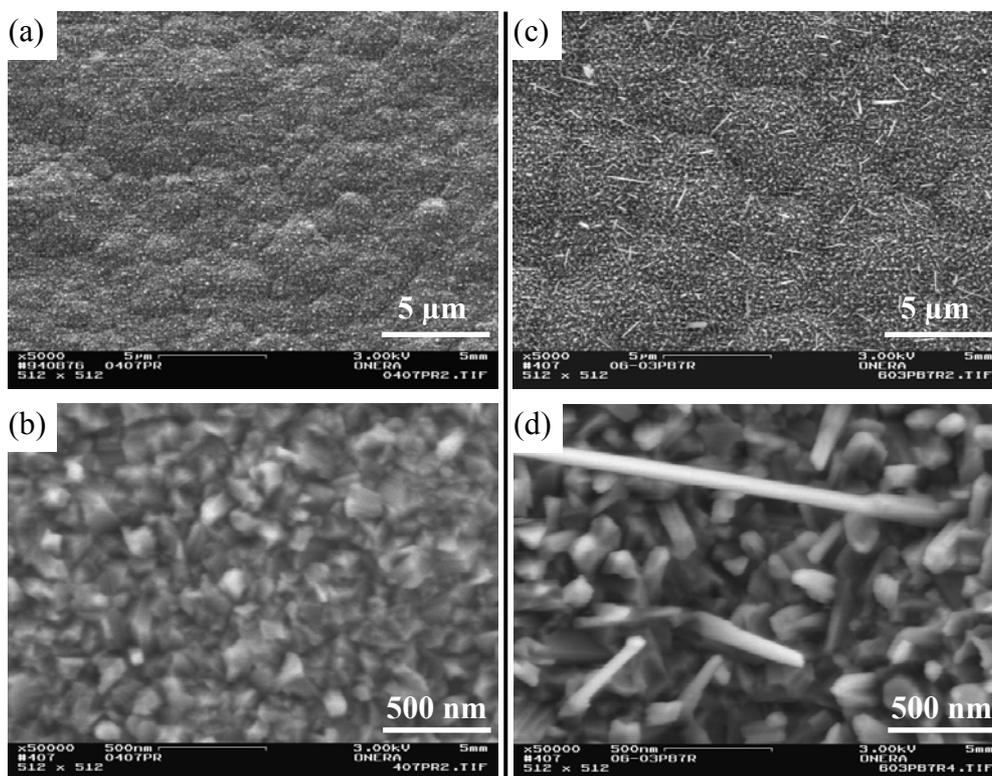


Figure V.1 : Topographie des dépôts isolants d'alumine (a et b) de type 1 et (c et d) de type 2

A fort grandissement ($\times 50000$), l'état de surface du dépôt d'alumine de type 2 est plus rugueux que celui du type 1. Dans le cas du type 2, la taille des grains est plus importante et certains grains sont de forme aciculaire (aiguilles).

Structure cristallographique

Les phases cristallographiques présentes dans les dépôts d'alumine ont été déterminées par diffraction des rayons X. Des enregistrements en incidence rasante ($\omega=1^\circ$) et en géométrie Bragg-Brentano ont été effectués afin d'identifier les phases dans la zone proche de la surface ($\approx 2 \mu\text{m}$ d'épaisseur) [cf. Figure V.2 (a)] et dans le volume du dépôt [cf. Figure V.2 (b)].

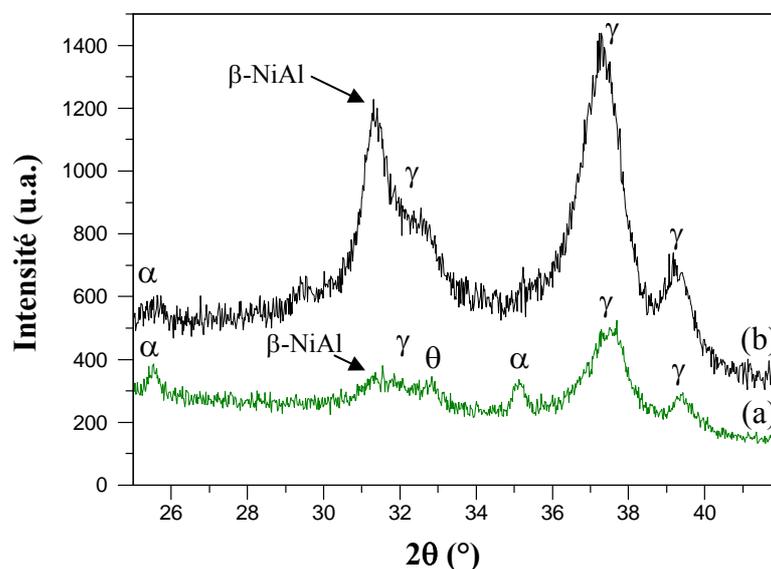


Figure V.2 : Diagrammes de diffraction X de l'alumine de type 1 (a) en incidence rasante et (b) en géométrie Bragg-Brentano

Les diagrammes obtenus pour le dépôt d'alumine de type 1 permettent d'identifier les phases γ , θ et α (fiches ICDD n°29-63, n°46-1212 et n°35-121) mais pas la forme allotropique δ . Cependant, la discrimination entre la phase δ et les autres formes allotropiques de l'alumine est délicate du fait de la proximité des raies de diffraction. La phase β -NiAl présente dans le NiCoCrAlY est aussi identifiée.

On remarque, grâce à l'enregistrement en géométrie Bragg-Brentano, que le volume est principalement composé de la phase γ [cf. Figure V.2 (b)]. Ce résultat est en accord avec les résultats antérieurs obtenus à l'ONERA [10].

Sur le diagramme enregistré en incidence rasante, on observe principalement une augmentation de l'intensité des raies de diffraction correspondant à la phase α . Par ailleurs, la phase θ semble présente [cf. Figure V.2 (a)].

Le dépôt d'alumine de type 1 est donc principalement constitué des phases γ et α ; la surface contient plus d'alumine α que le volume.

La Figure V.3 met en évidence que le dépôt d'alumine de type 2 est lui aussi composé des phases γ , α et θ .

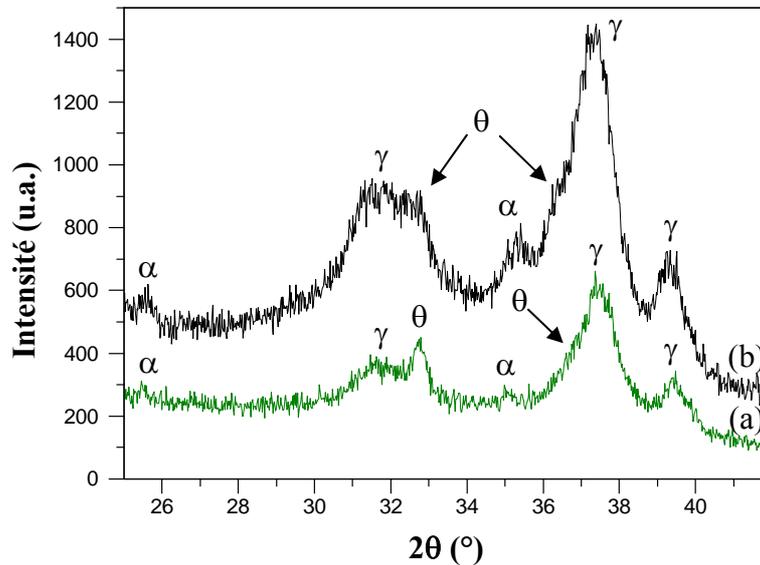


Figure V.3 : Diagrammes de diffraction X de l'alumine de type 2 (a) en incidence rasante et (b) en géométrie Bragg-Brentano

Pour cet échantillon, la comparaison des diagrammes montre que le volume est surtout composé d'alumine γ et α alors que la zone proche de la surface semble principalement constituée des phases γ et θ .

La comparaison des résultats obtenus pour les deux types d'alumines montre des différences dans les proportions des phases γ , θ et α . Le volume de l'alumine de type 2 contient plus de phase α . La surface du dépôt de type 1 est surtout formée par les alumines γ et α alors que celle du dépôt de type 2 est principalement constituée des phases γ et θ .

Composition chimique

L'analyse de la composition chimique à la surface des deux types de dépôts a été réalisée par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS). L'enregistrement d'un spectre général sur les deux types d'échantillons ne révèle pas de différence de composition chimique (cf. Figure V.4).

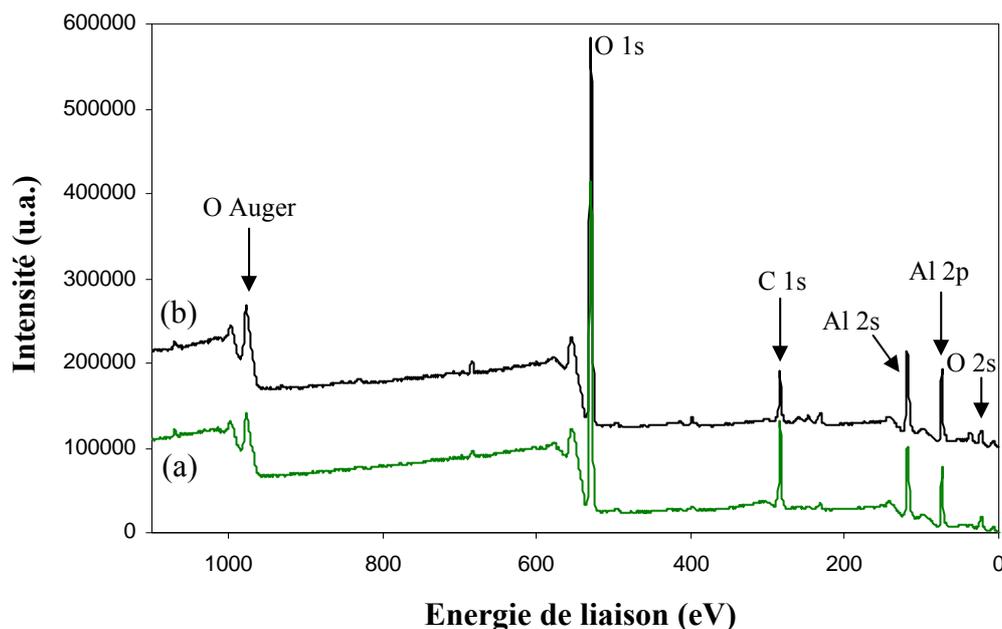


Figure V.4 : Spectres XPS de la surface des dépôts isolant d'alumine (a) de type 1 et (b) de type 2

Les résultats de l'analyse quantitative des différents constituants des échantillons sont résumés dans le tableau ci-dessous (l'incertitude sur les mesures est de $\pm 1\%$ atomique) :

Echantillons	Al	O	Mo	W	F
Alumine de type 1	40	58	< 1	< 1	≈ 1
Alumine de type 2	40	57	< 1	< 1	≈ 1

Tableau V.1 : Pourcentages atomiques des éléments présents à la surface des deux types d'alumines

L'étape de quantification ne montre pas de différence de composition chimique entre les deux types d'alumines. Des contaminants tels que le molybdène (Mo), le tungstène (W) et le fluor (F) sont détectés en faibles proportions. Ces éléments chimiques peuvent provenir du montage de chauffage (Mo) ou de la diffusion d'éléments du substrat métallique lors de l'élaboration du bicouche ou du traitement thermique à 1050°C pendant une heure sous air (W). L'origine du fluor n'est pas déterminée.

L'étude des propriétés physico-chimiques des deux types de dépôts isolants d'alumine met en évidence des différences de rugosité, de topographie et de structure cristallographique. La composition chimique de la surface est identique dans les deux cas.

V.1.1.2. Effet du traitement thermique sur le dépôt de type 2

Afin de mieux comprendre l'effet du traitement thermique (1050°C, 1 h, sous air) sur la topographie et les phases cristallographiques des dépôts d'alumine, des caractérisations complémentaires ont été menées sur les dépôts d'alumine de type 2. Ces travaux n'ont pu être étendus aux dépôts de type 1 par manque d'échantillons.

Trois échantillons ont été analysés :

- ✓ A0 : dépôt d'alumine non traité ;
- ✓ A1 : dépôt d'alumine traité une heure (1050°C, sous air) ;
- ✓ A2 : dépôt d'alumine traité deux heures (1050°C, sous air).

Topographie

La Figure V.5 montre l'effet important du traitement thermique.

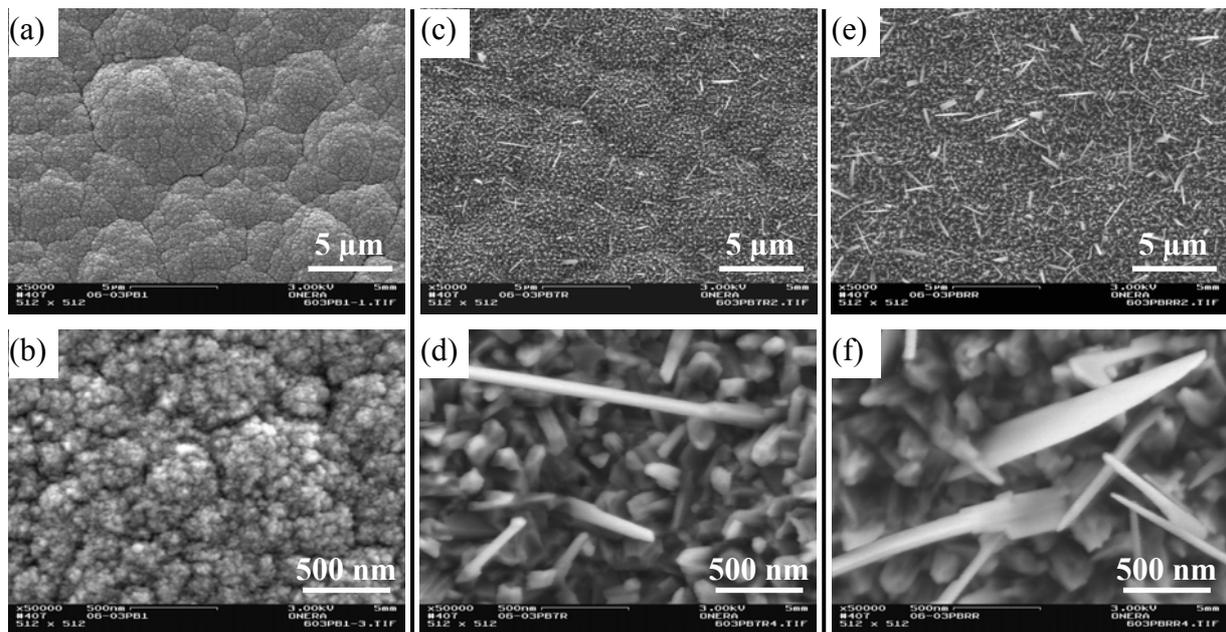


Figure V.5 : Topographie des dépôts isolants d'alumine (a et b) A0, (c et d) A1 et (e et f) A2

La surface du dépôt non traité présente une microstructure homogène à petits grains (quelques dizaines de nanomètres) [cf. Figure V.5 (a et b)]. Le traitement thermique à 1050°C sous air conduit à une microstructure inhomogène, à une forte augmentation de la taille des grains et favorise le développement de grains de forme aciculaire. Ces évolutions sont fonction de la durée du traitement thermique.

Structure cristallographique

Les phases cristallographiques présentes dans la zone proche de la surface et dans le volume des dépôts d'alumine non traités, recuits à 1050°C pendant deux heures sous air ont été analysées par diffraction des rayons X.

La Figure V.6 montre que le dépôt non traité est composé uniquement de la phase γ que ce soit dans le volume (Bragg-Brentano) ou à la surface du dépôt (incidence rasante).

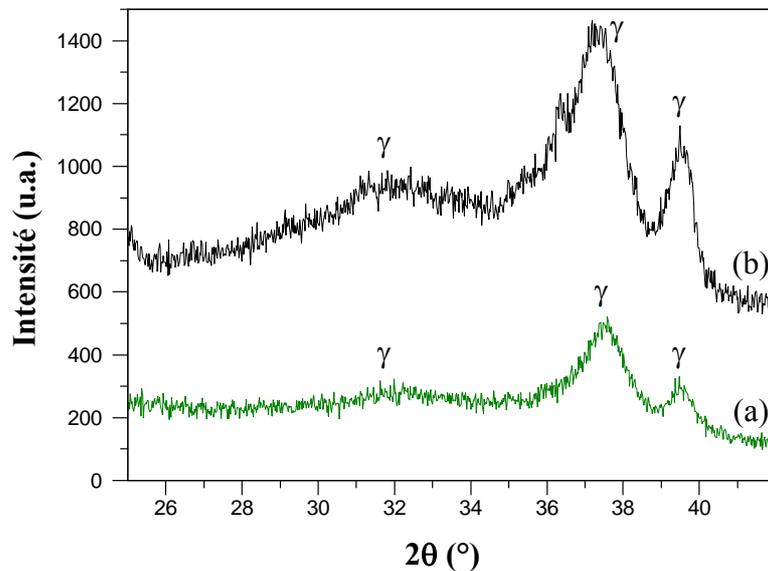


Figure V.6 : Diagrammes de diffraction X de l'alumine non traitée (a) en incidence rasante et (b) en géométrie Bragg-Brentano

Les diagrammes de diffraction X du dépôt traité à 1050°C pendant deux heures sous air (cf. Figure V.7) confirment les résultats obtenus précédemment après une heure de traitement (cf. Figure V.3 page 136). Ils mettent en évidence la formation des phases α et θ respectivement dans le volume et à la surface du dépôt.

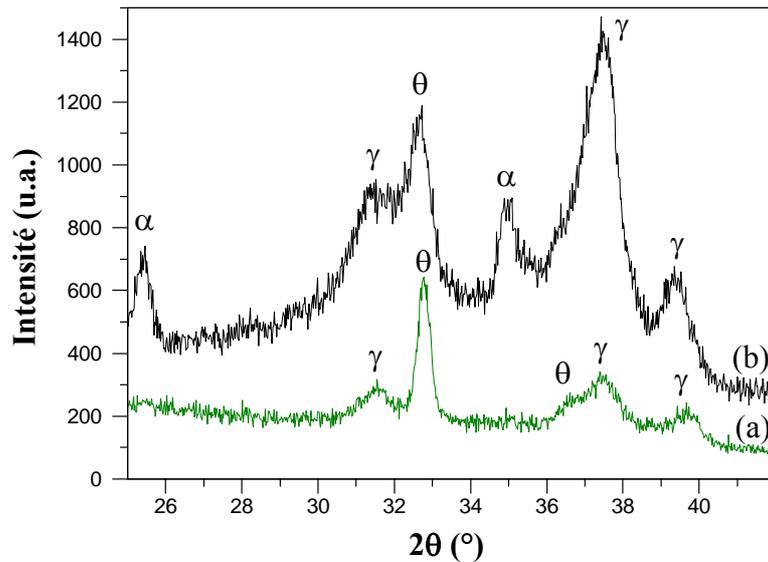


Figure V.7 : Diagrammes de diffraction X de l'alumine traitée à 1050°C pendant 2h sous air
(a) en incidence rasante et (b) en géométrie Bragg-Brentano

L'influence du traitement thermique sur la topographie et la structure cristallographique des dépôts isolants d'alumine est très importante. Lors de ce traitement, une transformation de l'alumine γ en alumine α se produit dans le volume. Les résultats suggèrent que les grains aciculaires qui se développent à la surface du dépôt d'alumine lors du traitement thermique correspondent à la phase θ .

V.1.2. Paramètres déterminant les propriétés de l'alumine

Les deux types d'alumines ont été élaborés dans des conditions de pulvérisation (température de substrat, débit et pression du gaz de travail, puissance appliquée à la cible, distance cible-substrat) et de traitement thermique (1050°C, 1 h, sous air) considérées comme identiques. Cependant, certaines propriétés physico-chimiques des dépôts divergent. Des investigations ont donc été menées afin d'expliquer les différences observées.

Il faut noter que des événements importants concernant deux moyens expérimentaux sont intervenus pendant la période séparant l'élaboration de l'alumine de type 1 de celle du type 2. Il s'agit du changement de cible de NiCoCrAlY (pour cause d'usure) et du changement de la pompe secondaire cryogénique du banc de pulvérisation.

Dans une première partie, l'influence des écarts de température liés aux conditions expérimentales sur la topographie et les phases cristallographiques des dépôts d'alumine est vérifiée. Dans une seconde partie, l'effet du changement de cible sur les propriétés physico-

chimiques du bicouche NiCoCrAlY / Al₂O₃ est étudié et des éléments de réflexion sont avancés concernant l'influence du changement de pompe cryogénique.

V.1.2.1. Température du substrat

Lors de la réalisation des bicouches NiCoCrAlY / Al₂O₃ sur substrats métalliques MC2, dix pions de superalliage base nickel sont placés dans l'enceinte sur un montage de chauffage d'environ 100 mm de long (cf. Figure V.8).

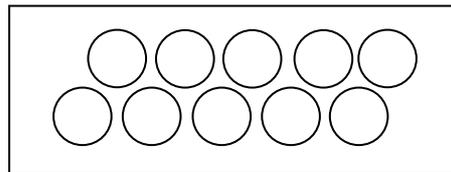


Figure V.8 : Montage de chauffage

La température des dix pions n'est pas exactement la même en fonction de leur position sur le montage. Lorsque la température de surface des pions situés au centre de la chaufferette est de 780°C, celle des pions en extrémité est de 750°C. L'effet de cette différence de température sur la topographie et les phases cristallographiques a été étudié.

La Figure V.9 montre qu'une différence de température de 30°C lors de l'élaboration des dépôts a un effet important sur la topographie de l'alumine après le traitement thermique à 1050°C pendant une heure sous air.

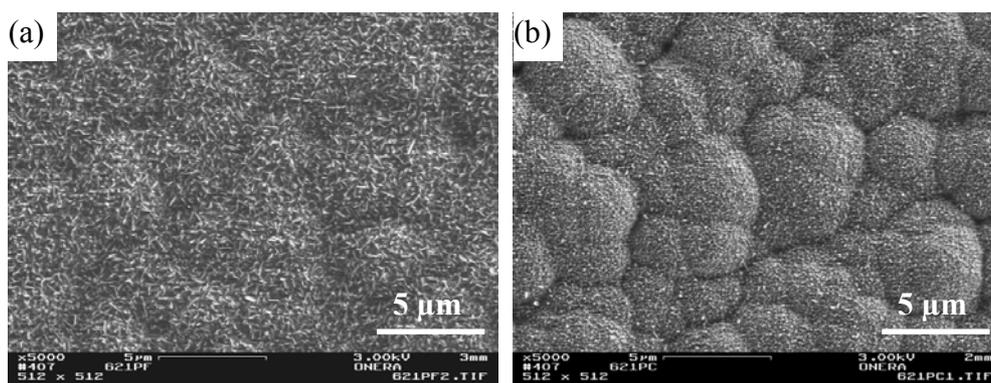


Figure V.9 : Topographie du dépôt isolant d'alumine pour une température du substrat de (a) 750°C et (b) 780°C

La variation de rugosité mesurée par profilométrie augmente d'environ 10% pour un accroissement de la température de 750°C à 780°C. Le phénomène observé est en accord avec

les résultats obtenus par de nombreux auteurs [125][126][127][128]. La rugosité de surface est liée à la mobilité et à la diffusion des adatoms lors du dépôt. Lorsque la température de substrat augmente, la mobilité des adatoms devient plus élevée, ce qui conduit à la formation de grains plus gros et à une rugosité plus importante.

L'influence d'un écart de température d'élaboration de 30°C sur les phases présentes dans le dépôt d' Al_2O_3 traité thermiquement a été étudiée par diffraction des rayons X (cf. Figure V.10 et Figure V.11).

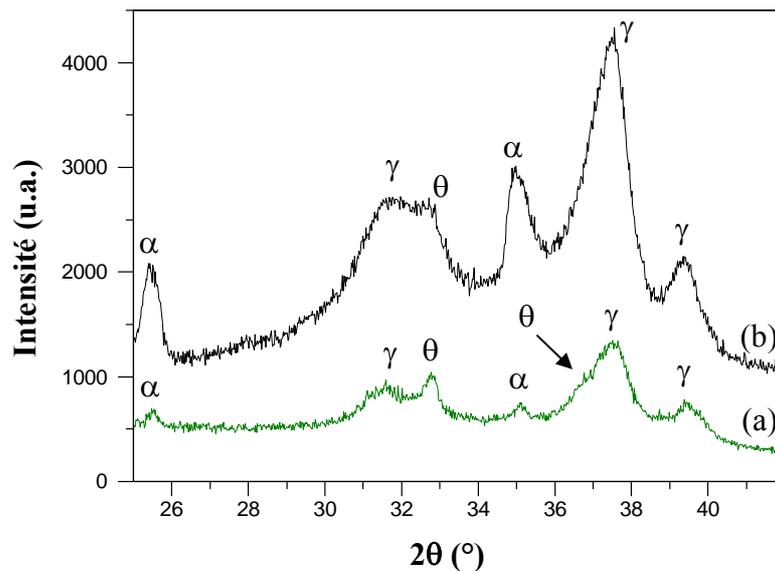


Figure V.10 : Diagrammes de diffraction X de l'alumine pour une température de substrat de 750°C (a) en incidence rasante et (b) en géométrie Bragg-Brentano

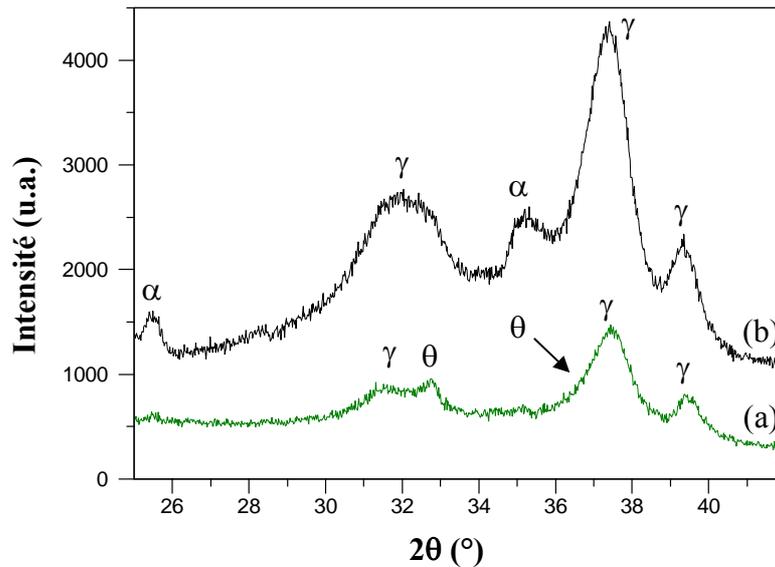


Figure V.11 : Diagrammes de diffraction X de l'alumine pour une température de substrat de 780°C (a) en incidence rasante et (b) en géométrie Bragg-Brentano

Les diagrammes enregistrés en géométrie Bragg-Brentano indiquent une variation de l'intensité des pics de diffraction de l'alumine α . Il semble qu'une température de substrat de 750°C favorise légèrement la transformation de phase de γ en α dans le volume lors du recuit à 1050°C. Seule une étude microstructurale plus approfondie permettrait d'expliquer ce résultat.

Par contre, les résultats montrent clairement qu'une différence de température de substrat de 30°C a très peu d'influence sur les phases cristallographiques présentes à la surface de l'alumine.

Un écart de température du substrat de 30°C lors de l'élaboration du bicouche NiCoCrAlY / Al₂O₃ influence la rugosité et la topographie de l'alumine après traitement thermique. L'effet de cet écart sur les phases cristallographiques dans le volume et à la surface du dépôt est peu important et n'explique pas les différences observées entre le dépôt d'alumine de type 1 et 2.

V.1.2.2. Changement de cible de NiCoCrAlY et de pompe cryogénique

Caractérisations physico-chimiques des revêtements de NiCoCrAlY

La section des bicouches NiCoCrAlY / Al₂O₃ de type 1 (ancienne cible) et 2 (nouvelle cible) a été analysée par microscopie électronique à balayage (cf. Figure V.12).

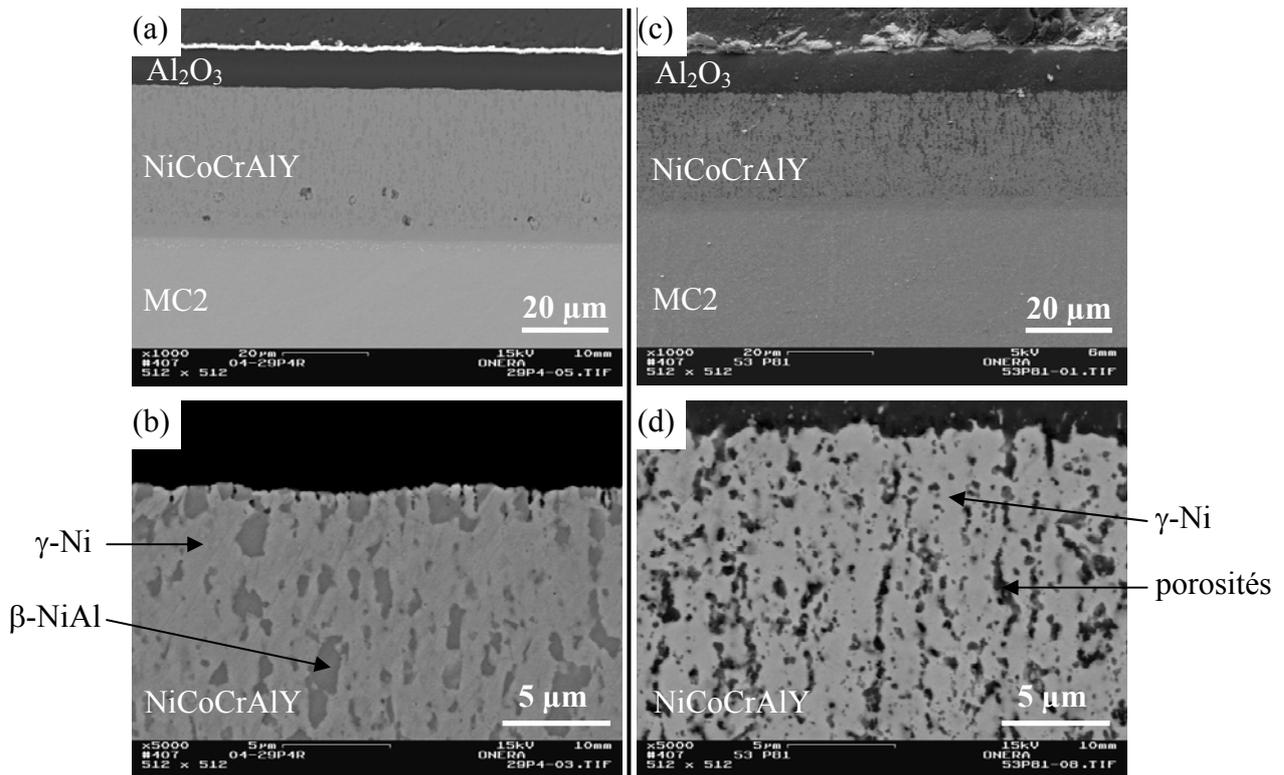


Figure V.12 : Images MEB des bicouches NiCoCrAlY /Al₂O₃ (a et b) de type 1 et (c et d) de type 2

Les images MEB montrent de fortes différences de morphologie des revêtements de NiCoCrAlY.

Pour un même temps de dépôt, une différence d'épaisseur de 20% est obtenue en faveur du dépôt de type 1 [cf. Figure V.12 (a et c)].

Le profil de la surface indique une rugosité plus élevée pour le NiCoCrAlY de type 2.

Les phases présentes ne sont pas identiques dans les deux types de revêtements. La Figure V.12 (b) montre que le NiCoCrAlY de type 1 est constitué des phases γ -Ni et β -NiAl. La Figure V.12 (d) met en évidence que le revêtement de NiCoCrAlY de type 2 est poreux et composé principalement de la phase γ -Ni.

L'analyse par diffraction des rayons X de chaque bicouche confirme les observations morphologiques faites ci-dessus (cf. Figure V.13).

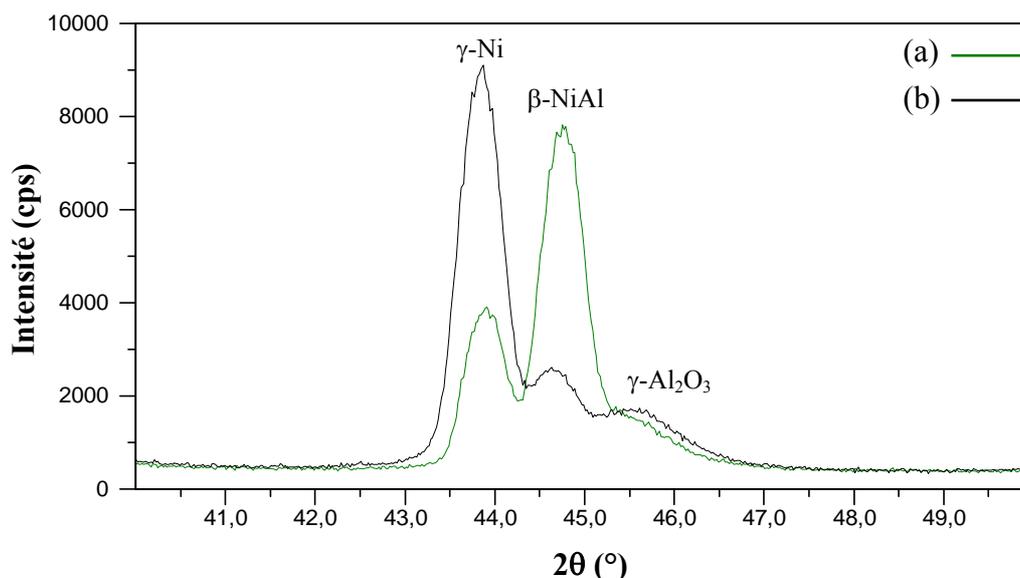


Figure V.13 : Diagrammes de diffraction X des bicouches NiCoCrAlY / Al₂O₃ (a) de type 1 et (b) de type 2

La phase β -NiAl est présente en plus forte proportion dans le revêtement de NiCoCrAlY de type 1 [cf. Figure V.13 (a)]. Dans le NiCoCrAlY de type 2, la phase γ -Ni est majoritaire [cf. Figure V.13 (b)].

Afin de compléter la caractérisation des phases, une analyse de la composition chimique a été effectuée par spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie. Les résultats sont détaillés dans le tableau ci-dessous.

Echantillons	Phases	Ni	Co	Cr	Al	Y	O
NiCoCrAlY de type 1	γ -Ni	41	26	25	8	<1	0
	β -NiAl	51	10	6	33	0	0
NiCoCrAlY de type 2	γ -Ni	43	22	25	9	<1	0
	β -NiAl	15	6	8	32	<1	37

Tableau V.2 : Pourcentages atomiques des éléments présents dans les deux types de NiCoCrAlY

La composition chimique élémentaire des phases γ -Ni et β -NiAl est en accord avec les résultats obtenus par Choquet [5]. On remarque dans les porosités du NiCoCrAlY de type 2 une forte concentration en oxygène.

Une seconde analyse est réalisée sur le bicouche NiCoCrAlY / Al₂O₃ n'ayant pas subi le traitement thermique (1050°C, 1 h, sous air). Comme pour l'échantillon traité, on observe une morphologie poreuse fortement oxydée. Ce revêtement étant déposé sous argon pur, on peut en déduire que l'oxygène a diffusé depuis la surface dans les porosités, lors de l'élaboration du dépôt d'alumine réalisé sous atmosphère oxydante (4% d'oxygène dans l'argon).

Afin d'expliquer les différences observées aux niveaux des dépôts, certaines caractéristiques des deux cibles de NiCoCrAlY ont été comparées.

L'analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie a tout d'abord été effectuée sur des dépôts élaborés à partir de chacune des cibles. La composition chimique élémentaire des dépôts est identique, donc celle des cibles également.

L'observation par microscopie optique de la surface de la cible conduisant au NiCoCrAlY de type 2 a révélé une forte rugosité et une porosité importante. Cet état de surface pourrait être directement à l'origine de la diminution du rendement de pulvérisation et de la formation d'un revêtement poreux. La présence de porosités dans la cible conduirait à une diminution du nombre d'atomes pulvérisés et minimiserait leur énergie. Cette dernière influençant la mobilité des adatoms à la surface du dépôt en croissance, la morphologie et la nature des phases présentes pourraient être modifiées (absence de la phase β -NiAl). Cependant, l'hypothèse d'une disparition de la phase β -NiAl au cours de l'élaboration du dépôt d'alumine, réalisé sous atmosphère oxydante, semble plus probable. L'origine du phénomène serait la pénétration de l'oxygène dans le volume du revêtement via les porosités, provoquant la diffusion puis l'oxydation de l'aluminium à partir des domaines de β -NiAl.

Changement de pompe cryogénique et dépôts d'alumine

Un changement du groupe de pompage est intervenu dans la période comprise entre l'élaboration du dépôt d'alumine de type 1 et celle de type 2. La pompe secondaire cryogénique d'origine de marque Air Products a été remplacée par un équipement CTI. Les deux pompes ont un débit nominal de 2000 l.s⁻¹. Cependant, des différences de caractéristiques (température des panneaux de condensation, vitesse de pompage des espèces gazeuses) pourraient exister entre les deux équipements et modifier la composition chimique du gaz de travail. Ainsi, une faible variation du pourcentage volumique d'oxygène du gaz pourrait modifier la stoechiométrie des dépôts d'alumine. Par suite, lors du traitement thermique de la couche isolante, la diffusion des atomes et les transformations de phases pourraient varier. Ces hypothèses pourraient expliquer les différences topographiques et de phases observées dans les dépôts d'alumine de type 1 et 2.

Vérification expérimentale

Une vérification complémentaire a été effectuée en élaborant un bicouche NiCoCrAlY / Al₂O₃ déposé à partir de l'ancienne cible de NiCoCrAlY, postérieurement au changement de groupe de pompage cryogénique. Les images MEB de la surface de la couche d'alumine (cf. Figure V.14) et de la section du NiCoCrAlY montrent que la mise en œuvre d'un revêtement de type 1 (dense et composé des phases γ -Ni et β -NiAl) est compatible avec l'obtention d'un dépôt d'alumine dont la topographie (grains aciculaires) correspond au type 2.

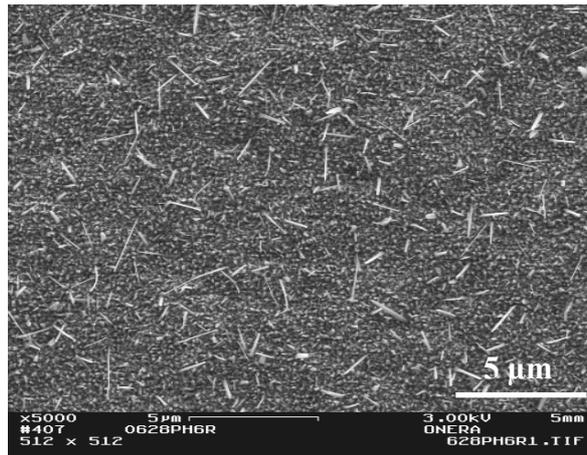


Figure V.14 : Topographie de l'alumine de type 2 déposée sur un revêtement de NiCoCrAlY de type 1

Le changement de cible de NiCoCrAlY explique uniquement l'augmentation de rugosité observée pour l'alumine de type 2 par rapport à l'alumine de type 1.

L'hypothèse peut être faite que le changement de groupe de pompage est à l'origine des différences de topographie (grains aciculaires) liées aux transitions de phases pendant le traitement thermique.

V.1.3. Vérification de l'adhérence du Pt sur les deux types d'alumines

L'adhérence des films de platine (1 μ m d'épaisseur) sur les dépôts d'alumine de type 1 et 2 est évaluée, par test d'arrachement, après le traitement thermique qui simule la phase préalable au dépôt d'AlN (500°C, 5 h + 700°C, 1 h; $P < 5 \times 10^{-4}$ Pa). Les résultats sont présentés dans le Tableau V.3.

Dépôts d'alumine	Forces d'arrachement (MPa)*				
	Test 1	Test 2	Test 3	Test 4	Moyenne
Type 1	=1	=1	=1	=4	=4
Type 2	>62	>96	>93	>98	>87

* le signe "=" est utilisé en cas de rupture de l'interface couche / substrat

* le signe ">" est utilisé en cas de rupture de l'interface picot / colle époxyde

Tableau V.3 : Forces d'arrachement des films de platine déposés sur les alumines de type 1 et 2

Les forces d'arrachement mesurées sont très différentes en fonction du type d'alumine. Pour le film de platine déposé sur l'alumine de type 1, des décollements apparaissent au niveau de l'interface Al_2O_3 / Pt pour des forces d'arrachement très faibles (cf. Figure V.15). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus lors des précédents travaux à l'ONERA [2].

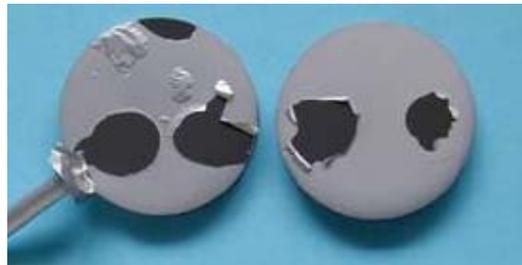


Figure V.15 : Photographie montrant les résultats des tests d'arrachement sur l'alumine de type 1

Dans le cas du film de platine déposé sur l'alumine de type 2, aucune rupture d'adhérence n'intervient même pour des forces d'arrachement très importantes (rupture de la colle époxyde).

L'étude des propriétés physico-chimiques des deux types d'alumines a montré des différences de rugosité, de topographie et de structure cristallographique (cf. V.1.1.1).

Afin de mieux comprendre les mécanismes à l'origine de l'adhérence du platine, un test permettant de modifier fortement l'interface Al_2O_3 / Pt sur le plan cristallographique mais peu sur le plan topographique a été effectué. Une couche intermédiaire d'alumine amorphe de 200 nm d'épaisseur, identique à celle mise en œuvre précédemment (cf. chapitre IV.3), est déposée sur les deux types d'alumines en préalable au dépôt de platine. Des tests d'arrachement sont ensuite réalisés sur les empilements MC2 / NiCoCrAlY / Al_2O_3 / Al_2O_3 amorphe / Pt traités thermiquement. Les résultats sont présentés dans le Tableau V.4.

Dépôts d'alumines	Forces d'arrachement (MPa)*
-------------------	-----------------------------

	Test 1	Test 2	Test 3	Test 4	Moyenne
Type 1 / Al ₂ O ₃ amorphe	0	0	0	0	0
Type 2 / Al ₂ O ₃ amorphe	>62	>96	>93	>98	>87

* "0" est utilisé en cas de décollement spontané du platine

* le signe ">" est utilisé en cas de rupture de l'interface picot / colle époxyde

Tableau V.4 : Forces d'arrachement des films de platine déposés sur les alumines de type 1 et 2 recouvertes d'alumine amorphe

Les résultats montrent que l'ajout d'une couche intermédiaire amorphe ne modifie pas les forces d'arrachement du platine mesurées sur les dépôts isolants de type 1 et 2. La nature des phases présentes à la surface des deux types d'alumines (type 1 : γ et α , type 2 : γ et θ) ne semble donc pas avoir de rôle sur l'adhérence du platine. Par conséquent, la composition chimique de la surface des alumines de type 1 et 2 étant identique (cf. chapitre V.1.1.1), il semble que les différences d'adhérence des films de platine constatées ne soient dues qu'à la topographie et la microstructure des deux types d'alumines.

Dans le cas des dépôts d'alumine de type 1 et 2, il semble que ce soit principalement la microstructure au niveau de l'interface qui explique la différence d'adhérence du platine.

V.1.4. Conclusion partielle

Deux types de dépôts d'alumine sont obtenus après traitement thermique à 1050°C pendant une heure sous air. Ils se distinguent par leur rugosité arithmétique, leur topographie, leur microstructure et leur structure cristallographique.

La rugosité du dépôt d'alumine de type 1 est plus faible que celle du dépôt de type 2. L'écart mesuré est principalement dû à la variation de l'état de surface du revêtement de NiCoCrAlY causé par le changement de cible.

La topographie et la microstructure des dépôts de type 1 diffèrent de celles des dépôts de type 2 après traitement thermique. Le dépôt de type 2 se distingue par une taille moyenne des grains plus grande, une microstructure plus inhomogène et la présence de grains aciculaires.

La comparaison des résultats obtenus pour les deux types d'alumines traitées thermiquement montre des différences dans les proportions des phases γ , θ et α . Le volume de l'alumine de type 1 est principalement constitué d'alumine γ , celui de l'alumine de type 2 contient plus d'alumine α . La surface du dépôt de type 1 est surtout formée par les alumines γ et α alors que celle du dépôt de type 2 est principalement constituée des phases γ et θ .

Les résultats suggèrent que les grains aciculaires qui se développent à la surface du dépôt d'alumine du type 2 lors du traitement thermique correspondent à la phase θ .

L'hypothèse peut être faite que le changement de groupe de pompage cryogénique du banc de pulvérisation est à l'origine de différences lors des transitions de phases de l'alumine pendant le traitement thermique et pourrait expliquer les écarts constatés entre l'alumine de type 1 et celle de type 2.

Les tests d'arrachement des films de platine effectués sur les alumines de type 1 et 2 ont montré de très fortes différences d'adhérence. Des investigations complémentaires, mettant en œuvre une couche amorphe à l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Pt}$, ont permis de mettre en évidence l'importance de la microstructure des dépôts d'alumine sur l'adhérence du platine.

Indépendamment des phases présentes à la surface, la microstructure de l'alumine révèle l'importance de l'accrochage mécanique dans le mécanisme d'adhérence du platine sur le dépôt isolant.

V.2. Influence de TiO_x sur les dépôts d' Al_2O_3 , la texture {111} et l'adhérence des films de Pt

L'influence de l'ajout de couches de TiO_x sur les propriétés physico-chimiques des dépôts d'alumine ainsi que sur la texture {111} et l'adhérence des films de platine est examinée. Ce travail est réalisé sur les deux types de dépôts isolants. L'étude est plus approfondie pour les dépôts de type 2 du fait du manque d'échantillons de type 1.

V.2.1. Etude sur le dépôt isolant de type 1

Une couche de TiO_x est déposée sur le substrat d'alumine de type 1 selon les conditions S2a [$T_s < 200^\circ\text{C}$, pourcentage d'oxygène dans l'argon = 5% et un traitement thermique (1050°C , 1 h, sous air)]. A cette étape de l'étude, le phénomène de seuil décrit au chapitre IV.3.1 et conduisant soit à l'obtention d'un métal, soit à celle d'un oxyde n'avait pas encore été mis en évidence. En conséquence, l'épaisseur de TiO_x pour cet échantillon est d'environ 30 nm.

V.2.1.1. Influence de TiO_x sur les propriétés physico-chimiques de l'alumine

Avant traitement thermique, l'empilement $\text{NiCoCrAlY} / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_x$ déposé sur le substrat métallique présente une topographie identique à celui de la structure sans TiO_x .

L'effet du traitement thermique (1050°C, 1 h, sous air) sur la microstructure superficielle est présenté sur la Figure V.16.

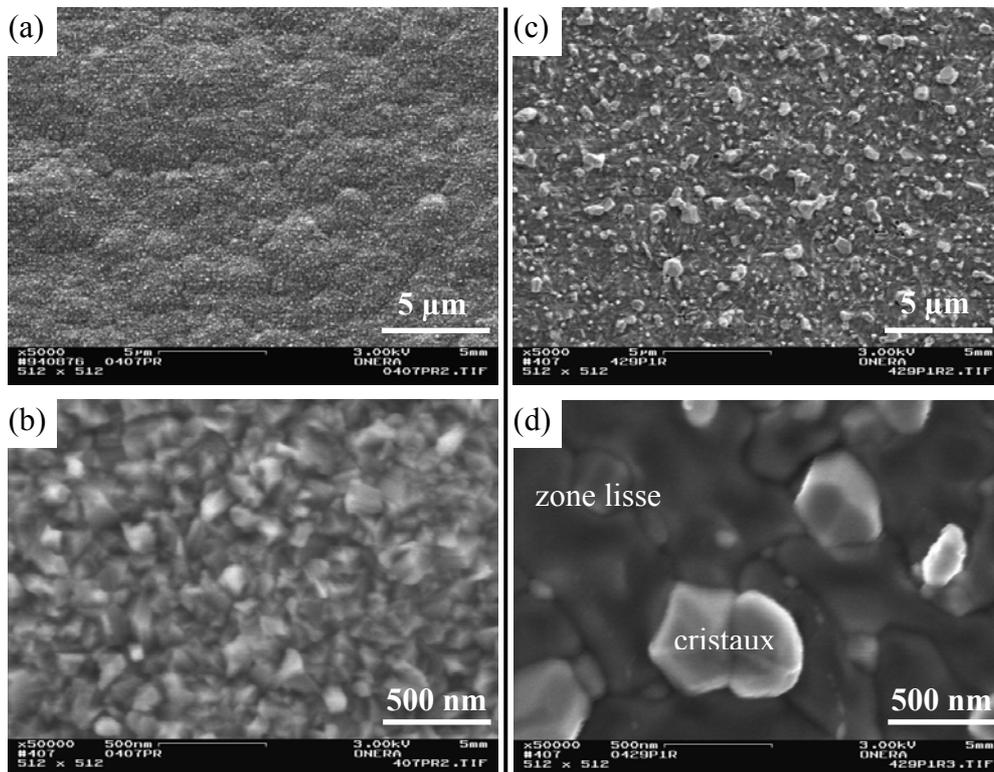


Figure V.16 : Topographie des dépôts isolants d'alumine de type 1 (a et b) sans TiO_x et (c et d) avec TiO_x

Une forte modification de l'état de surface intervient pendant le traitement thermique en présence de TiO_x . La surface est formée de zones lisses et de cristaux dont la taille varie de quelques dizaines à plusieurs centaines de nanomètres.

L'acquisition d'images par détection des électrons rétrodiffusés fournit des informations sur l'homogénéité chimique de la zone proche de la surface de l'échantillon recouvert de TiO_x (cf. Figure V.17).

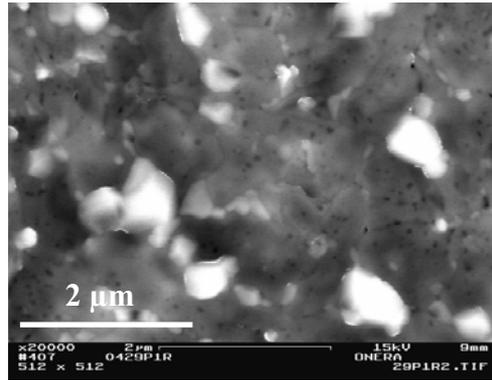


Figure V.17 : Image en contraste chimique de la surface de l'alumine avec TiO_x

Les cristaux paraissent plus brillants que les zones lisses. Le contraste chimique dépendant du numéro atomique moyen de la zone analysée, l'hypothèse de cristaux de TiO_2 et de zones lisses constituées d'alumine est envisageable. Cette hypothèse est renforcée par le calcul des coefficients de rétrodiffusion pour TiO_2 et Al_2O_3 à l'aide d'un logiciel de simulation de trajectoires basé sur la méthode de Monte-Carlo [129]. En effet, pour une tension d'accélération de 15 keV, les coefficients de rétrodiffusion sont de 18,9% pour TiO_2 et de 11,5% pour Al_2O_3 .

L'analyse de la composition chimique des cristaux et des zones lisses a été réalisée par spectroscopie d'émission primaire des rayons X en dispersion d'énergie (cf. Figure V.18).

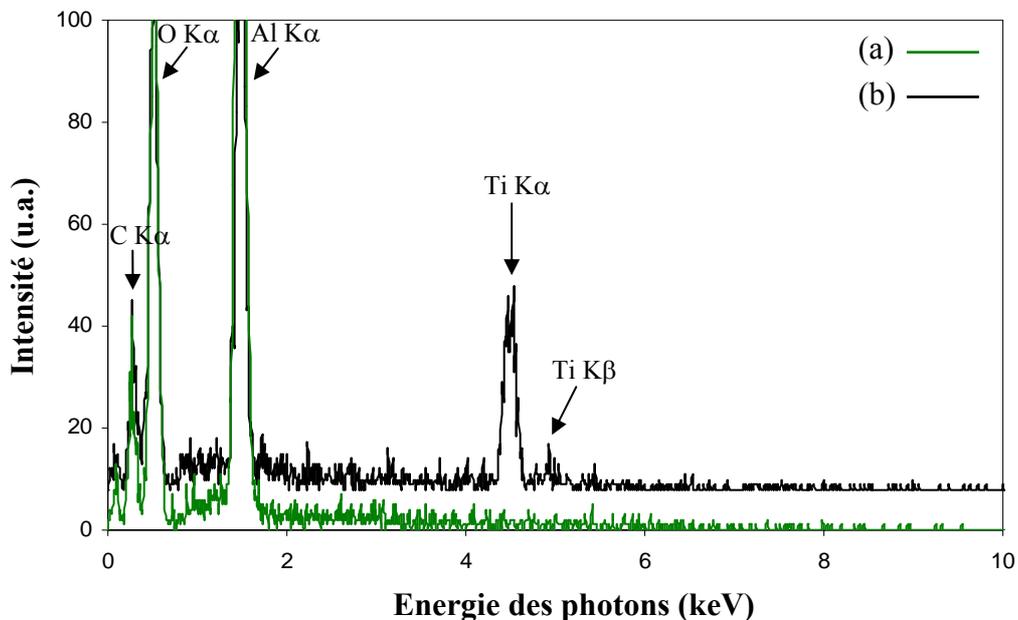


Figure V.18 : Spectres EDS (a) des zones lisses et (b) des cristaux

Les résultats montrent que, contrairement aux zones lisses, les cristaux sont très riches en titane. L'hypothèse faite précédemment est donc encore renforcée.

Le Ti diffuse à la surface de l'alumine lors du traitement thermique pour former des cristaux riches en Ti. Des analyses par diffraction des rayons X en incidence rasante ont permis d'identifier la phase rutile à la surface de l'échantillon. Ainsi, l'ensemble des résultats précédents indique que les cristaux correspondent au TiO_2 rutile.

L'ajout de la couche de TiO_x , élaborée selon les conditions de préparation S2a, modifie très fortement la topographie du dépôt isolant d'alumine ; la surface est formée de cristaux de TiO_2 rutile et de zones lisses d'alumine dépourvues ou très pauvre en titane.

V.2.1.2. Influence de TiO_x sur la texture {111} et l'adhérence des films de Pt

L'influence de TiO_x sur la texture {111} et l'adhérence des films de platine est déterminée après le traitement thermique simulant la phase préalable au dépôt d'AlN (500°C, 5 h + 700°C, 1 h; $P < 5 \times 10^{-4}$ Pa). L'épaisseur des films de platine est de 1 μm .

Orientation préférentielle {111}

L'influence de la couche de TiO_x sur l'orientation préférentielle {111} des films de platine est étudiée par diffraction des rayons X. Les résultats sont comparés à ceux obtenus sans couche de TiO_x .

La Figure V.19 présente les diagrammes enregistrés en géométrie Bragg-Brentano.

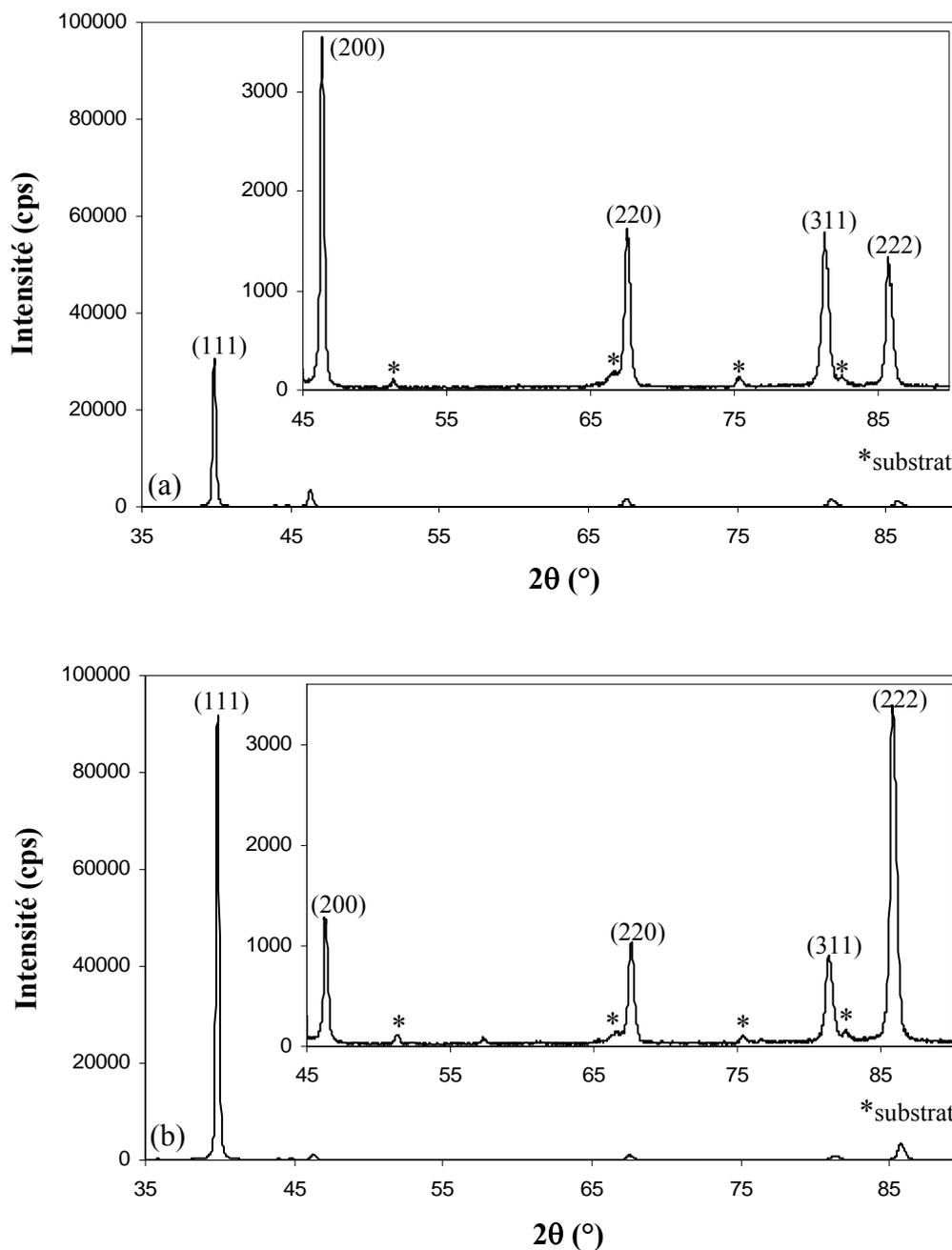


Figure V.19 : Diagrammes de diffraction X du platine déposé sur l'alumine de type 1
(a) sans et (b) avec TiO_x

Pour les deux échantillons, les réflexions correspondant aux plans (111), (200), (220), (311) et (222) du platine sont identifiées. Pour l'échantillon de platine avec TiO_x , l'intensité du pic de diffraction (111) est multiplié par trois et l'intensité des pics (200), (220), (311) diminue. Ces données révèlent une augmentation de l'orientation préférentielle {111} lorsque la couche de TiO_x est utilisée. Cependant, la méthode Bragg-Brentano ne fournit que des informations sur les plans parallèles à la surface de l'échantillon. L'étude de la texture proprement dite, c'est-à-dire de l'ensemble des plans de l'échantillon, est effectuée par

l'enregistrement des figures de pôles $\{111\}$ et $\{220\}$. La Figure V.20 présente les figures de pôles expérimentales $\{111\}$ du platine pour les deux échantillons.

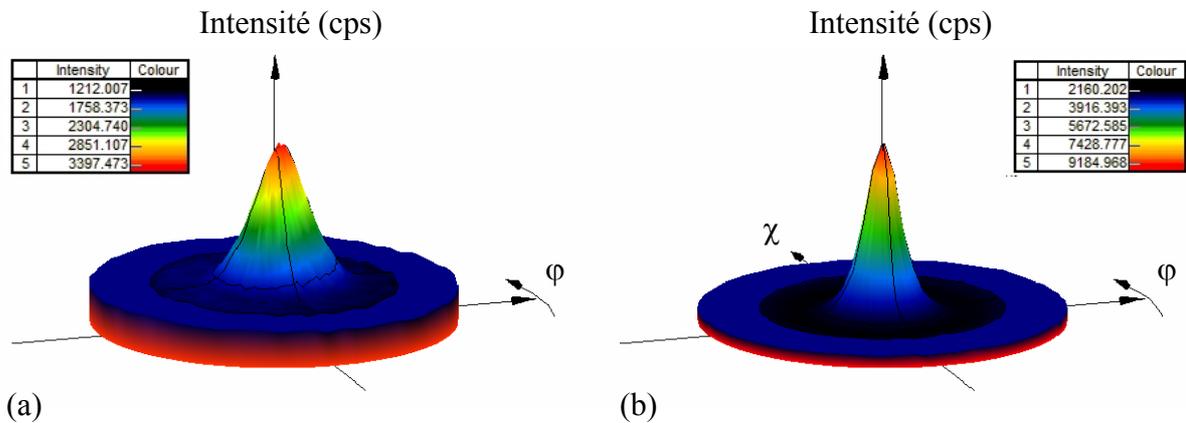


Figure V.20 : Figures de pôles expérimentales $\{111\}$ du platine (a) sans et (b) avec TiO_x

Dans le cas où TiO_x est présent, la figure de pôles $\{111\}$ du platine est plus étroite et plus intense.

Une fois la distribution des orientations des cristallites affinées, les figures de pôles $\{111\}$, $\{200\}$, $\{220\}$ et $\{311\}$ sont recalculées. Les coupes des figures de pôles recalculées $\{111\}$ du platine indiquent une texture plus forte avec l'utilisation de la couche de TiO_x (cf. Figure V.21).

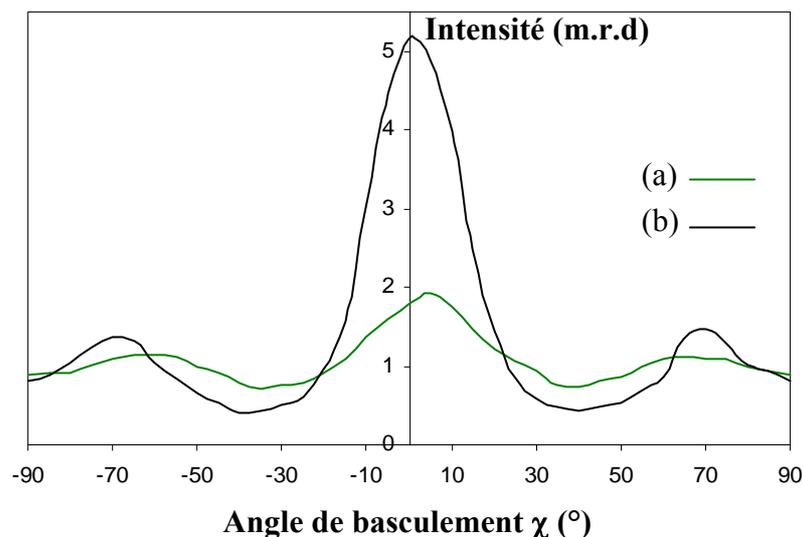


Figure V.21 : Coupes des figures de pôles recalculées $\{111\}$ du platine (a) sans et (b) avec TiO_x pour $\varphi=0^\circ$

Pour l'échantillon de platine sans couche de TiO_x , le maximum de la figure de pôles recalculée $\{111\}$ est inférieur à 2 m.r.d : la texture $\{111\}$ des films de platine est faible. En présence de la couche de TiO_x , le maximum de la figure de pôles recalculée $\{111\}$ est supérieur à 5 m.r.d.

L'ajout de la couche de TiO_x , de 30 nm d'épaisseur, élaborée dans les conditions S2a, améliore l'orientation préférentielle $\{111\}$ des films de platine déposés sur l'empilement MC2/NiCoCrAlY/ Al_2O_3 . Ces résultats sont en contradiction avec ceux obtenus lors de l'étude préliminaire menée sur alumine α . La modification de l'état de surface pourrait être à l'origine de l'amélioration de la texture $\{111\}$.

Adhérence

L'influence de la couche de TiO_x sur l'adhérence des films de platine, après le traitement thermique simulant la phase préalable au dépôt d'AlN, est étudiée par test d'arrachement. Les résultats sont comparés à ceux obtenus sans couche de TiO_x (cf. Tableau V.5).

Echantillons	Forces d'arrachement (MPa)*				
	Test 1	Test 2	Test 3	Test 4	Moyenne
Al_2O_3 / Pt	=1	=1	=1	=4	=4
$Al_2O_3 / TiO_x / Pt$	>105	>85	>105	>102	>99

* le signe "=" est utilisé en cas de rupture de l'interface couche / substrat

* le signe ">" est utilisé en cas de rupture de l'interface picot / colle époxyde

Tableau V.5 : Forces d'arrachement obtenues pour les échantillons Al_2O_3 / Pt et $Al_2O_3 / TiO_x / Pt$

Sans la couche de TiO_x , la délamination a lieu au niveau de l'interface Al_2O_3 / Pt pour des forces d'arrachement quasiment nulles (cf. Figure V.22). Avec la couche de TiO_x , aucune délamination n'est observée et les forces d'arrachement mesurées sont supérieures à celles conduisant à la rupture de la colle époxyde (≈ 100 MPa).

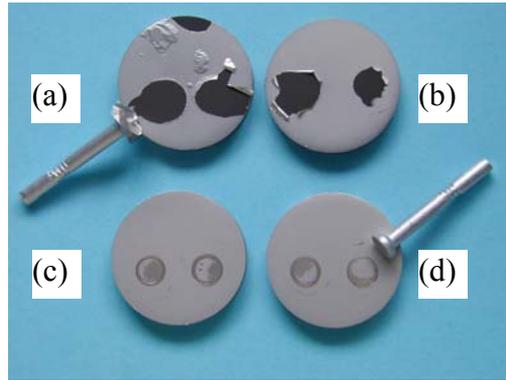


Figure V.22 : Photographie montrant les résultats des tests d'arrachement obtenus pour les échantillons (a et b) Al_2O_3 / Pt et (c et d) $Al_2O_3 / TiO_x / Pt$

L'ajout de la couche de TiO_x préparée selon les conditions S2a [$T_s < 200^\circ C$, pourcentage d'oxygène dans l'argon = 5% et un traitement thermique ($1050^\circ C$, 1 h, sous air)] améliore de manière importante l'adhérence des films de platine sur l'empilement MC2 / NiCoCrAlY / Al_2O_3 de type 1.

V.2.2. Etude sur le dépôt isolant de type 2

Des couches de TiO_x sont élaborées sur le substrat d'alumine de type 2 selon les conditions S2a. A cette étape de l'étude, le phénomène de seuil conduisant soit à l'obtention d'un métal, soit à celle d'un oxyde et le contrôle de l'épaisseur des couches de TiO_x étaient maîtrisés. L'épaisseur des couches de TiO_x brutes de dépôt sur substrats de silicium a été déterminée par ellipsométrie, au Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces (LPCIM) de l'Ecole Polytechnique de Palaiseau, par Pavel Bulkin. Les résultats indiquent des épaisseurs comprises entre 2 nm et 17 nm.

V.2.2.1. Influence de TiO_x sur les propriétés physico-chimiques de l'alumine

Topographie

Dans un premier temps, l'influence de TiO_x sur des échantillons MC2 / NiCoCrAlY / Al_2O_3 ayant subi un traitement thermique ($1050^\circ C$, 1 h, sous air) est étudiée. Un second traitement thermique identique au premier est alors réalisé afin d'obtenir la phase TiO_2 rutile à partir du TiO_x .

Trois échantillons (A, B et C) sont analysés :

- ✓ l'échantillon A correspond à une alumine de type 2 traitée thermiquement recouverte de 17 nm de TiO_x non traité thermiquement ;
- ✓ l'échantillon B correspond à une alumine de type 2 traitée thermiquement recouverte de 2 nm de TiO_x traité thermiquement ;
- ✓ l'échantillon C correspond à une alumine de type 2 traitée thermiquement recouverte de 17 nm de TiO_x traité thermiquement.

La topographie des trois échantillons décrits ci-dessus est présentée sur la Figure V.23.

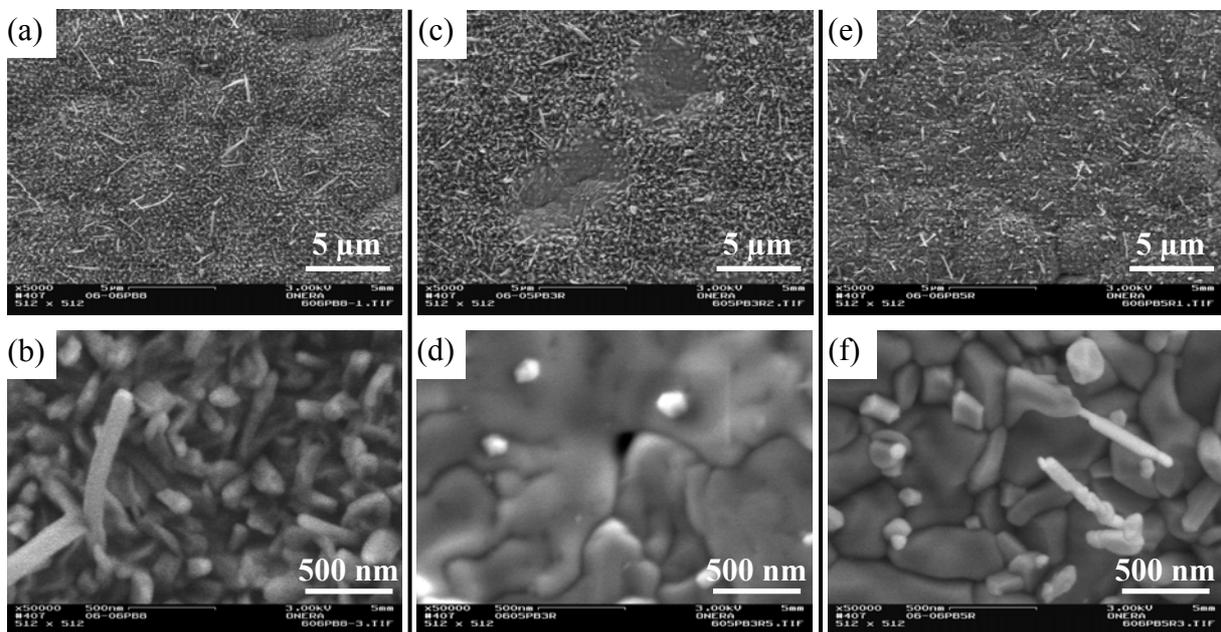


Figure V.23 : Topographie des empilements MC2 / NiCoCrAlY / Al_2O_3 / TiO_x :
(a et b) échantillon A, (c et d) échantillon B et (e et f) échantillon C

L'ajout de la couche de TiO_x , de 17 nm d'épaisseur non traitée thermiquement ne modifie pas la microstructure de l'alumine [cf. Figure V.23 (a et b)].

Après traitement thermique du TiO_x , l'état de surface des échantillons est fortement modifié. La topographie de l'échantillon B montre un état inhomogène [cf. Figure V.23 (c)]. Comme pour l'échantillon A, des grains aciculaires sont visibles. La différence entre les deux échantillons correspond à la présence, pour l'échantillon B, de zones lisses avec des petits cristaux facettés [cf. Figure V.23 (d)]. Le TiO_x pourrait réagir localement avec l'alumine et créer ces zones. Il est possible que l'inhomogénéité de l'état de surface de l'échantillon B provienne de la non continuité de la couche de TiO_x du fait de sa faible épaisseur (2 nm).

Lorsque l'épaisseur de la couche de TiO_x est portée à 17 nm (échantillon C), la topographie semble plus homogène [cf. Figure V.23 (e)]. La Figure V.23 (f) montre la présence de trois types de grains ; des aiguilles déformées, des cristaux facettés et des grains lisses "désordonnés" ressemblant aux zones lisses identifiées à la surface de l'échantillon B.

Le recuit de la couche de TiO_x peut modifier fortement l'état de surface de l'alumine de type 2 déjà traitée thermiquement et suggère une forte interaction entre les deux oxydes. Comme dans le cas de l'alumine de type 1 (cf. chapitre V.2.1.1), la présence de cristaux facettés pourrait correspondre à la formation de TiO_2 rutile.

Dans un second temps, l'influence de TiO_x sur les propriétés physico-chimiques de l'alumine est évaluée sur des empilements MC2 / NiCoCrAlY / Al_2O_3 / TiO_x ayant subi un traitement thermique unique (1050°C, 1 h, sous air). Cette procédure doit permettre de réaliser simultanément la stabilisation du dépôt d'alumine et l'obtention de la phase TiO_2 rutile.

Trois échantillons (D, E et F) sont analysés :

- ✓ l'échantillon D correspond à une alumine de type 2 recouverte de 17 nm de TiO_x et non traitée thermiquement ;
- ✓ l'échantillon E correspond à une alumine de type 2 recouverte de 4 nm de TiO_x puis traité thermiquement ;
- ✓ l'échantillon F correspond à une alumine de type 2 recouverte de 17 nm de TiO_x puis traité thermiquement.

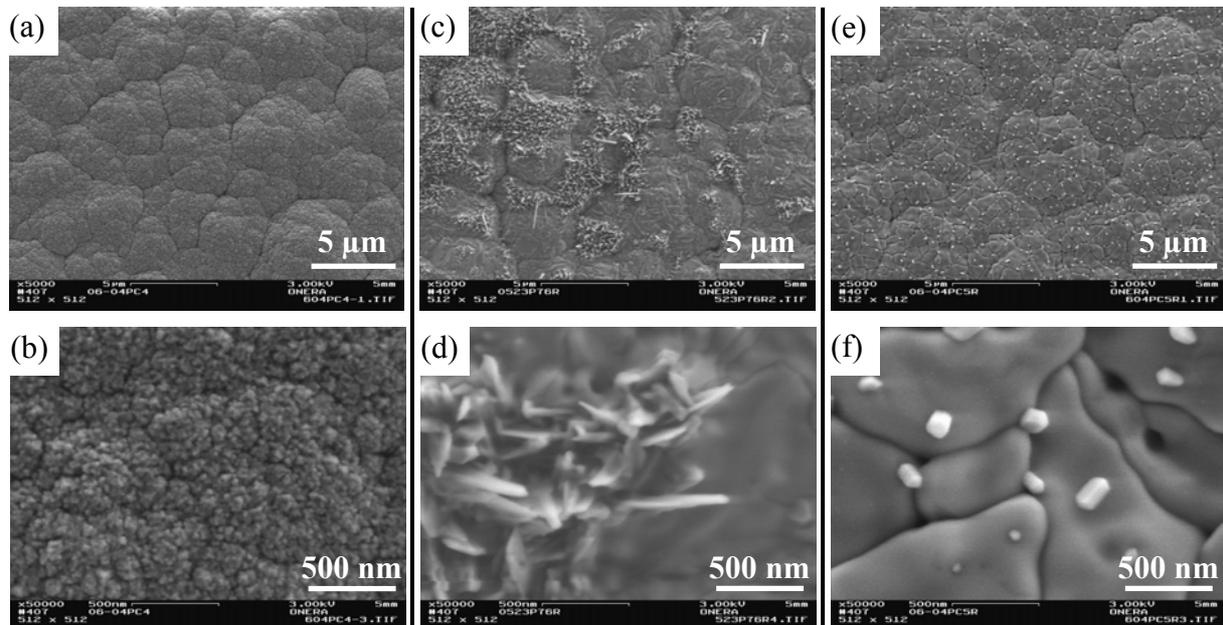


Figure V.24 : Topographie des empilements MC2 / NiCoCrAlY / Al_2O_3 / TiO_x :
(a et b) échantillon D, (c et d) échantillon E et (e et f) échantillon F

La topographie de l'échantillon D est similaire à celle de l'alumine brute de dépôt non recouverte de TiO_x [cf. Figure V.24 (a et b)].

Après traitement thermique, la topographie de l'échantillon E (4 nm de TiO_x) est inhomogène, formée de zones lisses et de zones recouvertes de grains aciculaires [cf. Figure V.24 (c et d)]. La morphologie des zones à grains aciculaires se rapproche de celle observée en l'absence de TiO_x [cf. Figure V.5]. Les zones lisses sont similaires à celles obtenues précédemment [cf. Figure V.23 (c et d)] et pourraient révéler une forte interaction entre le TiO_x et l'alumine. Ces résultats permettent de faire l'hypothèse d'un dépôt de TiO_x discontinu ou inhomogène en épaisseur.

Lorsque l'épaisseur de TiO_x est augmentée à 17 nm (échantillon F), les grains aciculaires ne sont pas visibles [cf. Figure V.24 (e et f)]. La surface est constituée uniquement de zones lisses et de petits cristaux facettés dont la taille varie de 50 nm à 250 nm. L'hypothèse d'un dépôt de TiO_x continu et agissant de manière homogène sur l'alumine peut être faite.

L'état de surface des empilements MC2/NiCoCrAlY/ Al_2O_3 / TiO_x dépend très fortement de l'épaisseur de la couche de TiO_x et des traitements thermiques appliqués. Pour des épaisseurs inférieures ou égales à 4 nm, l'action de la couche de TiO_x sur l'alumine conduit à des inhomogénéités de microstructure.

Composition chimique

L'analyse par spectroscopie des rayons X en dispersion d'énergie montre que les cristaux présents à la surface de l'échantillon F sont riches en titane (cf. Figure V.25). Cet élément chimique n'est pas détecté dans les zones lisses.

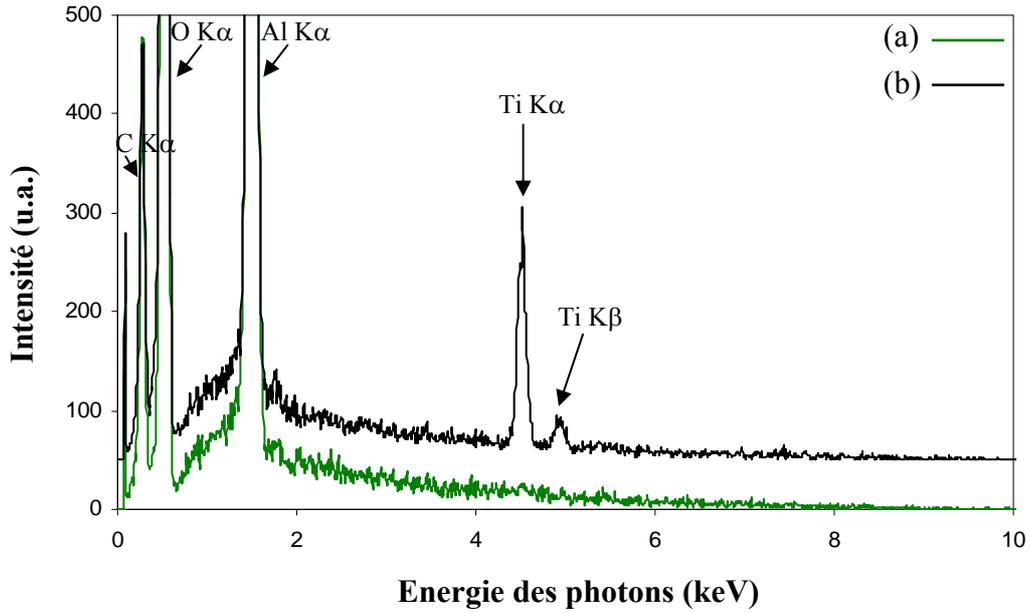


Figure V.25 : Spectres EDS (a) des zones lisses et (b) des cristaux

L'analyse de la composition chimique de surface des échantillons A, B, C et F est réalisée par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS). La comparaison des résultats obtenus pour les trois échantillons A, B et C est tout d'abord effectuée (cf. Figure V.26).

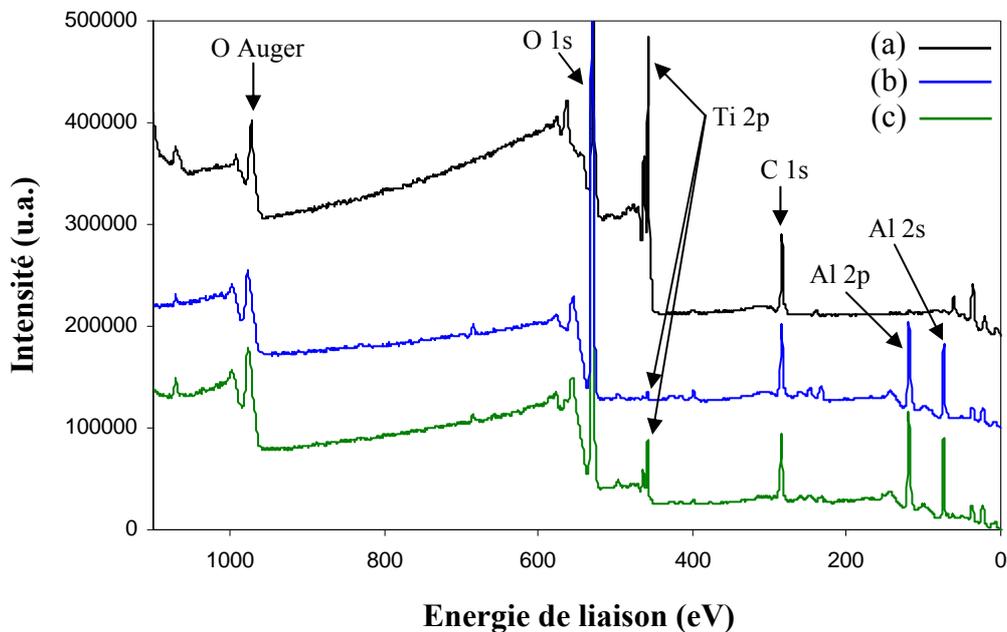


Figure V.26 : Spectres XPS de la surface des empilements MC2 / NiCoCrAlY / Al₂O₃ / TiO_x : (a) échantillon A, (b) échantillon B et (c) échantillon C

Pour les trois échantillons, le pic correspondant au niveau Ti 2p_{3/2} est situé à environ 459 eV ce qui confirme que le titane est sous forme oxydé.

Les spectres généraux montrent des variations de l'intensité des pics correspondant aux niveaux de cœur Ti 2p, Al 2p et Al 2s.

La comparaison des spectres des échantillons A et C met en évidence l'effet du traitement thermique (1050°C, 1 h, sous air) sur la composition chimique de surface [cf. Figure V.26 (a et c)]. Une baisse de l'intensité du pic lié au niveau de cœur Ti 2p associée à une augmentation de l'intensité des pics liés aux niveaux de cœur Al 2p et Al 2s est visible dans le cas de l'échantillon C. Le traitement thermique a donc pour effet de diminuer le pourcentage atomique de titane à la surface du dépôt.

Pour l'échantillon B, recouvert de 2 nm de TiO_x traité thermiquement, le pic lié au niveau de cœur Ti 2p est très faible par rapport aux pics liés aux niveaux de cœur Al 2p et Al 2s.

Les résultats de l'analyse quantitative des échantillons A, B et C sont détaillés dans le Tableau V.6. Les impuretés telles que le molybdène, le tungstène et le fluor ne figurent pas dans ce tableau en raison de leurs faibles proportions (<1% atomique, valeur correspondant à l'incertitude de la mesure).

Echantillons	Ti	Al	O
A	27	3	70
B	1	42	57
C	4	35	61

Tableau V.6 : Pourcentages atomiques des éléments présents à la surface

L'analyse quantitative met en évidence la présence de 3% atomique d'aluminium à la surface de l'échantillon A recouvert de 17 nm de TiO_x non traité thermiquement. Ce résultat n'est pas en accord avec l'hypothèse d'une couche continue et homogène de TiO_x, la profondeur d'analyse étant inférieure à 12 nm (cf. chapitre III.2.2.1). Ce résultat est probablement dû à la rugosité relativement importante de la surface du dépôt isolant (Ra ≈ 0,11 μm).

La quantification confirme les observations faites à partir des spectres généraux concernant la diminution du pourcentage atomique de titane à la surface du dépôt dû au traitement thermique.

Pour une couche de TiO_x de 17 nm d'épaisseur, le pourcentage atomique de titane présent à la surface du dépôt d'alumine diminue de 27% à 4% en raison du traitement thermique (1050°C , 1 h, sous air). Lors du recuit, le titane diffuserait dans le volume de l'alumine mais plus probablement à la surface de celle-ci pour former des grains riches en titane (cristaux facettés).

Pour une épaisseur de TiO_x de 2 nm, le pourcentage atomique de titane après traitement thermique est de 1% atomique.

Les résultats obtenus pour les échantillons C et F permettent de comparer l'effet d'un traitement thermique effectué en deux étapes (alumine puis TiO_x) ou d'un recuit simultané des deux couches d'oxydes sur la composition chimique de la surface (cf. Figure V.27).

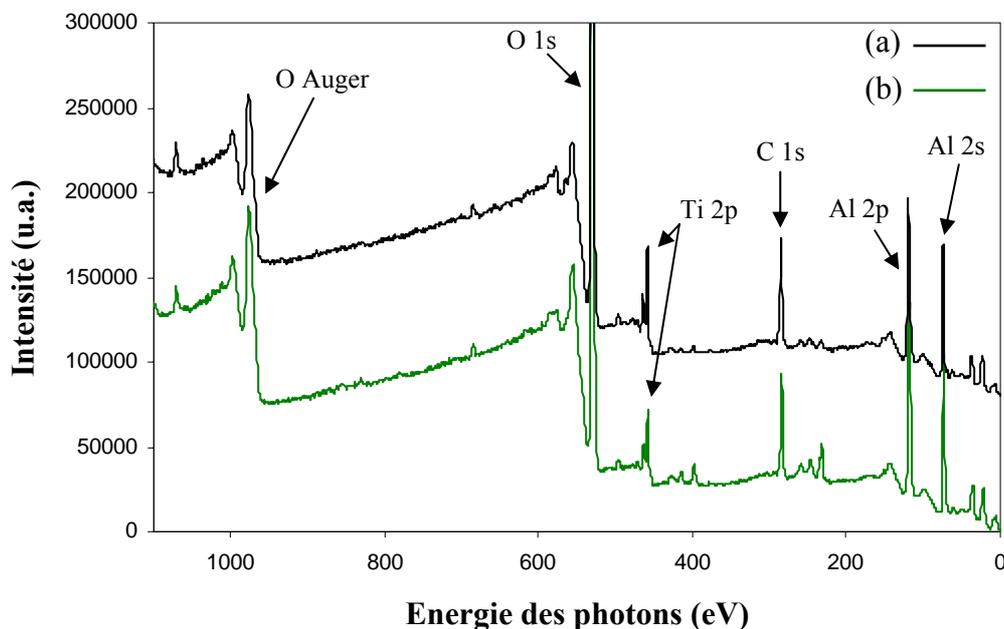


Figure V.27 : Spectres XPS de la surface des empilements $\text{MC2} / \text{NiCoCrAlY} / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_x$ pour les échantillons (a) C et (b) F

Les spectres généraux des deux échantillons ne révèlent pas de fortes différences de composition chimique de surface.

Pour l'échantillon F, correspondant au recuit simultané des couches d' Al_2O_3 et de TiO_x , le pourcentage atomique de titane à la surface après le recuit sous air est de 2%. Pour échantillon C, le pourcentage atomique de titane est de 4% (cf. Tableau V.6).

Le premier traitement thermique ayant stabilisé le dépôt isolant d'alumine, la diffusion ultérieure du titane à la surface et éventuellement dans le volume de celle-ci serait plus

difficile. Ceci pourrait expliquer un pourcentage atomique de titane plus important pour l'échantillon C.

Le pourcentage atomique de titane à la surface du dépôt isolant d'alumine diminue fortement lors des traitements thermiques à 1050°C. Le titane semble diffuser dans le volume mais plus probablement à la surface de l'alumine.

Structure cristallographique

L'analyse des phases présentes à la surface et dans le volume des échantillons A, B, C, D et F est étudiée par diffraction des rayons X.

Pour l'échantillon A, dont la surface est recouverte de 17 nm de TiO_x non traité, les trois formes allotropiques γ , θ et α de l'alumine sont identifiées (cf. Figure V.28). Les diagrammes enregistrés pour cet échantillon sont similaires à ceux obtenus pour l'alumine de type 2 sans TiO_x (cf. Figure V.3). Aucun pic de diffraction lié au TiO_x n'est visible du fait de sa faible épaisseur et de sa mauvaise cristallisation.

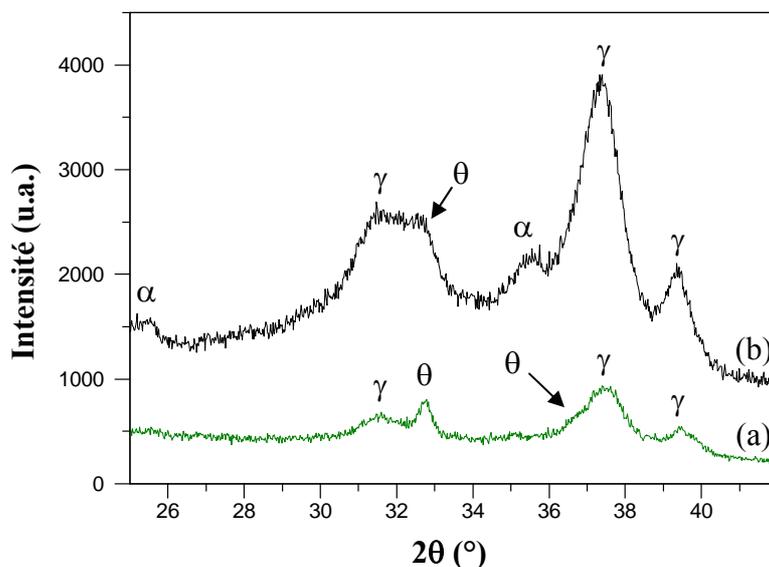


Figure V.28 : Diagrammes de diffraction X de l'échantillon A (a) en incidence rasante et (b) en géométrie Bragg-Brentano

Dans le cas de l'échantillon B, dont la surface est recouverte de 2 nm de TiO_x puis traité thermiquement, les trois phases γ , θ et α de l'alumine sont présentes (cf. Figure V.29).

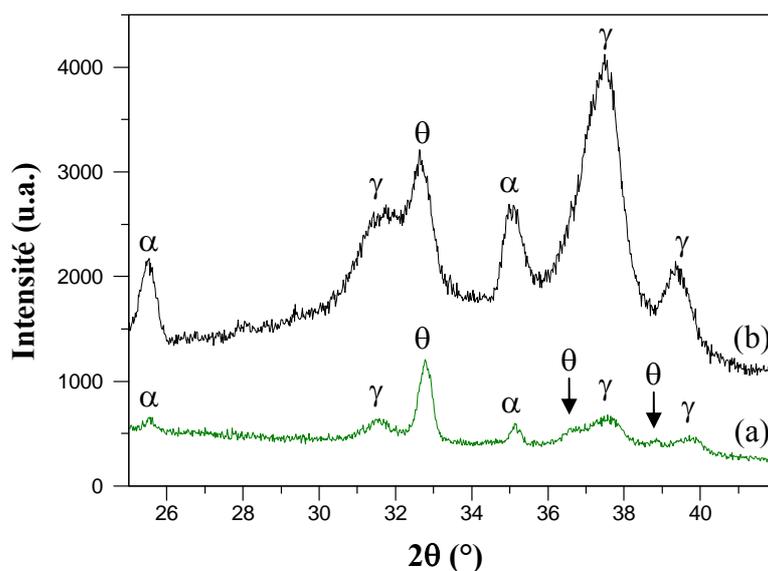


Figure V.29 : Diagrammes de diffraction X de l'échantillon B (a) en incidence rasante et (b) en géométrie Bragg-Brentano

Par rapport aux résultats obtenus en géométrie Bragg-Brentano pour l'alumine de type 2 sans TiO_x traitée à 1050°C pendant deux heures sous air (cf. Figure V.7), il apparaît que la présence de TiO_x ne modifie pas les transformations de phases dans le volume pour une durée de traitement équivalente.

Sur le diagramme en incidence rasante, les phases θ et α sont identifiées. Comme en absence de TiO_x (cf. chapitre V.1.1.2), l'alumine θ se développe à la surface lors du traitement thermique, phénomène confirmé par la présence de grains en forme d'aiguille [cf. Figure V.23 (c) et Figure V.5]. Par contre, en présence de TiO_x , une durée de traitement de deux heures conduit à la formation d'alumine α (cf. Figure V.7) et à l'apparition de zones lisses en surface [cf. Figure V.23 (d)]. L'hypothèse d'un lien entre cette morphologie particulière et la phase α de l'alumine peut être avancée.

Lorsque la surface de l'alumine est recouverte de 17 nm de TiO_x puis traitée thermiquement (échantillon C), la phase rutile est identifiée (cf. Figure V.30).

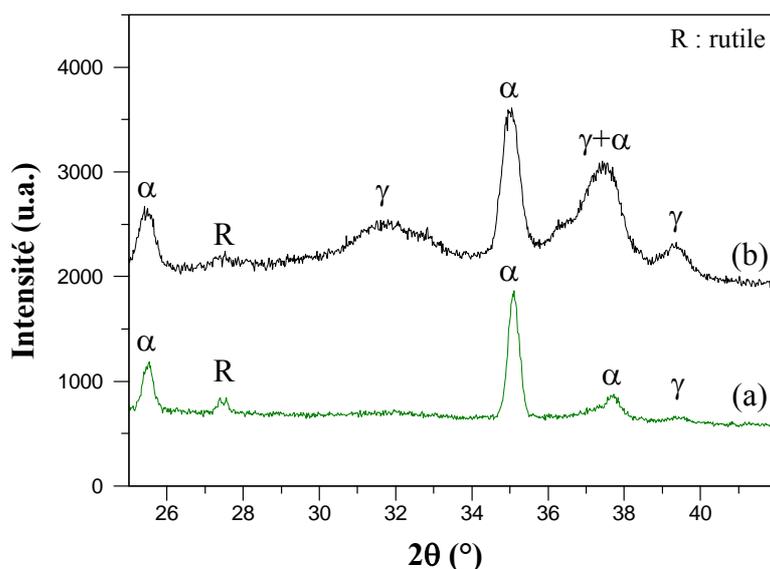


Figure V.30 : Diagrammes de diffraction X de l'échantillon C (a) en incidence rasante et (b) en géométrie Bragg-Brentano

La comparaison des résultats obtenus pour les échantillons B et C montre l'influence de l'épaisseur de TiO_x sur les phases présentes. Quand l'épaisseur de TiO_x augmente, on constate, sur les diagrammes enregistrés en incidence rasante après traitement thermique, une forte augmentation de l'intensité des raies d'alumine α associée à une disparition des réflexions correspondant à l'alumine θ [Figure V.29 (a) et Figure V.30 (a)]. La présence de TiO_x en plus forte épaisseur pourrait soit accélérer la transformation des phases γ et θ de l'alumine vers la forme allotropique stable à haute température (α), soit faciliter la formation du composé Al_2TiO_5 qui se décomposerait en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et TiO_2 lors de la descente en température.

Concernant la première hypothèse, l'influence d'additifs sur la transformation de la phase γ en α a déjà été étudiée par de nombreux auteurs [12][130][131][132][133][134]. Selon Okada *et al.*, il existe trois groupes d'éléments chimiques classés en fonction de leur rayon ionique et de leur effet sur la transition de phase de l'alumine γ en alumine α [130]. L'additif Ti^{4+} de faible rayon ionique accélère la transformation de la phase γ en α . Les résultats d'analyse obtenus pour TiO_x sont en accord avec ces travaux. L'hypothèse de la décomposition d' Al_2TiO_5 en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et TiO_2 semble moins probable car d'une part, la décomposition d' Al_2TiO_5 intervient vers 1150°C , température supérieure à celle du traitement thermique et d'autre part, ce composé n'a jamais été détecté par diffraction X.

Les résultats de diffraction X ont été confrontés aux observations faites par MEB [cf. Figure V.23 (f)]. Les cristaux facettés seraient constitués de la phase TiO_2 rutile. La déformation des aiguilles et l'apparition des grains lisses "désordonnés" seraient liés à l'action du TiO_x sur les aluminés γ et θ pour former de l'alumine α .

L'analyse de la surface de l'échantillon E recouvert de 4 nm de TiO_x traité thermiquement (1050°C , 1 h, sous air) montre la présence des phases γ , θ et α (cf. Figure V.31).

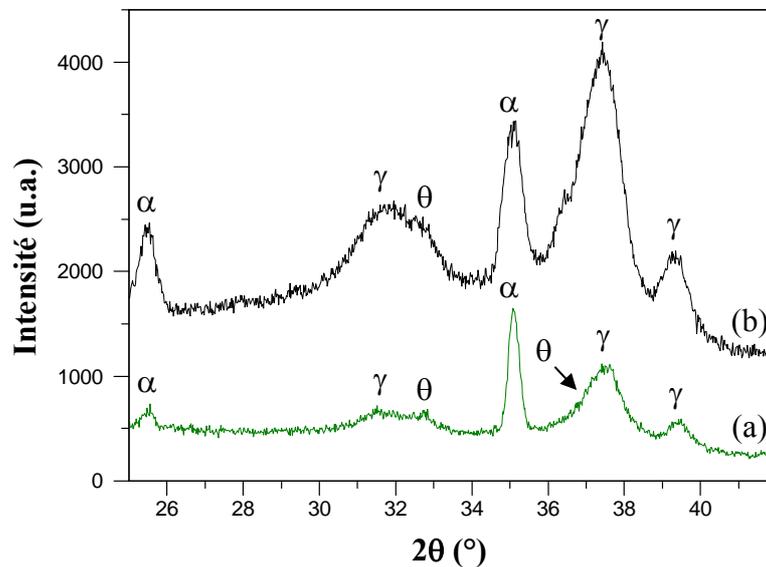


Figure V.31 : Diagrammes de diffraction X de l'échantillon E (a) en incidence rasante et (b) en géométrie Bragg-Brentano

La présence de la phase θ à la surface de l'échantillon est en accord avec la présence d'aiguilles visibles sur les images MEB [cf. Figure V.24 (c et d)]. Les résultats confirment les hypothèses selon lesquelles, d'une part, les zones lisses correspondent à l'alumine α , d'autre part, le TiO_x accélère la transformation de l'alumine γ en alumine α .

Les diagrammes correspondant à l'échantillon F valident définitivement certaines hypothèses formulées précédemment (cf. Figure V.32).

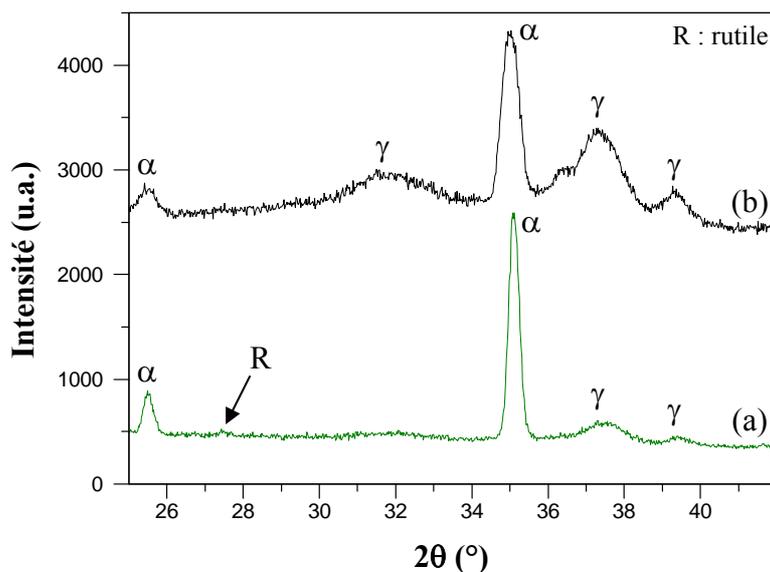


Figure V.32 : Diagrammes de diffraction X de l'échantillon F (a) en incidence rasante et (b) en géométrie Bragg-Brentano

Le traitement thermique simultané d'une couche de TiO_x de 17 nm d'épaisseur et du dépôt d'alumine conduit à la formation d'une surface constituée uniquement de grains lisses d'alumine α et des cristaux facettés de TiO_2 rutile.

La présence de TiO_x à la surface de l'alumine, lors du traitement thermique à 1050°C pendant une heure sous air, semble accélérer la transformation des phases γ et θ en alumine α .

La synthèse des résultats topographiques et cristallographiques a permis d'identifier les phases d'alumine et de TiO_2 correspondant aux différentes microstructures (zones lisses, grains, aiguilles, cristaux).

V.2.2.2. Influence de TiO_x sur la texture {111} et l'adhérence des films de Pt

L'influence de TiO_x sur la texture {111} et l'adhérence des films de platine est déterminée après le traitement thermique simulant la phase préalable au dépôt d'AlN (500°C, 5 h + 700°C, 1 h; $P < 5 \times 10^{-4}$ Pa). L'épaisseur des films de platine est de 1 μm .

Orientation préférentielle {111}

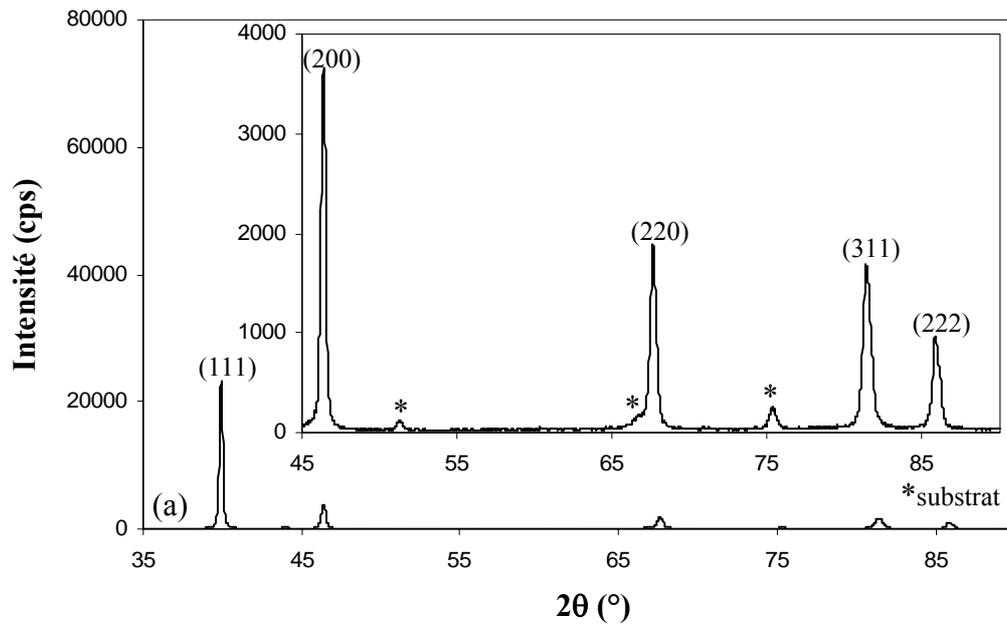
L'influence de la couche de TiO_x sur l'orientation préférentielle {111} des films de platine est étudiée par diffraction des rayons X.

Pour cela quatre échantillons ont été retenus :

- ✓ A0 : alumine de type 2 non traitée thermiquement ;
- ✓ A1 : alumine de type 2 traitée thermiquement à 1050°C pendant 1 h sous air ;
- ✓ A2 : alumine de type 2 traitée thermiquement à 1050°C pendant 2 h sous air ;
- ✓ F : alumine de type 2 et TiO_x de 17 nm d'épaisseur traités simultanément (1050°C, 1 h, sous air).

L'échantillon F a été sélectionné parmi tous les échantillons recouverts de TiO_x car il présente un état de surface et une microstructure plus homogène.

La Figure V.33 présente les diagrammes enregistrés en géométrie Bragg-Brentano correspondant à l'alumine de type 2 traitée thermiquement à 1050°C pendant 1 h sous air et à l'échantillon F.



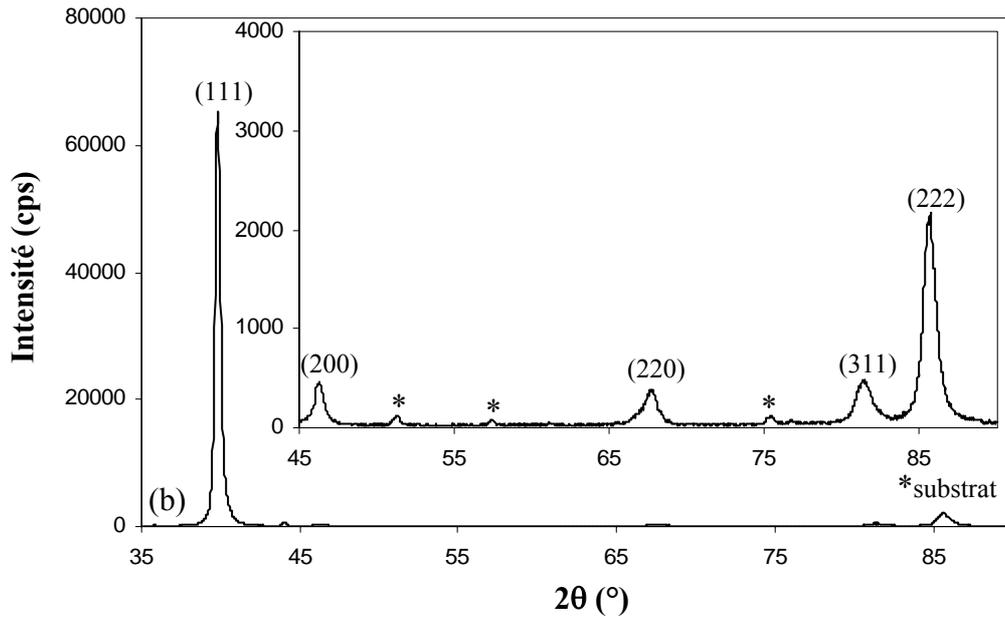


Figure V.33 : Diagrammes de diffraction X du platine déposé sur les échantillons (a) Al sans TiO_x et (b) F avec TiO_x

Pour les deux échantillons, les raies correspondant aux plans (111), (200), (220), (311) et (222) du platine sont identifiées. Pour l'échantillon recouvert de TiO_x, l'intensité du pic de diffraction (111) est multipliée par trois et l'intensité des pics (200), (220), (311) diminue. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus sur l'alumine de type 1 (cf. chapitre V.2.1.2) et révèlent une augmentation de l'orientation préférentielle {111} lorsque la couche de TiO_x est utilisée.

Une étude plus approfondie est effectuée par l'enregistrement des figures de pôles {111} et {220} pour les quatre échantillons décrits précédemment.

Les figures de pôles expérimentales {111} du platine pour les deux échantillons A1 et F sont présentées sur la Figure V.34.

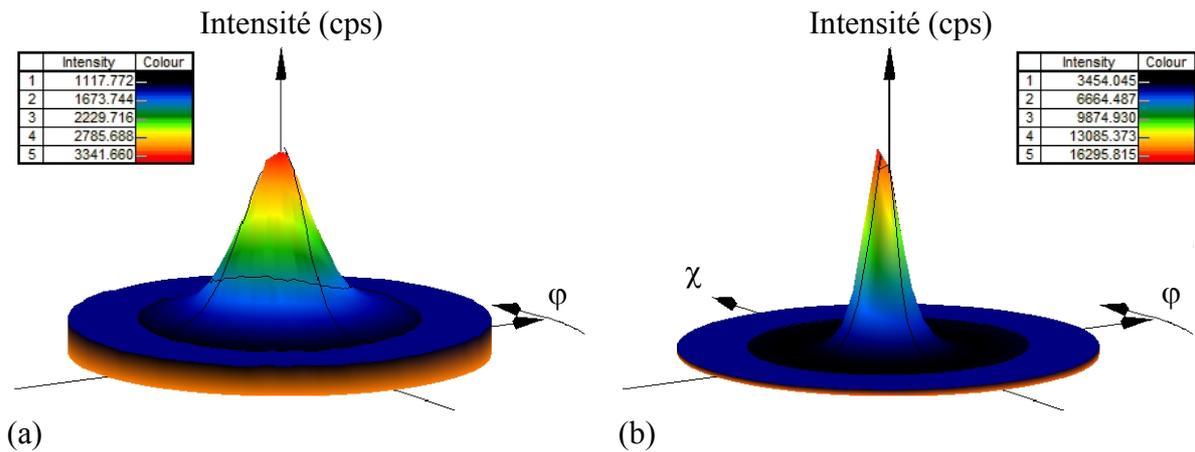


Figure V.34 : Figures de pôles expérimentales {111} du platine déposé sur les échantillons (a) Al sans TiO_x et (b) F avec TiO_x

Dans le cas de l'échantillon recouvert de TiO_x , la figure de pôles {111} du platine est plus étroite et beaucoup plus intense.

Une fois la distribution des orientations des cristallites affinées, les figures de pôles {111}, {200}, {220} et {311} sont recalculées pour l'ensemble des échantillons. Les coupes des figures de pôles recalculées {111} du platine sont présentées sur la Figure V.35.

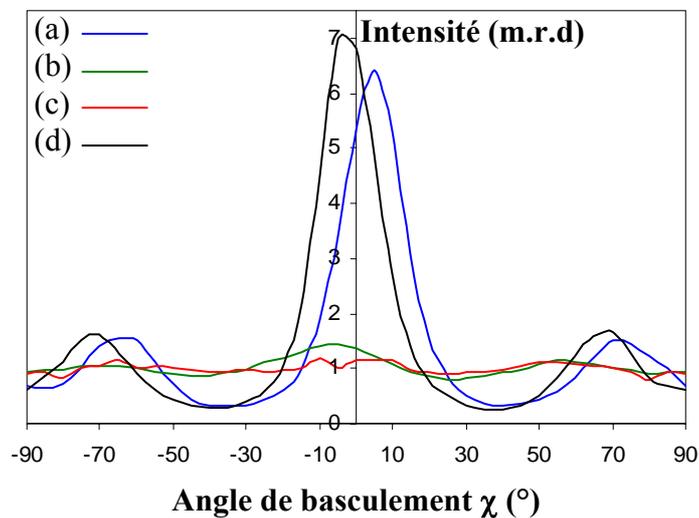


Figure V.35 : Coupes des figures de pôles recalculées {111} du platine déposé sur les échantillons (a) A0, (b) A1, (c) A2 et (d) F pour $\varphi=0^\circ$

Les coupes des figures de pôles {111} du platine varient très fortement en fonction du substrat.

Pour le film de platine déposé sur l'alumine non traitée, le maximum de la figure de pôles {111} recalculée est d'environ 6,5 m.r.d [cf. Figure V.35 (a)]. Lorsque le film de platine

est déposé sur une alumine traitée à 1050°C pendant une heure sous air, le maximum de la figure de pôles {111} recalculée diminue à 1,5 m.r.d [cf. Figure V.35 (b)]. Pour l'échantillon de platine déposé sur une alumine traitée à 1050°C pendant deux heures sous air, le maximum est de 1,2 m.r.d [cf. Figure V.35 (c)]. Dans le cas du film de platine déposé sur l'échantillon F, ce maximum est de l'ordre de 7 m.r.d [cf. Figure V.35 (d)].

Une forte diminution de l'orientation préférentielle {111} apparaît lorsque le dépôt isolant d'alumine est traité à 1050°C sous air pendant une ou deux heures. Pour ces échantillons, la composante de texture {111} devient très faible.

Pour des conditions de traitement thermique identiques, l'ajout de la couche de TiO_x améliore fortement l'orientation préférentielle {111} des films de platine.

Ces résultats sont confirmés par les figures de pôles inverses représentant la répartition le long de la direction correspondant à la normale à l'échantillon des directions cristallines alignées avec cette normale (cf. Figure V.36).

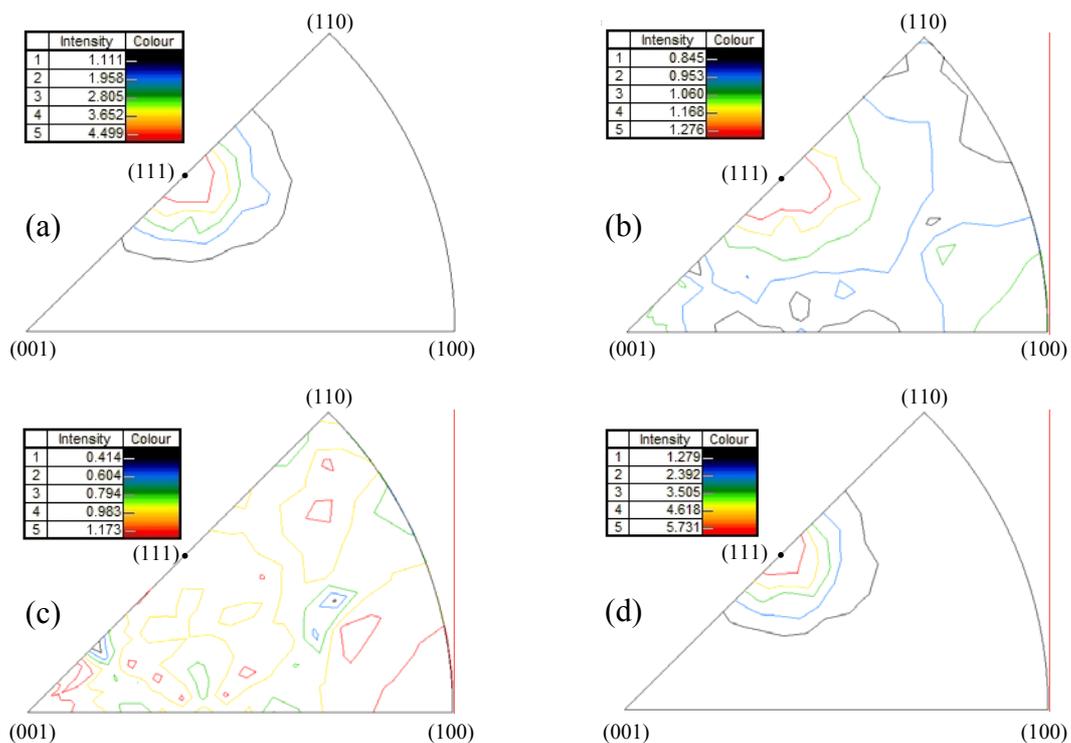


Figure V.36 : Figures de pôles inverses du platine déposé sur les échantillons (a) A0, (b) A1, (c) A2 et (d) F

Pour les films de platine déposés sur l'alumine non traitée et recouvert de TiO_x, une seule composante de texture {111} est visible [cf. Figure V.36 (a et d)]. Lorsque le platine est déposé sur une alumine traitée thermiquement à 1050°C pendant une heure sous air, plusieurs composantes de texture sont observées ; la composante {111} reste majoritaire mais est très

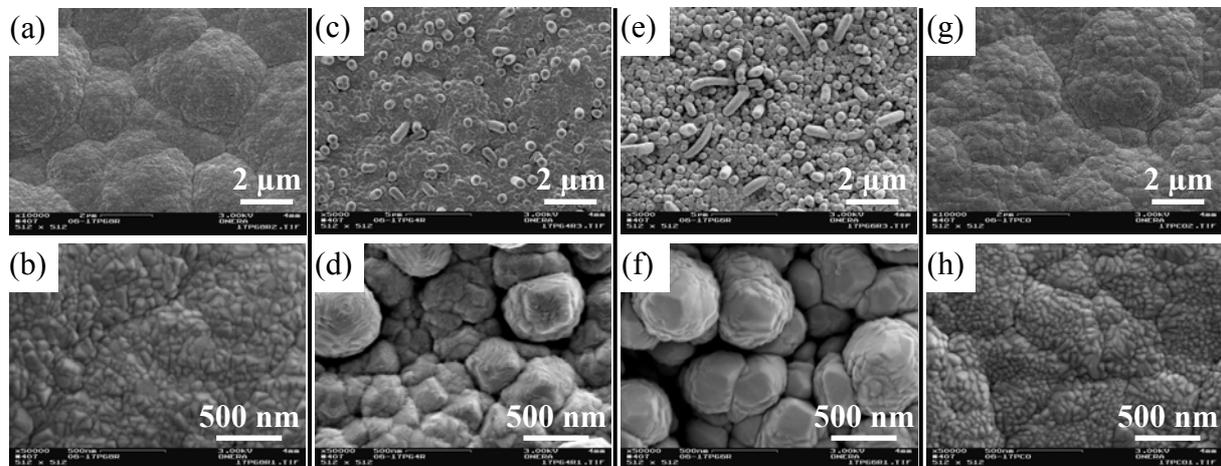
faible [cf. Figure V.36 (b)]. Dans le cas du film de platine élaboré sur une alumine traitée pendant deux heures, la composante de texture $\{111\}$ n'est pas visible par contre les composantes $\{001\}$ et $\{100\}$ sont majoritaires : le platine se rapproche d'un matériau sans orientation préférentielle des cristallites [Figure V.36 (d)].

Les modifications de texture du platine semblent dues à la topographie des différents dépôts d'alumine. Le traitement thermique à 1050°C sous air favorise le développement de la phase θ à la surface de l'alumine et l'accroissement de la taille des grains (cf. chapitre V.1.1.2). La rugosité créée lors du traitement thermique modifie la croissance des films de platine et dégrade leur texture $\{111\}$. Dans le cas de l'échantillon F, la topographie est plus lisse ce qui explique la forte texture $\{111\}$ des films [cf. Figure V.24 (e et f)].

L'ajout d'une couche de TiO_x de 17 nm d'épaisseur traitée simultanément avec le dépôt d'alumine améliore l'orientation préférentielle $\{111\}$ des films de platine.

Topographie

La modification de la croissance des films de platine évoquée précédemment et causée par la topographie des substrats est visible sur les images MEB de la Figure V.37.



*Figure V.37 : Topographie du platine déposé sur les échantillons
(a et b) A0, (c et d) A1, (e et f) A2 et (g et h) F*

A faible grandissement ($\times 5000$), la topographie des films de platine semble se rapprocher de celle du substrat [cf. Figure V.37 (a, c, e, et g)]. A plus fort grandissement ($\times 50000$), la topographie du platine et sa microstructure varient fortement [cf. Figure V.37 (b, d, f et h)].

La topographie et la microstructure du platine dépendent fortement de l'état de surface du substrat.

Adhérence

L'influence de la couche de TiO_x sur l'adhérence des films de platine, après le traitement thermique simulant la phase préalable au dépôt d'AlN, est étudiée par test d'arrachement. Le Tableau V.7 rassemble les résultats obtenus pour différentes conditions de préparation de la couche de TiO_x et de traitement thermique de l'alumine.

Substrats	Forces moyennes d'arrachement (MPa)*
A0 : Al_2O_3 (non traitée)	>66
A1 : Al_2O_3 (traitée 1 h)	>87
A2 : Al_2O_3 (traitée 2 h)	>93
C : Al_2O_3 (traitée 1 h) / TiO_x (17 nm, traité 1 h)	>75
E : Al_2O_3 (non traitée) / TiO_x (4 nm, traité 1 h)	>83
F : Al_2O_3 (non traitée) / TiO_x (17 nm, traité 1 h)	=68

* le signe "=" est utilisé en cas de rupture de l'interface couche / substrat

* le signe ">" est utilisé en cas de rupture de l'interface picot / colle époxyde

Tableau V.7 : Forces d'arrachement obtenues pour les échantillons Al_2O_3 / Pt et Al_2O_3 / TiO_x / Pt

L'adhérence des films de platine est bonne pour tous les échantillons. Les seules délaminations qui apparaissent ont lieu pour des forces d'arrachement de l'ordre de 70 MPa dans le cas du film de platine déposé sur l'échantillon F, c'est à dire pour le substrat présentant la topographie la plus lisse. Dans les autres cas, aucune délamination n'est observée et les forces d'arrachement mesurées correspondent à la rupture de la colle époxyde.

L'adhérence des films de platine sur l'empilement MC2 / NiCoCrAlY / Al_2O_3 de type 2 est bonne avec ou sans couche de TiO_x . Cependant, un état de surface très lisse est légèrement défavorable à l'adhérence.

V.3. Discussion et conclusion

Comme indiqué précédemment (cf. chapitre V.1.4), deux types de dépôts d'alumine (notés 1 et 2) ont été mis en évidence. Ils se distinguent par leur rugosité arithmétique, leur topographie, leur microstructure et leur structure cristallographique. Le changement de pompe cryogénique semble être à l'origine des écarts observés. Par ailleurs, de très fortes différences

d'adhérence des films de platine déposés sur les deux types d'alumines ont été constatées. Indépendamment des phases présentes à la surface, l'importance de la microstructure des dépôts d'alumine et donc de l'accrochage mécanique sur l'adhérence du platine a été démontrée.

La présence de TiO_x à la surface de l'alumine de type 1 couplée à l'effet du traitement thermique (1050°C , 1 h, sous air) conduit à la formation de zones lisses et de cristaux de TiO_2 rutile. De plus, la couche de TiO_x a pour effet d'améliorer la texture $\{111\}$ des films de platine et leur adhérence. Ces résultats ainsi qu'une partie de ceux obtenus au chapitre IV ont donné lieu à publication [135].

Pour le cas de l'alumine de type 2, l'influence de la présence de TiO_x et les conditions d'élaboration retenues (épaisseur, traitement thermique) sur les propriétés physico-chimiques de la surface de l'alumine a été démontrée.

En absence de TiO_x , le traitement thermique à 1050°C sous air conduit au développement de la phase θ de l'alumine sous forme de grains aciculaires.

En présence de TiO_x , c'est la phase α qui se développe en formant des zones lisses pauvres en titane. L'hypothèse est faite que le TiO_x accélère la transformation des phases γ et θ de l'alumine en phase α . De plus, la couche de TiO_x semble améliorer la texture $\{111\}$ des films de platine mais ne pas modifier fortement leur adhérence.

La présence d'une couche de TiO_x couplée à l'effet du traitement thermique agit de la même manière sur la surface des alumines de type 1 et 2, elle favorise la formation de zones lisses et diminue la rugosité topographique ; ceci peut expliquer l'amélioration de la texture $\{111\}$ des films de platine observée. Cette topographie plus lisse conduit cependant à une bonne adhérence des films de platine sur les deux types d'alumine.

L'analyse des résultats obtenus, après traitement thermique, pour l'alumine de type 1 en présence ou non de TiO_x , permet de montrer que le mécanisme d'adhérence du platine sur $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_x$ ne dépend pas seulement de la topographie du dépôt isolant mais fait probablement intervenir les forces de liaisons entre les atomes de platine et ceux du substrat.

Toutefois les résultats obtenus pour l'échantillon F, recouvert de TiO_x et présentant l'état de surface le plus homogène et le plus lisse, montrent que la topographie du dépôt isolant demeure un paramètre d'influence important pour l'adhérence du platine sur le substrat.

L'ensemble des résultats obtenus permettent d'envisager la mise en œuvre de films de platine adhérents et présentant une forte texture $\{111\}$, caractéristiques favorables à l'élaboration de transducteurs Pt / AlN / Pt sur dépôts isolants.

CHAPITRE VI

Optimisation des conditions d'élaboration et caractérisations physico-chimiques des couches d'AlN

VI. Optimisation des conditions d'élaboration et caractérisations physico-chimiques des couches d'AlN

La sensibilité aux variations de pression des couches de nitrure d'aluminium est liée à la polarisation piézo-électrique générée dans le matériau et donc aux caractéristiques du milieu polycristallin (distribution des orientations préférentielles des cristallites, morphologie, microstructure). L'effet piézo-électrique du nitrure d'aluminium est maximal lorsque l'ensemble des cristallites de la couche présente une orientation préférentielle unique de type $\{0001\}$ (cf. chapitre I).

Lors des précédents travaux effectués à l'ONERA [2], les premiers dépôts de structures multicouches NiCoCrAlY / Al₂O₃ / Pt / AlN ont révélé une orientation préférentielle des couches d'AlN de type $\{10\bar{1}1\}$ incompatible avec la génération de l'effet piézo-électrique attendu.

D'après l'étude bibliographique (cf. chapitre II.3.2.1), l'obtention d'un film de platine présentant une orientation préférentielle des grains de type $\{111\}$ est une condition favorable à l'obtention d'une texture $\{0001\}$ de l'AlN. De nombreux auteurs montrent également que la polarisation du substrat est le paramètre de pulvérisation qui influe le plus sur la texture des couches d'AlN (cf. chapitre II.3.2.7). Une augmentation de la polarisation négative du substrat doit faciliter la croissance des plans denses $\{0001\}$ de l'AlN parallèlement à la surface de l'échantillon.

L'influence de la texture $\{111\}$ des films de platine et de la polarisation du substrat lors de l'élaboration sur la texture cristallographique des couches d'AlN est abordée dans la première partie de ce chapitre. Dans la deuxième partie, l'analyse combinée de la texture et des contraintes résiduelles par diffraction X est étudiée. La troisième partie est consacrée à la tenue mécanique de la structure multicouche.

VI.1. Texture $\{0001\}$

VI.1.1. Influence de la texture $\{111\}$ du Pt

Afin d'évaluer l'influence de la texture $\{111\}$ du platine sur l'orientation préférentielle $\{0001\}$ du nitrure d'aluminium, un dépôt d'AlN de 15 μm d'épaisseur est effectué sur deux structures multicouches MC2 / NiCoCrAlY / Al₂O₃ / TiO_x / Pt pour lesquelles l'orientation préférentielle $\{111\}$ des films de platine est différente. Cette différence est obtenue en utilisant des couches de TiO_x de topographie dissemblable (cf. chapitre V.2). La couche d'AlN a été élaborée avec une polarisation des substrats de 0 V.

Les deux structures multicouches (nommées G et H) sont analysées par diffraction des rayons X. Le coefficient d'absorption linéaire au rayonnement X Cu K_α de l'AlN étant peu élevé ($\mu_{\text{AlN}}=113 \text{ cm}^{-1}$), il est possible d'observer les réflexions dues au film de platine. On peut ainsi mener simultanément l'analyse de l'orientation préférentielle du platine et du nitrure d'aluminium.

La première étape de l'analyse consiste à enregistrer les diagrammes de diffraction en géométrie Bragg-Brentano. Les diagrammes sont ensuite comparés aux données angulaires des fiches ICDD du platine et du nitrure d'aluminium. Le diagramme de référence d'une poudre d'AlN sans orientation préférentielle des grains est présenté sur la Figure VI.1.

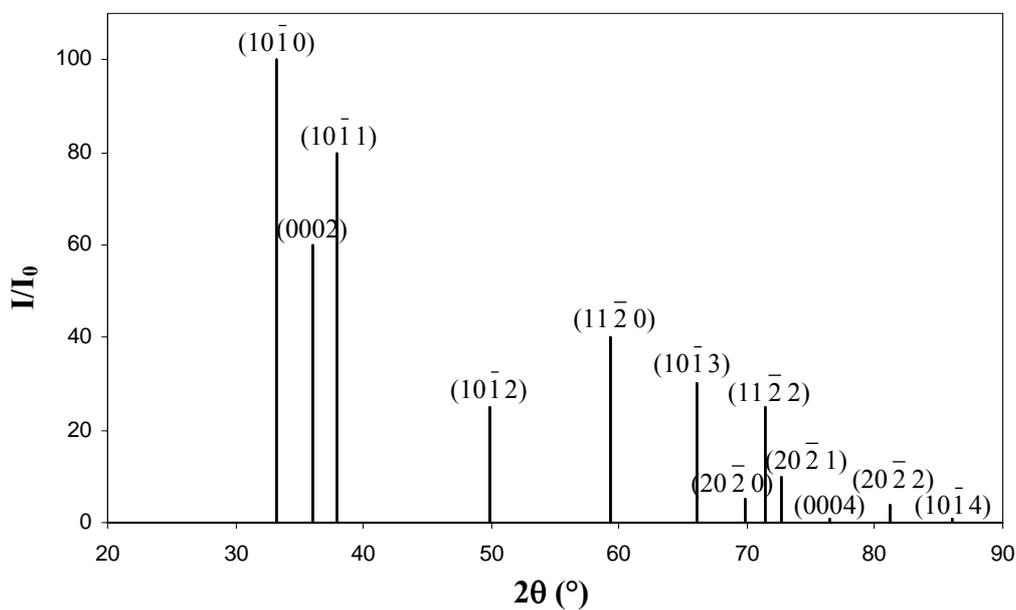


Figure VI.1 : Diagramme de diffraction X du nitrure d'aluminium pour Cu K_α (d'après la fiche n°25-1133)

Les diagrammes de diffraction X obtenus pour les échantillons G et H sont comparés sur la Figure VI.2.

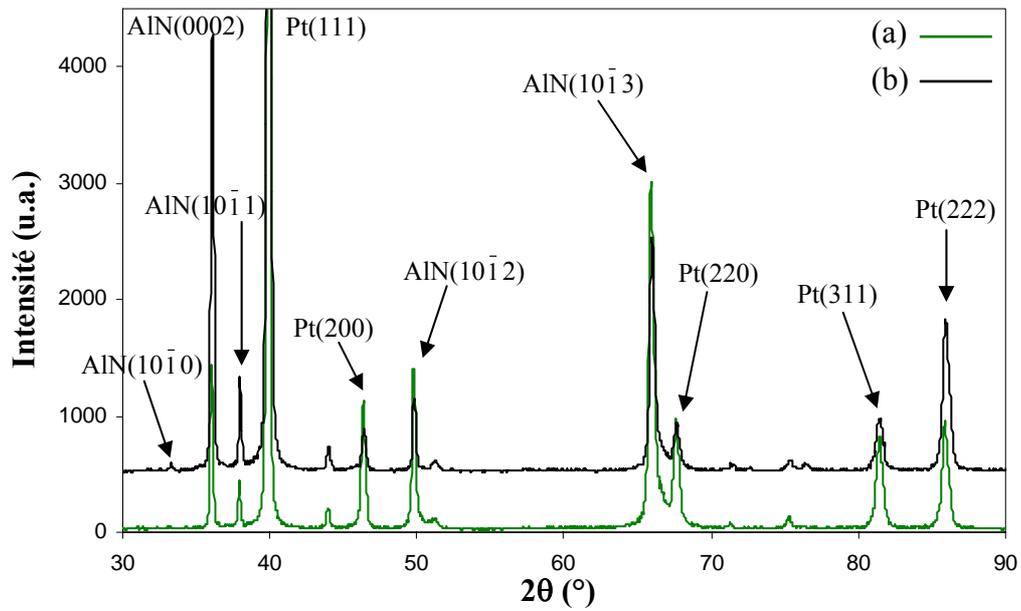
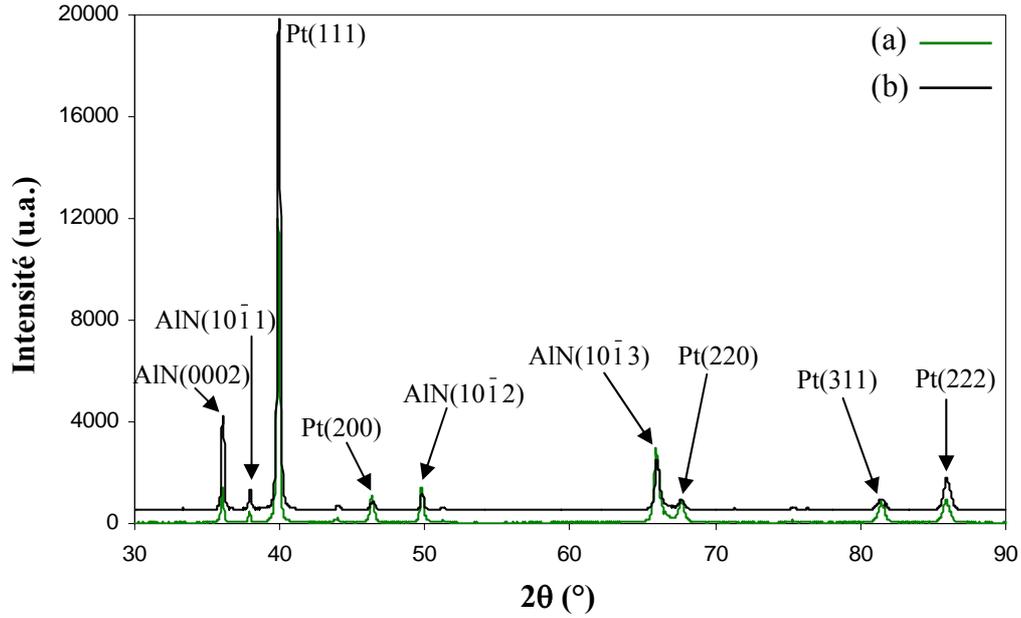


Figure VI.2 : Diagrammes de diffraction X (a) de l'échantillon G et (b) de l'échantillon H

Comme attendu, les deux films de platine présentent une orientation préférentielle de type $\{111\}$ légèrement différente. En effet, dans le cas de l'échantillon H, l'intensité de la raie (111) du platine est plus intense et les intensités des raies (200), (220) et (311) sont plus faibles que celles de l'échantillon G.

En ce qui concerne les deux couches d'AlN, les rapports entre les intensités des raies (0002), (10 $\bar{1}$ 1), (10 $\bar{1}$ 2), (10 $\bar{1}$ 3) et celle de la raie (10 $\bar{1}$ 0) sont tous plus grands que ceux de la fiche ICDD correspondant au matériau isotrope. Par ailleurs, l'orientation des plans $\{0001\}$

dans le plan du dépôt est déterminée en observant la variation de l'intensité de la raie (0002). Cette raie correspond à la réflexion d'ordre 2 des plans (0001), la raie (0001) étant interdite par le groupe d'espace de l'AlN ($P6_3mc$). L'intensité de la raie (0002) de l'échantillon H est trois fois plus intense que celle de l'échantillon G, la contribution des plans {0001} est donc plus forte pour cet échantillon. Pour les deux échantillons, une quantité importante de plans $\{10\bar{1}3\}$ semble s'orienter parallèlement à la surface du substrat.

L'analyse des diagrammes θ - 2θ semble confirmer que l'orientation préférentielle $\{111\}$ du platine est favorable à l'obtention de couches d'AlN présentant une texture $\{0001\}$.

Afin de compléter les résultats précédents, les figures de pôles $\{111\}$ du Pt, $\{0002\}$ et $\{10\bar{1}3\}$ de l'AlN sont enregistrées pour les deux échantillons.

La figure de pôles expérimentale $\{111\}$ du platine est plus étroite et plus intense dans le cas de l'échantillon H, ce qui confirme les observations faites précédemment (cf. Figure VI.3).

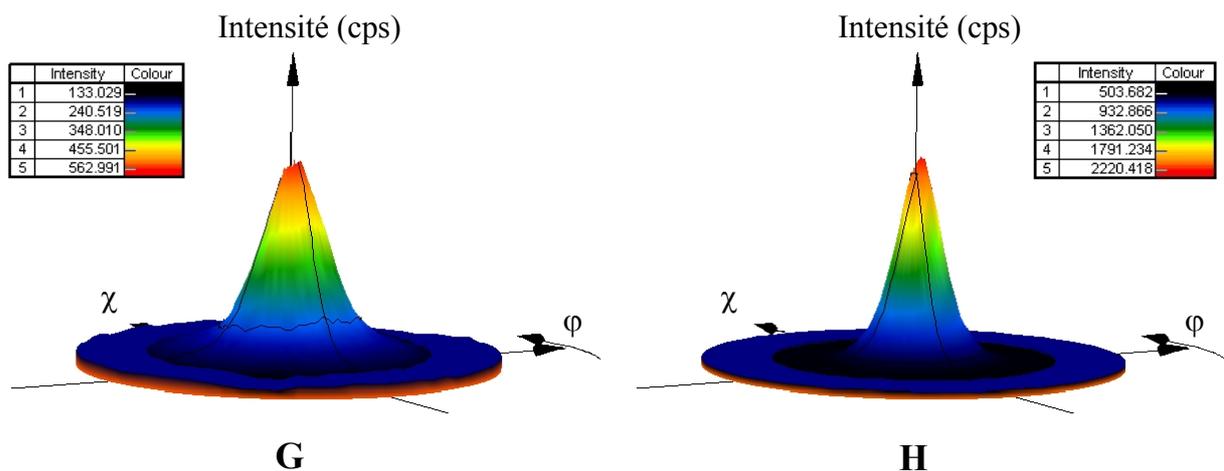


Figure VI.3 : Figures de pôles expérimentales $\{111\}$ du platine des échantillons G et H

Les figures de pôles expérimentales $\{0002\}$ et $\{10\bar{1}3\}$ de l'AlN sont présentées sur la Figure VI.4.

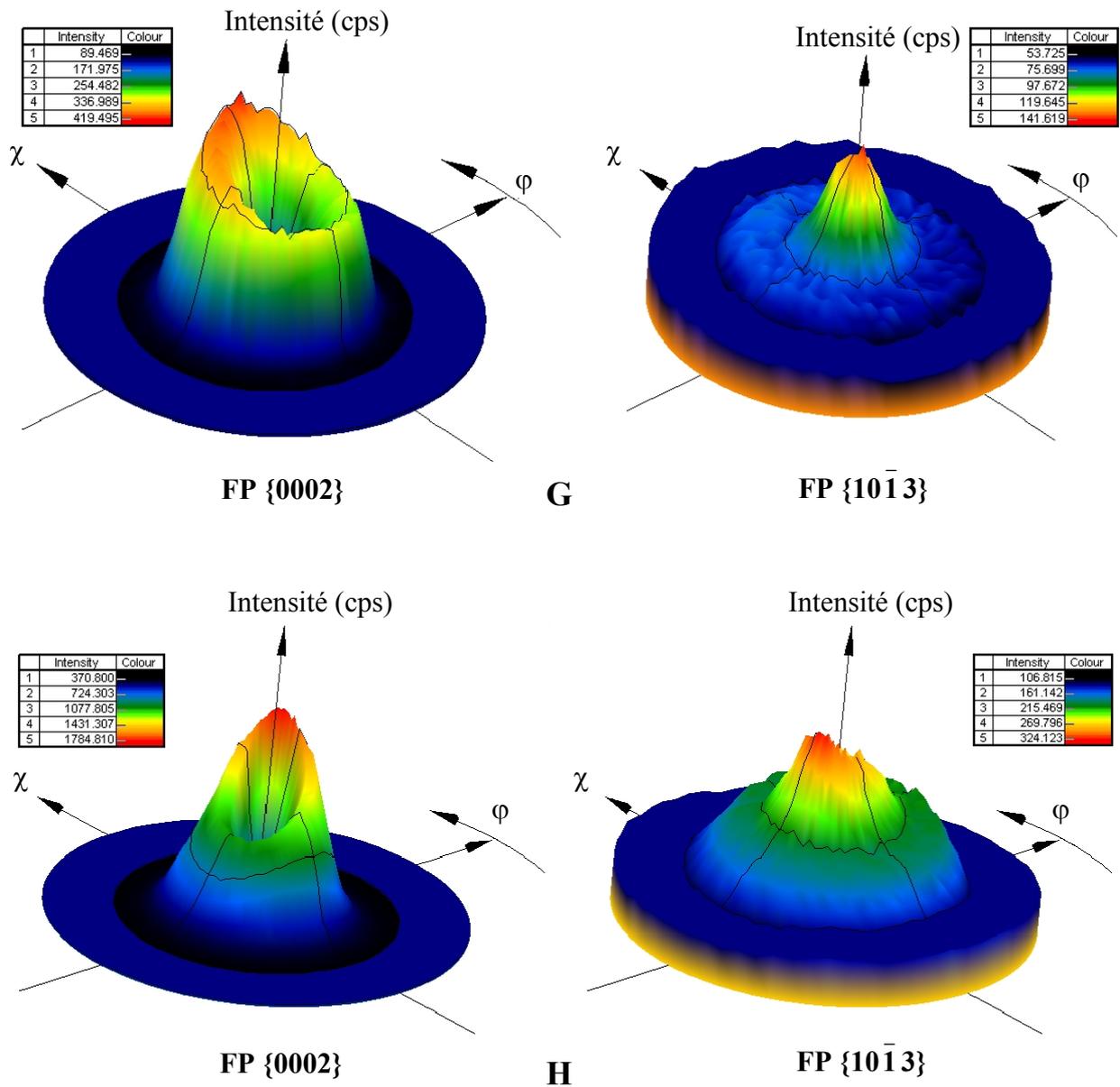


Figure VI.4 : Figures de pôles (FP) expérimentales de l'AlN des échantillons G et H

Dans le cas de l'échantillon G, la composante de texture $\{10\bar{1}3\}$ est parfaitement centrée. La couronne de maxima d'intensités observée sur la figure de pôles $\{0002\}$, à environ 30° de la normale au plan de l'échantillon, confirme la présence d'une forte composante de texture de fibre $\{10\bar{1}3\}$. En théorie, l'agencement selon les plans $\{10\bar{1}3\}$ correspond à une désorientation de $31,6^\circ$ des plans $\{0002\}$ par rapport à la surface du substrat. La faible intensité enregistrée au centre des figures de pôles $\{0002\}$ indique qu'un petit nombre de plans $\{0001\}$ sont parallèles au substrat.

Pour l'échantillon H, la composante de texture $\{10\bar{1}3\}$ est également présente et est désorientée de 10° . La couronne de maxima d'intensités sur la figure de pôles $\{0002\}$ est à environ 20° de basculement selon χ . L'intensité mesurée au centre de la figure de pôle est peu importante, l'AlN est faiblement texturé $\{0001\}$.

Les résultats obtenus pour les échantillons G et H montrent qu'une texture $\{111\}$ des films de platine ne conduit pas à une texture $\{0001\}$ marquée de l'AlN. Cependant, on note que les composantes de texture $\{0001\}$ et $\{10\bar{1}3\}$ sont plus fortes pour l'échantillon H. Cette différence pourrait tout de même révéler l'influence de la texture $\{111\}$ du platine sur la texture de l'AlN mais on peut également envisager le rôle de la topographie du film de platine.

Une étude complémentaire permettrait de mieux préciser l'influence des caractéristiques cristallographiques des films de platine sur les phases de nucléation et de croissance de l'AlN en observant des couches de nitrure beaucoup plus minces ou en effectuant des analyses locales au niveau de l'interface Pt / AlN.

Pour des couches d'AlN de $15\ \mu\text{m}$ d'épaisseur, il n'a pas été mis en évidence de rôle marqué de la texture des films de platine sur l'orientation préférentielle des couches de nitrure.

La qualité de texture obtenue pour les deux couches d'AlN n'est pas celle qui conduit à une forte sensibilité piézo-électrique des couches, l'optimisation des conditions d'élaboration est nécessaire.

VI.1.2. Influence de la polarisation du substrat

L'influence de la polarisation du substrat sur l'orientation préférentielle des couches d'AlN est étudiée en faisant varier la tension appliquée sur le substrat entre $-50\ \text{V}$ à $+11\ \text{V}$. La polarisation est modifiée grâce à deux méthodes :

- ✓ la première méthode, appelée "substrate tuning" [136][137], permet de modifier la polarisation du substrat sans utiliser de générateur additionnel. Elle consiste à faire varier l'impédance d'un circuit électrique composé d'une bobine et d'un condensateur placés entre la table porte-substrat (laissée à un potentiel flottant) et la masse. L'ajustement de cette impédance permet de contrôler la tension du substrat entre $-15\ \text{V}$ et $+15\ \text{V}$;
- ✓ la seconde méthode consiste à polariser la table porte-substrat avec un générateur RF additionnel. Cette technique est employée pour obtenir des tensions plus élevées ($|V_s| > 15\ \text{V}$).

Les tensions de polarisation du substrat qui ont été appliquées lors de l'élaboration des couches d'AlN sont de +11 V, 0 V, -15 V, -23 V, -29 V, -37 V et -50 V. Pour des valeurs de -37 V et -50 V des délaminations sont apparues au niveau de l'interface TiO_x / Pt (cf. chapitre VI.3) empêchant toute analyse par diffraction des rayons X.

La Figure VI.5 présente les diagrammes θ - 2θ pour les différents dépôts cités précédemment :

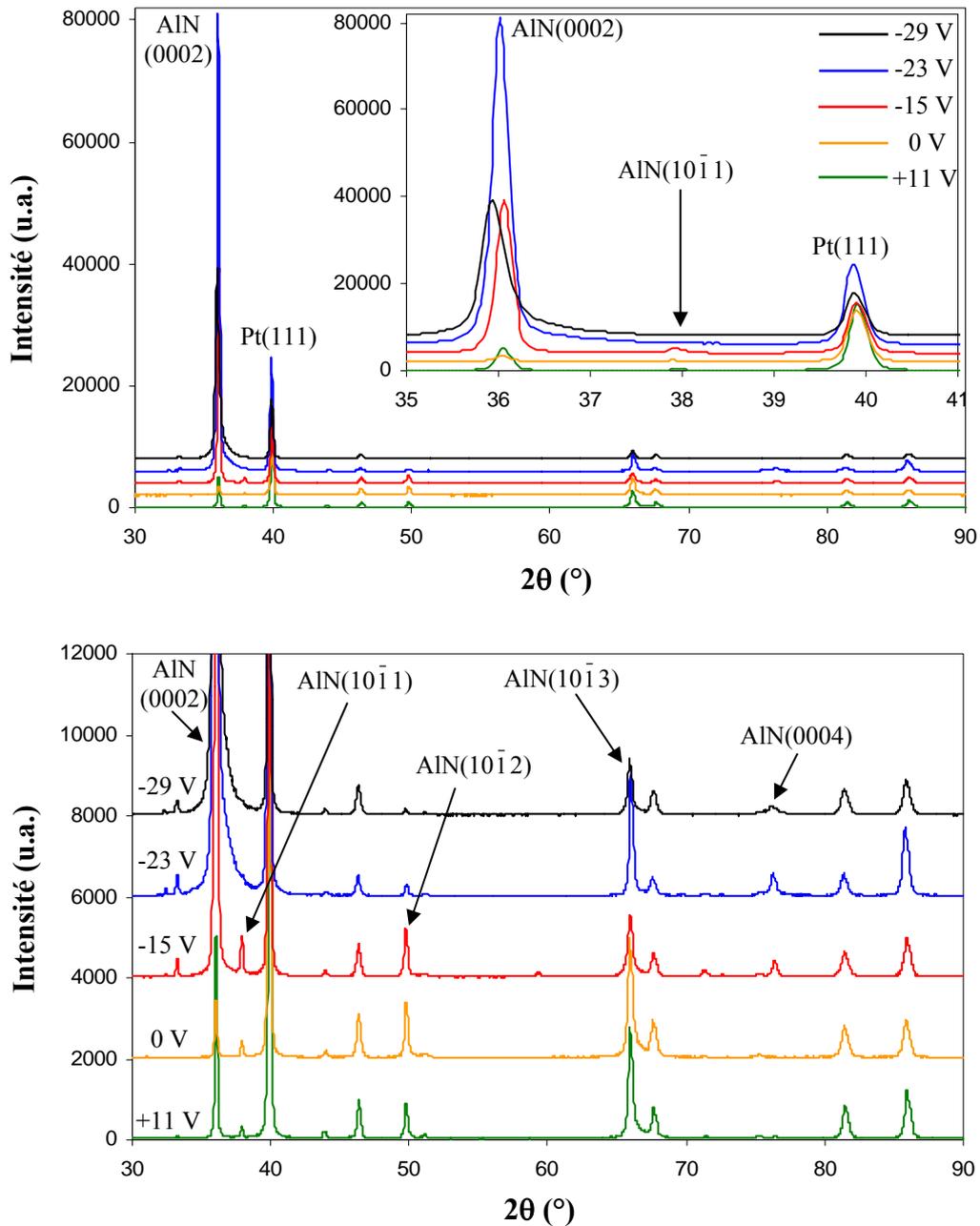


Figure VI.5 : Evolution des diagrammes de diffraction X en fonction de la polarisation du substrat

L'intensité de la raie (0002) de l'AlN varie fortement en fonction de la polarisation du substrat. Une forte augmentation de l'intensité de cette raie se produit entre 0 V et -15 V. Pour une tension de -23 V, l'intensité de la raie (0002) est très forte (≈ 75000 cps) puis elle diminue pour une polarisation de -29 V. Les variations observées sur les raies (10 $\bar{1}$ 0), (10 $\bar{1}$ 1), (10 $\bar{1}$ 2) et (10 $\bar{1}$ 3) sont faibles. Les échantillons élaborés avec application d'une tension négative présentent une forte composante de texture {0001}. De plus, pour ces échantillons, la raie (0004) qui est une raie faible ($I/I_0=1\%$ dans le fiche ICDD de l'AlN) est observable.

L'étude préliminaire de l'orientation préférentielle des couches d'AlN met en évidence le fort effet de la polarisation du substrat sur l'orientation préférentielle des cristallites dans le plan du substrat. Une polarisation négative du substrat favorise une texture {0001}.

Une analyse complémentaire par acquisition des figures de pôles {0002}, {10 $\bar{1}$ 1}, {10 $\bar{1}$ 2} et {10 $\bar{1}$ 3} est réalisée. Après correction des figures de pôles expérimentales, la distribution des orientations des cristallites est affinée par la méthode WIMV pour chaque échantillon. Les figures de pôles recalculées et inverses sont ensuite déterminées grâce à l'utilisation du logiciel X'Pert texture [100].

Pour tous les échantillons, un bon accord entre les figures de pôles recalculées et expérimentales corrigées est observé. Le facteur d'accord RP qui permet d'estimer la fiabilité de l'affinement est compris entre 15% et 20%. Ceci prouve que les figures de pôles expérimentales enregistrées et le traitement mathématique effectué sont de qualité satisfaisante.

Les figures de pôles {0002} recalculées des couches d'AlN sont présentées sur des projections de Wulff en 2D et 3D (cf. Figure VI.6). En complément, les représentations 1D de ces figures de pôles mettent en évidence les décalages angulaires de la texture de fibre par rapport à la normale à l'échantillon (cf. Figure VI.7).

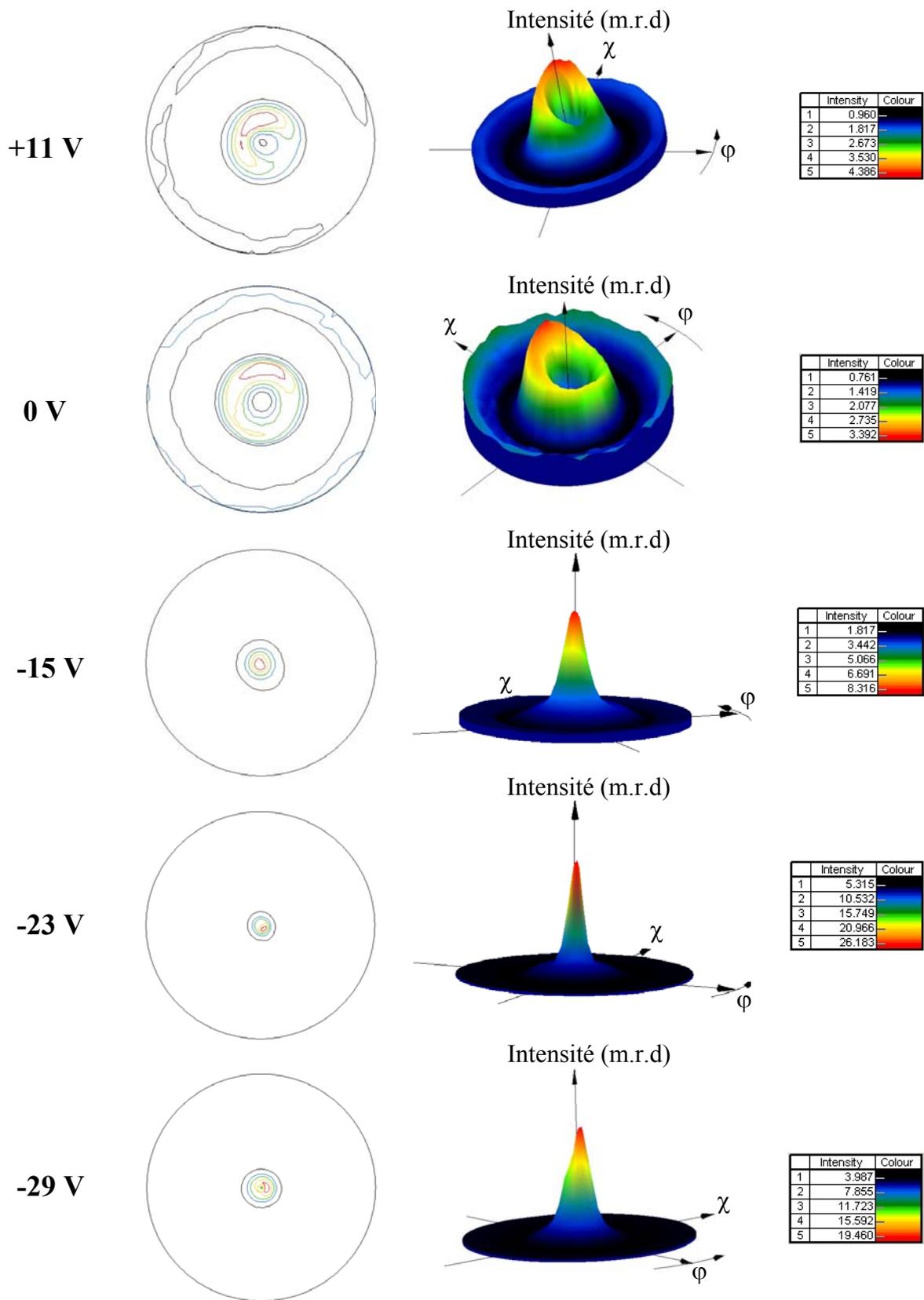


Figure VI.6 : Figures de pôles {0002} recalculées de l'AlN en fonction de la polarisation du substrat

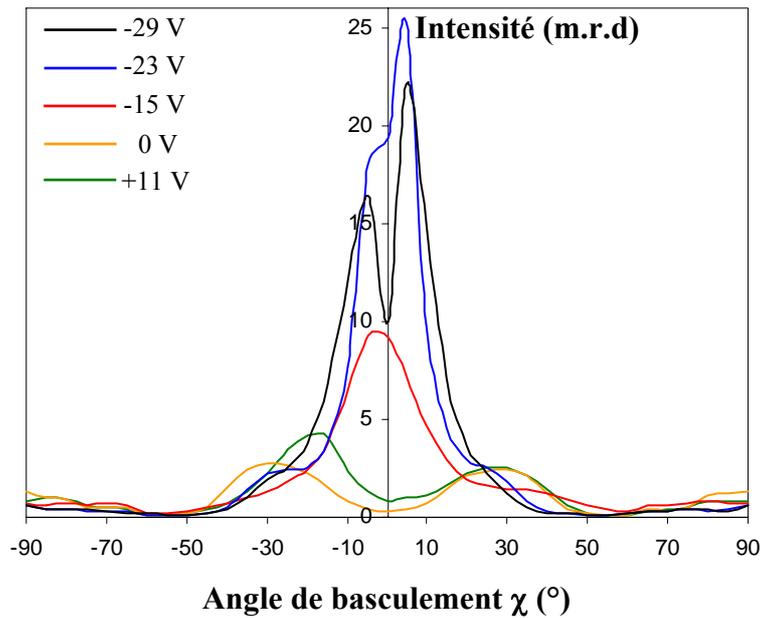


Figure VI.7 : Evolution des coupes des figures de pôles {0002} recalculées en fonction de la polarisation du substrat pour $\varphi=0^\circ$

Les figures de pôles confirment les premières observations obtenues en géométrie Bragg-Brentano, à savoir la présence d'une contribution des plans {0001} importante pour des polarisations négatives du substrat. De plus, elles apportent des informations complémentaires et mettent en évidence que :

- ✓ pour des tensions de +11 V et 0 V, les maxima d'intensités sont fortement décalés par rapport à la normale à l'échantillon. Ils sont situés à environ -20° et $+30^\circ$ de basculement selon χ pour +11 V ; à -30° et $+30^\circ$ pour 0 V. Ces maxima varient selon φ ce qui est révélateur d'une non homogénéité de texture. Pour ces échantillons, peu de plans {0001} sont parallèles au substrat et le décalage de l'axe de fibre est si important que la composante de texture majoritaire peut être assimilée à une texture de fibre avec les plans $\{10\bar{1}3\}$ proche du plan du dépôt ;
- ✓ pour une tension de -15 V, la composante de texture {0001} est quasiment centrée : une légère désorientation de 5° par rapport à la normale à l'échantillon est observée. L'angle d'ouverture de la texture, c'est-à-dire la mi-largeur à mi-intensité de la composante de texture considérée, est d'environ 10° . Le maximum de la figure de pôles {0002} recalculée est de 10 m.r.d ;

- ✓ pour une tension de -23 V, l'axe de fibre de la texture {0001} est légèrement incliné à 5° en basculement. L'angle d'ouverture est d'environ 10° et le maximum de la figure de pôles recalculée est de 31 m.r.d. Ce maximum n'est pas visible sur la représentation 1D car il se situe à $\varphi=310^\circ$. L'échantillon présente une non homogénéité de texture selon cette rotation. Cette texture est toutefois très favorable à l'obtention de couches piézo-électriques ;
- ✓ pour une polarisation de -29 V, la composante de texture est décalée de 5° par rapport à la normale à l'échantillon. L'ouverture de texture est d'environ 15° et le maximum de la figure de pôles est de 23 m.r.d. Une forte diminution de la quantité de plans {0001} parallèles à la surface de l'échantillon est notée pour $\chi=0^\circ$.

Les résultats montrent qu'une étude basée uniquement sur l'acquisition de diagrammes en géométrie Bragg-Brentano est insuffisante. En effet, l'utilisation de cette seule technique ne permet pas de mettre en évidence une texture de fibre désorientée par rapport à la normale à l'échantillon, caractéristique révélée par l'acquisition de figures de pôles.

Les figures de pôles inverses, représentant la répartition de la normale à l'échantillon dans le repère cristallin fondamental, montrent la présence d'une composante de texture unique proche de (0001) pour les couches d'AlN élaborées à -15 V, -23 V et -29 V (cf. Figure VI.8). Pour les échantillons réalisés à +11 V et 0 V, les maxima d'intensités des figures de pôles inverses sont décalés par rapport à (0001). Ils sont situés à 25° et 35° de (0001) pour les couches effectuées à +11 V et 0 V respectivement. Ces résultats confirment la présence d'une texture de fibre $\{10\bar{1}3\}$ proche du plan du dépôt.

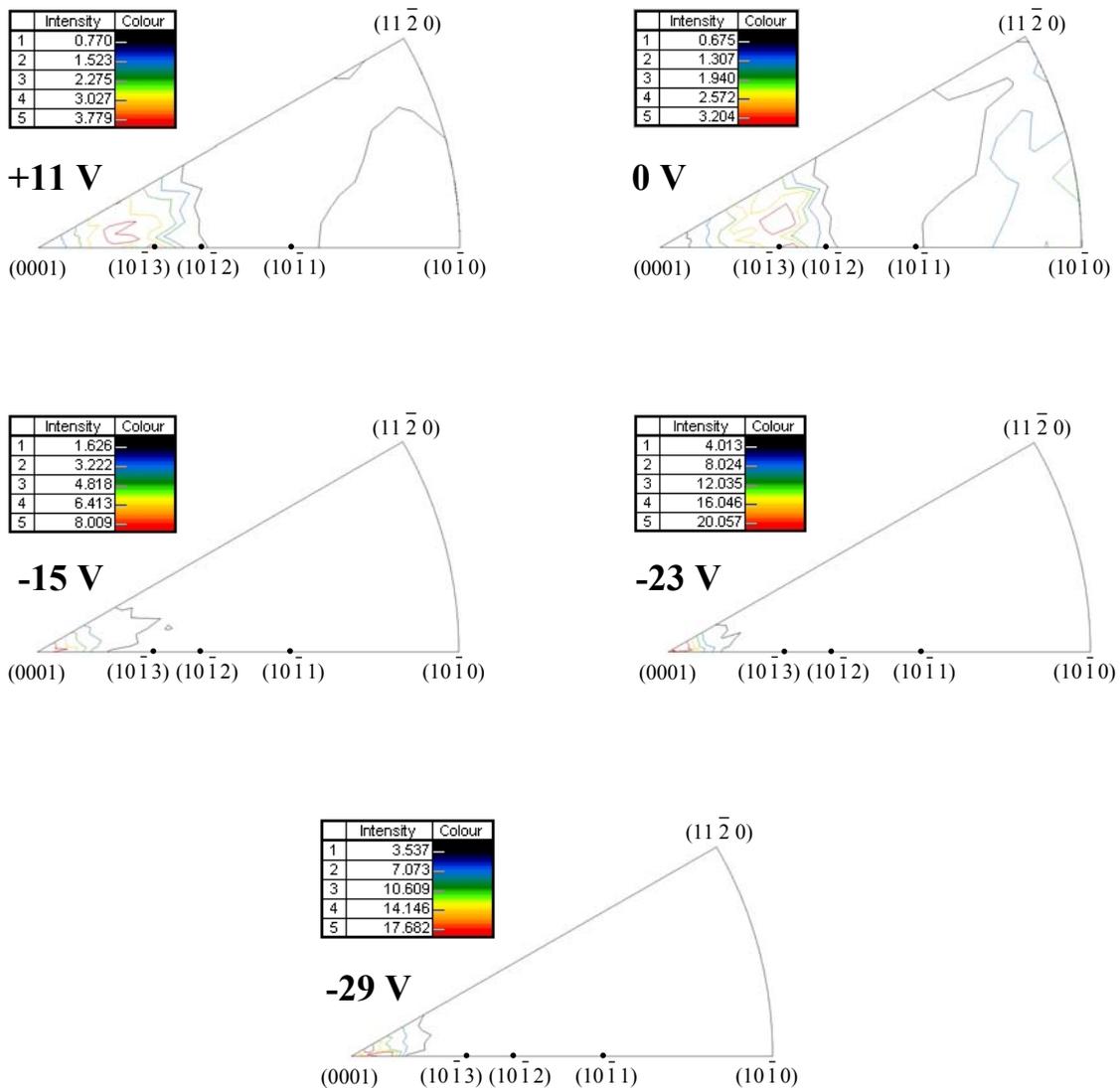


Figure VI.8 : Figures de pôles inverses de la normale à l'échantillon en fonction de la polarisation du substrat

Une augmentation de la polarisation négative jusqu'à -23 V améliore la texture $\{0001\}$ des couches d'AIN. Pour une polarisation plus importante, l'orientation cristallographique $\{0001\}$ se dégrade. Ces résultats sont en accord avec l'étude menée par Lee et Lee concernant l'influence de la polarisation du substrat sur l'orientation préférentielle de couches d'AIN élaborées par pulvérisation RF magnétron sur substrats de silicium [62]. Ces résultats complètent ces travaux puisque ces auteurs n'ont pas étudié l'influence d'une polarisation positive du substrat sur la texture. Pour une polarisation de -23 V, la qualité de la texture obtenue doit conduire à une forte sensibilité piézo-électrique des couches.

Les meilleurs résultats concernant la texture $\{0001\}$ de l'AIN ont été obtenus pour une polarisation de -25 V (cf. Figure VI.9). La couche correspondante a été élaborée sur un film de platine de topographie lisse et présentant une texture $\{111\}$ de la couche de platine

importante (7 m.r.d), grâce à l'utilisation d'une couche de TiO_x de 17 nm d'épaisseur traitée thermiquement (échantillon F décrit au chapitre V.2.2.2).

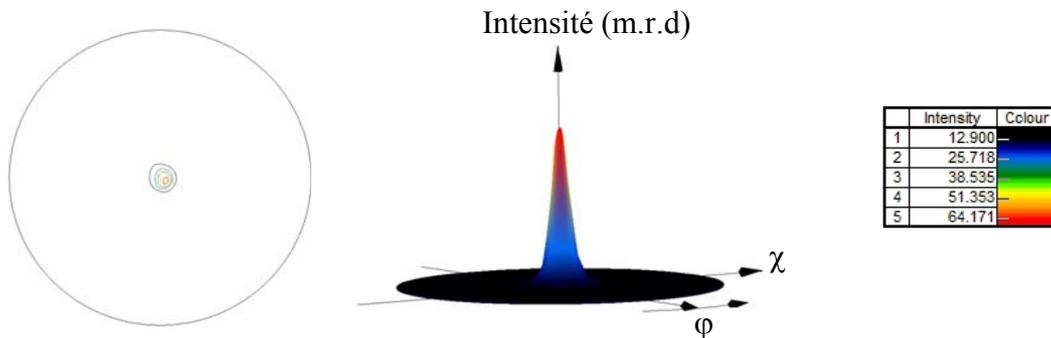


Figure VI.9 : Figures de pôles {0002} recalculées de l'AlN pour une polarisation de -25 V

Le maximum de la figure de pôle {0002} recalculée est de 77 m.r.d et l'ouverture de la texture de 6° . Une telle qualité de texture est très favorable à de bonnes propriétés piézo-électriques de l'AlN.

Le rôle favorable de la polarisation négative du substrat (ou celui défavorable de la polarisation positive) sur la texture de l'AlN s'explique par l'augmentation de l'énergie cinétique et du flux des ions positifs dans le plasma avec la tension de polarisation négative. L'énergie apportée par ces ions augmente la mobilité des espèces à la surface du film et favorise le réarrangement des adatoms selon les plans les plus denses de la structure hexagonale, c'est-à-dire selon les plans {0001}.

Influence sur la morphologie et la topographie

La polarisation du substrat ne modifie pas uniquement les propriétés cristallographiques du matériau. La morphologie des couches varie elle aussi en fonction de ce paramètre (cf. Figure VI.10).

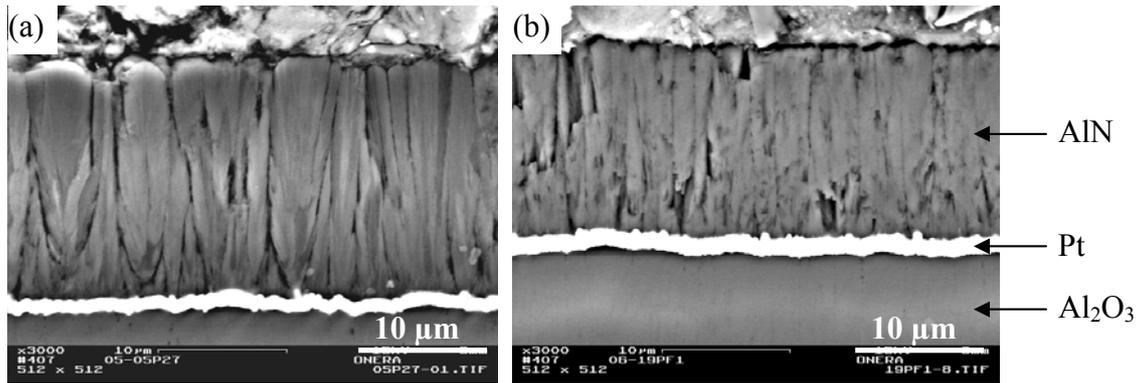


Figure VI.10 : Morphologie de la section des couches d'AlN pour une polarisation du substrat de (a) 0 V et (b) -23 V

Pour des tensions de polarisation de 0 V et -23 V, les couches présentent une structure colonnaire. Le diamètre des colonnes varie de 1 μm à 5 μm . Une densification des films a lieu lors de l'augmentation de la polarisation négative. La mobilité des adatoms varie en fonction de la polarisation du substrat ce qui modifie la morphologie des couches.

La topographie de l'AlN dépend elle aussi de la polarisation appliquée au substrat (cf. Figure VI.11).

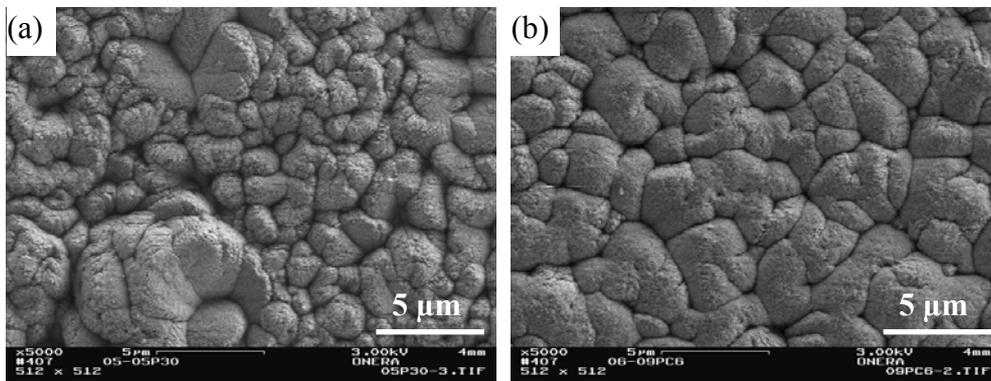


Figure VI.11 : Topographie de l'AlN pour une polarisation du substrat de (a) 0 V et (b) -23 V

La topographie est plus lisse pour l'échantillon polarisé négativement. Ces résultats sont en accord avec l'étude bibliographique (cf. chapitre II.3.1). L'augmentation de la polarisation négative accroît le bombardement de la surface du dépôt par les ions positifs, ce qui engendre un adoucissement de la topographie à cause de la repulvérisation qui érode les aspérités de surface.

La morphologie et la topographie des couches d'AlN dépendent de la polarisation du substrat.

Influence sur la composition chimique

L'influence de la polarisation du substrat sur la composition chimique des couches d'AlN est analysée par l'acquisition de spectres d'émission primaire des rayons X en dispersion d'énergie effectuée à la surface des échantillons (cf. Figure VI.12).

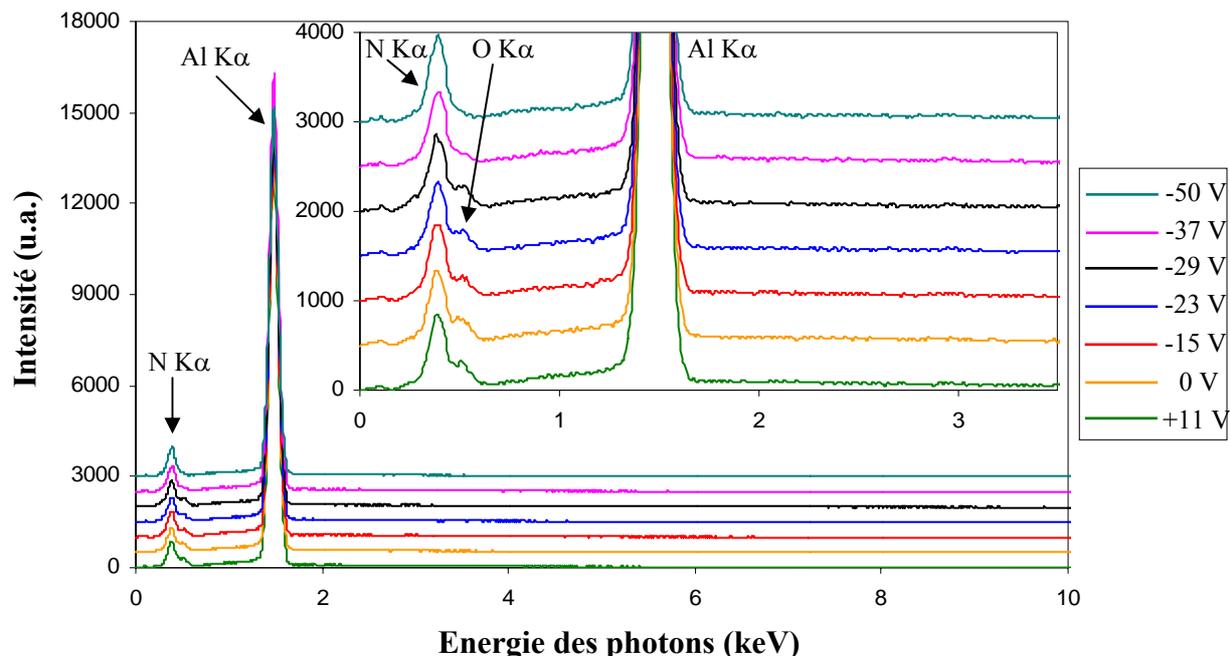


Figure VI.12 : Spectres EDS des couches d'AlN en fonction de la polarisation du substrat

Seules les raies caractéristiques de l'aluminium, de l'azote et de l'oxygène apparaissent. Les intensités relatives des raies caractéristiques de l'aluminium et de l'azote évoluent peu en fonction de la polarisation du substrat. Des différences d'intensité de la raie K α de l'oxygène sont observées. L'oxygène peut provenir de la pression de gaz résiduelle dans l'enceinte ou de la désorption des parois lors du dépôt effectué avec chauffage du substrat (H₂O, O₂). Une couche d'oxydation superficielle peut aussi se former postérieurement à l'étape d'élaboration proprement dite : les couches s'enrichissent superficiellement en oxygène à température ambiante lorsqu'elles sont mises à l'air [1].

La quantité d'oxygène dans la couche d'AlN diminue lorsque la polarisation négative du substrat augmente. Aucune quantification n'a été effectuée étant donnée la difficulté de doser les éléments légers par cette technique (cf. chapitre III.2.1.2.2). L'incorporation d'oxygène pendant la croissance de la couche est affectée par la polarisation du substrat. En effet, plus la polarisation négative est forte, plus les ions O²⁻ sont repoussés par la surface des substrats et plus la repulvérisation des atomes d'oxygène par les ions positifs présents dans le plasma est importante. De plus, la densification des couches déposées avec application d'une polarisation négative pourrait limiter l'adsorption d'oxygène. Selon Naik *et al.*, la présence d'oxygène dans l'enceinte réduit la mobilité des adatoms à la surface du dépôt et dégrade les

propriétés cristallographiques de l'AlN [78]. La diminution de la quantité d'oxygène dans les couches d'AlN lors de l'augmentation de la polarisation négative du substrat est donc favorable à l'amélioration de la texture $\{0001\}$ du dépôt.

La quantité d'oxygène dans les couches d'AlN diminue lorsque la polarisation négative du substrat augmente.

VI.2. Texture et contraintes résiduelles par analyse combinée

L'analyse combinée de la texture et des contraintes résiduelles dans les couches d'AlN est réalisée par diffraction des rayons X. L'enregistrement des diagrammes ainsi que leur affinement ont été effectués par Daniel Chateigner au laboratoire CRISMAT de Caen grâce à l'utilisation du logiciel MAUD (cf. chapitre III.2.5). Contrairement au logiciel X'Pert texture, la méthode utilisée lors de l'affinement de la distribution des orientations des cristallites est la méthode E-WIMV. Les dépôts effectués avec des tensions de polarisation de +11 V, 0 V, -15 V, -23 V et -29 V sont étudiés.

Les résultats de l'analyse de la texture obtenus par cette technique sont comparés à ceux obtenus précédemment avec le logiciel X'Pert texture. L'évolution des contraintes résiduelles en fonction de la polarisation du substrat est ensuite abordée.

VI.2.1. Analyse de la texture

Pour chaque échantillon, 936 diagrammes sont enregistrés par variation de χ et φ de 5° . Il est ainsi possible de voir l'évolution des diagrammes selon ces orientations d'échantillon (cf. Figure VI.13).

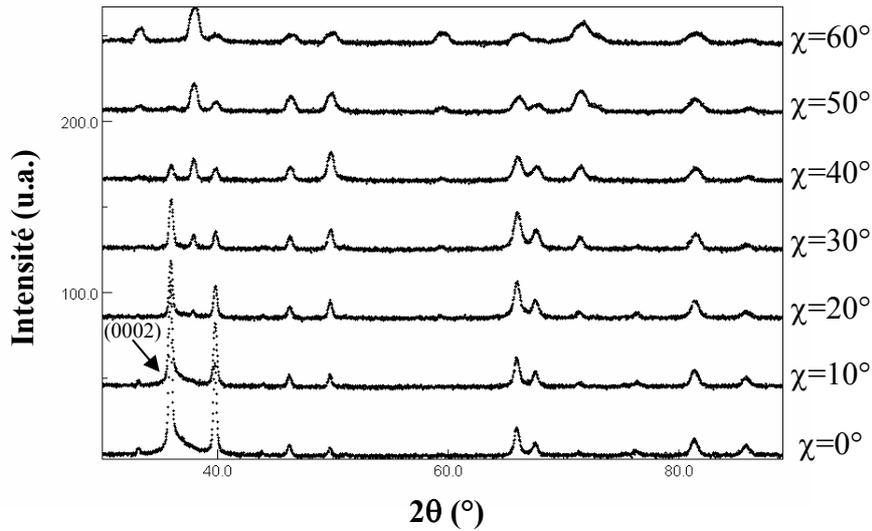


Figure VI.13 : Evolution des diagrammes de diffraction X en fonction de χ (polarisation de -23 V appliquée lors du dépôt d'AlN)

Une forte diminution de l'intensité de la raie (0002) de l'AlN est observée avec l'augmentation de l'angle d'inclinaison χ . Cela confirme la présence d'une forte composante de texture de fibre {0001} pour une polarisation de -23 V.

A partir des diagrammes mesurés, la texture peut être quantifiée par affinement. Les facteurs de fiabilité, liés à l'affinement par la méthode de Rietveld et à l'affinement par la méthode E-WIMV, sont faibles pour les cinq échantillons cités précédemment. La Figure VI.14 montre les figures de pôles {0002} calculées pour les différents échantillons.

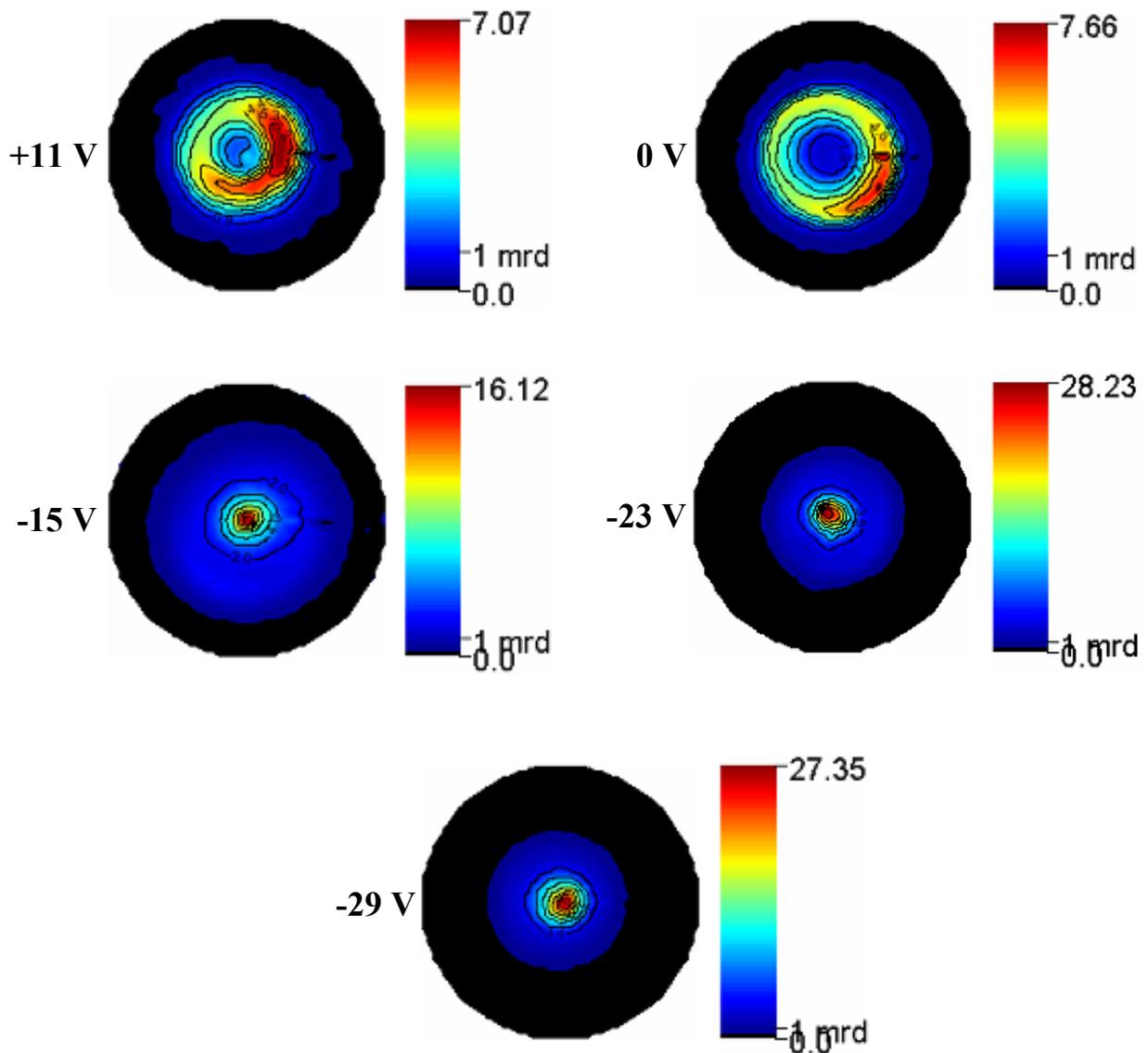


Figure VI.14 : Figures de pôles $\{0002\}$ recalculées de l'AlN en fonction de la polarisation du substrat (logiciel MAUD)

Les figures de pôles calculées avec le logiciel MAUD sont similaires à celles obtenues avec le logiciel X'Pert texture (cf. Figure VI.6 et Figure VI.14).

De légères différences de positions des maxima d'intensités par rapport à la normale à l'échantillon sont constatées. Elles sont dues aux deux types de projections utilisés par ces logiciels. En effet, les représentations 2D sont effectuées selon des projections de Schmidt avec le logiciel MAUD et selon des projections de Wulff avec le logiciel X'Pert texture. Par ailleurs, les maxima des figures de pôles ne sont pas exactement identiques du fait des méthodes d'enregistrement et des méthodes d'affinement employées par les deux logiciels. D'une part, la méthode d'analyse combinée permet d'éviter à la fois les corrections de défocalisation (les diagrammes complets sont traités) et les erreurs de mesures liées à l'utilisation d'un détecteur ponctuel en présence de contraintes résiduelles (variation du

barycentre des raies de diffraction avec χ), ces deux types d'erreurs pouvant entraîner des niveaux de densités d'orientation plus faibles. D'autre part, la méthode E-WIMV évite l'étape d'interpolation de points calculés sur une grille fixe, cette étape entraînant elle aussi une baisse des niveaux dans la méthode WIMV. Enfin, l'analyse combinée permet d'éviter la présence de minima dans l'affinement, au moins ceux dus aux corrélations texture-contraintes-structure, et de résoudre le problème de recouvrements de pics de diffraction. Tout ceci nous conduit à penser que cette analyse fournit des résultats plus fiables.

Les résultats obtenus par cette technique confirment que la composante de texture {0001} est faible pour des tensions de +11 V et 0 V. Pour des tensions de -15 V, -23 V et -29 V, la composante de texture {0001} est forte et quasiment centrée. La texture {0001} la plus forte est obtenue pour une polarisation de -23 V.

Les résultats obtenus avec le logiciel MAUD confirment l'amélioration de la texture des couches d'AlN lors de l'application d'une polarisation négative.

VI.2.2. Analyse des contraintes résiduelles

L'analyse des contraintes résiduelles dans les films de nitrure d'aluminium en fonction de la polarisation du substrat est réalisée grâce à l'utilisation de l'analyse combinée (cf. Figure VI.15). Les contraintes résiduelles sont déterminées en modèle triaxial, et dans le plan du substrat, les deux composantes σ_{11} et σ_{22} sont libres de varier pendant l'affinement. Ces contraintes résiduelles sont obtenues en tenant compte de la distribution des orientations des cristallites affinée par le modèle de la "moyenne géométrique" [118].

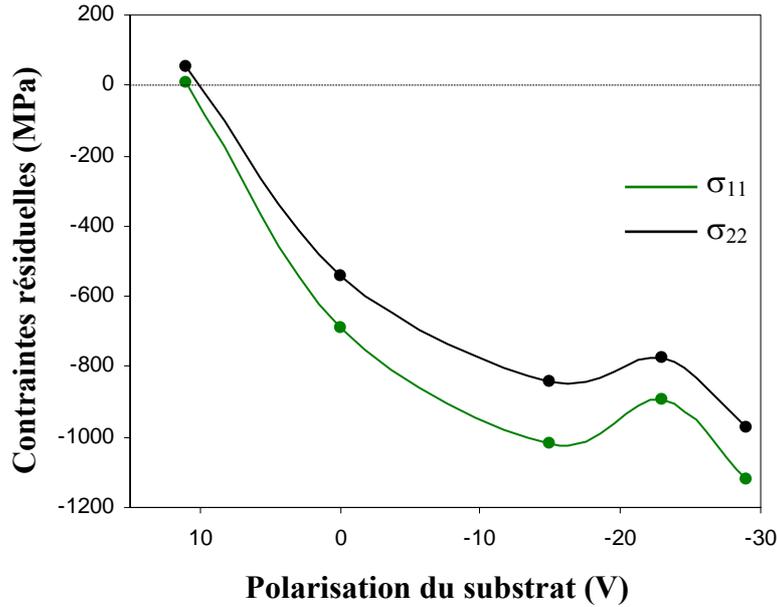


Figure VI.15 : Contraintes résiduelles dans les couches d'AlN en fonction de la polarisation du substrat

Les contraintes résiduelles varient fortement avec la polarisation du substrat. L'accroissement de la polarisation négative augmente les contraintes résiduelles en compression dans les couches d'AlN. Pour une tension de +11 V, les contraintes dans l'AlN sont légèrement en tension. Elles atteignent environ 1 GPa en compression pour une tension de -29 V.

L'ordre de grandeur des contraintes résiduelles mesurées par analyse combinée pour une polarisation de 0 V est proche de celui obtenu précédemment par la méthode de la flèche (-860 MPa) [2]. En première analyse, les contraintes résiduelles sont considérées comme la résultante de contraintes thermiques et intrinsèques (cf. chapitre II.3.3). Le calcul des contraintes thermiques utilisant les caractéristiques mécaniques (module d'Young, coefficient de Poisson et coefficient de dilatation thermique) de l'AlN massif isotrope conduit à une valeur de l'ordre de -2,5 GPa. L'écart entre les mesures de contraintes résiduelles et le calcul des contraintes thermiques suggère la présence d'un fort taux de contraintes intrinsèques en tension. Il est à noter que les caractéristiques mécaniques des couches polycristallines texturées diffèrent sans doute fortement de celles du matériau massif isotrope et pourrait fausser l'estimation du niveau de contraintes thermiques.

Concernant l'évolution des contraintes résiduelles en fonction de la polarisation du substrat, il faut souligner que la température du substrat lors de l'élaboration de l'AlN est toujours de 720°C et que l'on peut donc considérer les contraintes thermiques comme étant identiques quel que soit l'échantillon. La variation du taux de contraintes résiduelles dans les couches d'AlN ne serait donc due qu'à la modification du taux de contraintes intrinsèques.

De manière globale, un accroissement des contraintes résiduelles de compression avec la polarisation du substrat est visible. Pour une polarisation de -23 V, une légère diminution des contraintes en compression est constatée par rapport aux échantillons élaborés à -15 V et -29 V. Ce résultat pourrait être lié à la texture plus forte et de meilleure qualité obtenue pour cet échantillon.

L'évolution des contraintes résiduelles mesurées dans l'AlN en fonction de la polarisation est en accord avec celle constatée par d'autres auteurs (cf. chapitre II.3.3.3). Ils considèrent que l'augmentation des contraintes de compression est liée au bombardement du film en croissance par des particules énergétiques. Ce bombardement conduit à l'incorporation d'atomes gazeux et à la formation de défauts cristallographiques ou de dislocations [83][87][93][96][97][98].

Vergara *et al.* considèrent que l'implantation d'atomes d'argon en faible quantité (0,1 à 1% atomique) dans le film a un rôle important dans la génération des contraintes en compression [95]. Des analyses par spectroscopie d'émission primaire en dispersion d'énergie (cf. Figure VI.12) n'ont pas permis d'évaluer le pourcentage atomique d'argon dans les couches, le seuil de détection de cet élément par cette méthode étant supérieur à 1% atomique. Il est à noter que l'adsorption d'argon à la surface des couches en croissance doit être minimisée par la température élevée (720°C) du substrat pendant le dépôt. L'hypothèse du rôle de l'incorporation d'atomes d'argon sur le taux de contraintes résiduelles reste envisageable mais n'a pu être vérifiée.

La présence de dislocations générées par des déformations plastiques pourrait également être le résultat du bombardement ionique pendant la croissance de l'AlN. Des microdistorsions de la largeur des raies de diffraction semblent confirmer cette hypothèse.

L'origine des contraintes résiduelles est multiple, elle fait intervenir les défauts résultant des conditions de croissance de la couche d'AlN, ceux provenant du refroidissement des échantillons après l'élaboration du dépôt à 720°C mais peut également être liée à l'adaptation des paramètres de maille à l'interface entre la couche d'AlN et le film de platine.

Les contraintes résiduelles en compression augmentent lorsque la polarisation négative du substrat croît. Ce paramètre modifie le bombardement ionique de la surface de la couche d'AlN en croissance et génère des défauts (incorporation d'atomes gazeux, dislocations...).

VI.3. Tenue mécanique de la structure multicouche

La tenue mécanique de la structure multicouche NiCoCrAlY / Al₂O₃ / TiO_x / Pt / AlN déposée sur le substrat métallique est étudiée.

VI.3.1. Adhérence du film de Pt sur Al₂O₃ / TiO_x

Suite à l'élaboration des couches d'AlN avec polarisation du substrat, des décohésions spontanées peuvent apparaître à l'interface TiO_x / Pt dès l'ouverture de l'enceinte de pulvérisation. Ces décohésions nous renseignent sur l'adhérence du platine et complètent les résultats obtenus par test d'arrachement et présentés au chapitre V.2.2.2.

L'influence des conditions d'élaboration des couches d'alumine, de TiO_x et de la polarisation du substrat lors du dépôt d'AlN sur l'apparition des décohésions est étudiée.

Influence des conditions d'élaboration des couches d'alumine et de TiO_x

Des bicouches Pt / AlN (polarisation de -25 V) sont déposés sur différentes couches de TiO_x :

- ✓ trois échantillons de type C (cf. chapitre V.2.2.1) mettant en oeuvre un dépôt d'alumine de type 2 recuit à 1050°C une heure sous air puis recouvert de 17 nm de TiO_x subissant lui-même un nouveau traitement thermique ;
- ✓ trois échantillons de type F (cf. chapitre V.2.2.1) correspondant à un dépôt d'alumine de type 2 non traité thermiquement recouvert de 17 nm de TiO_x puis recuit à 1050°C une heure sous air ;
- ✓ deux échantillons de type A1 (cf. chapitre V.1.1.2) mettant en oeuvre un dépôt d'alumine de type 2 traité thermiquement, sans couche de TiO_x.

Pour le type C, des décollements apparaissent à l'interface TiO_x / Pt d'un échantillon sur trois. Pour le type F, des ruptures d'adhérence concernent deux échantillons sur trois. Pour le type A1, aucune délamination n'est observée.

Ces résultats confirment que l'utilisation d'une couche de TiO_x peut dégrader l'adhérence du platine en modifiant de manière défavorable la topographie du substrat.

Influence de la polarisation du substrat lors du dépôt d'AlN

L'influence de la polarisation du substrat sur l'adhérence du platine est étudiée. Pour cela, des couches d'AlN sont déposées avec différentes tensions de polarisation (+11 V à -50 V) sur une structure MC2 / NiCoCrAlY / Al₂O₃ / TiO_x / Pt de même type.

Pour des tensions de +11 V, -15 V et -29 V, aucune délamination n'a lieu. Pour des tensions de -37 V et -50 V, des décohésions apparaissent à l'interface TiO_x / Pt .

L'augmentation de la polarisation négative lors du dépôt d'AlN à donc un effet néfaste sur l'adhérence du platine sous-jacent. D'après les résultats obtenus au chapitre VI.2.2, plus la polarisation négative du substrat est importante plus les contraintes résiduelles de compression dans l'AlN augmentent. L'hypothèse que ces contraintes contribuent au phénomène de délamination peut être émise. En effet, un fort taux de contraintes de compression dans l'AlN pourrait conduire au phénomène de flambage de la couche [138], puis engendrer la rupture de l'interface proche TiO_x / Pt , la moins cohésive.

Si l'on considère que les interfaces TiO_x / Pt et Pt / AlN (épaisseur du platine très petite devant celle de l'AlN) sont confondues et si l'on applique le mécanisme de He *et al*, la décohésion se produit en quatre étapes [139] :

- ✓ la formation d'une séparation à l'interface TiO_x / Pt ;
- ✓ la déformation du film de platine au-dessus de la séparation ;
- ✓ l'extension de la fissuration du fait du taux d'énergie relaxé au périmètre de la séparation ;
- ✓ un défaut de fissuration se crée dans le film puis se propage vers la surface engendrant des délaminations.

De trop fortes contraintes de compression dans l'AlN peuvent engendrer des délaminations au niveau de l'interface TiO_x / Pt .

VI.3.2. Adhérence de la couche d'AlN sur le film de Pt

Des traitements thermiques sont effectués successivement à des températures de 500°C, 600°C, 700°C, 800°C et 900°C pendant une heure sous air pour évaluer la tenue mécanique des empilements.

Les structures C et A1 sont traitées thermiquement, elles mettent en œuvre respectivement :

- ✓ un dépôt d'alumine de type 2 recuit à 1050°C une heure sous air puis recouvert de 17 nm de TiO_x subissant lui-même un nouveau traitement thermique ;
- ✓ un dépôt d'alumine de type 2 traité thermiquement, sans couche de TiO_x .

Pour les deux types d'empilements, aucun décollement n'est constaté après les recuits compris entre 500°C et 800°C pendant une heure sous air. Dans les deux cas, des

décollements interviennent à l'interface Pt / AlN lors du traitement thermique à 900°C. L'interface la moins cohésive n'est plus TiO_x / Pt ou Al_2O_3 / Pt mais Pt / AlN.

La tenue mécanique de la structure multicouche complète, mettant en oeuvre ou non une couche de TiO_x , est satisfaisante jusqu'à 800°C. Ce résultat a permis de réaliser des prototypes de capteur possédant la structure la plus simple ne faisant pas intervenir TiO_x .

VI.4. Discussion et conclusion

La texture {0001} des couches d'AlN dépend peu de l'orientation cristallographique des films de platine. Ce paramètre doit influencer uniquement la nucléation des films et son effet est peu visible sur les caractéristiques cristallographiques des couches de 15 μm d'épaisseur.

La texture {0001} de l'AlN varie fortement en fonction de la polarisation du substrat. Une polarisation positive ou nulle est défavorable à la croissance des plans {0001} parallèles à la surface de l'échantillon. Une polarisation négative est par contre propice à la présence d'une composante de texture {0001} unique et forte. Pour les échantillons élaborés avec une polarisation de -15 V, -23 V et -29 V, l'axe de fibre de la composante de texture {0001} est légèrement inclinée (5°) par rapport à la normale à l'échantillon. Cela peut s'expliquer par le positionnement de l'échantillon sous la cible ou une répartition inhomogène des espèces gazeuses dans le plasma. Pour ces échantillons polarisés négativement, la qualité de texture obtenue devrait conduire à un fort effet piézo-électrique.

L'augmentation de la polarisation négative accroît l'énergie cinétique et le flux d'ions positifs qui bombardent le dépôt. L'énergie apportée par ces ions augmente la mobilité des adatoms à la surface du film en croissance. Les adatoms ont ainsi plus d'opportunités de se placer dans la configuration de plus faible en énergie, c'est à dire selon les plans denses {0001} de la structure hexagonale.

Cependant, la polarisation négative ne doit pas dépasser un certain seuil (≈ -25 V) au dessus duquel le bombardement ionique excessif détériore la qualité cristallographique des couches d'AlN.

L'augmentation de la polarisation négative favorise la formation de dépôts denses avec une topographie adoucie.

De plus, le bombardement du film par les ions positifs tend à diminuer la quantité d'oxygène incorporée dans les couches. L'oxygène perturbe très certainement la diffusion des espèces en surface et la vitesse de croissance des grains selon les plans minimisant l'énergie de surface. Il n'est donc pas surprenant d'observer une amélioration de la texture {0001} de l'AlN lors de l'application d'une polarisation négative.

Le bombardement a aussi une forte influence sur les contraintes résiduelles dans les couches d'AlN. Elles sont en tension pour une polarisation positive et atteignent des valeurs de l'ordre de 1 GPa en compression pour une polarisation de -29 V. La polarisation modifie le bombardement ionique de la surface de la couche d'AlN en croissance et génère des défauts (incorporation d'atomes gazeux, dislocations...).

Par ailleurs, une trop forte polarisation négative du substrat peut conduire à la rupture de l'interface TiO_x / Pt . Dans ce cas, le taux de contraintes de compression dans l'AlN est élevé et peut conduire au phénomène de flambage de la couche engendrant la rupture de l'interface proche TiO_x / Pt , la moins cohésive.

La polarisation négative du substrat favorise la présence d'une texture $\{0001\}$ de l'AlN mais aussi l'apparition de contraintes résiduelles de compression pouvant conduire à des délaminations. Un compromis doit donc être trouvé en fonction des propriétés physico-chimiques de la surface du substrat (Al_2O_3 ou $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_x$).

L'étude de la tenue mécanique de la structure multicouche complète, mettant en oeuvre ou non une couche de TiO_x , a montré un comportement satisfaisant jusqu'à 800°C. Les résultats obtenus ont permis de fabriquer des prototypes de capteur avec la structure la plus simple sans couche de TiO_x .

Conclusion

Dans le cadre du développement de capteurs piézo-électriques de fluctuations de pression pouvant fonctionner à haute température, il est envisagé de déposer, par pulvérisation cathodique, l'élément sensible Pt / AlN / Pt directement sur des pièces métalliques de turbomachine.

Lors de précédents travaux [2] concernant la structure multicouche NiCoCrAlY / Al₂O₃ / Pt / AlN déposée sur superalliage base Ni, deux défauts avaient été identifiés :

- ✓ la faible adhérence du platine (Pt) sur les dépôts isolants d'alumine (Al₂O₃) ;
- ✓ l'absence de texture cristallographique {0001} des couches de nitrure d'aluminium (AlN), cette texture étant à l'origine des propriétés piézo-électriques des transducteurs Pt / AlN / Pt.

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse ont concerné l'optimisation des conditions de dépôt par pulvérisation cathodique et la caractérisation de la structure multicouche NiCoCrAlY / Al₂O₃ / TiO_x / Pt / AlN déposée sur superalliage MC2. La structure met en œuvre une couche d'accrochage de TiO_x censée favoriser l'adhérence du platine sur l'alumine. Deux difficultés principales ont été rencontrées : le nombre important de paramètres permettant de contrôler la pulvérisation cathodique ainsi que le nombre élevé de couches intervenant dans la structure et nécessitant l'étude approfondie des différents matériaux utilisés.

Concernant le défaut d'adhérence du platine sur le dépôt isolant d'alumine, une étude préliminaire a tout d'abord été réalisée sur différents substrats d'alumine α (polycristallins, monocristallins recouverts ou non d'une couche d'alumine amorphe).

Cette étude a permis de déterminer l'influence de la rugosité, de l'orientation cristallographique et de l'état cristallin du substrat sur l'orientation préférentielle {111}, considérée favorable à la croissance des couches d'AlN selon {0001}, et sur l'adhérence du platine. Il s'avère qu'une faible rugosité est favorable à la texture {111} du platine mais dégrade légèrement l'adhérence des films de platine. L'orientation cristallographique et l'état cristallin des substrats ont peu ou pas d'influence sur la texture du platine. Dans le cas de substrats monocristallins, l'ajout d'une couche d'alumine amorphe dégrade l'adhérence du platine, ce résultat montre l'influence de l'état cristallin de la surface des substrats. Par contre, dans le cas de substrats polycristallins, la topographie de l'alumine joue un rôle prépondérant sur l'adhérence du platine.

L'étude préliminaire s'est poursuivie par des travaux sur la couche d'accrochage de TiO_x. L'effet des paramètres d'élaboration (pourcentage d'oxygène dans l'argon, température du substrat, traitement thermique) des couches de TiO_x sur les phases cristallographiques

présentes a été identifié. Quelles que soient les conditions d'élaboration, seul l'utilisation d'un traitement thermique (1050 C, 1 h, sous air) permet la formation de la phase TiO₂ rutile uniquement.

L'étude préliminaire a également permis d'identifier les paramètres d'élaboration de la couche de TiO_x qui influent sur l'orientation préférentielle {111} et l'adhérence du platine. Les résultats ont révélé que si la couche de TiO_x est cristallisée, une augmentation de son épaisseur dégrade la texture {111} du platine. Par ailleurs, la présence de TiO_x ne dégrade pas l'adhérence du platine sur les substrats d'alumine à.

L'étude menée sur les systèmes multicouches NiCoCrAlY / Al₂O₃ / TiO_x / Pt a mis en évidence deux types de dépôts d'alumine différents (types 1 et 2) obtenus avant et après changement du groupe de pompage. L'influence du traitement thermique (1050 C, 1 h, sous air) en présence ou non de TiO_x sur, d'une part, les propriétés physico-chimiques des deux types d'alumine et sur, d'autre part, la texture {111} et l'adhérence du platine a été étudiée.

Le traitement thermique entraîne des transformations de phases cristallographiques à la surface et dans le volume des alumines constituées initialement de la phase à. A la surface, ces transformations s'accompagnent de changements topographiques. L'étude de la surface des dépôts d'alumine de type 1 a montré que le traitement thermique favorise la formation de la phase à de l'alumine et conduit à une microstructure homogène, à petits grains et à une topographie peu rugueuse. L'étude de la surface des dépôts d'alumine de type 2 a révélé que le traitement thermique facilite la formation de la phase à de l'alumine combinée à une microstructure inhomogène présentant des grains aciculaires et une topographie rugueuse. En présence de TiO_x et pour les deux alumines, le recuit favoriserait d'une part, la formation de la phase à de l'alumine associée à l'apparition de grains lisses pauvres en titane et d'autre part, celle de cristaux facettés de TiO₂ rutile. Le titane diffuse à la surface des alumines pour former les cristaux de rutile et pourrait accélérer les transformations de phases des alumines à et   en alumine à.

Pour les deux types d'alumine, la présence d'une couche de TiO_x couplée à l'effet du traitement thermique favorise la formation de grains lisses et diminue la rugosité topographique ; ceci peut expliquer l'amélioration de la texture {111} des films de platine observée. Cette topographie, plus lisse qu'en l'absence de TiO_x, conduit cependant à une bonne adhérence des films de platine. Pour l'alumine de type 1, la présence de TiO_x améliore fortement l'adhérence du platine alors que dans le cas du type 2 elle peut la dégrader. Ces résultats conduisent à proposer un mécanisme d'adhérence faisant intervenir non seulement la topographie du dépôt isolant mais également les forces de liaisons entre les atomes de platine et ceux présents à la surface du substrat.

L'étude concernant l'amélioration des caractéristiques cristallographiques de l'AlN a permis d'évaluer l'effet de la texture {111} du platine et l'action de la polarisation du substrat, pendant l'élaboration du nitrure, sur la texture {0001} de l'AlN.

L'étude a mis en évidence qu'une texture marquée du platine de type $\{111\}$ n'était pas une condition suffisante pour favoriser la croissance des plans $\{0001\}$ de l'AlN parallèlement à la surface du substrat.

L'effet de la polarisation du substrat sur la texture de l'AlN est très fort. Une texture proche du type $\{10\bar{1}3\}$ est obtenue pour une tension de polarisation positive ou nulle. L'augmentation de la polarisation négative favorise une texture de type $\{0001\}$. Le bombardement ionique augmente la mobilité des espèces à la surface du film en croissance ce qui permet le réarrangement des adatoms selon la configuration de plus faible énergie c'est-à-dire selon les plans denses $\{0001\}$ de la structure hexagonale parallèles à la surface du substrat. Cette polarisation négative ne doit pas dépasser un certain seuil (≈ -25 V) au dessus duquel la qualité cristallographique des films est dégradée par le bombardement.

La polarisation du substrat influence la morphologie, la topographie, la composition chimique des couches d'AlN ainsi que les contraintes résiduelles présentes dans les dépôts.

L'augmentation de la polarisation négative favorise la formation de dépôts denses à structure colonnaire et possédant une topographie plus lisse. De plus, cette augmentation semble limiter l'incorporation d'oxygène dans les dépôts.

Une forte évolution du niveau des contraintes résiduelles dans les couches a été observée en fonction de la polarisation du substrat. L'augmentation de la polarisation négative entraîne une augmentation des contraintes résiduelles de compression. Si cette polarisation est trop importante, on observe une rupture de l'interface TiO_x / Pt . Ce comportement mécanique est probablement lié à l'augmentation des contraintes de compression dans l'AlN. En effet, un phénomène de flambage de la couche d'AlN peut se produire et engendrer la rupture de l'interface la moins cohésive, à savoir TiO_x / Pt .

Dans le cadre d'essais finaux, la tenue mécanique à haute température des structures multicouches a été évaluée. Les échantillons testés comportaient des dépôts d'alumine élaborés avec le nouveau groupe de pompage (type 2) recouverts ou non du TiO_x et des couches d'AlN réalisées dans des conditions d'élaboration optimisées. Avec ou sans couche de TiO_x , aucune délamination n'a été observée après un traitement thermique d'une heure à 800°C sous air. Ce résultat nous a conduit à mettre en œuvre la structure la plus simple, sans TiO_x (MC2 / NiCoCrAlY / Al_2O_3 / Pt / AlN / Pt), pour fabriquer des prototypes de validation.

Ces prototypes permettront d'évaluer ultérieurement, jusqu'à 800°C et en fonction de la fréquence, la sensibilité aux fluctuations de pression des transducteurs piézo-électriques Pt / AlN / Pt. Ces travaux permettront le développement de capteurs de fluctuations de pression déposés directement sur pièces de turbomachine et pouvant fonctionner à haute température.

Références bibliographiques

- [1] "Elaboration par pulvérisation cathodique et caractérisation des propriétés physico-chimiques de couches de nitrure d'aluminium piézo-électriques : application à la mesure à haute température de fluctuations de pression"; O. Raymond, thèse de doctorat (2000), Université de Nantes.
- [2] "Elaboration par PVD et caractérisation mécanique de structures multicouches NiCoCrAlY / Al₂O₃ / Pt / AlN pour capteurs piézoélectriques de fluctuations de pression haute température"; V. Marteau; rapport de stage ENSAM (2003).
- [3] "Evolution of Ni-based superalloys for single crystal blade applications"; P. Caron, T. Khan; Aerospace Science and Technology 3 (1999), pp. 513-523.
- [4] "Effets des instabilités structurales sur les propriétés mécaniques du superalliage monocristallin MC2"; M. Pessah-Simonetti; thèse de doctorat (1994), Université Paris XI.
- [5] "Etude de l'oxydation à haute température de dépôts d'alliages Ni(Co)CrAl réalisés par pulvérisation cathodique. Influence de éléments d'addition Y, Hf et Zr"; P. Choquet; thèse de doctorat (1987), Université de Paris-Sud.
- [6] "Oxidation behavior of sputter-deposited NiCrAlY coating"; M. H. Li, Z. Y. Zhang, X. F. Sun, J. G. Li, F. S. Yin, W. Y. Hu, H. R. Guan, Z. Q. Hu; Surface and Coatings Technology 165 (2003), pp. 241-247.
- [7] "Efficiency of α -alumina as diffusion barrier between bond coat and bulk material of gas turbine blades"; J. Müller, D. Neuschütz; Vacuum 71 (2003), pp. 247-251.
- [8] "Thin-film temperature sensors deposited by radio frequency cathodic sputtering"; J. C. Godefroy, C. Gageant, D. François, and M. Portat, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 5, No. 5 (1987), pp. 2917-2923.
- [9] "High-temperature thin-film strain gauges"; P. Kayser, J. C. Godefroy and L. Leca; Sensors and Actuators A, 37-38 (1993), pp. 328-332.

- [10] "Thin film temperature heat fluxmeters"; J. C. Godefroy, M. Cléry, C. Gageant, D. François, and Y. Servouze; *Thin Solid Films* 193/194 (1990), pp. 924-934.
- [11] "Propriétés physiques et structurales d'une résistance thermique en zircone yttrée obtenue par pulvérisation cathodique"; M. Cléry, Thèse de doctorat (1992), Université de Paris VI.
- [12] "Metastable alumina polymorphs : crystal structures and transition sequences"; I. Levin, D. Brandon; *J. Am. Ceram. Soc.* 81 [8] (1998), pp. 1995-2012
- [13] "Microstructure and phase stability of EB-PVD alumina and alumina/zirconia for thermal barrier coating applications"; U. Leushake, T. Krell, U. Schulz, M. Peters, W. A. Kaysser, B. H. Rabin; *Surface and Coatings Technology* 94-95 (1997), pp. 131-136.
- [14] "Effect of in situ Pt bottom electrode deposition and of Pt top electrode preparation on PZT thin films properties"; B. Vilquin, G. Le Rhun, R. Bouregba, G. Poullain, and H. Murray; *Applied Surface Science* 195 (2002), pp. 63-73.
- [15] "Effects of adhesion layer (Ti or Zr) and Pt deposition temperature on the properties of PZT thin films deposited by RF magnetron sputtering"; C. C. Mardare, E. Joanni, A. I. Mardare, J. R. A. Fernandes, C. P. M. de Sa, P. B. Tavares; *Applied Surface Science* 243 (2005), pp. 113-124.
- [16] "Formation of hillocks in Pt/Ti electrodes and their effects on short phenomena of PZT films deposited by reactive sputtering"; H. J Nam, D. K Choi, and W. J Lee; *Thin Solid Films* 371 (2000), pp. 264-271.
- [17] "Study of platinum thin films deposited by MOCVD as electrodes for oxide applications"; O. Valet, P. Doppelt, P. K. Baumann, M. Schumacher, E. Balnois, F. Bonnet, and H. Guillon; *Microelectronic Engineering* 64 (2002), pp. 457-463.
- [18] "Orientation control of textured PZT thin films sputtered on silicon substrate with TiO_x seeding"; R. Bouregba, G. Poullain, B. Vilquin, and H. Murray; *Materials Research Bulletin* 35 (2000), pp. 1381-1390.

- [19] "Ti and TiO_x seeding influence on the orientation and ferroelectric properties of sputtered PZT thin films"; C. Millon, C. Malhaire, D. Barbier; *Sensors and Actuators A* 113 (2004), pp. 376-381.
- [20] "Investigation of high-temperature degradation of platinum thin films with an in situ resistance measurement apparatus"; S. L. Firebaugh, K. F. Jensen, and M. A. Schmidt; *Journal of microelectromechanical systems*, Vol. 7, No. 1, March 1998, pp. 128-135.
- [21] "Morphological properties of AlN piezoelectric thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering"; X. H. Xu, F. S. Wu, C. J. Zhang, Z. H. Jin; *Thin Solid Films* 388 (2001), pp. 62-67.
- [22] "Study of the oxidation of aluminium nitride coatings at high temperature"; F. Ansart, H. Ganda, R. Saporte, J. P. Traverse; *Thin Solid Films* (1995), pp. 38-46.
- [23] "Structural, morphological and acoustic properties of AlN thick films sputtered on Si(001) and Si(111) substrates at low temperature"; C. Caliendo, P. Imperatori, E. Cianci; *Thin Solid Films* 441 (2003), pp. 32-37.
- [24] "Growth of AlN films on Si (100) and Si (111) substrates by reactive magnetron sputtering"; J. X. Zhang, H. Cheng, Y. Z. Chen, A. Uddin, S. Yuan, S. J. Geng, S. Zhang; *Surface & Coatings Technology* 198 (2005), pp. 68-73.
- [25] "Preferred Orientation Control and Characterization of AlN Thin Films Using Reactive Sputtering"; C. J. Ho, T. K. Shing and P. C. Li; *Tamkang Journal of Science and Engineering*, Vol. 7, No. 1 (2004), pp 1-4.
- [26] "Dependence of the Electromechanical Coupling on the degree of Orientation of c-textured thin AlN films"; J. Bjurström, D. Rosén, I. Katardjiev, V. M. Yanchev, and I. Petrov; *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, Vol. 51, No. 10, October 2004, pp. 1347-1353.
- [27] "Measurements of the bulk, c-axis electromechanical coupling constant as a function of AlN film quality"; R. S. Naik, J. J. Lutsky, R. Reif, C. G. Sodini, A. Becker, L. Fetter, H. Huggins, R. Miller, J. Pastalan, G. Rittenhouse and Y. H. Wong; *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, Vol. 47, No. 1, January 2000, pp. 292-296.

- [28] "Piezoelectric properties and residual stress of sputtered AlN thin films for MEMS applications"; E. Iborra, J. Olivares, M. Clement, L. Vergara, A. Sanz-Hervàs, J. Sangrador; *Sensors and Actuators A* 115 (2004), pp. 501-507.
- [29] "Le vide – Les couches minces – Les couches dures"; A. Richardt, A. M. Durand; Edition In Fine, Paris (1994).
- [30] "Theory of Sputtering : I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets"; P. Sigmund; *Phys. Rev.* Vol. 184, No. 2 (1969), pp 384-416.
- [31] "Adhérence et interfaces des revêtements de surface. L'essai par rayures pour la mesure et le contrôle de l'adhérence des revêtements minces"; P. A. Steinmann, P. Laeng, H. E. Hintermann; *Mater. und Technick*, 1 (1985), pp. 85-91.
- [32] "Enhanced adhesion of copper to dielectrics via titanium and chromium additions and sacrificial reactions"; S. W. Russel, S. A. Rafalski, R. L. Spreitzer, J. Li, M. Moinpour, F. Moghadam, T. L. Alford; *Thin Solid Films* 262 (1995), pp. 154-167.
- [33] "Thin-film temperature sensors for gas turbine engines : problems and prospects"; R. C. Budhani, S. Prakash, and R. F. Bunshah; *J. Vac. Sci. Technol.* A4(6) (Nov-Dec 1986), pp. 2609-2617.
- [34] "The adhesion of evaporated metal films on glass"; P. Benjamin and C. Weaver; *Proc. Royal Society London Ser. A*; Vol. 261 (1961), pp. 516-531.
- [35] "Adhesion in aluminum oxide-metal systems"; J. E. McDonald and J. G. Eberhart, *Trans. Metall. Soc. AIME*, Vol. 233 (1965), pp. 512-517.
- [36] "Influence of oxygen on the adherence of gold films to oxide substrates"; D. M. Mattox; *J. Appl. Phys.* 37 (1966), pp. 3613-3615.
- [37] "Role of "adherence oxides" in the development of chemical bonding at glass-metal interfaces"; M. P. Borom and J. A. Pask; *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 49, No. 1 (1966), pp. 1-6.

- [38] "Preparation and analysis of platinum thin films for high temperature sensor applications"; J. D. Wrbanek, K. L. H. Laster; NASA/TM-2005-213433 report.
- [39] "Development of thin film sensors directly applied to aero engine components"; Brite/Euram area 5 aeronautics project; final technical report (1993).
- [40] "Orientation control of rhomboedral PZT thin films on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates"; B. Vilquin, R. Bouregba, G. Poullain, M. Hervieu, and H. Murray; *The European Physical Journal Applied Physics* 15 (2001), pp. 153-165.
- [41] "Influence of the Pt electrode on the properties of sol-gel PZT-films"; G. J. Willems, D. J. Wouters, and H. E. Maes; *Microelectronic Engineering* 29 (1995), pp. 217-220.
- [42] "Bottom electrode crystallization of PZT thin films for ferroelectric capacitors"; A. I. Mardare, C. C. Mardare, E. Joanni; *Journal of the European Ceramic Society* 25 (2005), pp. 735-71.
- [43] "Microstructures and interdiffusions of Pt/Ti electrodes with respect to annealing in the oxygen ambient"; K. H. Park, C. Y. Kim, Y. W. Jeong, H. J. Kwon, K. Y. Kim, J. S. Lee and S. T. Kim; *Journal of Materials Research*, Vol. 10, Issue 7 (1995), pp. 1790-1794.
- [44] "A comparison of Ti/Pt and TiN/Pt electrodes used with ferroelectric SrBi₂Ta₂O₉ films" B. E. Watts, F. Leccabue, S. Guerri, M. Severi, M. Fanciulli, S. Ferrari, G. Tallarida, C. Morandi; *Thin Solid Films* 406 (2002), pp. 23-29.
- [45] "Control of the Ti diffusion in Pt/Ti bottom electrodes for the fabrication of PZT thin film transducers"; C. Millon, C. Malhaire, C. Dubois, and D. Barbier; *Materials Science Semiconductor Processing* 5 (2003), pp. 243-247.
- [46] "Investigation of Pt/Ti bilayer metallization on silicon for ferroelectric thin film integration"; K. Sreenivas, I. Reaney, T. Maeder, and N. Setter, C. Jagadish, R. G. Elliman; *J. Appl. Phys.* 75 (1994), pp. 232-239.

- [47] "Performance of Zr and Ti adhesion layers for bonding of platinum metallization to sapphire substrates"; G. Bernhardt, C. Silvestre, N. LeCursi, S. C. Moulzolf, D. J. Frankel, R. J. Lad; *Sensors and Actuators B* 77 (2001), pp. 368-374.
- [48] "Electrical properties of sputtered PZT films on stabilized platinum electrode"; G. Vélú and D. Rèmeiens; *Journal of the European Ceramic Society* 19 (1999), pp. 2005-2013.
- [49] "Influence of annealing temperature on the properties of titanium oxide thin film"; Y. Q. Hou, D. M. Zhuang, G. Zhang, M. Zhao, and M. S. Wu; *Applied Surface Science* 218 (2003), pp. 97-105.
- [50] "Microstructure modification of amorphous titanium oxide thin films during annealing treatment"; N. Martin, C. Rousselot, D. Rondot, F. Palmino, and R. Mercier; *Thin Solid Films* 300 (1997), pp. 113-121.
- [51] "Characteristics of rutile TiO₂ films prepared by r.f. magnetron sputtering at a low temperature"; K. Okimura, N. Maeda, A. Shibata; *Thin Solid Films* 281-282 (1996), pp. 427-430.
- [52] "Nucleation and growth in TiO₂ films prepared by sputtering and evaporation"; P. Lobl, M. Huppertz, and D. Mergel; *Thin Solid Films* 251 (1994), pp. 72-79.
- [53] "Influence of a TiO₂ adhesion layer on the structure and the orientation of a Pt layer in Pt/TiO₂/SiO₂/Si structures"; N. Abe, Y. Otani, M. Miyake, M. Kurita, H. Takeda, S. Okamura and T. Shiosaka; *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 42, Part 1, No. 5A (2003), pp. 2791-2795.
- [54] "Process effects on structural properties of TiO₂ thin films by reactive sputtering"; D. Wicaksana, A. Kobayashi, and A. Kinbara; *J. Vac. Sci. Technol. A* 10 (1992), pp. 1479-1482.
- [55] "High rate thick film growth"; J. A. Thornton; *Ann. Rev. Mater. Sci.* 7 (1977), pp. 239-260.
- [56] "Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titane... and zirconium"; B. A. Movchan, A. V. Demchishin; *Phys. Mat. Metallogr.* 28 (1969), pp. 83-90.

[57] "The microstructure of sputter-deposited coatings"; J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol. A4* (1986), pp. 3059-3065.

[58] "Effect of ion bombardment during deposition on thick metal and ceramic deposits"; R. D. Bland, G. J. Kominiak, D. M. Mattox; *J. Vac. Sci. Technol.* 11 (1974), p. 671-674.

[59] "Mechanisms of reactive sputtering of titanium nitride and titanium carbide. III: Influence of substrate bias on composition and structure"; J. E. Sundgren, B. O. Johansson, H. T. G. Hentzell and S. E. Karlsson; *Thin Solid Films*, 105 (1983), pp. 385-393.

[60] "Microstructure modification of TiN by ion bombardment during reactive sputter deposition"; I. Petrov, L. Hultman, U. Helmersson and J. E. Sundgren, J. E. Greene; *Thin Solid Films*, 169 (1989), pp. 299-314.

[61] "Effect of the substrate bias voltage on the crystallographic orientation of reactively sputtered AlN thin films"; H. C. Lee, J. Y. Lee, H. J. Ahn; *Thin Solid Films* 251 (1994), pp. 136-140.

[62] "Effect of negative bias voltage on the microstructures of AlN thin films fabricated by reactive r.f. magnetron sputtering"; H. C. Lee and J.-Y. Lee; *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 8 (1997), pp. 385-390.

[63] "Effect of bottom electrodes on the orientation of AlN films and the frequency responses of resonators in AlN-based FBARs"; J. B. Lee, J. P. Jung, M. H. Lee, J. S. Park; *Thin Solid Films* 447-448 (2003), pp. 610-614.

[64] "Influence of metal electrodes on crystal orientation of aluminum nitride thin films"; M. Akiyama, K. Nagao, N. Ueno, H. Tateyama, T. Yamada; *Vacuum* 74 (2004), pp. 699-703.

[65] "Growth mechanism of reactively sputtered aluminum nitride thin films"; B. H. Hwang, C. S. Chen, H. Y. Lu, T. C. Hsu; *Materials Science and Engineering A325* (2002), pp. 380-388.

[66] "Interface study of AlN grown on Si substrates by radio-frequency magnetron reactive sputtering"; J. X. Zhang, Y. Z. Chen, H. Cheng, A. Uddin, S. Yuan, K. Pita, T. G. Andersson; *Thin Solid Films* 471 (2005), pp. 336-341.

- [67] "Stress and piezoelectric properties of aluminium nitride thin films deposited onto metal electrodes by pulsed direct current reactive sputtering"; M. A. Dubois, P. Murali; J. Appl. Phys. Vol. 89, No. 11 (2001), pp. 6389-6395.
- [68] "Materials for bulk acoustic wave (BAW) resonators and filters"; H. P. Lobl, M. Klee, R. Milsom, R. Dekker, C Metzmacher, W. Brand, P. Lok; Journal of the European Ceramic society 21 (2001), pp. 2633-2640.
- [69] "AlN thin films with controlled crystallographic orientations and their microstructure"; F. S. Ohuchi, P. E. Russel; J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 5, No. 4 (1987), pp. 1630-1634.
- [70] "Handbook of Thin Film Technology", edited by L. I. Maissel and R. Glange (McGraw-Hill, New York, 1970).
- [71] "Aluminum nitride films deposited under various sputtering parameters on molybdenum electrodes"; C. L. Huang, K. W. Tay, L. Wu; Solid-State Electronics 49 (2005), pp. 219-225.
- [72] "The influence of deposition conditions on structure and morphology of aluminium nitride films deposited by radio frequency reactive sputtering"; H. Cheng, Y. Sun, P. Hing; Thin Solid Films 434 (2003), pp. 112-120.
- [73] "AlN films deposited under various nitrogen concentrations by RF reactive sputtering"; H. Cheng, Y. Sun, J. X. Zhang, Y. B. Zhang, S. Yuan, P. Hing; Journal of Crystal Growth 254 (2003), pp. 46-54.
- [74] "Influence of sputtering mechanisms on the preferred orientation of aluminum nitride thin films"; M. Clement, E. Iborra, J. Sangrador, A. Sanz-Hervas, L. Vergara, and M. Aguilar; Journal of Applied Physics, Vol. 94, No. 3 (2003), pp. 1495-1500.
- [75] "Low-temperature growth of aluminum nitride on sapphire substrates"; Q. X. Guo, K. Yahata, T. Tanaka, M. Nishio, H. Ogawa; Journal of crystal growth 257 (2003), pp. 123-128.
- [76] "Preparation of [002] oriented AlN thin films by mid frequency reactive sputtering technique"; H. E. Cheng, T. C. Lin, W. C. Chen; Thin Solid Films (2003), pp. 85-89.

[77] "Effect of hydrogen addition on the preferred orientation of AlN films prepared by reactive sputtering"; H. C. Lee, K. Y. Lee, Y. J. Yong, J. Y. Lee, G. H. Kim; *Thin Solid Films* 271 (1995), pp. 50-55.

[78] "Low-temperature deposition of highly textured aluminum nitride by direct current magnetron sputtering for applications in thin-film resonators"; R. S. Naik, R. Reif, J. J. Lutsky, C. G. Sodini; *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999), pp. 691-696.

[79] "Synthesis of highly oriented piezoelectric AlN films by reactive sputter deposition"; F. Engelmark, G. Fucntes, I. V. Katardjiev, A. Harsta, U. Smith, and S. Berg; *J. Vac. Sci. Technol. A* 18(4), Jul/Aug (2000), pp.1609-1612.

[80] "High textured AlN thin films grown by RF magnetron sputtering; composition, structure, morphology and hardness"; I. C. Oliveira, K. G. Grigorov, H. S. Maciel, M. Massi, C. Otani; *Vacuum* 75 (2004), pp. 331-338.

[81] "Low temperature growth of r.f. reactively planar magnetron-sputtered AlN films"; M. Penza, M. F. De Riccardis, L. Mirengi, M. A. Tagliente, E. Verona; *Thin Solid Films* 259 (1995), pp. 154-162.

[82] "Control of preferential orientation of AlN films prepared by reactive sputtering method"; M. Ishihara, S. J. Li, H. Yumoto, K. Akashi, Y. Ide; *Thin Solid Films* 316 (1998), pp. 152-157.

[83] "Effect of input power on crystal orientation and residual stress in AlN film deposited by dc sputtering"; K. Kusaka, D. Taniguchi, T. Hanabusa, K. Tominaga; *Vacuum* 59 (2000), pp. 806-813.

[84] "Microstructure evolution of AlN films deposited under various pressures by RF reactive sputtering"; H. Cheng, Y. Sun, P. Hing; *Surface and coatings technology* 166 (2003), pp. 231-236.

[85] "Effect of sputtering gas pressure and nitrogen concentration on crystal orientation and residual stress in sputtered AlN films"; K. Kusaka, D. Taniguchi, T. Hanabusa, K. Tominaga; *Vacuum* 66 (2002), pp. 441-446.

[86] "Combined Analysis : structure–texture–microstructure–phase–stresses–reflectivity determination by x-ray and neutron scattering; D. Chateigner (2006).

[87] "Stress control in reactively sputtered AlN and TiN films"; G. Este, W. D. Westwood; J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 5, No. 4, (1987), pp. 1892-1897.

[88] "Influence of substrate roughness and coating thickness on adhesion, friction and wear of TiN films"; J. Takadoum, H. Houmid Bennani; Surface and coatings technology 96 (1997), pp. 272-282.

[89] "Adhesion measurements of chemically vapor deposited and physically vapor deposited hard coatings on WC-Co substrates"; P. C. Jindal, D. T. Quinto, G. J. Wolfe; Thin Solid Films 154 (1987), pp. 361-375.

[90] "Measurement of adherence of residually stressed thin films by indentation. I. Mechanics of interface delamination"; D. B. Marshall, A. G. Evans; J. Appl. Phys. 56 (10) (1984), pp. 2632-2638.

[91] "Measurements of adherence of residually stressed thin films by indentation. II. Experiments with ZnO/Si"; C. Rossington, A. G. Evans, D. B. Marshall and B. T. Khuri-Yakubi; J. Appl. Phys. 56 (10) (1984), pp. 2639-2644.

[92] "Engineering property requirements for high performance ceramics"; A. G. Evans; Mater. Sci. Eng. 71 (1985), pp. 3-21.

[93] "Stress related effects in thin films"; J. A. Thornton, D. W. Hoffman; Thin Solid Films 171 (1989); pp. 5-31.

[94] "Influence of sputtering pressure on the microstructure evolution of AlN thin films prepared by reactive sputtering"; H. C. Lee, G. H. Kim, S. K. Hong, K. Y. Lee, Y. J. Yong, C. H. Chun, J. Y. Lee; Thin Solid Films 261 (1995), pp. 148-153.

[95] "Influence of oxygen and argon on the crystal quality and piezoelectric response of AlN sputtered thin films"; L. Vergara, M. Clement, E. Iborra, A. Sanz-Hervas, J. Garcia Lopez, Y. Morilla, J. Sangrador, M. A. Respaldiza; Diamond and Related Materials 13 (2004), pp. 839-842.

[96] "Internal stresses in titanium, nickel, molybdenum, and tantalum films deposited by cylindrical magnetron sputtering"; J. A. Thornton, D. W. Hoffman; J. Vac. Sci. Technol. 14 (1977), pp. 164-168.

[97] "The influence of discharge current on the intrinsic stress in Mo films deposited using cylindrical and planar magnetron sputtering sources"; J. A. Thornton, D. W. Hoffman; J. Vac. Sci. Technol. A3 (1985); pp. 576-579.

[98] "Bias-induced stress transitions in sputtered TiN films"; H. P. Katellus, J. L. Tandon, C. Sala and M. A. Nicolet, J. Vac. Sci. Technol. A4 (1986), pp. 1850-1854.

[99] "High energy ion characterization of sputtered AlN thin films"; J. Garcia Lopez, Y. Morilla, M. A. Respaldiza, M. Clement, E; Iborra, A. Sanz-Hervas, J. Sangrador; Diamond and related Materials 12 (2003), pp. 1157-1161.

[100] "X'Pert Texture User's Guide"; Philips Analytical; First edition, January 1999.

[101] "Phénomène de défocalisation lié à la géométrie de la chambre de texture de Schultz et incidence sur l'intensité mesurée"; J. C. Couterne, G. Cizeron; J. Appl. Cryst. (1971). 4, pp. 461-472.

[102] "Optimization of texture determination of thin films from X-ray diffraction measurements"; B. Moreau, F. Wagner, H. Gobel; Materials Science Forum Vol. 157-162 (1994), pp. 159-166.

[103] "X-ray texture analysis in films by reflection method : principal aspects and applications"; D. Chateigner, P. Germi, M. Pernet; Materials Science Forum Vol. 157-162 (1994), pp. 1380-1386.

[104] "Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale"; M. Van Meerssche, J. Feneau-Dupont; Edition Peeters, Paris (1984).

[105] "Zur Darstellung allgemeiner texturen"; H. J. Bunge; Z. Metallkde Bd. 56 (1965) H. 12, pp. 872-874.

[106] "Méthode vectorielle d'analyse de la texture cristallographique"; D. Ruer, R. Baro; Mémoires scientifiques revue métallurgie – Juillet 1979.

[107] "On the reproduction of the Orientation Distribution Function of texturized samples from reduced pole figures using the conception of a conditional ghost correction"; S. Matthies and G. W. Vinel; Phys. Stat. Sol. B 112 (1982), pp. K111-K120.

[108] "Estimation of the true orientation distribution function determination of maximum-entropy method by the Taylor model"; L. Yansheng, W. Fu, X. Jiazheng, L. Zhide, J. Appl. Cryst. 26 (1993), pp. 268-271.

[109] "Method for the simultaneous determination of anisotropic residual stresses and texture by x-ray diffraction"; M. Ferrari, L. Lutterotti; J. Appl. Phys. 76(11) (1994), pp. 7246-7255.

[110] "Rietveld texture and stress analysis of thin films by X-ray diffraction"; L. Lutterotti, S. Matthies, D. Chateigner, S. Ferrari and J. Ricote; Materials Science Forum 408-412 (2002), pp. 1603-1608.

[111] "Combined analysis of Bi2223 superconducting bulk materials"; E. Guilmeau, D. Chateigner, J. Noudem, and B. Ouladdiaf; Solid State Phenomena 105 (2005), pp. 385-390.

[112] "Combined X-ray texture-structure-microstructure analysis applied to ferroelectric ultrastructures : A case study on $\text{Pb}_{0.76}\text{Ca}_{0.24}\text{TiO}_3$ "; L. Cont, D. Chateigner, L. Lutterotti, J. Ricote, M. L. Calzada, J. Mendiola; Ferroelectrics 267 (2002), pp. 323-328.

[113] "Application of the X-ray combined analysis to the study of lead titanate based ferroelectric thin films"; J. Ricote, D. Chateigner, M. Morales, M. L. Calzada, C. Wiemer; Thin Solid Films 450 (2004), pp. 128-133.

[114] "Texture, residual stress and structural analysis of thin films using a combined X-ray analysis"; L. Lutterotti, D. Chateigner, S. Ferrari, J. Ricote; Thin Solid Films 450 (2004), pp. 34-41.

[115] "Programme MAUD"; L. Lutterotti; disponible sur le site internet : <http://www.ing.unitn.it/~maud/>.

[116] "Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement"; H. M. Rietveld; Acta Cryst. 22 (1967), pp. 151-152.

[117] "Ab-initio structure determination of LiSbWO_6 by X-ray powder diffraction"; A. Le Bail, H. Duroy and J. L. Fourquet; *Mat. Res. Bull.* 23 (1988), pp. 447-452.

[118] "On the principle of a geometric mean of even-rank symmetric tensors for textured polycrystals"; S. Matthies, M. Humbert; *J. Appl. Cryst.* 28 (1995), pp. 254-266.

[119] "Deposition of optical coatings with real time control by the spectroellipsometry"; P. Bulkin, D. Daineka, D. Kouznetsov, and B. Drévilion; *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 28 (2004), pp. 235-242.

[120] "La pratique du vide et des dépôts de couches minces"; A. Richardt, A.-M. Durand; Edition In Fine, Paris (1995).

[121] "The oxyde handbook"; G. V. Samsonov; Second edition, IFI/Plenum, New York (1982).

[122] "Effects of temperature on columnar microstructure and recrystallisation of TiO_2 film produced by ion-assisted deposition"; H. C. Chen, C. C. Lee, C. C. Jaing, M. H. Shiao, C. J. Lu and F. S. Shieu; *Applied Physics*, 45 (2006), pp. 1979-1984.

[123] "Ion-assisted deposition of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ multilayers for mass production"; B. Fan, M Suzuki and K. Tang; *Applied optics*, 45 (2006), pp. 1461-1464.

[124] "Granularity in ion-beam-sputtered TiO_2 films"; N. Albertinetti and H. T. Minden; *Applied optics*, 35 (2006), pp. 5620-5625.

[125] "The influence of the silicon substrate temperature on structural and optical properties of thin-film cadmium sulphide formed with femtosecond laser deposition"; X. L. Tong, D. S. Jiang, Y. Li, Z. M. Liu, M. Z. Luo; *Physica B* 382 (2006), pp. 105-109.

[126] "Effects of substrate temperature on electrical and structural properties of copper thin films"; K. Y. Chan, T. Y. Tou, B. S. Teo; *Microelectronics Journal* 37 (2006), pp. 930-937.

- [127] "Effect of substrate temperature on microstructures and dielectric properties of compositionally graded BST thin films"; B. S. Zhang, T. Guo, T. J. Zhang, J. Z. Wang, Z. C. Quan; *Trans. Nonferrous Met. China* 16 (2006), pp. 126-129.
- [128] "Effect of substrate temperature on the growth of ternary Al-C-N thin films by reactive magnetron sputtering"; A. L. Ji, Y. Du, L. B. Ma, Z. X. Cao; *Journal of crystal growth* 279 (2005), pp. 420-424.
- [129] "Microanalyse X par sonde électronique : méthodes de Monte-Carlo et modèles de correction"; M. Fialin, J. L. Pouchou, J. F. Bresse; EDP Sciences, Paris (1997).
- [130] "Effect of divalent cation additives on the γ -Al₂O₃ to α -Al₂O₃ phase transition"; K. Okada, A. Hattori, T. Taniguchi, A. Nukui, R. Nath Das; *J. Am. Ceram. Soc.* 83 [4] (2000), pp. 928-932.
- [131] "Influence of additives and water vapour on the transformation of transition aluminas into alpha alumina"; M. Pijolat, M. Dauzat, and M. Soustelle; *Thermochimica. Acta* 122 (1987), pp. 71-77.
- [132] "Effect of seeding and water on the nucleation and growth of α -Al₂O₃ from γ -Al₂O₃"; R. B. Bagwell, G. L. Messing; *Journal of the American Ceramic Society* 82 (1999), pp. 825-832.
- [133] "Structural-phase transformation kinetics during sintering of alumina ceramics using metastable nanopowders"; A. S. Kaigorodov, V. R. Khrustov, V. V. Ivanov, A. I. Medvedev, A. K. Shtol'ts; *Science of sintering* 37 (2005), pp. 35-43.
- [134] "Influence of Cr and Fe on formation of α -Al₂O₃ from γ -Al₂O₃"; G. C. Bye, G. T. Simpkin; *J. Am. Ceram. Soc.* 57 (1974), pp. 367-371.
- [135] "Effects of TiO_x physical vapor deposition parameters on the preferred orientation and adhesion of Pt films on γ -Al₂O₃"; E. Dermiaux, P. Kayser, C. Gageant, C. Sanchez and D. Boivin; *J. Vac. Sci. Technol.* A24(4) (2006), pp. 1540-1545.
- [136] "Novel low-frequency oscillation in a radio-frequency inductively coupled plasma with tuned substrate"; Z. F. Ding, W. G. Huo, Y. N. Wang; *Physics of Plasmas*, Vol. 11, No. 6, June 2004, pp. 3270-3277.

[137] "Ion assisted deposition of thin films by substrate tuned radio frequency magnetron sputtering"; A. Lousa and S. Gimeno; *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 15, No. 1 (1997), pp. 62-65.

[138] "On the mechanics of delamination and spalling in compressed films"; A. G. Evans, J. W. Hutchinson; *International Journal of Solids and Structures*", Vol. 20, Issue 5 (1984), pp. 455-466.

[139] "Effects of morphology on the decohesion of compressed thin films"; M. Y. He, A. G. Evans, J. W. Hutchinson; *Materials Science and Engineering A245* (1998), pp. 168-181.

Etude de structures NiCoCrAlY / Al₂O₃ / TiO_x / Pt / AlN déposées par pulvérisation cathodique sur superalliage base Ni pour capteurs de pression haute température

Des structures multicouches NiCoCrAlY / Al₂O₃ / TiO_x / Pt / AlN déposées par pulvérisation cathodique sur superalliage base nickel, destinées à la réalisation de capteurs de pression sur pièces de turbomachine, sont étudiées et caractérisées.

Les principaux objectifs de l'étude sont de résoudre le problème d'adhérence du film de platine (Pt) sur l'alumine (Al₂O₃) et d'améliorer la texture cristallographique {0001} des couches de nitrure d'aluminium (AlN) favorable à l'effet piézo-électrique recherché.

L'influence d'une couche d'accrochage de TiO_x sur l'adhérence du platine et l'effet de la polarisation du substrat sur les propriétés physico-chimiques de l'AlN sont notamment étudiés.

L'étude approfondie (diffraction X, MEB, EDS, XPS, tests d'arrachement) des propriétés physico-chimiques des couches est menée. Les résultats mettent en évidence la forte influence du TiO_x sur la nature et l'état de surface de l'alumine. La présence d'une couche de TiO_x peut améliorer ou dégrader l'adhérence du platine en fonction du type d'alumine élaborée.

Un fort effet de la polarisation du substrat sur la texture, la morphologie, la composition chimique de l'AlN et sur les contraintes résiduelles est démontré et expliquée.

Les résultats obtenus concernant la qualité de la texture {0001} de l'AlN et la tenue mécanique des structures multicouches (800°C) ont permis la fabrication de transducteurs Pt / AlN / Pt sur substrats plans de superalliage base nickel. La sensibilité à la pression de ces premiers prototypes devra ensuite être évaluée en préalable à l'élaboration de capteurs sur pièces de turbomachine.

Mots clés : ALUMINE ; OXYDE DE TITANE ; PLATINE ; NITRURE D'ALUMINIUM ; PULVERISATION CATHODIQUE ; ADHESION ; TEXTURE (CRISTALLOGRAPHIE) ; HAUTES TEMPERATURES ; CAPTEURS DE PRESSION

Study of NiCoCrAlY / Al₂O₃ / TiO_x / Pt / AlN multilayers deposited by cathodic sputtering on nickel-based superalloy for high temperature pressure sensors

NiCoCrAlY / Al₂O₃ / TiO_x / Pt / AlN multilayers deposited by cathodic sputtering on nickel-based superalloy, aimed to manufacture pressure sensors on turbomachinery parts, were studied and characterised.

The principle objectives of the study are to solve the adhesion problem of platinum (Pt) films on aluminium oxide (Al₂O₃) and to improve the {0001} crystallographic texture of the aluminum nitride (AlN) layers, favourable to the wanted piezoelectric effect.

The influence of a TiO_x adhesion layer on the adherence of Pt films and the effect of the substrate bias voltage on the physical and chemical properties of the AlN layers were particularly studied.

The detailed study (XRD, SEM, EDS, XPS, pull-off tests) of the physical and chemical properties of the layers was conducted. The results show the strong influence of TiO_x on the nature and surface properties of alumina layers. The TiO_x film presence can improve or deteriorate the Pt adhesion according to the type of alumina elaborated.

A strong effect of the substrate bias voltage on the texture, morphology, chemical composition of the AlN layers and on the residual stress was proved and explained.

The results about the AlN {0001} texture quality and the mechanical behaviour of the multilayers (800°C) allowed to elaborate Pt / AlN / Pt transducers on nickel-based superalloy plane substrates. The pressure sensitivity of these first prototypes has to be evaluated prior to elaborating sensors on turbomachinery parts.

Keywords : ALUMINUM OXIDE ; TITANIUM DIOXIDE ; PLATINUM ; ALUMINUM NITRIDE ; SPUTTERING (PHYSICS) ; ADHESION ; TEXTURE (CRISTALLOGRAPHY) ; HIGH TEMPERATURES ; PRESSURE GAGES

Discipline : Chimie des matériaux

Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales

BP 72 – 29 avenue de la Division Leclerc

92322 CHATILLON CEDEX

Tél. : +33 1 46 73 40 40 – Fax : +33 1 46 73 41 41

<http://www.onera.fr>