



**HAL**  
open science

# Nouveaux matériaux getter en couches minces à base d'éléments de transition et de terres rares pour l'encapsulation sous vide de MEMS

Clément Bessouet

► **To cite this version:**

Clément Bessouet. Nouveaux matériaux getter en couches minces à base d'éléments de transition et de terres rares pour l'encapsulation sous vide de MEMS. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Paris-Saclay, 2021. Français. NNT : 2021UPAST052 . tel-03674992

**HAL Id: tel-03674992**

**<https://theses.hal.science/tel-03674992>**

Submitted on 22 May 2022

**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.

Nouveaux matériaux getter en couches minces à  
base d'éléments de transition et de terres rares  
pour l'encapsulation sous vide de MEMS  
*New transition elements and rare earth getter  
thin films for MEMS vacuum packaging*

**Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay**

École doctorale n°575, Electrical, Optical, Bio-physics and Engineering (EOBE)  
Spécialité de doctorat : Electronique et Optoélectronique, Nano- et Microtechnologies  
Unité de recherche : Université Paris-Saclay, CNRS, Centre de Nanosciences et de  
Nanotechnologies, 91120, Palaiseau, France  
Réfèrent : Faculté des sciences d'Orsay

**Thèse présentée et soutenue à Palaiseau,  
le 20 mai 2021, par**

**Clément BESSOUET**

**Composition du Jury**

<b>Gaël SATTONNAY</b> Professeur, Université Paris-Saclay, IJCLab	Président
<b>Khalifa AGUIR</b> Professeur, Aix-Marseille Université, IM2NP	Rapporteur & Examineur
<b>Ian VICKRIDGE</b> Directeur de recherche, CNRS, INSP	Rapporteur & Examineur
<b>Xavier FEAUGAS</b> Professeur, Université de La Rochelle, LaSIE	Examineur
<b>Olivier THOMAS</b> Professeur, Aix-Marseille Université, IM2NP	Examineur

**Direction de la thèse**

<b>Johan MOULIN</b> Maître de conférences (HDR), Université Paris-Saclay, C2N	Directeur de thèse
<b>Alain BOSSEBOEUF</b> Directeur de recherche, CNRS, C2N	Co-Encadrant
<b>Thierry SAUVAGE</b> Ingénieur de recherche, CNRS, CEMHTI	Invité



*« Choisissez un travail que vous aimez et vous n'aurez pas à travailler un seul jour de votre vie. »*

*Confucius (-551 – -479) : Philosophe*



# Remerciements

En préambule de ce rapport, je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont accompagné durant ce doctorat, à commencer par mon directeur de thèse Johan Moulin qui m'a proposé ce sujet et m'a fait confiance pour mener ces travaux. Je veux aussi remercier l'école doctorale EOBE ainsi que l'université Paris-Saclay qui m'ont permis de réaliser ce travail en m'attribuant cette bourse. Enfin, je remercie chaleureusement M. Pierre-Yves Joubert, directeur du département Microsystèmes & Nanobiofluidique et co-directeur du C2N, M. Giancarlo Faini, directeur du C2N ainsi que le CNRS et l'université Paris Sud devenue Paris-Saclay, de m'avoir accueilli et donné les moyens de ces recherches.

Je remercie grandement MM. Khalifa Aguir et Ian Vickridge d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit. Je remercie également les examinateurs de mon jury pour leur participation à cette soutenance, à commencer par M. Gaël Sattonnay qui a présidé ce jury, mais aussi MM. Xavier Feaugas et Olivier Thomas. Je souhaite enfin remercier particulièrement M. Thierry Sauvage, invité de ce jury, qui m'accompagna dans une bonne partie de mon travail de thèse.

Je veux également remercier très particulièrement Alain Bosseboeuf, co-encadrant de cette thèse, extraordinaire cerveau trouve-tout mais aussi incroyable perd-tout : les deux sont vrais. Travailler avec toi a été extraordinairement enrichissant. Merci d'être toi et de partager sans limite avec moi comme avec les autres tes connaissances et ton expérience. Une grande rencontre ! Je pèse mes mots.

Je remercie infiniment Sylvain Lemette, qui m'a bien aidé et grâce à qui j'ai pu démarrer à toute vitesse cette thèse au rythme hors du commun !

Je remercie grandement Charlotte Kutyla, avec qui j'ai beaucoup télé-travaillé pour les premières semaines de son stage de M2. Que ce fût dur ! Quelle idée aussi de commencer son stage en même temps que la crise de la COVID-19 ? Malgré cela, nous avons réussi à nous accorder et à lancer un travail très difficile *a priori*, qui plus est à distance ! Merci beaucoup de ton implication, tu m'as aidé dans un travail que personne n'envie : le dépouillement des spectres IBA. Une vraie galère ! Et ton implication même après le stage, dans le début de ta thèse, me fut d'une grande aide. Merci et bonne chance !

Je remercie aussi tous les post-docs, doctorants, stagiaires, alternants et ingénieurs que j'ai croisé durant ces si longues et à la fois si courtes 3 années et demi, et notamment : Gwénaél Bécan, Sylvie Bilent, Lucas Blanc, Lucas Bonnin, Lucas Depreux, Etienne Laborie, Imran Khan, Olivier Lefebvre, Alexiane Pasquier et Giulia Rizzo mais aussi Alexis Brenes, Thi Hong Nhung Dinh, Maïté Do Vale, Jérémy Machado, Dinko Oletić, Hadrien Philippe, Adrien Piot, Baptiste Rousset, Chen-li Sun, Bogdan Vysotskyi. Je remercie tout particulièrement mes compagnons de galère finissant leur thèse en même temps que moi, ayant subi les mêmes infortunes, et bonne chance à ceux qui s'appêtent à soutenir.

Je remercie particulièrement Philippe Coste, tellement doué pour parler aux ordinateurs que nous ne jurons que par lui. Mais bien au-delà de ses talents en informatique, il est toujours de bon conseil, disponible et pédagogue. Un grand merci !

Je remercie également pour sa bonne humeur sans limite (et parfois aussi son sérieux) : Fabien Parrain, qui m'a accompagné dans une épreuve que j'appréhendais quelque peu : l'enseignement (au sein de l'IUT de Cachan). Merci à toi ! Que de très bons souvenirs !

J'en profite aussi pour remercier mes collègues de l'IUT de Cachan : Gérard Chaplier qui était un peu comme mon binôme de TP la première année. Après un passage aux TD en solo, ça a été au tour d'Hervé Discours d'être mon binôme pour les TP en troisième année. Je pense aussi à tous ceux que j'ai appris à connaître à la pause de midi ou lors de la semaine de ski de l'IUT : David Bouville, Yves Guinand, Claire Lallemand, Nathalie Brissard, Anne-Claire Egloff, Eric Fekete, Frank Wilmot, (An)tony Charbonnieras, Jean-Yves Lechenadec, Richard Rondu, Geoffrey Vaquette et ceux que j'ai déjà cité mais ils méritent quand même une deuxième fois leur nom dans cette double-page : Johan Moulin, Fabien Parrain, Lucas Blanc, Lucas Depreux, Giulia Rizzo et Sylvie Bilent. L'enseignement n'est que 1/6 de la thèse mais il m'a apporté bien plus et je suis ravi de l'avoir fait avec vous !

Pour en revenir au C2N, je remercie aussi les autres permanents du département : Emile Martincic, Marion Woytasik, Elie Lefevre, Pierre-Yves Joubert et Mehdi Ammar, sans oublier les personnels de l'administration : services RH et budget/finance, et notamment Carole. Votre présence et votre soutien est indispensable pour ceux qui, comme moi, ne parlent pas le langage administratif.

Je remercie également l'atelier mécanique de l'IEF et du C2N, et notamment Alexis Poizat et Abdelkader Boukrit pour les nombreuses heures de réalisations et rectifications passées sur « LE BATI ».

Je tiens également à remercier les personnels de la CTU pour leur accompagnement, leur disponibilité et leur expertise sur les équipements de salle blanche : Cédric Villebasse pour le profilomètre mécanique et le four d'oxydation ; Abdelhanin Aassime, Laëtitia Leroy, Antoine Martin et Marie-Paule Planté pour la co-évaporation ; Fabien Bayle pour le MEB, le MEB Haute Résolution et l'EDX ; ainsi que David Bouville, Jean-René Coudeville, Sanson Edmond, Nathalie Isac, Xavier Lafosse, François Maillard au quotidien.

Je souhaite également remercier particulièrement les autres équipes ou labos avec qui j'ai collaboré. Je veux remercier d'abord Charles Renard, Laëtitia Vincent et Géraldine Hallais pour les mesures XPS réalisées au C2N. Je veux aussi remercier pour leur accueil, leur implication et pour m'avoir formé aux techniques d'Analyse par Faisceau d'Ions (IBA) (RBS, NRA, ERDA) : Thierry Sauvage, Olivier Wending, Aurélien Bellamy du CEMHTI d'Orléans, mais aussi Hélène Lecoq que j'ai pu croiser au début de cette thèse et qui m'ont formé à ces techniques. Je remercie tout particulièrement Thierry Sauvage, et Charaf Bejjit qui a réalisé son stage de fin d'études de M2 au CEMHTI sur le dépouillement difficile des spectres de NRA *in situ* en temps réel. Je veux enfin remercier Piyush Jagtap, Stéphanie Escoubas, Olivier Thomas et Christophe Guichet qui réalisent les analyses de Diffraction des Rayons X (DRX) à l'IM2NP de Marseille dans le cadre de ce projet.

Pour finir je tiens bien sûr à remercier mes parents et ma famille qui m'ont soutenu depuis tant d'années.

# Table des matières

REMERCIEMENTS	III
TABLE DES MATIERES	V
TABLE DES ILLUSTRATIONS	X
INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre I - Encapsulation sous vide de dispositifs et de microsystèmes	3
1. Introduction	3
2. Dispositifs nécessitant un fonctionnement sous vide	3
3. Technologies d'encapsulation sous vide	5
4. Sources de gaz dans les encapsulations	10
4.1. Le dégazage	10
4.2. Fuites et perméation	14
4.3. Composition de l'atmosphère gazeuse dans une encapsulation	17
5. Variation de pression dans une cavité d'encapsulation [Gre11]	18
6. Les matériaux getters non évaporables (NEG)	23
6.1. Introduction	23
6.2. Température d'activation	26
6.3. Choix des matériaux	27
6.4. L'yttrium	32
7. Conclusion du Chapitre I	33
Chapitre II - Dégazage, activation et sorption des films getter : mécanismes physico-chimiques	35
1. Introduction	35
2. Mécanismes physicochimiques de l'interaction gaz-solide	35
3. Adsorption-désorption et réactions de surface	36
3.1. Modèles de base de l'adsorption et de la désorption	36
3.2. Adsorption de gaz sur l'yttrium et les métaux de transition des colonnes 4 et 5	39
4. Diffusion de volume	41
4.1. Modélisation de la diffusion	42
4.1.1. Diffusion dans un matériau cristallin ou amorphe	42
4.1.2. Diffusion dans un matériau polycristallin	47

# Table des matières

4.1.3. Diffusion avec réaction dans le volume (sorption)	49
4.2. Diffusion, oxydation et hydrogénation des films getter	52
4.2.1. Diffusion de l'oxygène et oxydation des films getter	53
4.2.2. Diffusion de l'hydrogène et hydrogénation des films getter	60
4.2.3. Diffusion de l'oxygène et de l'hydrogène dans le silicium et la silice	67
5. Sorption	70
6. Conclusion du Chapitre II	74
Chapitre III - Techniques expérimentales	75
1. Introduction	75
2. Techniques d'élaboration et d'analyse des films getter en salle blanche	75
2.1. Co-évaporation	75
2.1.1. Présentation du bâti de co-évaporation	75
2.1.2. Rôle et contrôle des paramètres de dépôts	76
2.1.3. Dépôts des films getter à base d'yttrium	81
2.2. Traitements thermiques en four tubulaire pour les mesures ex situ	84
2.3. Mesures de la résistivité en fonction de la température	84
2.3.1. Présentation des bancs de mesures du C2N et de la technique	84
2.3.2. Mesures électriques de films minces d'yttrium	88
2.4. MEB/EDX	91
2.5. XPS (Spectrométrie de Photoélectrons induits par rayons X)	91
2.5.1. Principe	91
2.5.2. Conditions expérimentales XPS	92
2.5.3. Dépouillement des spectres XPS	92
2.5.4. Recuit in situ sous UHV	92
2.6. DRX (Diffraction des Rayons X)	93
2.6.1. Principe	93
2.6.2. Mesures $2\theta$ de films minces getters	93
2.6.3. Mesures en $\varphi$ et en $\psi$ , figures de pôle	94
3. Les techniques d'Analyses par Faisceau d'Ions	95
3.1. Introduction	95
3.2. Interactions ions-matière	96
3.2.1. Interactions à l'échelle du matériau	96
3.2.2. Analyses par faisceaux d'ions	97

# Table des matières

3.2.3. Endommagement de la cible sous faisceau d'ions d'analyse	97
3.3. La technique RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry)	99
3.3.1. Principe	100
3.3.2. Coefficient cinématique et énergie des particules rétrodiffusées	100
3.3.3. Section efficace et sensibilité de détection	102
3.4. La technique NRA (Nuclear Reaction Analysis)	103
3.4.1. Principe	103
3.4.2. Cinématique de réactions nucléaires et énergie des particules émises	103
3.4.3. Section efficace et sensibilité de détection	104
3.5. La technique ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis)	104
3.5.1. Principe	104
3.5.2. Coefficient cinématique et énergie des particules de recul	105
3.5.3. Section efficace et sensibilité de détection	106
3.6. Dépouillements des spectres RBS, NRA et ERDA	107
3.6.1. Aire du pic d'un signal RBS, NRA ou ERDA	108
3.6.2. Hauteur du plateau de saturation d'un signal RBS, NRA ou ERDA	109
3.6.3. Largeur d'un signal RBS, NRA ou ERDA et résolution en profondeur	110
3.6.4. Simulation d'un spectre obtenu par technique IBA	113
3.7. Applications des techniques nucléaires à l'analyse des matériaux getters	114
3.7.1. Présentation de l'installation Pelletron du CEMHTI	115
3.7.2. Conditions expérimentales pour les analyses ex situ de films getters	119
3.7.3. Conditions expérimentales pour les analyses in situ de films getters	128
3.7.3.1. Conditions d'analyse in situ et fréquence de mesures	128
3.7.3.2. Méthodologie et traitement de données	130
3.7.3.2.1. Compilation de données et profils en profondeur	130
3.7.3.2.2. Extraction des taux de sorption pendant le recuit	131
3.7.3.2.3. Mesure dynamique des profils en profondeur	135
3.7.3.3. Conclusions sur la technique NRA in situ	137
4. Bâti ultravide de caractérisation des films getter	137
5. Conclusion du Chapitre III	142
Chapitre IV - Activation et stockage de gaz par les getters à base d'yttrium	144
1. Introduction	144
2. Yttrium pur	144

# Table des matières

2.1. Comportement de films minces à température ambiante _____	144
2.1.1. Contaminations à l'hydrogène lors du dépôt _____	144
2.1.2. Oxydation d'un film mince d'yttrium à température ambiante _____	146
2.1.3. Microstructure _____	149
2.2. Caractéristiques après traitement thermique _____	150
2.2.1. Evolution de la microstructure _____	151
2.2.2. Mesures électriques ex situ _____	152
2.2.3. Mesures ex situ par analyses par faisceaux d'ions _____	152
2.2.3.1. Quantification d'éléments légers par NRA _____	152
2.2.3.2. Quantification de l'hydrogène par ERDA _____	153
2.2.4. Dégradation des échantillons à hautes températures de recuit _____	155
2.2.5. Bilan des caractérisations ex situ _____	156
2.3. Caractérisation in situ de l'activation _____	156
2.3.1. Mesures électriques _____	156
2.3.2. XPS sous ultravide _____	158
2.3.3. Bilan des mesures in situ de l'activation sous vide _____	162
2.4. Bilan de l'étude des films minces d'yttrium pur _____	162
3. Alliages à base d'yttrium _____	162
3.1. Microstructure _____	163
3.1.1. Taille de grains _____	163
3.1.2. Diffraction des Rayons X _____	166
3.2. Caractéristiques à température ambiante _____	168
3.2.1. Résistance $R_{\square}$ en fonction du temps _____	168
3.2.2. Oxydation à température ambiante _____	169
3.3. Etudes de l'activation et de la sorption de films recuits ex situ _____	173
3.3.1. Présentation des films _____	173
3.3.2. Mesures électriques et par faisceau d'ions de la sorption d'atomes légers _____	175
3.3.2.1. Alliage Y-Al _____	175
3.3.2.2. Alliages Y-Zr _____	176
3.3.2.3. Alliages Y-V _____	177
3.3.2.4. Alliages Y-Ti _____	178
3.4. Mesures électriques in situ _____	179
3.4.1. Analyses électriques in situ en temps réel de l'activation _____	180

# Table des matières

3.4.1.1. Alliage Y-Al	180
3.4.1.2. Alliages Y-Zr	181
3.4.1.3. Alliages Y-V	183
3.4.1.4. Alliages Y-Ti	185
3.4.2. Coefficient de température pour la résistance (TCR)	186
4. Conclusion du Chapitre IV	187
Chapitre V - Etude du phénomène de diffusion	188
1. Introduction	188
2. Conditions de mesures	188
3. Echantillon $Y_{89}Al_{11}$	190
3.1. Mesure préliminaire du choix de la pression	190
3.2. Incorporation d'oxygène en fonction de la température	191
4. Métaux de transitions & alliages	194
5. Phases de sorption	199
5.1. Sorption d'oxygène	199
5.2. Sorption de carbone	201
6. Etude approfondie de l'alliage $Y_{31}Ti_{69}$	202
6.1. Profils de concentration avant/après recuit in situ à 500 °C	202
6.2. Phase 1, de 143 à 233 °C : diffusion d'oxygène et de carbone	204
6.3. Phase 2, de 233 à 357 °C : forte sorption d'oxygène et de carbone	206
6.4. Phase 3, de 357 à 427 °C : très faible sorption d'oxygène et de carbone	208
6.5. Phase 4, au-delà de 427 °C : reprise de sorption d'oxygène et de carbone	209
7. Microstructure après recuit in situ	211
8. Conclusion du Chapitre V	211
<i>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</i>	213
<i>REFERENCES</i>	217
<i>GLOSSAIRE</i>	239
<i>ANNEXES</i>	243

# Table des illustrations

## Figures

Figure I-1 : Structure d'un capteur de pression résonant et variation théorique du facteur de qualité selon la pression	4
Figure I-2 : Réponse électrique normalisée d'un capteur bolométrique	5
Figure I-3 : Principe du packaging individuel sous vide en boîtier	6
Figure I-4 : Principe du packaging sous vide collectif au niveau du wafer de type W2W (Wafer to Wafer)	6
Figure I-5 : Vue en coupe simplifiée d'un dispositif SOI MEMS encapsulé sous vide par scellement basse température	7
Figure I-6 : Exemple de procédé de packaging sous vide au niveau du wafer de type C2W	8
Figure I-7 : Exemple de procédé d'encapsulation sous vide par un film mince	8
Figure I-8 : Microdispositif encapsulé sans getter subissant des remontées de pression	9
Figure I-9 : Taux de dégazage mesuré pour un packaging de MEMS	11
Figure I-10 : Perméabilité à l'hélium à température ambiante de différents films	17
Figure I-11 : Abaque de la quantité de molécules de gaz parfait emprisonnées en fonction du volume et de la pression interne d'une cavité d'encapsulation	19
Figure I-12 : Régimes d'écoulement des gaz	19
Figure I-13 : Remontée de pression en fonction du temps dans une cavité de 1 $\mu$ l selon le taux d'introduction de gaz	21
Figure I-14 : Remontée de pression dans une cavité de 1 $\mu$ l due au dégazage	22
Figure I-15 : Pression dans une microcavité due au dégazage d'une monocouche de vapeur d'eau	23
Figure I-16 : Représentation schématique des différentes gammes d'application des getters	24
Figure I-17 : Schéma de principe de l'activation getter	25
Figure I-18 : Tableau périodique des éléments et chaleur de formation des hydrures	31
Figure I-19 : Diagrammes de phases Y-O et Y-H	32
Figure I-20 : Eléments du tableau périodique pouvant être utilisés pour la réalisation de getters	34
Figure II-1 : Interactions entre une molécule ou un atome de gaz et la surface ou le volume d'un film métallique	35
Figure II-2 : Isothermes de type I et II	38
Figure II-3 : Phénomènes de diffusion se produisant lors du dégazage, de l'activation et de la sorption d'un film getter selon l'environnement	41
Figure II-4 : Simulations de diffusion d'une espèce dans un solide semi-infini par les lois de Fick à plusieurs temps	43
Figure II-5 : Longueur de diffusion en fonction du coefficient de diffusion pour différentes durées	45
Figure II-6 : Profils de diffusion calculés pour une concentration surfacique constante dans le cas d'un film de 200 nm sur un substrat imperméable et d'un film semi-infini	46
Figure II-7 : Représentation schématique des cinétiques de diffusion de type A, B et C selon Harrison	47
Figure II-8 : Modèle de calcul de la diffusion dans un polycristal	48
Figure II-9 : Diagrammes de phases de Y-Zr, Y-Ti et Y-V	53
Figure II-10 : Diagramme de phases de Y-O	54
Figure II-11 : Cinétique d'oxydation à l'air ambiant de l'yttrium évaporé	54
Figure II-12 : Diagramme de phases Zr-O	56
Figure II-13 : Cinétique d'oxydation du zirconium et du titane à différentes températures	56
Figure II-14 : Diagramme de phases Ti-O	57

# Table des illustrations

Figure II-15 : Cinétique d'oxydation de films de titane évaporés à différentes températures	58
Figure II-16 : Cinétique d'oxydation à 50 °C de films de titane évaporés à différentes pressions d'oxygène	58
Figure II-17 : Diagrammes de phase V-O	59
Figure II-18 : Oxydation de films de vanadium à 35 °C pour différentes pressions partielles d'oxygène (en Pa)	60
Figure II-19 : Enthalpie de solution pour l'absorption d'hydrogène des métaux d'après Wipf	61
Figure II-20 : Diagramme de phase Y-H	62
Figure II-21 : Pression de dissociation des di-hydrures en fonction de la température	62
Figure II-22 : Isotherme à 288 K d'un film Pd (25 nm)/Y (530 nm) exposé à l'hydrogène	63
Figure II-23 : Diagramme de phase Zr-H	64
Figure II-24 : Capacité d'absorption d'hydrogène de 100 g de métal à pression atmosphérique en fonction de la température	64
Figure II-25 : Diagrammes de phase du système Ti-H	65
Figure II-26 : Coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le titane, le titane hydrogéné et TiO <sub>2</sub> en fonction de la température	65
Figure II-27 : Diagramme de phases V-H	66
Figure II-28 : Coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le vanadium massif en fonction de la température	66
Figure II-29 : Coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le silicium monocristallin en fonction de la température	67
Figure II-30 : Coefficient de diffusion du deutérium dans la silice vitreuse en fonction de la température	68
Figure II-31 : Coefficient de diffusion de l'hydrogène dans différents métaux	69
Figure II-32 : Coefficient de collage de CO, CO <sub>2</sub> et H <sub>2</sub> sur Zr en fonction de la température d'activation pendant 24 heures	71
Figure II-33 : Vitesse de sorption en fonction de la quantité absorbée pour une chambre recouverte d'un film de Pd/Ti	71
Figure II-34 : Vitesse de sorption en fonction de la quantité de molécules adsorbées pour des films de ZrTiV/Cu pulvérisés avec du krypton et activés pendant 2 heures à 325 °C	72
Figure II-35 : Courbes de sorption de H <sub>2</sub> pour des films de ZrCoRe (couche simple et tri-couche)	73
Figure III-1 : Configuration du co-évaporateur Plassys MEB 800 S	76
Figure III-2 : Structure Zone Model de H. T. G. Hentzell et C. R. M. Grovenor	76
Figure III-3 : Structure Zone Model de P. B. Barna et M. Adamik	77
Figure III-4 : Dépôt d'or sous incidence ou sans incidence, sur un film de titane évaporé sous incidence oblique	78
Figure III-5 : Coupe de films minces de titane évaporés sous incidence, recouverts d'or	79
Figure III-6 : Oxydation de films de titane déposés à 0°, 30° ou 50° après recuit à différentes températures (1h, N <sub>2</sub> )	79
Figure III-7 : Evolution de la rugosité et de la taille de grains en fonction de l'épaisseur de dépôts de titane	79
Figure III-8 : Dépôts de Ti-Zr-V sur différents substrats vus par MEB	80
Figure III-9 : Suivi RGA des désorptions de gaz pendant un dépôt d'Yttrium	81
Figure III-10 : Evolution des pressions et pressions partielles d'hydrogène en fin de dépôt au cours des évaporations d'yttrium	81
Figure III-11 : Effet supposé du creusement des cibles d'yttrium sur les poires d'évaporation	83
Figure III-12 : Schéma simplifié du banc de mesure 4-pointes sous vide et en température	85
Figure III-13 : Configuration de la mesure électrique 4-pointes	86

# Table des illustrations

Figure III-14 : Modèle électrique équivalent de mesure d'un film résistif multicouches par la méthode 4-pointes	87
Figure III-15 : Gain en résistivité avec l'insertion d'atomes d'hydrogène en solution à trois températures	88
Figure III-16 : Résistivité en fonction de la température d'un film évaporé de 55 nm d'yttrium avant et après hydrogénation	89
Figure III-17 : Effet de l'exposition à l'air sur la résistivité électrique de films d'yttrium	90
Figure III-18 : Vue schématique en coupe d'échantillons d'yttrium recouverts de surcouches de passivation de palladium	91
Figure III-19 : Exemple de spectre XPS obtenu pour un film mince d'yttrium non recuit	92
Figure III-20 : Principe de diffraction des rayons X sur les deux premiers plans horizontaux d'un solide cristallin quelconque	94
Figure III-21 : Représentation des angles $\theta$ , $\varphi$ et $\psi$ d'orientation du faisceau par rapport à l'échantillon	94
Figure III-22 : Interactions ions-matière possibles lors du parcours d'un ion $M_1Z_1$ dans un solide $M_2Z_2$	97
Figure III-23 : Exemples de dégradations dues au faisceaux sur des échantillons de films minces getter après analyses IBA	99
Figure III-24 : Diffusion élastique B(A,A)B entre particules détecté par RBS	100
Figure III-25 : Evolution du coefficient cinématique K en fonction de la masse de l'atome cible	101
Figure III-26 : Réaction nucléaire B(A,C <sub>n</sub> )D détecté par NRA	103
Figure III-27 : Collision de recul élastique B(A,B)A détecté par ERDA	104
Figure III-28 : Interactions ion-particules en configuration ERDA	105
Figure III-29 : Effet de filtrage d'une feuille de Mylar sur le spectre ERDA	106
Figure III-30 : RBS et NRA du film mince $Y_{31}Ti_{69}$ sur substrat de silicium (NR)	107
Figure III-31 : Spectre RBS d'une couche mince d'yttrium de $1000 \cdot 10^{15}$ at/cm <sup>2</sup> sur silicium ( $\alpha$ , 2 MeV)	110
Figure III-32 : Signaux de la simulation SIMNRA de deux couches de matériau consécutives	111
Figure III-33 : Décomposition du signal $^{89}Y(\alpha, \alpha)^{89}Y$ en multicouches en RBS à $\theta = 163^\circ$	112
Figure III-34 : Décomposition du signal $^{16}O(d, \alpha)^{14}N$ en multicouches ( $Y_{31}Ti_{69}$ NR) en NRA à $\theta = 178^\circ$	113
Figure III-35 : Aire d'expérience de l'installation Pelletron du CEMHTI avec ses multiples voies de faisceau	115
Figure III-36 : Schéma de la configuration expérimentale du dispositif DIADDEM	116
Figure III-37 : Vue d'ensemble du dispositif DIADDEM et de la tête goniométrique	117
Figure III-38 : Porte-échantillon utilisé pour les mesures NRA in situ dans le dispositif DIADDEM	117
Figure III-39 : Mesure de l'écart de température entre l'échantillon et la plaque de SiC en fonction de la température visée	118
Figure III-40 : Coupe transverse du dispositif DIADDEM	118
Figure III-41 : Simulation du spectre RBS de l'échantillon $Y_{31}Ti_{69}$ non recuit	119
Figure III-42 : Simulation du spectre NRA de l'échantillon $Y_{31}Ti_{69}$ non recuit	121
Figure III-43 : Cinématique à $163^\circ$ des réactions nucléaires d'intérêt pour le dosage des éléments légers des films getters	121
Figure III-44 : Sections efficaces issues des réactions d'intérêt du carbone et de l'oxygène	123
Figure III-45 : Configuration d'une mesure ERDA	123
Figure III-46 : Mesure et simulation des spectres RBS et ERDA acquis pendant l'ERDA de l'échantillon $Y_{31}Ti_{69}$ non recuit	124
Figure III-47 : Profils en profondeur en yttrium, titane, oxygène et hydrogène de l'échantillon $Y_{31}Ti_{69}$ non recuit	127
Figure III-48 : Cycle thermique des expériences de recuit in situ	129
Figure III-49 : Signal $^{16}O(d, \alpha)^{14}N$ avant et après compilation de spectres et codage 2 des canaux pour l'échantillon $Y_{31}Ti_{69}$ recuit à la température de $347^\circ C$	131

# Table des illustrations

Figure III-50 : Périodes et types d'acquisition des spectre NRA en fonction du cycle de température	133
Figure III-51 : Accumulation de carbone d'analyse pendant le palier à 142 °C pour l'alliage $Y_{31}Ti_{69}$	134
Figure III-52 : Profils d'oxygène obtenus en IBA ex situ (mesure ex situ avec hydrogène) et en NRA in situ avec optimisation de la solution unique $N^2$ (mesure NRA in situ avec hydrogène) pour le getter $Y_{31}Ti_{69}$ non recuit	135
Figure III-53 : Profil en profondeur d'oxygène dans l'échantillon de $Y_{31}Ti_{69}$ avant recuit, avec et sans introduction d'hydrogène	136
Figure III-54 : Calcul en fonction de la concentration $x$ d'hydrogène de l'écart entre la hauteur du signal $Y(d,d)Y$ à saturation obtenue pour $x$ et celle obtenue pour $x = 0$ pour le matériau getter $Y_{31}Ti_{69}$	136
Figure III-55 : Simulation SIMNRA du spectre NRA in situ sans introduction d'hydrogène pour le film mince $Y_{31}Ti_{69}$ non recuit	137
Figure III-56 : Représentation schématique du bâti ultravide de caractérisation des films getter	138
Figure III-57 : Vue d'ensemble du bâti ultravide de caractérisation des films getter	139
Figure III-58 : Sas d'introduction et wafer support en titane sur la fourche de la canne de transfert	139
Figure III-59 : Enceinte de recuit du bâti ultravide de caractérisation des films getter	140
Figure III-60 : Panneau de distribution des gaz du bâti ultravide de caractérisation des films getter	141
Figure IV-1 : Contenu en hydrogène dans des films d'yttrium après dépôt en fonction de la pression moyenne dans l'enceinte pendant l'évaporation	145
Figure IV-2 : Profil en hydrogène d'un film d'yttrium (1 an et demi après dépôt)	145
Figure IV-3 : Evolution de la résistance d'un film d'yttrium à température et pression ambiante pendant un mois	146
Figure IV-4 : Incorporation naturelle d'oxygène à différents temps d'exposition à l'air, mesurée par IBA	147
Figure IV-5 : Variation de résistivité d'un film d'yttrium sous vide pendant 46 jours puis exposé à l'air ( $t_0 < 5$ min après dépôt)	148
Figure IV-6 : Images MEBHR d'un film mince d'yttrium évaporé de 300 nm	149
Figure IV-7 : DRX d'un film mince d'yttrium avec indexation des pics	149
Figure IV-8 : Film getter d'yttrium après recuits ex situ à différentes températures	151
Figure IV-9 : DRX de films minces d'yttrium après traitements thermiques ex situ à différentes températures	151
Figure IV-10 : Taille des cristallites calculées sur les pics 002 Y et 222 $Y_2O_3$ en fonction de la température de recuit	152
Figure IV-11 : Profils d'oxygène par IBA dans des films d'yttrium après recuit ex situ à différentes températures	152
Figure IV-12 : Quantité d'oxygène contenu dans des films d'yttrium après recuit ex situ à différentes températures	153
Figure IV-13 : Quantité d'hydrogène contenu dans des films d'yttrium après recuit ex situ	154
Figure IV-14 : Film getter d'yttrium dégradés après recuits ex situ à 275 et 300 °C	155
Figure IV-15 : Etat de surface au niveau d'une tâche d'un film d'yttrium après recuit à 350 °C	156
Figure IV-16 : Exemples d'un film d'yttrium pur craquelé après recuit ex situ à 350 °C	156
Figure IV-17 : $R_{\square}$ de l'yttrium en fonction du temps lors un recuit à 250 °C sous $10^{-6}$ et $10^{-3}$ mbar d'air	157
Figure IV-18 : $R_{\square}$ de l'yttrium en fonction de la température pendant un recuit à 250 °C sous $10^{-6}$ et $10^{-3}$ mbar d'air	157
Figure IV-19 : Spectres de survol avant et après traitement thermique d'un film fin d'yttrium par XPS sous ultravide	158
Figure IV-20 : Comparaison des spectres O 1s, Y 3p, C 1s et Y 3d avant et après traitement thermique	159
Figure IV-21 : Déconvolution des spectres XPS O 1s, C 1s et Y 3d avant et après traitement thermique	160

# Table des illustrations

Figure IV-22 : Grains d'un film d'alliage Y-Al comparés à l'état de surface d'un film d'yttrium pur, par MEB haute résolution _____	163
Figure IV-23 : Grains de films de zirconium, d'alliage Y-Zr et d'yttrium vus par MEB haute résolution _____	164
Figure IV-24 : Taille de grains mesurée par MEB en fonction de la composition dans des alliages Y-Zr _____	164
Figure IV-25 : Grains de films de vanadium, d'alliage Y-V et d'yttrium vus par MEB haute résolution _____	164
Figure IV-26 : Taille de grains mesurée par MEB en fonction de la composition dans des alliages Y-V _____	165
Figure IV-27 : Grains de films de titane, d'alliage Y-Ti et d'yttrium vus par MEB haute résolution _____	165
Figure IV-28 : Taille de grains mesurée par MEB en fonction de la composition en yttrium dans des alliages Y-Ti _____	165
Figure IV-29 : Diffraction par rayons X de films minces d'yttrium et alliages d'yttrium non recuits _____	166
Figure IV-30 : DRX de films minces d'alliages Y-Zr de différentes compositions _____	167
Figure IV-31 : DRX de films minces d'alliages Y-V de différentes compositions _____	167
Figure IV-32 : DRX de films minces d'alliages Y-Ti de différentes compositions _____	168
Figure IV-33 : Variation de $R_{\square}$ de trois films d'alliages comparés à l'yttrium pur, à l'air libre pendant près d'un an _____	169
Figure IV-34 : Composition en oxygène d'alliages Y-Zr non recuits _____	169
Figure IV-35 : Composition en oxygène d'alliages Y-V non recuits _____	170
Figure IV-36 : Profils d'oxygène des alliages Y-V non recuits _____	170
Figure IV-37 : Composition en oxygène d'alliages Y-Ti après dépôt _____	171
Figure IV-38 : Variation de densité atomique et massique des films Y-Ti mesurée et comparaison à une loi de mélange entre les deux composés purs Ti et Y _____	172
Figure IV-39 : Profils en profondeur des films minces d'alliages Y-Ti avant traitement thermique _____	172
Figure IV-40 : Films getter d'alliages après recuit ex situ à différentes températures _____	174
Figure IV-41 : Caractéristiques électriques et de sorption des films de métaux purs et d'alliage Y-Al après recuit ex situ _____	175
Figure IV-42 : Quantité d'hydrogène normalisée contenue dans des films d'yttrium et $Y_{89}Al_{11}$ après recuit ex situ _____	176
Figure IV-43 : Caractéristiques électriques et sorption d'oxygène des films d'alliages Y-Zr après recuit ex situ _____	176
Figure IV-44 : Caractéristiques électriques et sorption d'oxygène des films d'alliages Y-V après recuit ex situ _____	177
Figure IV-45 : Quantité d'hydrogène normalisée contenue dans des films d'yttrium et $Y_{43}V_{57}$ après recuit ex situ _____	177
Figure IV-46 : Caractéristiques électriques et sorption d'oxygène des films d'alliages Y-Ti après recuit ex situ _____	178
Figure IV-47 : Profils évolutifs de la quantité d'oxygène dans les films minces d'alliage Y-Ti après recuits ex situ _____	178
Figure IV-48 : Quantité d'hydrogène contenu dans des films d'yttrium et $Y_{31}Ti_{69}$ après recuit ex situ _____	179
Figure IV-49 : $R_{\square}$ de $Y_{89}Al_{11}$ en fonction du temps lors un recuit à 250 °C sous $10^{-6}$ mbar d'air _____	180
Figure IV-50 : $R_{\square}$ de $Y_{89}Al_{11}$ en fonction de la température pendant un recuit à 250 °C sous $10^{-6}$ mbar d'air _____	180
Figure IV-51 : $R_{\square}$ de $Y_{17}Zr_{78}Al_5$ en fonction du temps lors un recuit à 250 °C sous $10^{-6}$ mbar d'air _____	181
Figure IV-52 : $R_{\square}$ de $Y_{17}Zr_{78}Al_5$ en fonction de la température pendant un recuit à 250 °C sous $10^{-6}$ mbar d'air _____	182
Figure IV-53 : Variation de $R_{\square}$ des alliages ternaires Y-Zr-Al en fonction de la composition à $10^{-6}$ mbar _____	183
Figure IV-54 : $R_{\square}$ de $Y_{20}V_{75}Al_5$ en fonction du temps lors d'un recuit à 250 °C sous $10^{-6}$ mbar _____	183
Figure IV-55 : $R_{\square}$ de $Y_{43}V_{57}$ en fonction du temps lors d'un recuit à 250 °C sous $10^{-6}$ mbar _____	184

# Table des illustrations

Figure IV-56 : Variation de $R_{\square}$ des alliages ternaires Y-V-Al en fonction de la composition à $10^{-6}$ mbar	185
Figure IV-57 : Variation de $R_{\square}$ des alliages Y-Ti en fonction du contenu en yttrium	186
Figure IV-58 : Quantité d'oxygène absorbé après traitement thermique à 250 °C en fonction du TCR	187
Figure V-1 : Evolution de l'aire du pic $^{16}\text{O}(d, \alpha_0)^{14}\text{N}$ dans un film $\text{Y}_{89}\text{Al}_{11}$ en fonction de la température et de la pression	190
Figure V-2 : Spectres NRA (30 $\mu\text{C}$ ) après recuit in situ à $10^{-7}$ mbar après des temps de repos sous vide et sous air	191
Figure V-3 : Evolution du pic $^{16}\text{O}(d, \alpha_0)^{14}\text{N}$ par NRA in situ temps réel (3 $\mu\text{C}$ ) pendant l'activation du film $\text{Y}_{89}\text{Al}_{11}$	191
Figure V-4 : Spectres successifs du pic $^{16}\text{O}(d, \alpha_0)^{14}\text{N}$ entre 217 et 437 °C du film $\text{Y}_{89}\text{Al}_{11}$	193
Figure V-5 : Evolution du pic $^{16}\text{O}(d, \alpha_0)^{14}\text{N}$ par NRA in situ temps réel (3 $\mu\text{C}$ ) pendant l'activation du film Zr	194
Figure V-6 : Evolution du pic $^{16}\text{O}(d, \alpha_0)^{14}\text{N}$ par NRA in situ temps réel (3 $\mu\text{C}$ ) pendant l'activation du film V	194
Figure V-7 : Evolution du pic $^{16}\text{O}(d, \alpha_0)^{14}\text{N}$ par NRA in situ temps réel (3 $\mu\text{C}$ ) pendant l'activation du film Ti	194
Figure V-8 : Evolution du pic $^{16}\text{O}(d, \alpha_0)^{14}\text{N}$ par NRA in situ temps réel (3 $\mu\text{C}$ ) pendant l'activation du film $\text{Y}_{44}\text{Zr}_{47}\text{Al}_8$	195
Figure V-9 : Evolution du pic $^{16}\text{O}(d, \alpha_0)^{14}\text{N}$ par NRA in situ temps réel (3 $\mu\text{C}$ ) pendant l'activation du film $\text{Y}_{43}\text{V}_{57}$	195
Figure V-10 : Evolution du pic $^{16}\text{O}(d, \alpha_0)^{14}\text{N}$ par NRA in situ temps réel (3 $\mu\text{C}$ ) pendant l'activation du film $\text{Y}_{31}\text{Ti}_{69}$	195
Figure V-11 : Spectres successifs du pic $^{16}\text{O}(d, \alpha_0)^{14}\text{N}$ entre 333 et 385 °C du film de vanadium	196
Figure V-12 : Nombres d'atomes d'oxygène absorbés et estimation des températures d'activation selon l'alliage Y-M par NRA in situ temps réel	197
Figure V-13 : Spectres successifs du pic $^{16}\text{O}(d, \alpha_0)^{14}\text{N}$ entre 159 et 238 °C du film $\text{Y}_{44}\text{Zr}_{47}\text{Al}_8$	197
Figure V-14 : Vitesse de sorption de l'oxygène dans les alliages Y-M en fonction de la température par NRA in situ temps réel	200
Figure V-15 : Nombres d'atomes de carbone absorbés et estimation des températures d'activation selon l'alliage Y-X par NRA in situ temps réel	201
Figure V-16 : Evolution de l'aire du pic $^{16}\text{O}(d, \alpha_0)^{14}\text{N}$ pendant le recuit in situ du film $\text{Y}_{31}\text{Ti}_{69}$	202
Figure V-17 : Profils de concentration d'oxygène, de carbone et d'hydrogène en fonction de la profondeur, dans le film $\text{Y}_{31}\text{Ti}_{69}$ avant et après analyse in situ à 500 °C	203
Figure V-18 : Ajustement des profils de diffusion de l'oxygène à trois temps de mesure par la fonction erreur complémentaire pendant l'isotherme à 143 °C	204
Figure V-19 : Longueur de diffusion de l'oxygène en fonction du temps pendant une isotherme à 143 °C	205
Figure V-20 : Comparaison du coefficient de diffusion de $\text{Y}_{31}\text{Ti}_{69}$ trouvé dans cette étude avec les tendances de coefficients de diffusion en fonction de $1000/T$ pour le titane et l'yttrium	205
Figure V-21 : Profils en profondeur d'oxygène en fonction de la température, dans le film $\text{Y}_{31}\text{Ti}_{69}$ pendant la Phase 1	206
Figure V-22 : Profils en profondeur de carbone en fonction de la température, dans le film $\text{Y}_{31}\text{Ti}_{69}$ pendant la Phase 1	206
Figure V-23 : Profils en profondeur d'oxygène en fonction de la température, dans le film $\text{Y}_{31}\text{Ti}_{69}$ pendant la Phase 2	207
Figure V-24 : Profils en profondeur de carbone en fonction de la température, dans le film $\text{Y}_{31}\text{Ti}_{69}$ pendant la Phase 2	207
Figure V-25 : Profils en profondeur d'oxygène et carbone, dans le film $\text{Y}_{31}\text{Ti}_{69}$ pendant la Phase 2 entre 316 et 357 °C	208

# Table des illustrations

Figure V-26 : Profils en profondeur d'oxygène et carbone, dans le film $Y_{31}Ti_{69}$ pendant la Phase 3 entre 357 et 427 °C	208
Figure V-27 : DRX avant et après recuit in situ, des films $Y_{44}Zr_{47}Al_8$ , $Y_{43}V_{57}$ et $Y_{31}Ti_{69}$	211

## Tableaux

Tableau I-1 : Domaines de pression nécessaires pour différents types de capteurs	5
Tableau I-2 : Principales techniques de soudure de wafers hermétiques	7
Tableau I-3 : Valeurs de pressions mesurées à l'intérieur d'encapsulation de MEMS sous vide sans getter	9
Tableau I-4 : Taux de dégazage des différents matériaux sous ultravide	13
Tableau I-5 : Composition de l'air au niveau de la mer	15
Tableau I-6 : Perméabilité à l'hydrogène de quelques métaux	16
Tableau I-7 : Diamètres cinétiques et atomiques des atomes et molécules de gaz	19
Tableau I-8 : Propriétés de métaux réactifs utilisés dans les films getters	27
Tableau I-9 : Compilation des films getter étudiés dans la littérature pour l'encapsulation sous vide	29
Tableau II-1 : Valeurs typiques de temps de séjour, pour $\tau_0 = 10^{-13}$ s	38
Tableau II-2 : Masses atomiques et volumiques de métaux de transition et du silicium et rapports volumiques et épaisseurs des oxydes et du métal ou du semiconducteur	51
Tableau II-3 : Valeurs moyennes des valeurs compilées par D. J. Harra et G. I. Grigorov du coefficient de collage et de la capacité de sorption du titane pour différents gaz	72
Tableau III-1 : Températures réduites des matériaux évaporés dans cette étude	78
Tableau III-2 : TCR en fonction de l'épaisseur de film d'yttrium sous ultravide non passivé	89
Tableau III-3 : Variation de la résistivité à température ambiante d'une couche d'yttrium de 570 nm pour trois épaisseurs de surcouches de palladium	90
Tableau III-4 : Modifications possibles d'un matériau sous faisceau d'ions	98
Tableau III-5 : Taux d'endommagement d'une couche mince d'yttrium de 200 nm pendant une analyse ex situ RBS et une analyse in situ NRA	98
Tableau III-6 : Coefficient cinématique et énergie de rétrodiffusion en surface pour différents éléments, exemple pour un faisceau incident d'ions $^4He^{2+}$ à 2 MeV, collectés à 165°	101
Tableau III-7 : Calcul de la résolution en profondeur du signal $^{16}O(d, \alpha_0)^{14}N$ pour $E_0 = 900$ keV, $\alpha = 0^\circ$ et $\theta = 178^\circ$	112
Tableau III-8 : Caractéristiques du pyromètre utilisé pour les analyses NRA in situ	117
Tableau III-9 : Conditions expérimentales d'analyse RBS et résolution en profondeur pour les métaux	120
Tableau III-10 : Conditions expérimentales d'analyse NRA ex situ et résolutions en profondeur	123
Tableau III-11 : Conditions expérimentales d'analyse ERDA et résolution en profondeur de l'hydrogène	124
Tableau III-12 : Erreurs relatives des sections efficaces de $^1H(^4He, ^1H)^4He$ , $^{12}C(d, p_0)^{13}C$ et $^{16}O(d, \alpha_0)^{14}N$	127
Tableau III-13 : Conditions expérimentales d'analyse NRA in situ et résolutions en profondeur	128
Tableau III-14 : Sections efficaces des réactions d'intérêt du carbone et de l'oxygène et écart relatif entre 900 et 885 keV en NRA in situ (178°)	131
Tableau III-15 : Comparaison des techniques de caractérisation physico-chimiques utilisées pendant ce travail de thèse	142
Tableau IV-1 : Indexation des pics du spectre d'une couche mince d'yttrium pur non recuit	150
Tableau IV-2 : Indexation des pics du spectre d'une couche mince d'yttrium pur non recuit	150

# Table des illustrations

Tableau IV-3 : Quantités de Y et $Y_2O_3$ mesurées par XPS autour de l'activation getter d'un film mince d'yttrium pur	159
Tableau IV-4 : Déconvolution des pics O 1s identifiées par XPS avant et après traitement thermique	160
Tableau IV-5 : Déconvolution des pics C 1s identifiées par XPS avant et après traitement thermique	160
Tableau IV-6 : Déconvolution des pics Y 3d identifiées par XPS avant et après traitement thermique	161
Tableau IV-7 : Liste des échantillons	163
Tableau IV-8 : Calcul de la densité des films Y-Ti à partir des mesures d'épaisseur par profilométrie et RBS	171
Tableau IV-9 : Grandeurs caractéristiques extraites des mesures $R_{\square}$ in situ pour $Y_{100}$ et $Y_{89}Al_{11}$	181
Tableau IV-10 : Grandeurs caractéristiques extraites des mesures $R_{\square}$ in situ pour l'yttrium et les alliages Y-Zr	182
Tableau IV-11 : Grandeurs caractéristiques extraites des mesures $R_{\square}$ in situ pour l'yttrium et les alliages Y-Ti	184
Tableau IV-12 : Grandeurs caractéristiques extraites des mesures $R_{\square}$ in situ pour l'yttrium, le titane et les alliages Y-Ti	186
Tableau V-1 : Grandeurs caractéristiques extraites à partir de l'analyse NRA in situ temps réel	198
Tableau V-2 : Phases de sorption de l'oxygène pour les différents alliages analysés en fonction de la température	199
Tableau V-3 : Vitesses de sorption maximales de l'oxygène des films d'alliages à partir de l'analyse NRA in situ temps réel	200
Tableau V-4 : Phases de sorption de carbone pour les différents alliages analysés en fonction de la température	201
Tableau V-5 : Concentrations atomiques avant et après recuit in situ de l'échantillon $Y_{31}Ti_{69}$	203



# Introduction générale

Dans le domaine des MEMS/MOEMS (*Micro (Optical) Electrical Mechanical Systems*), de nombreux dispositifs ont des performances qui dépendent de l'environnement dans lequel ils fonctionnent. Il est alors nécessaire de les encapsuler pour maîtriser cet environnement et conserver la plus grande sensibilité possible. Pour certains d'entre eux, cela nécessite une encapsulation sous vide. C'est le cas par exemple des micro-capteurs résonants (accéléromètres, gyroscopes, ...) ou encore des micro-capteurs opto-électriques (micro-bolomètres). L'étape d'encapsulation est la phase la plus critique dans la réalisation d'un microsystème.

Un système encapsulé sous vide peut subir une dégradation de ses performances pendant sa durée de vie à cause du dégazage interne ou des micro-fuites du *packaging*. Il est donc indispensable de disposer d'un moyen de maintenir le niveau de vide désiré. Ceci peut être réalisé en intégrant des matériaux particuliers, les matériaux getter. Ces matériaux très réactifs sont capables de piéger chimiquement les gaz présents dans la cavité au moment du scellement ou s'y introduisant par des micro-fuites. Pour réaliser ce piégeage, ils doivent être activés par un traitement thermique et celui-ci doit être compatible avec les conditions acceptables de scellement des MEMS.

Les matériaux getters actuellement utilisés possèdent des limitations tant au niveau des gaz qu'ils peuvent piéger qu'au niveau de la température à laquelle ils peuvent être activés ( $\sim 300\text{ °C} - 1\text{h}$ ). A l'avenir, la miniaturisation des dispositifs et l'accroissement de leur fragilité à la température rendront les technologies d'encapsulation actuelles obsolètes. Les techniques de scellement sont en train d'évoluer pour être réalisées à plus basse température. Cela oblige à diminuer de plus en plus la température d'activation du getter. Par ailleurs, la diminution de la taille des cavités entraîne une augmentation de la pression plus rapide dans la cavité en cas de fuite. Par conséquent, la technologie des matériaux getter doit évoluer pour s'adapter aux contraintes futures, c'est-à-dire : être activé à basse température, ne pas désorber, piéger une très grande quantité de gaz en peu de temps, rester actif après l'encapsulation.

Dans ce travail de thèse, nous avons voulu étudier des matériaux pour parvenir à une nouvelle génération de getter pour l'encapsulation sous vide de MEMS à basse température d'activation. Pour cela nous nous sommes intéressés à l'yttrium.

Ce manuscrit présentera dans une première partie le contexte de l'étude. Nous développerons les conditions d'utilisation des matériaux getter pour l'encapsulation sous vide de MEMS. Nous chercherons à caractériser en particulier le niveau de vide dans des dispositifs encapsulés (pression, nature des gaz) qui déterminera les conditions que doit satisfaire le getter. Nous présenterons également les sources de gaz et les facteurs d'augmentation de la pression dans un *packaging* sous vide. Nous en viendrons tout naturellement à la présentation des matériaux getter, leurs propriétés, le mécanisme d'activation cyclique des NEG et les matériaux utilisables pour les réaliser. Enfin, nous présenterons quelques propriétés générales de l'yttrium.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons les mécanismes physico-chimiques intervenant dans l'activation getter. Nous présenterons notamment les phénomènes de sorption de surface et de diffusion. Nous exposerons également les différents modèles de diffusion et de sorption des espèces gazeuses et tenterons de les appliquer au cas des films getter en couche mince nanostructurés. Puis nous examinerons les propriétés de diffusion, d'oxydation et d'hydrogénation des matériaux getter les

plus commun (Ti, Zr, V) et de l'yttrium disponibles dans la littérature. Enfin, nous nous intéresserons aux propriétés de sorption de différents matériaux getter en fonction de la nature des gaz.

Dans le troisième chapitre, nous détaillerons les techniques utilisées pendant cette thèse pour la réalisation de couches minces de matériaux getter et leur caractérisation. Nous commencerons par exposer les conditions de production des échantillons par co-évaporation et les difficultés rencontrées dans l'élaboration, en particulier pour l'yttrium. Puis nous présenterons les techniques expérimentales de salle blanche utilisées pour la caractérisation électrique des films. Cette technique de mesure, simple à mettre en œuvre, permet de distinguer pour des échantillons connus des comportements de sorption de l'oxygène dans des conditions contrôlées. Elle a été appliquée dans le cas de l'yttrium, dans un premier temps pour surveiller l'évolution de son comportement à température ambiante sous air, puis pour la caractérisation *in situ* de l'activation du getter. Nous reviendrons également sur quelques exemples de la littérature de l'utilisation de cette technique pour la détection de l'oxydation ou de l'hydrogénation de films minces d'yttrium. Par la suite, nous ferons quelques rappels simples et exposerons les conditions expérimentales utilisées durant cette thèse sur les autres techniques de salle blanche telles que l'XPS et la DRX. Enfin, nous développerons largement la théorie des techniques d'Analyses par Faisceau d'Ions (IBA), particulièrement utilisées dans cette thèse et permettant la détection des divers éléments chimiques en fonction de la profondeur du film getter avant, pendant ou après son activation. Nous présenterons enfin, succinctement, le bâti ultravide de caractérisation des getters développé durant cette thèse.

Dans le Chapitre IV, nous présenterons les résultats sur les nouveaux matériaux étudiés. Nous nous intéresserons dans un premier temps à l'yttrium, dont le comportement électrique à température ambiante sous air a été étudié. Nous présenterons également sa microstructure et la quantité d'oxygène et d'hydrogène présents dans le film avant son activation. Puis, nous analyserons l'évolution des propriétés après traitement thermique à plusieurs températures dans différentes conditions de pression. Par ailleurs, des analyses *in situ* ont été réalisées par XPS sous ultravide à 250 °C pour tenter de mesurer une modification chimique de la surface du film lors de l'activation indiquant une diffusion, et par mesure électrique en temps réel pour détecter l'absorption de nouvelles espèces. La même démarche a été utilisée pour des alliages de différentes compositions avec des métaux de transitions getter (Zr, V, Ti), à conditions ambiantes et après traitement thermique. Nous explorerons brièvement, sur quelques alliages seulement, les premières tendances de sorption de l'hydrogène qui ont pu être extraites en fonction de la température pour des films ayant subi un traitement thermique. Pour finir, nous réaliserons des mesures électriques de ces alliages *in situ* sous vide à 250 °C afin de tenter d'identifier des comportements de sorption de l'oxygène sous des pressions de  $10^{-6}$  mbar et  $10^{-3}$  mbar.

Enfin, le dernier chapitre présentera les mesures réalisées par NRA de la sorption d'oxygène et de carbone *in situ* sous vide secondaire en fonction de la température. Nous utiliserons ces analyses pour déduire les températures d'activation de plusieurs métaux de transition (Zr, V, Ti) et d'alliages à base d'yttrium. Pour l'un des alliages à base d'yttrium et de titane, nous avons utilisé ces analyses pour extraire des profils de concentration de l'oxygène et du carbone en fonction de la profondeur, de façon dynamique pendant un recuit d'activation du getter. Ces analyses innovantes et inédites seront présentées. Nous tenterons également pendant un isotherme de la mesure de déduire un coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'yttrium. Il sera comparé aux données disponibles pour l'yttrium et le titane.

# ***Chapitre I - Encapsulation sous vide de dispositifs et de microsystèmes***

## ***1. Introduction***

L'encapsulation (*packaging*) des composants, des micro/nano capteurs et des microactionneurs a traditionnellement pour objectifs d'assurer leur protection chimique (corrosion, contaminations, ...) et leur protection mécanique (chocs, vibrations, ...) pendant leur stockage et leur utilisation, de réaliser les connexions électriques ou optiques entre la puce et l'extérieur et, au cours du fonctionnement, de gérer les aspects thermiques (évacuation de la chaleur et/ou thermalisation, homogénéisation de la température, ...). Nous verrons dans ce chapitre que pour différentes catégories de capteurs et de dispositifs, le *packaging* doit aussi assurer un vide primaire durable ou un environnement gazeux contrôlé en terme de pression et de pureté pour obtenir et maintenir des performances élevées des dispositifs. Pour toutes ces raisons, il n'est pas étonnant que le *packaging* soit une cause majeure de limitation ou de défaillance des performances des dispositifs encapsulés et qu'il représente une fraction majeure du coût de fabrication final.

Comme pour les microdispositifs/microsystèmes, les technologies avancées d'encapsulation évoluent vers une miniaturisation accrue, une réduction du coût de fabrication et des températures de procédés plus fiables. Un bref survol des technologies avancées d'encapsulations sous vide sera présenté dans la 2<sup>ème</sup> partie de ce chapitre.

La réduction de la température des procédés et du volume interne des encapsulations rend de plus en plus difficile l'obtention d'un *packaging* avec le niveau de vide interne nécessaire. Nous examinerons dans la 3<sup>ème</sup> partie de ce chapitre les sources internes et externes de gaz dans une encapsulation puis déterminerons l'évolution résultante de la pression interne.

Nous verrons tout au long de ce chapitre que la solution communément adoptée pour obtenir et maintenir un vide primaire dans la cavité des encapsulations est d'intégrer un matériau getter capable de piéger les gaz présents dans la cavité. Les caractéristiques principales des matériaux getter et les différents alliages et multicouches qui ont été proposés et étudiés pour réaliser des films getter seront recensés et analysés dans la dernière partie de ce chapitre. Enfin nous justifierons le choix de films à base d'yttrium étudiés dans cette thèse comme nouveaux films getter en vue de surmonter les limitations des getters actuels pour les technologies émergentes de *packaging* sous vide.

## ***2. Dispositifs nécessitant un fonctionnement sous vide***

De nombreux microdispositifs et microsystèmes nécessitent un fonctionnement sous un vide primaire, stable et durable pendant toute leur durée de vie (10 – 20 ans).

C'est en particulier le cas de nombreux microsystèmes électromécaniques (MEMS : *Micro ElectroMechanical Systems*) qui exploitent les déformations, le mouvement ou les vibrations mécaniques de microstructures suspendues. Ces dispositifs sont très répandus pour la réalisation de capteurs hautes performances de grandeurs physiques (accéléromètres gyromètres, capteurs de pression, de masse, de champ magnétique, ...), de paramètres environnementaux, de fonctions biologiques ainsi que pour la réalisation de références de temps et de microactionneurs (micromiroirs

digitaux, microinterrupteurs RF, ...). Pour ces dispositifs, l'environnement sous vide est nécessaire pour contrôler ou éliminer l'amortissement visqueux des microstructures dû à la pression d'air environnante, et à l'air emprisonné dans les gaps sous-jacents ou adjacents à la structure mobile (*squeeze film damping*) et pour limiter l'amortissement par friction (*slide damping*).

Dans le cas des MEMS résonants, l'encapsulation sous vide permet de maximiser le facteur de qualité de la résonance ou des résonances mécaniques utilisées, et donc leur finesse et leur amplitude. Le facteur de qualité des microstructures vibrantes a un impact majeur sur les performances des capteurs MEMS résonants (stabilité, sensibilité, dynamique, consommation, bruit, ...). Le niveau de vide nécessaire dépend de la géométrie du dispositif et varie de  $< 1.10^{-3}$  mbar à quelques dizaines de mbar [Rei06, Bel08], les valeurs hautes correspondant aux structures de dimensions submicroniques [Bel08, van12] ou au besoin de contrôler l'amortissement.

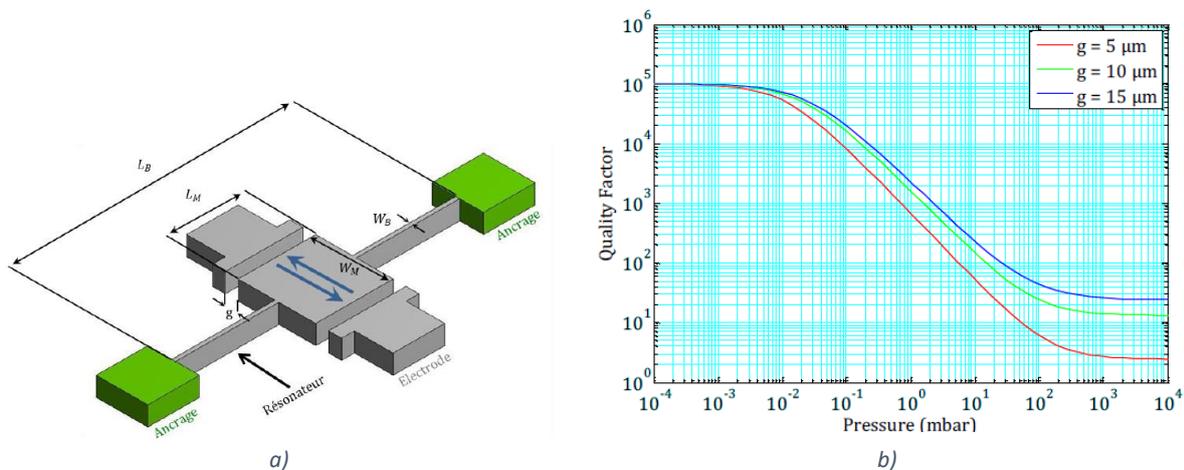


Figure I-1 : Structure d'un capteur de pression résonant et variation théorique du facteur de qualité selon la pression pour différentes valeurs du gap  $g$  entre la structure et les électrodes [Leh15]

L'augmentation importante du facteur de qualité d'une microstructure résonante lorsque l'on réduit la pression est illustré dans la Figure I-1 dans le cas d'un de la structure mécanique d'un capteur de pression résonant étudié précédemment à l'IEF (ex C2N) et au CEA-LETI pour des applications en aéronautique [Leh15]. Cet exemple démontre que le facteur de qualité peut augmenter de plus de 4 ordres de grandeur si la pression est réduite à  $10^{-3}$  mbar.

Dans le cas des micromiroirs, des microinterrupteurs RF ou de certains accéléromètres, la gamme pression nécessaire dans l'encapsulation est très variable selon la conception ( $10^{-3}$  – 10 mbar) et est souvent utilisée pour contrôler l'amortissement en réalisant un compromis entre le temps de réponse, l'amplitude du mouvement et la sensibilité aux vibrations et chocs externes.

Même pour des MEMS non résonants, le besoin d'une encapsulation sous vide peut être nécessaire. C'est par exemple le cas des capteurs de pression absolue ou une cavité sous vide ou avec une pression réduite de gaz neutre est utilisée comme référence de pression.

D'autres dispositifs bénéficiant d'un fonctionnement sous vide sont les dispositifs thermiques. Dans ce cas, le vide est nécessaire pour minimiser les échanges thermiques. Ceci permet d'augmenter la réponse des capteurs thermiques ou de minimiser la consommation des microactionneurs électrothermiques. Un exemple de capteur thermique en technologie MEMS particulièrement exigeant en terme de vide est le bolomètre. Ce dispositif utilisé dans les caméras infrarouges est constitué d'une planche isolante suspendue de très faible épaisseur et de dimensions latérales comprises entre 12 et 34  $\mu\text{m}$  sur laquelle est intégré un thermomètre (typiquement une thermorésistance). Pour ce type de dispositifs, une pression environnante dans la gamme  $10^{-4}$  –  $10^{-2}$

mbar est nécessaire. Ceci est montré dans la Figure I-2 qui présente un exemple de réponse électrique normalisée d'un bolomètre en fonction de la pression [Lem17]. Dans cet exemple, la réponse varie de quelques pourcents à 100 % lorsque la pression est réduite de 1000 mbar à  $< 10^{-3}$  mbar.

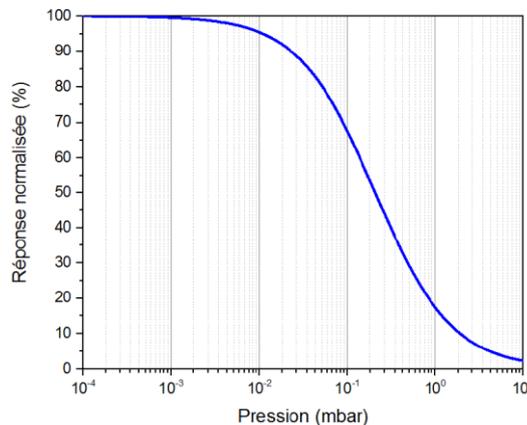


Figure I-2 : Réponse électrique normalisée d'un capteur bolométrique [Lem17]

Un fonctionnement sous vide est aussi nécessaire pour les sources d'électrons utilisées dans les afficheurs à effet de champ et dans les microsources de rayons X. Dans ces deux cas il s'agit de minimiser les collisions entre les électrons et les molécules de gaz. Un bon niveau de vide ( $< 10^{-3}$  mbar) est typiquement nécessaire.

D'autres dispositifs nécessitent une pression réduite et surtout très stable d'un gaz adéquat avec une pureté élevée. Dans cette catégorie on peut citer par exemple les horloges atomiques sur puce [Has13, Sch16].

En résumé, comme indiqué dans le Tableau I-1, le niveau de vide nécessaire dans une encapsulation sous vide dépend de l'application visée et une pression  $\leq 10^{-3}$  mbar est souvent recherchée.

Type de capteur	Pression de travail (mbar)
Capteur de pression absolue	$10^{-4} - 1000$
Accéléromètre	1 – 300
Magnétomètre	1 – 10
Gyroscope	$10^{-4} - 10^{-1}$
Commutateur RF	$10^{-4} - 10^{-1}$
Micro-bolomètre	$< 10^{-2}$
Dispositif à émission de champ	$< 10^{-3}$

Tableau I-1 : Domaines de pression nécessaires pour différents types de capteurs [Dra14] [Rut14] [Lem17]

Ces différents exemples montrent que la nécessité d'un *packaging* avec un vide primaire stable durable n'est pas marginal mais concerne beaucoup d'applications. C'est pourquoi le développement de procédés de *packaging* sous vide est étudié de manière croissante depuis plusieurs dizaines d'années. La partie suivante rappelle brièvement les principales approches pour réaliser un *packaging* sous vide.

### 3. Technologies d'encapsulation sous vide

Initialement, les procédés de *packaging* sous vide de dispositifs étaient individuels : découpe et report dans un boîtier macroscopique de la puce (ou de plusieurs puces) sélectionnée(s) après test, réalisation de la connectique, intégration éventuelle d'une pastille getter pour pomper les gaz (voir plus loin) et scellement sous vide du boîtier (Figure I-3).

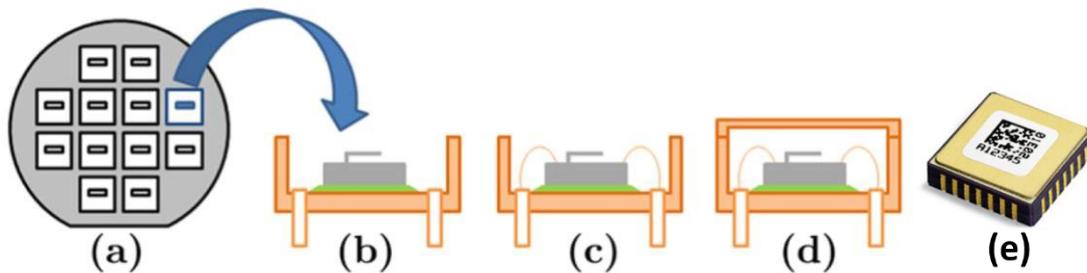


Figure I-3 : Principe du packaging individuel sous vide en boîtier

a) découpe du wafer substrat ; b) fixation du MEMS dans le boîtier ; c) connexion électrique ; d) scellement du boîtier [Ten11] ; e) exemple de boîtier sous vide ( $< 1.10^{-3}$  mbar) avec pastille getter [TRONICS]

Cette technologie a fait ses preuves en termes de niveau de vide, de solidité, de fiabilité, de blindage et de conductivité électrique et thermique. De plus elle permet d'encapsuler uniquement des puces opérationnelles, ce qui limite le nombre de dispositifs au rebut en fin de chaîne de production. En revanche, les opérations doivent être répétées pour chaque puce ce qui conduit à un coût de fabrication élevé. Ainsi, ce type d'encapsulation n'est pas bien adapté à des productions de grand volume. De plus le boîtier résultant est encombrant (Figure I-3), ce qui nuit à la miniaturisation, et les capacités, inductances et résistances parasites peuvent être élevées.

C'est pourquoi les technologies actuelles de *packaging* sous vide suivent l'évolution des technologies des microdispositifs/microsystèmes : miniaturisation accrue, fabrication collective, augmentation des performances et de la fonctionnalité, intégration 3D.

Ainsi, le *packaging* sous vide sous vide individuel et macroscopique tend à être collectif et miniaturisé au niveau du wafer (WLP : *Wafer-Level Packaging*). Ceci est réalisé en assemblant par soudure hermétique sous vide le wafer contenant les dispositifs à encapsuler avec un wafer "capot" comprenant la cavité où peut être intégré un film getter (Figure I-4). Cette approche est appelée W2W (*Wafer to Wafer*).

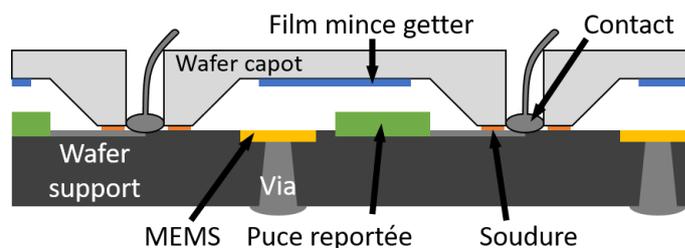


Figure I-4 : Principe du packaging sous vide collectif au niveau du wafer de type W2W (*Wafer to Wafer*)

Un schéma 3D d'un MEMS encapsulé au niveau du wafer par ce type de procédé est présenté dans la Figure I-5. Ce schéma illustre la nécessité d'un anneau de scellement et la configuration la plus classique pour intégrer un film getter dans la cavité de l'encapsulation, *i. e.* sur le wafer capot. Elle n'est pas toujours compatible avec les applications, notamment dans le cas de bolomètres, où diverses autres localisations du film getter ont été proposées en particulier quand le capot comporte une fenêtre optique. Le film getter peut ainsi être localisé à la périphérie du dispositif ou du capot, dans une cavité adjacente, au niveau des joints de scellement et/ou dans tout autre endroit disponible.

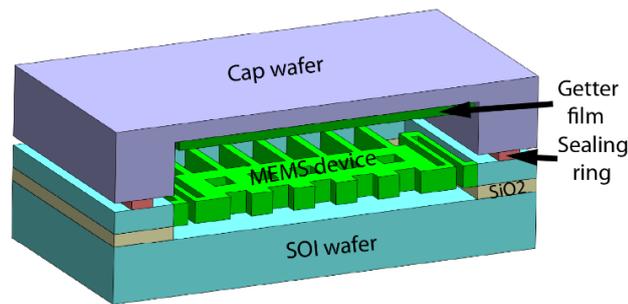


Figure I-5 : Vue en coupe simplifiée d'un dispositif SOI MEMS encapsulé sous vide par scellement basse température et disposant d'un film getter intégré dans la cavité [Bos19]

Différentes techniques de soudure hermétique de wafers peuvent être utilisées (Tableau I-2). Comme indiqué dans le Tableau I-2 elles ont toutes des avantages et des inconvénients mais ont en commun de nécessiter des températures de soudure dans la gamme 250 – 450 °C. Cette étape de soudure conditionne les caractéristiques à obtenir pour le film getter du point de vue de la température d'activation. La tendance est de réduire la température de soudure pour limiter les interdiffusions dans les films utilisés dans les dispositifs, permettre l'usage de nouveaux matériaux sensibles à la température et accélérer les cadences de production. Ainsi, récemment, dans le cadre de travaux communs entre l'IEF (ex C2N) et la société ULIS (devenue Lynred), un procédé de soudure CuSn basse température (250 °C) et très hermétique de type phase liquide transitoire (TLP : *Transient Liquid Phase*, aussi appelé SLID : *Solid Liquid Inter Diffusion*) a été développé [Lem17].

	Anodique	Soudure directe basse T	Soudure eutectique	Soudure molle basse T	Soudure verre (glass frit)
Température procédé	400 °C	200-400°C	AuSi: 400 °C AuSn: 300°C	SnAg: 260°C	430°C
Solidité relative	Elevée	moyenne	Elevée	Elevée	Elevée
Dégazage	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	Ar	--	CO, H <sub>2</sub> O, C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>
Largeur joint	> 20 µm	> 30% surface	> 60 µm	> 100 µm	> 250 µm
Toélerance à topographie	50 nm	0	< 1µm	< 3 µm	< 2 µm
Interaction avec structures résonantes	electrostatique	Procédé activation	aucune	aucune	aucune
Vide sans getter	> 10 mbar	?	> 0.1 mbar	> 0.1 mbar	1-5 mbar
Intégration de getter	possible	limitée	possible	possible, mais activation!	possible
Taux de fuite	faible	?	Très faible	Très faible	faible

Tableau I-2 : Principales techniques de soudure de wafers hermétiques [Rei06]

Une autre variante de *packaging* au niveau du wafer de type W2W consiste à assembler un wafer avec des capots troués puis à boucher les trous par un dépôt sous vide ou une autre technique. L'intérêt est de permettre un pompage externe du dégazage lors de l'étape de soudure. Il est alors possible de réaliser une soudure directe et un dégazage à hautes températures (800 – 1100 °C) afin d'obtenir ainsi un *packaging* sous vide avec un bon niveau de vide ( $\leq 10^{-3}$  mbar) et durable sans besoin de getter [Yan16]. Cette approche est cependant conditionnée à l'emploi de matériaux pour les dispositifs et la soudure qui soient compatibles avec des procédés hautes température.

L'inconvénient principal de l'approche W2W est la disparité de taille possible entre les capots, les MEMS et l'électronique CMOS intégrée. Un autre inconvénient est l'encapsulation de manière indifférenciée de tous les dispositifs qu'ils soient fonctionnels ou non. Une approche complémentaire qui s'affranchit de cette limitation est l'approche C2W (*Chip to Wafer*) où seules les bonnes puces sont encapsulées par report individuel de capots. Un autre avantage est de permettre l'encapsulation de dispositifs de taille variable sur le même wafer. La contrepartie est un procédé moins collectif et donc plutôt adapté à des productions de plus faible volume que l'approche W2W. Un exemple de procédé de *packaging* sous vide de type C2W est présenté dans la Figure I-6 [Mar09].

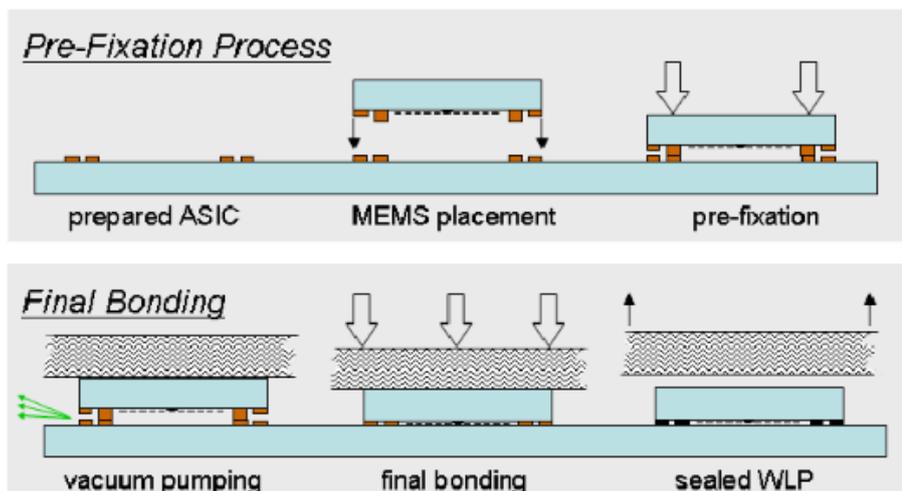


Figure I-6 : Exemple de procédé de *packaging* sous vide au niveau du wafer de type C2W [Mar09]

Une autre approche (TFP : *Thin Film Packaging*) consiste à réaliser l'encapsulation par dépôt d'un film présentant des orifices, sur une couche sacrificielle organique ou inorganique qui est ensuite gravée. Enfin, les orifices sont bouchés par un autre dépôt sous vide après dégazage. Un exemple de mise en œuvre de ce type de procédé est présenté dans la Figure I-7 [Sai12]. Ce type d'encapsulation est très compact mais le très faible volume de la cavité peut limiter fortement le niveau de vide qui peut être atteint. Une solution pourrait être d'utiliser un film getter comme encapsulant.

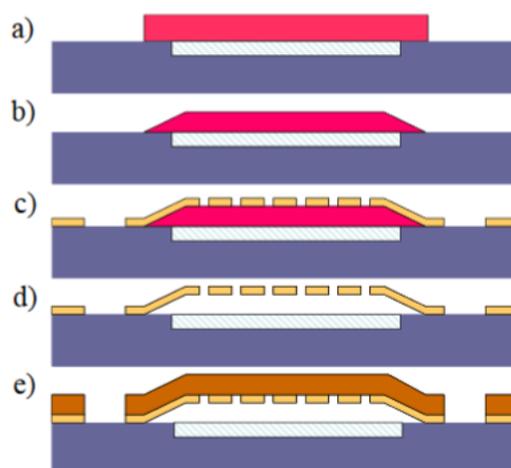


Figure I-7 : Exemple de procédé d'encapsulation sous vide par un film mince  
 a) Dépôt d'une couche sacrificielle épaisse (5  $\mu\text{m}$ ) en polymère ; b) Fluage thermique pour éliminer les angles ; c) Ouverture d'orifices par photolithographie et gravure sèche ; d) Gravure sèche de la couche sacrificielle ; e) Colmatage des ouvertures par un polymère ou une couche métallique déposée sous vide [Sai12]

Ce rapide survol des technologies de *packaging* sous vide montre qu'il y a une forte tendance depuis plus d'une dizaine d'années de réaliser l'encapsulation sous vide par des procédés au niveau du wafer.

Le Tableau I-3 présente une compilation de pressions obtenues dans des encapsulations au niveau du wafer réalisées par différentes méthodes de soudure de wafers sans utilisation de matériaux getter. Il montre qu'une pression  $< 10^{-2}$  mbar ne peut pas être obtenue sans film getter avec une température de procédé  $\leq 400$  °C. De plus, pour des températures maximum  $\leq 300$  °C la pression obtenue est dans la gamme du mbar. Ceci montre que pour les faibles températures de procédés, il est nécessaire d'intégrer un matériau getter capable de piéger les gaz générés ou entrant dans la cavité de l'encapsulation si une faible pression interne ( $< 10^{-2}$  mbar) est recherchée.

Pression résiduelle de scellement (mbar)	Volume de la cavité ( $\mu\text{L}$ )	Technique de soudure	Température maximum (°C)	Référence
23,8	0,09	Soudure directe Si	400	[Mac97]
10	?	Eutectique Au-Si	390	[Mit06]
6	8	Eutectique Au-Si	~ 400	[Cap03]
3,6	0,54	Anodique	400	[Mac97]
3	5 ?	Au-In TLP	200	[Wel08]
2,3	7,5	Anodique	~ 400	[Has13]
1,2	?	Eutectique Au-Sn	~ 300	[AlF18]
$7 \cdot 10^{-1}$	?	Anodique	400	[Chi13]
$5 \cdot 10^{-2}$	0,7	Anodique	400	[Pri13]
$2,2 \cdot 10^{-2}$	4,8	Soudure directe Si	Elevée	[Lon06]

Tableau I-3 : Valeurs de pressions mesurées à l'intérieur d'encapsulation de MEMS sous vide sans getter

Initialement le matériau getter a été intégré dans les laboratoires et dans l'industrie sous forme d'une pastille de matériau massif mais la miniaturisation contraint l'usage de films getter. Le film getter doit être compatible avec le procédé de scellement ce qui impose qu'il soit actif à une température voisine de la température de soudure. En effet, l'étape de scellement marque l'isolement de la cavité et le piégeage de gaz. Le premier rôle du getter, est donc de contrecarrer le dégazage généré par le traitement thermique (250 – 400 °C) utilisé pour faire fondre le cordon de soudure. Ce dégazage provient de toutes les parois du dispositif encapsulé : les wafers, le MEMS et le cordon de soudure (Figure I-8-a). Il est élevé, concentré dans un volume réduit et ne dure que quelques dizaines de minutes (durée de la soudure). Il peut être en partie réduit par un palier de dégazage prolongé à plus basse température (100 – 200 °C) avant soudure. L'intégration d'un film getter est donc indispensable pour compenser le dégazage survenant pendant le procédé d'encapsulation.

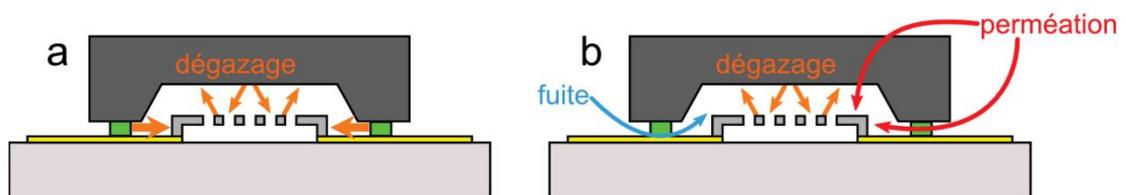


Figure I-8 : Microdispositif encapsulé sans getter subissant des remontées de pression a) pendant le scellement ; b) durant l'utilisation du dispositif (d'après [Bei13])

La température de soudure ayant tendance à être réduite en dessous de 300 °C, notamment lorsque le dispositif intègre de l'électronique CMOS, des films getter actifs en dessous de cette température doivent donc être recherchés.

Dans une deuxième phase, des cyclages thermiques peuvent être employés pour tester la fiabilité des dispositifs. Cette phase peut éventuellement produire un re-dégazage qui doit être pris en compte pour évaluer les quantités de gaz à pomper par le film getter. Néanmoins, une augmentation de la

pression à ce stade peut être tolérable à condition que le niveau de vide nécessaire soit retrouvé après retour à la température ambiante.

Finalement, le film getter est chargé de maintenir le niveau de vide pendant toute la durée de vie du dispositif, soit 10 à 20 ans, en dépit des fuites, du dégazage et de la perméabilité du dispositif et de l'encapsulation (Figure I-8-b).

La faible surface disponible pour intégrer le film getter, impose également que le film getter ait une vitesse de pompage initiale assez élevée et qu'il puisse piéger une quantité de gaz suffisamment forte, c'est-à-dire qu'il présente une capacité de sorption élevée.

Dans la suite nous allons examiner rapidement les sources internes et externes de gaz dans une encapsulation sous vide que sont le dégazage, la perméation et les fuites. Ceci permettra d'estimer globalement leur effet sur le niveau de vide dans la microcavité d'une encapsulation et la vitesse de piégeage des gaz nécessaire pour l'obtenir et le maintenir. Les mécanismes physicochimiques impliqués dans le dégazage, la perméation et la sorption des films getter seront examinés plus en détail dans le Chapitre II.

## ***4. Sources de gaz dans les encapsulations***

### ***4.1. Le dégazage***

Le dégazage des surfaces des parois, des joints de scellement et éventuellement du dispositif est une source interne de gaz majeure et toujours présente dans les cavités d'encapsulation.

Les molécules/atomes de gaz faiblement adsorbés à la surface peuvent en effet désorber pendant les différentes phases du procédé d'encapsulations sous vide et durant la vie du dispositif. Eventuellement des molécules faiblement liées peuvent aussi être libérées par vaporisation de la surface du matériau lui-même. Ce dégazage de surface est très dépendant de l'énergie de liaison et de la température et, pour un gaz donné, peut dépendre des autres gaz présents.

Le dégazage peut aussi provenir des atomes incorporés à proximité de la surface des parois ou dans le volume des films présents dans la cavité d'encapsulation. Ceci est particulièrement le cas pour les atomes légers (hydrogène et hélium). Ce dégazage de volume est lié au transport des atomes/molécules à travers le matériau. Il peut être limité par l'exodiffusion des atomes ou par les phénomènes de surface. Le mécanisme prépondérant dépend en fait de la quantité de gaz dissout, de la pression externe si la pression n'est pas suffisamment basse, et de la température. Dans le cas d'une cavité non scellée dans une machine de soudure de wafers, la pression environnante est faible ( $\leq 10^{-5}$  mbar) et éventuellement seulement les mécanismes de diffusion et de recombinaison pourraient être considérés mais dans le cas d'une cavité scellée, tous les flux de gaz arrivant et sortant de la surface et diffusant du volume ou vers le volume doivent être considérés ; ce qui complique fortement l'analyse. De plus, l'atome léger exodiffusant à partir du volume peut être dans différents états d'énergie. C'est le cas de l'hydrogène dans la plupart des métaux [Red03].

Eventuellement l'exodiffusion peut aussi être limitée par l'oxyde résultant de l'exposition à l'air ou créé pendant le dégazage, ou par les autres couches de passivation.

Il est donc très difficile de prévoir sans mesures le taux de dégazage global ou d'une espèce donnée dans une microcavité d'encapsulation non seulement en raison de la multiplicité des mécanismes mis en jeu mais aussi du manque de données. Le dégazage des matériaux utilisés en ultravide (acier inoxydable, aluminium, cuivre) dans des conditions d'ultravide est bien documenté mais il y a peu de

données sur le dégazage des matériaux utilisés en technologie silicium hormis quelques études pour certains films testés comme revêtements pour les applications ultravide comme TiN, BN, TiO<sub>2</sub>, a-Si et SiO<sub>2</sub> [Mam14, Red03, Don03] et pour quelques autres films détaillés dans la suite. Par exemple, le revêtement d'acier inoxydable par un film de SiO<sub>2</sub> (type non précisé) réduit le taux de dégazage sous ultravide après dégazage de 24h à 180 °C de 1.10<sup>-12</sup> Torr.l.s<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup> à ~ 3.10<sup>-13</sup> Torr.l.s<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup> (~ 4.10<sup>-13</sup> atm.cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup>) [Don03]. Une autre étude a montré que le revêtement d'acier inoxydable par du silicium amorphe déposé *in situ* par CVD réduit le taux de dégazage d'inox de 5,4.10<sup>-8</sup> Torr.l.s<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup> à 2.10<sup>-9</sup> Torr.l.s<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup>. On notera toutefois la très grande différence des taux de dégazage initiaux dans ces deux études. Ces travaux montrent que le silicium et la silice ont après recuit des taux de dégazage de surface sous ultravide plus faibles et sont des meilleures barrières de diffusion que l'acier inoxydable et sans doute que la plupart des métaux sauf peut-être pour certains métaux comme, par exemple, le tungstène et le béryllium [Nem19]. Le taux dégazage du silicium monocristallin non hydrogéné est donc à priori négligeable par rapport au dégazage des films métalliques et diélectriques présents dans la cavité et dans les joints de scellement si un dégazage préalable est effectué. Notons que lorsque des wafers de silicium sont volontairement hydrogénés par implantation ou recuit, le dégazage ne commence à être détectée par spectroscopie de désorption thermique qu'au-delà de ~ 350 °C selon [Abr90] et 600 °C selon [Han17] alors que pour du silicium amorphe hydrogéné, le dégazage d'hydrogène débute à 250 °C [Jen97].

Comme indiqué ci-dessus il y a peu de travaux publiés consacrés à l'étude du dégazage des encapsulations sous vide. En revanche il existe un nombre significatif de travaux consacrés à l'analyse de l'atmosphère résiduelle dans la cavité d'encapsulation et à la caractérisation du dégazage des films minces. Malheureusement, une partie très faible d'entre eux permet une estimation des taux de dégazage par unité de surface. De plus, le taux de dégazage d'un matériau donné peut varier de plusieurs ordres de grandeur selon son élaboration, ses conditions de nettoyage, la durée de pompage et la température de dégazage. Les principaux résultats publiés sont indiqués ci-dessous.

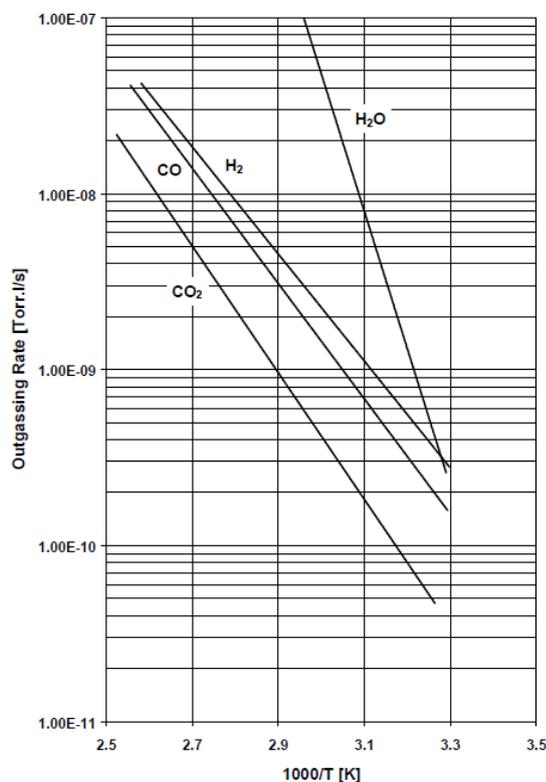


Figure I-9 : Taux de dégazage mesuré pour un packaging de MEMS [Tom01]

Les taux de dégazage de différents gaz ont été mesurés par S. Tominetti *et al.* [Tom01] durant la soudure d'une encapsulation de MEMS pour l'automobile. Les taux de dégazage des différents gaz sont tracés en fonction de la température dans la Figure I-9.

Le dégazage le plus important est celui de la vapeur d'eau mais nous verrons dans la partie 5 que ceci ne se retrouve pas toujours dans les analyses de l'atmosphère interne d'encapsulations. A température ambiante, les taux de dégazage des différents gaz analysés sont dans la gamme  $5 \cdot 10^{-11}$  –  $3 \cdot 10^{-10}$  Torr.l/s. Malheureusement la surface et les matériaux ne sont pas spécifiés dans cette publication. Si la surface est de l'ordre du  $\text{cm}^2$  cela correspondrait à un taux de dégazage/ $\text{cm}^2$  qui serait 2 à 3 ordres de grandeur plus élevé que l'acier inoxydable étuvé. Si c'est un wafer de 6 pouces, le taux de dégazage/ $\text{cm}^2$  serait voisin ou supérieur d'un ordre de grandeur à celui de l'acier inox étuvé.

A 120 °C le taux de dégazage des gaz est déjà plus de 2 ordres de grandeur plus élevé qu'à température ambiante et même de plus de 4 ordres de grandeur pour la vapeur d'eau. En extrapolant à 300 °C, les taux de dégazage seraient au moins 4 ordres de grandeur plus élevés qu'à température ambiante. Ceci montre clairement que le scellement de la cavité est l'étape la plus critique pour le dégazage. Notons toutefois que la durée du scellement est environ 3 ordres de grandeur plus courte que la durée de vie du dispositif (10 – 20 ans) et donc le dégazage à température ambiante pendant la durée de vie du dispositif n'est pas complètement négligeable.

Concernant les films minces, différents travaux ont été consacrés à l'analyse directe ou indirecte du dégazage.

Si le taux de dégazage des semiconducteurs monocristallins est très limité, la situation peut être différente pour les semiconducteurs polycristallins élaborés par les techniques de dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Ceci a été démontré à l'IMEC pour SiC et SiGe pour lesquels une désorption significative de vapeur d'eau et de  $\text{CO}_2$  a été détectée par spectroscopie de désorption thermique à 350 °C [Wan11]. Le silicium polycristallin dégaze également de manière significative à 450 °C [Wan11].

Des mesures du dégazage de films de  $\text{SiO}_2$  PECVD par spectroscopie de désorption thermique indiquent une désorption modérée de  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  jusqu'à 350 °C et une forte désorption à 450 °C [Wan11]. D'après les travaux de B. Savornin *et al.* [Sav13a], le dégazage total de films de silice à 250 °C est approximativement dans la gamme  $1 \cdot 10^{-8}$  –  $6,6 \cdot 10^{-7}$   $\text{atm} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  et est principalement dû à l'hydrogène, à l'azote, aux hydrocarbures (notamment au méthane) et au  $\text{CO}_2$ .

En ce qui concerne les films de nitrure ou d'oxynitrure de silicium déposé par PECVD souvent utilisés comme couche de passivation, il est bien connu que ces films sont très contaminés en hydrogène qui peut désorber à des températures supérieures à la température de dépôt. Ceci a par exemple été étudié et exploité dans le passé à l'IEF (ex C2N) pour contrôler les contraintes mécaniques en vue de la fabrication de membranes diélectriques [Dan02, Ber13]. Les travaux de Li *et al.* [Li09] montrent logiquement que le dégazage d'hydrogène est plus faible (environ 50 fois) pour les films déposés par LPCVD que par PECVD en raison de la température de dépôt plus élevée et de la contamination en hydrogène plus faible. Un recuit à 700 °C permet de réduire le dégazage d'hydrogène environ d'un facteur 30.

La présence d'argon dans les films pulvérisés (diélectriques, silicium, métaux) est bien établie depuis longtemps [Sch70, Win67, Iwa13, Hof80] et est une source potentielle de gaz dans les cavités d'encapsulation. De l'argon a effectivement été détecté dans des encapsulations lorsque le film getter ou d'autres films ont été déposés par pulvérisation [Cap03, Liu05]. Un recuit avant soudure des films pulvérisés ne réduit qu'en partie la présence d'Argon dans la cavité de l'encapsulation [Cap03]. Une première solution est d'utiliser un gaz de pulvérisation plus lourd comme le xénon ou le krypton dont

l'incorporation pendant la pulvérisation est plus faible [Cuo77]. C'est pour cette dernière raison que la pulvérisation avec du xénon a été mise en œuvre dès le début des années 90 à l'IEF (ex C2N) pour le dépôt de films métalliques et pour des films épitaxiés par pulvérisation par faisceaux d'ions. L'effet bénéfique d'une substitution de l'argon sur la pression partielle de gaz rare dans la cavité d'une encapsulation a été démontré dans le cas du krypton par X. Liu *et al.* [Liu05]. Une autre solution radicale est d'utiliser des films évaporés. C'est la solution qui a été adoptée pour tous les films, multicouches et alliages getter étudiés à l'IEF puis au C2N depuis 2005. Les films getter évaporés peuvent néanmoins contenir de l'hydrogène incorporé pendant le dépôt.

L'hydrogène est une source prépondérante de dégazage pour les métaux. Compte tenu du rôle de l'hydrogène dans la fragilisation des métaux, du besoin de stockage de l'hydrogène et de l'importance de la réduction du dégazage des métaux pour obtenir un ultravide extrême, l'hydrogène dans les métaux a fait l'objet d'un nombre très élevé de travaux. L'analyse de tous ces travaux dépasse largement l'objectif de cette partie. Notons simplement que les métaux polycristallins, notamment dans le joint de scellement, sont sans doute une des principales sources de dégazage d'hydrogène et dans une moindre mesure d'autres gaz dans les encapsulations car les gaz sont aisément adsorbés sur les métaux et qu'ils peuvent favoriser la dissociation des molécules par effet catalytique. A titre indicatif le Tableau I-4 donne une compilation récente du taux de dégazage global sous ultravide de différents métaux et polymères [Gri17].

Material	Treatment	Average of literature values for outgassing rate $\text{Torr} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$	Standard deviation of literature values for outgassing rate $\text{Torr} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$
Aluminium	Fresh	$2.2 \times 10^{-7}$	$5.3 \times 10^{-7}$
	Degassed (24 hr)	$8.7 \times 10^{-8}$	N/A
	Baked (15 hr @ 250°C)	$4.0 \times 10^{-13}$	$1.7 \times 10^{-15}$
	Baked (20 hr @ 100°C)	$3.9 \times 10^{-14}$	$1.6 \times 10^{-15}$
Duraluminium		$1.5 \times 10^{-7}$	$3.0 \times 10^{-8}$
Iron		$2.0 \times 10^{-7}$	$2.8 \times 10^{-7}$
Brass	Cast	$1.1 \times 10^{-6}$	$1.4 \times 10^{-7}$
	Waveguide	$3.5 \times 10^{-7}$	$7.1 \times 10^{-8}$
Copper	Fresh	$1.8 \times 10^{-8}$	$1.2 \times 10^{-6}$
	Mechanically polished	$2.2 \times 10^{-8}$	$9.0 \times 10^{-10}$
OHFC copper	Fresh	$1.8 \times 10^{-8}$	$3.1 \times 10^{-9}$
	Mechanically polished	$2.2 \times 10^{-9}$	$9.0 \times 10^{-10}$
Gold	Wire, fresh	$8.5 \times 10^{-8}$	$1.0 \times 10^{-7}$
Mild steel	Fresh	$4.67 \times 10^{-7}$	$6.5 \times 10^{-8}$
	Slightly rusty	$1.5 \times 10^{-6}$	$2.0 \times 10^{-6}$

Material	Treatment	Average of literature values for outgassing rate $\text{Torr} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$	Standard deviation of literature values for outgassing rate $\text{Torr} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$
Steel	Chromium plated, polished	$1.0 \times 10^{-8}$	N/A
	Aluminium spray coated	$6.0 \times 10^{-8}$	$1.1 \times 10^{-10}$
	Chromium plated, fresh	$5.1 \times 10^{-9}$	$3.0 \times 10^{-9}$
	Chromium plated, polished	$9.1 \times 10^{-9}$	$1.2 \times 10^{-9}$
	Nickel plated, fresh	$3.9 \times 10^{-9}$	$6.2 \times 10^{-10}$
	Nickel plated	$1.3 \times 10^{-7}$	$2.5 \times 10^{-7}$
Molybdenum	Descaled	$2.7 \times 10^{-7}$	$5.4 \times 10^{-8}$
Stainless steel		$3.1 \times 10^{-7}$	$3.6 \times 10^{-7}$
		$2.2 \times 10^{-7}$	$2.0 \times 10^{-7}$
	Fresh	$1.5 \times 10^{-8}$	$4.1 \times 10^{-9}$
	Sanded	$8.3 \times 10^{-9}$	$3.4 \times 10^{-11}$
	Electropolished	$7.0 \times 10^{-9}$	$9.3 \times 10^{-9}$
	Mechanically polished	$4.2 \times 10^{-9}$	$6.0 \times 10^{-9}$
Zinc	Baked (30 hr @ 250 °C)	$3.0 \times 10^{-12}$	$4.3 \times 10^{-9}$
		$1.9 \times 10^{-7}$	$4.0 \times 10^{-8}$
Titanium		$7.6 \times 10^{-9}$	$5.1 \times 10^{-9}$
Pyrex	Fresh	$7.4 \times 10^{-9}$	$6.3 \times 10^{-11}$
Neoprene		$3.0 \times 10^{-5}$	$4.3 \times 10^{-9}$
Polystyrene		$2.0 \times 10^{-5}$	N/A
Plexiglas		$2.0 \times 10^{-6}$	$1.2 \times 10^{-6}$
Viton A	Fresh	$8.5 \times 10^{-7}$	$4.7 \times 10^{-7}$
	Baked (4-16 hr @100 -200°C)	$1.7 \times 10^{-9}$	$3.5 \times 10^{-9}$
PVC	24 hr @ 95% RH	$2.4 \times 10^{-6}$	$2.5 \times 10^{-6}$
Teflon/PTFE		$1.1 \times 10^{-6}$	$1.9 \times 10^{-6}$

Tableau I-4 : Taux de dégazage des différents matériaux sous ultravide

Concernant les polymères, comme le montre le Tableau I-4, leur taux de dégazage sont plusieurs ordres de grandeur supérieurs à ceux des matériaux inorganiques. Ils doivent donc être évités à l'intérieur d'une cavité d'encapsulation sous vide ou, à défaut, être recouverts d'une couche barrière de diffusion.

Enfin, d'autres sources de dégazage identifiées sont la génération d'oxygène pendant la soudure anodique verre-Si [Mac97], les résidus de lithographie et de gravure, et les contaminations de surface des wafers lors du stockage.

Ces différents résultats laissent penser que les films métalliques et les films diélectriques présents dans la cavité d'encapsulation et les joints de scellement sont des sources dégazage importantes par rapport au substrat et aux capots en silicium. Ils montrent également que des caractérisations du dégazage des matériaux utilisés, de préférence dans la gamme des pressions observées dans les encapsulations, doivent idéalement être réalisées. Ceci n'étant pas aisé, l'analyse des gaz présents dans l'encapsulation après encapsulation est la méthode plus usuellement employée bien qu'elle ne permette pas de discriminer sans ambiguïté les sources de gaz. Les résultats de ce type d'analyse seront présentés après examen des autres sources de gaz.

Notons enfin qu'à température donnée, le taux de dégazage décroît avec le temps. Après un certain temps  $t_0$ , souvent pris égal à 1 heure, la dépendance suivante est généralement considérée [Gri17] :

$$\tau_i = \tau_{0,i,t_0} (t/t_0)^{-\alpha} \quad (I-1)$$

Avec :

$\tau_{0,i,t_0}$  : le taux de dégazage pour le gaz  $i$  après  $t_0$

$\alpha$  : la constante de désintégration

$\alpha$  est comprise entre 0,5 et 1,2 selon les gaz et les matériaux considérés [Gri17]. Pour la plupart des gaz et surfaces inorganiques  $\alpha \approx 1$  (dégazage de surface par désorption) et  $\alpha \approx 1/2$  pour l'hydrogène et les dégazages contrôlés par la diffusion.

Pour des durées de soudure de wafers relativement courtes, e. g. 15 min, on peut négliger en première approximation cette dépendance mais normalement pas pendant la durée de vie du dispositif à température ambiante. Considérer le taux de dégazage constant permet cependant de borner supérieurement le dégazage dans ce dernier cas.

## 4.2. Fuites et perméation

Une source externe courante de gaz dans les cavités sont les fuites dues aux défauts d'herméticité des joints de scellement et éventuellement des autres interfaces avec l'extérieur comme les vias d'interconnexion (TSV). Une autre source externe possible est la pénétration des gaz à travers les différents matériaux constituant les parois de la cavité et les interfaces. Ces deux sources de gaz sont examinées dans cette partie.

Dans les deux cas la source primaire de gaz est l'air ambiant. Les pressions partielles des gaz dans l'air ambiant au niveau de la mer à pression atmosphérique sont données dans le Tableau I-5.

Gaz	% en volume	Pression partielle (mbar)
N <sub>2</sub>	78,08	$7,92 \cdot 10^2$
O <sub>2</sub>	20,95	$2,12 \cdot 10^2$
Ar	0,93	9,39
CO <sub>2</sub>	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$3,33 \cdot 10^{-1}$

Ne	$1,8.10^{-3}$	$1,87.10^{-2}$
He	$5,24.10^{-4}$	$5,33.10^{-3}$
Kr	$1,14.10^{-4}$	$1,11.10^{-3}$
H <sub>2</sub>	$5,0.10^{-5}$	$5,06.10^{-4}$
Xe	$8,7.10^{-6}$	$8,79.10^{-5}$
H <sub>2</sub> O	1,57	$1,72.10^1$
CH <sub>4</sub>	$2,0.10^{-4}$	$1,9.10^{-3}$
O <sub>3</sub>	$7,0.10^{-6}$	$7,06.10^{-5}$
N <sub>2</sub> O	$5,0.10^{-5}$	$5,06.10^{-4}$

Tableau I-5 : Composition de l'air au niveau de la mer

L'azote, l'oxygène, la vapeur d'eau et l'argon sont les gaz nettement prépondérants dans l'air mais il convient de considérer également le rôle de l'hydrogène, de l'hélium du CH<sub>4</sub> de CO et CO<sub>2</sub> qui sont les autres gaz résiduels souvent présents avec des pressions partielles élevées dans les cavités des encapsulations sous vide de MEMS. Concernant les fuites des joints de scellement, les technologies de soudure de wafers ou de puces/wafer à l'état de l'art sont très hermétiques avec un taux de fuite total dans la gamme  $10^{-16} - 10^{-12}$  atm.cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> [Lon06, Gan08, Rei05, Lem17] mais des taux de fuite jusqu'à  $10^{-8}$  atm.cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> restent courants surtout si une phase liquide n'est pas impliquée lors du procédé de soudure. A titre de comparaison, la limite de détection des détecteurs de fuite à l'hélium est généralement dans la gamme  $10^{-12}$  à  $10^{-10}$  atm.cm<sup>3</sup>/s. Dans le cas des MEMS avec des ouvertures de faibles dimensions, la présence de fuites virtuelles ne peut pas être totalement exclue si la pression avant scellement n'est pas minimisée. Par exemple, pour des wafers de grand diamètre, la faible distance entre les wafers avant soudure peut limiter la pression locale avant soudure au centre du wafer.

Une autre source externe potentielle de gaz est la perméation. La perméation est le transport d'une substance (gaz dans notre cas) à travers un solide. La perméation joue un rôle important dans le dégazage de volume mais nous nous intéresserons ici qu'à son rôle dans la génération de gaz dans les encapsulations à partir de l'environnement externe à pression atmosphérique.

La perméation des gaz à travers une paroi ou un film est un processus physico-chimique complexe qui fait intervenir successivement l'absorption, la dissociation (optionnelle), la diffusion, la recombinaison (optionnelle), et la désorption des molécules de gaz. Le processus peut dépendre également de la présence d'autres gaz. Par exemple la perméation à travers le verre, la céramique et les polymères se fait sans dissociation [OHa03]. En revanche la vapeur d'eau se dissocie aisément sur les surfaces métalliques.

Selon la pression et la température, la perméation est limitée par la diffusion ou par les réactions de surface ci-dessus. Lorsque la perméation est limitée par la diffusion, le débit Q d'un gaz donné i dans la cavité est donné par :

$$Q_i = \sum_m \frac{K_{m,i}}{d_m} A_m (P_{ext,i}^\beta - P_{int,i}^\beta) \quad (I-2)$$

Avec :

$P_{ext,i}^\beta$  : la pression partielle du gaz i dans l'air ambiant

$P_{int,i}^\beta$  : la pression partielle du gaz i dans la cavité

$\beta$  : un coefficient égal à 0,5 si la molécule de gaz est dissociée à la surface et 1 sinon

$K_{m,i}$  : la perméabilité par unité de surface du matériau de la paroi m de surface  $A_m$  et d'épaisseur  $d_m$  pour le gaz i

Pour la plupart des gaz  $\beta = 1$ , mais pour l'hydrogène  $\beta$  est souvent considéré égal à 0,5 bien que des déviations aient été observées.

Si la diffusion n'est pas limitée par la concentration de gaz dans le matériau, la perméabilité  $K_i$  est aussi liée à la solubilité  $S_i$  et au coefficient de diffusion  $D_i$  du gaz considéré dans le matériau par la relation :

$$K_i = S_i \times D_i \quad (I-3)$$

$D_i$  et  $K_i$  sont activés thermiquement ( $\propto e^{-E_i/kT}$ ) et donc dépendent fortement de la température.

La comparaison des valeurs de perméabilité des matériaux n'est pas facilitée d'une part, par la grande multiplicité des unités utilisées et des conditions de mesure (et donc des mécanismes prépondérants) et, d'autre part, par le nombre très restreint de mesures à des températures  $\leq 400$  °C pour les matériaux et films minces inorganiques. Nous nous limiterons à une analyse globale avec quelques exemples.

La perméabilité des polymères est élevée mais celle des matériaux inorganiques n'est en général notable que pour les gaz légers ( $H_2$ ,  $D_2$ , He) et à haute température. C'est particulièrement le cas du silicium [Van56] et dans une certaine mesure des métaux [Per73]. Des exceptions notables sont le palladium et PdAg qui sont très perméables à l'hydrogène. Le Tableau I-6 donne les valeurs de perméabilité à l'hydrogène de quelques métaux à l'état massif [Nem19]. On notera que le vanadium et le titane, souvent utilisés comme matériaux getter, ont une perméabilité à l'hydrogène élevée par rapport aux aciers et aux métaux réfractaires de ce tableau.

Métal	Perméabilité (mol $H_2 \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1/2}$ )	Température (°C)
Vanadium	$2,9 \cdot 10^{-8}$	500
Titane	$7,5 \cdot 10^{-9}$	500
Nickel	$1,2 \cdot 10^{-10}$	500
Aciers ferreux	$3 \cdot 10^{-11}$	500
Aciers austénitiques	$0,9 - 1,1 \cdot 10^{-11}$	500
Molybdène	$1,3 \cdot 10^{-11}$	500
Tungstène	$4,3 \cdot 10^{-15}$	500
Bérylium	$2,0 \cdot 10^{-15}$	400

Tableau I-6 : Perméabilité à l'hydrogène de quelques métaux [Nem19]

La perméabilité aux gaz légers des diélectriques à température ambiante, ou à des températures modérées, a été étudiée par plusieurs auteurs :

La perméabilité à l'hydrogène de la silice thermique est plus de 10 fois plus faible que celle de la silice fondue et décroît avec l'épaisseur [Mrs94]. Ce dernier point a été attribué à une densité plus élevée de la silice au voisinage de l'interface  $SiO_2$ -Si [Mrs94] mais on pourrait aussi évoquer un excès de silicium au voisinage de l'interface. La perméabilité à l'hélium des diélectriques déposés à basse température peut être beaucoup plus élevée que celle de la silice thermique. Ceci est illustré dans la Figure I-10 montre que les perméabilités à l'hélium de films diélectriques pulvérisés et de films de quasi-diamant élaborés par PECVD sont supérieures à  $10^{-10}$  std  $cm^3 \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$  à température ambiante alors que dans les mêmes conditions la perméabilité mesurée pour la silice thermique est plus de 4 ordre de grandeur plus faible ( $< 5,3 \cdot 10^{-14}$  std  $cm^3 \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$ ) [Ian99].

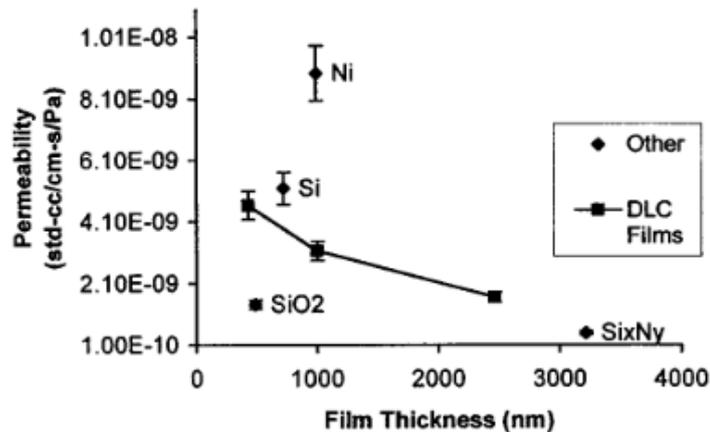


Figure I-10 : Perméabilité à l'hélium à température ambiante de différents films [lan99]

La perméabilité de la silice à la vapeur d'eau est connue en microélectronique depuis longtemps. L'humidité peu produire par exemple une modification des contraintes résiduelles dans des films de silice PECVD [Gok87]. Inversement, pour des films de silice PECVD déposé à 250 °C, des variations des contraintes résiduelles ont été attribuées à l'émission d'humidité sous vide à température ambiante après exposition à l'air (31 °C, RH 48) [Ble82]. Ceci a pu être observé pendant 40 minutes mais est absent dans le cas de la silice thermique élaborée à haute température [Ble82].

La perméabilité du silicium et des métaux n'est significative qu'à très haute température et pour les gaz légers [Van56, Per73]. On peut donc raisonnablement considérer, pour une technologie de *packaging* sans polymères, que la perméation de gaz est faible et essentiellement due aux gaz légers (H<sub>2</sub>, He) à travers les couches ou fenêtres en verre ou en silice, et à travers les interfaces ou les parois minces [Spa13]. La perméabilité K d'hélium à travers un verre borosilicate à 250 °C est environ  $2 \cdot 10^{-10}$  cm<sup>3</sup>.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>.atm<sup>-1</sup>.μm<sup>-1</sup> et environ une décade plus faible pour l'hydrogène [Nor57]. D'autre part, d'après le Tableau I-5, la différence des pressions partielles externe et interne de gaz légers pour une encapsulation sous vide primaire pendant la soudure et pendant l'activation du film getter est normalement faible ( $\ll 10^{-1}$  mbar). Selon l'équation I-2, le taux de perméation de H<sub>2</sub> et d'hélium doit donc être très faible. Par exemple pour un capot de 8 mm x 6 mm en borosilicate de 500 μm d'épaisseur et une soudure à 250 °C, il serait de  $2 \cdot 10^{-17}$  atm.cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> pour l'hélium soit des ordres de grandeur plus faible que le dégazage. Les taux de perméation à température ambiante pendant la vie du dispositif doivent être encore plus faibles car les perméabilités sont environ 2 ordres de grandeur plus faible qu'à 250 °C [Norton]. Néanmoins, L'hélium, comme les autres gaz rares, n'est pas piégé par les matériaux getter et nécessite donc d'être considéré avec attention. Ainsi, la possibilité d'une perméation d'hélium dans des encapsulation de MEMS a été démontrée par plusieurs auteurs à partir de la variation des performances des dispositifs bien que l'origine n'ait pas été clairement identifiée [Che99, Spa13] et que l'on ne peut pas exclure une herméticité insuffisante.

Concernant l'hydrogène, des taux de perméation plus élevés restent possibles pendant les cycles thermiques en atmosphère humide souvent utilisés pour les tests de fiabilité en raison de la dissociation des molécules d'eau sur les parois externes qui peuvent produire une source supplémentaire de perméation d'hydrogène.

### 4.3. Composition de l'atmosphère gazeuse dans une encapsulation

La composition du vide résiduel dans des encapsulations sous vide en boîtier standard ou au niveau du wafer avec ou sans film getter a été analysée par différents auteurs par spectrométrie de masse

après perçage du capot [Tom01, Lon06, Chi13, Chi19, Sav13b, Kul08, Cha13, Paq13, Cho05]. Cette méthode appelée HR-IVA (*High Resolution Internal Vapor Analyzer*) par la société ORS (Oneida Research Services) a aussi été utilisée pour ces travaux de thèse.

Les résultats sont très variables selon les publications. Sans getter, les pressions partielles de vapeur d'eau et/ou d'azote sont soit largement prépondérantes [Cho05, Chi19, Lon06] soit faibles bien que ces gaz soient des sources majeures de dégazage. La différence peut sans doute s'expliquer par le pompage dans la machine de soudure de wafers et la présence ou non d'un cycle de dégazage avant scellement. Pour les faibles valeurs, c'est peut-être aussi à cause de la dissociation des molécules d'eau survenant lors de leur interaction avec les surfaces, de leur ré-adsorption et de l'oxydation des surfaces lors du cycle de dégazage et de soudure. La pression partielle d'oxygène est généralement faible ou non détectée sauf en cas de soudure anodique [Cho05] qui est une source connue d'oxygène [Mac97]. Les autres gaz prépondérants sont en général CO, CO<sub>2</sub> et les hydrocarbures, notamment CH<sub>4</sub>. Notons que le CH<sub>4</sub> peut provenir de la réaction de CO<sub>2</sub> adsorbé et de l'hydrogène. Selon le cas, l'hydrogène constitue ou non une part importante de l'atmosphère résiduelle. Ceci reflète la sorption élevée mais aussi réversible de l'hydrogène dans les métaux. Comme indiqué précédemment, de l'argon est observé si la cavité contient des films pulvérisés [Chi19, Paq13, Cho05]. Enfin une pression partielle d'hélium peut éventuellement être détectée.

Lorsqu'un film getter est intégré dans la cavité et activé, les pressions partielles diminuent fortement, sauf celles des gaz rares et, le plus souvent, de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> qui sont mal piégés. Selon le cas, la pression partielle résiduelle d'hydrogène peut être dominante [Lon06] ou faible [Chi19, Paq13].

## 5. Variation de pression dans une cavité d'encapsulation [Gre11]

Une fois scellée, toute augmentation de pression dans la cavité d'une encapsulation peut être dommageable pour le MEMS. Les sources de gaz dans la cavité de l'encapsulation étant durables, il n'est pas possible de conserver un niveau de vide pendant une durée infinie sans piégeage des gaz dans la cavité avec un film getter. Dans cette partie, après un bref rappel sur les gaz parfaits, le libre parcours moyen et les régimes d'écoulement de gaz sous vide, nous évaluerons la variation de pression due aux différentes sources de gaz dans une microcavité.

La pression dans une cavité étant réduite, les gaz présents obéissent loin des parois à la loi des gaz parfaits :

$$PV = Nk_B T = nRT \quad (I-4)$$

Avec :

$P$  : la pression (en Pa)

$V$  : le volume (en m<sup>3</sup>)

$N$  : le nombre de molécules de gaz

$k_B$  : la constante de Boltzmann ( $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ )

$T$  : la température (en K)

$n$  : la quantité de matière (en mol)

$R$  : la constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

Cette équation rappelle que pour un volume V constant de la cavité, la pression interne P évolue avec la température T et le nombre de molécules de gaz N ou de moles  $n = m/M$ , où m est la masse de gaz dans la cavité et M sa masse molaire. Par exemple, dans une cavité encapsulée de 1  $\mu\text{l}$  sous  $10^{-2}$  mbar de gaz parfait à température ambiante (300 K), on retrouve  $2,416 \cdot 10^{11}$  molécules de gaz emprisonnées, soit une concentration de  $2,416 \cdot 10^{14}$  molécules/ $\text{cm}^3$  (Figure I-11).

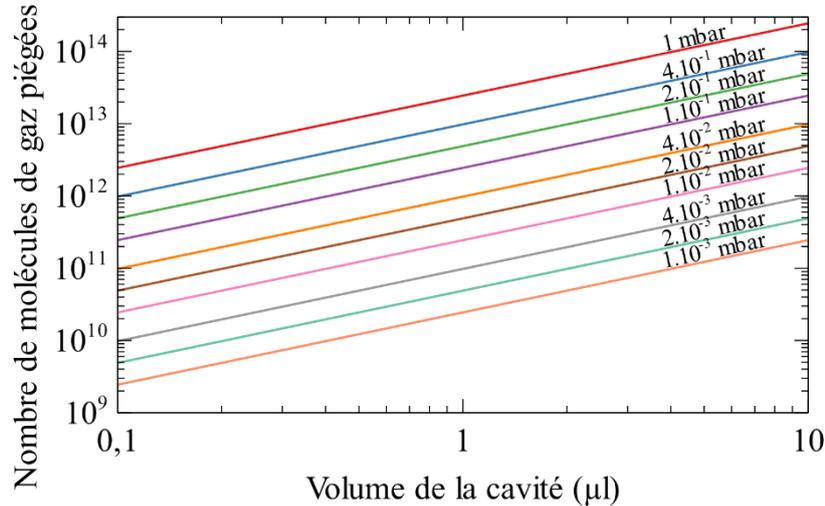


Figure I-11 : Abaque de la quantité de molécules de gaz parfait emprisonnées en fonction du volume et de la pression interne d'une cavité d'encapsulation

Le libre parcours moyen  $l_m$  des molécules de gaz dans la cavité, i. e. la distance moyenne parcourue par une molécule ou un atome de gaz avant collision avec une autre molécule ou atome de gaz est donné par :

$$l_m = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 P} \quad (I-5)$$

$l_m$  dépend du diamètre cinétique d (en m) de la molécule, de la température T et de la pression P.

Les diamètres cinétique et atomique des atomes ou molécules de gaz usuellement détectées dans les encapsulations est donné dans le Tableau I-7 [Ism15]. Le diamètre cinétique varie de 260 pm à 380 pm. Notons qu'il diffère du diamètre atomique également indiqué dans le Tableau I-7.

Molécule ou atome	He	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	Ar	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>
Diamètre cinétique (pm)	260	265	289	330	340	346	364	376	380
Diamètre atomique (pm)	128	343	74,14	332,6	142	292	315	112,8	216

Tableau I-7 : Diamètres cinétiques et atomiques des atomes et molécules de gaz [Ism15]

Le libre parcours moyen, à température ambiante (300 K), varie donc, d'après la formule I-5, de  $64,5 \mu\text{m}/P$  à  $138 \mu\text{m}/P$  où P est en mbar selon le gaz. Il doit être comparé aux dimensions de la cavité et aux différentes conductances mises en jeu pour déterminer le régime d'écoulement de gaz à considérer (Figure I-12).

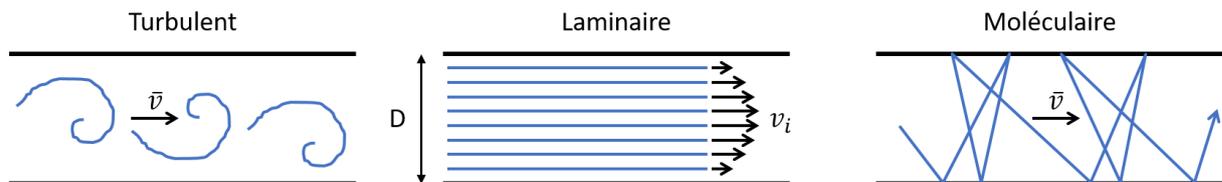


Figure I-12 : Régimes d'écoulement des gaz

Pour l'air sec (78 % N<sub>2</sub>, d = 315 nm et 21 % O<sub>2</sub>, d = 292 pm) et une conductance de diamètre D, le régime d'écoulement est visqueux et potentiellement turbulent si  $l_m < D/100$ , laminaire si  $D/100 < l_m < D/2$  ; et moléculaire si  $l_m > D/2$  [Oer07]. Pour une cavité de dimensions typiques Longueur x Largeur x Profondeur < 10 mm x 10 mm x 100 µm, on peut donc raisonnablement considérer que le régime d'écoulement sera moléculaire dans la cavité si  $P < 10^{-2}$  mbar car le libre parcours moyen est alors > 6,4 mm pour tous les gaz présents. L'interaction entre les atomes et molécules de gaz est alors très faible et les particules gazeuses peuvent être considérées indépendantes. Les particules de gaz n'interagissent qu'avec les différentes surfaces présentes dans la cavité : surface du dispositif encapsulé, film getter et parois de la cavité. Nous considérerons dans la suite que le régime d'écoulement dans les microcavités est toujours moléculaire.

Pour les très faibles taux de fuites observées dans les encapsulations sous vide hermétique, le régime d'écoulement dans les canaux de fuite de taille (sub)-nanométrique, est sans ambiguïté moléculaire. Dans ce cas le taux de fuite pour un gaz donné *i* noté  $L_i$  est proportionnel à la pression différentielle partielle du gaz *i* entre l'extérieur et l'intérieur de la cavité d'encapsulation :

$$L_i = B_i (p_{ext,i} - p_{int,i}(t)) \quad (I-6)$$

Avec :

$B$  : la conductance de la fuite

Notons que pour une conductance donnée, le rapport des taux de fuite de deux gaz *i* et *j* est donné par la relation :

$$L_i/L_j = \sqrt{M_j/M_i} \quad (I-7)$$

Avec :

$M_i, M_j$  : les masses molaires des gaz *i* et *j*

Les taux de gaz sont généralement donné en atm.cm<sup>3</sup>/s = 1,0 mbar.l/s = 1,013 hPa.l/s à une température  $T_1$  donnée. Le taux de fuite à une autre température  $T_2$  est donné par :

$$L_{Gaz}(T_2) = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} L_{Gaz}(T_1) \quad (I-8)$$

Le taux de fuite, indépendamment des variations de géométrie dues à la dilatation thermique, varie donc peu avec la température. Par exemple le taux de fuite à 250 °C n'est que 38 % plus élevé qu'à température ambiante.

Pour un volume fixe de la cavité et une température donnée, la variation du nombre de moles dans la cavité est donnée d'après la relation des gaz parfaits et les équations I-1, I-6 et I-2 par :

$$k_B T \frac{dN}{dt} = V \frac{dP_{int}}{dT} \quad (I-9)$$

$$= -\sum_i S_i p_{int,i} + \sum_i \sum_k \frac{\tau_{ok,i} S_k}{t/t_0} + \sum_i B_i (p_{ext,i} - p_{int,i}) + \sum_i \sum_m \frac{K_{m,i}}{d_m} A_m (P_{ext,i}^\alpha - P_{int,i}^\alpha)$$

Avec :

$p_{int,i}$  : la pression partielle du gaz *i*

$p_{int} = \sum_i p_{int,i}$  : la pression totale interne dans la cavité de volume  $V$

$S_i$  : la vitesse de pompage du film getter pour le gaz *i*

$\tau_{0k,i}$  : le taux de dégazage par unité de surface de la surface  $S_k$  pour le gaz  $i$

$B_i(p_{ext,i} - p_{int,i})$  : le taux de fuite du gaz  $i$  de pression externe  $p_{ext,i}$

$K_{m,i}$  : la perméabilité de la paroi d'épaisseur  $d_m$  pour le gaz  $i$

$A_m$  : l'aire de la paroi

Le 1<sup>er</sup> terme du second membre de l'équation I-9 correspond au piégeage par le film getter et les termes suivants au dégazage des surfaces internes, au taux de fuite et à la perméation à travers les parois.

En l'absence de matériau getter ( $S = 0$ ) et de dégazage, l'augmentation de la pression interne liée aux fuites et à la perméation est alors donnée quand  $\alpha = 1$  par :

$$P_{int}(t) = P_{int}(0) + \sum_i [P_{ext,i} - P_{int,i}(0)] \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\sum_m \frac{K_m A_m + B_i}{V} t}{V} t\right) \right] \quad (I-10)$$

$$P_{int}(t) = P_{int}(0) + \sum_i [P_{ext,i} - P_{int,i}(0)] \left[ 1 - \exp\left(-\frac{G_i}{V P_{atm}} t\right) \right] \quad (I-11)$$

Avec :

$G_i$  : le taux d'introduction de gaz  $i$  dans la cavité (en  $\text{atm.cm}^3/\text{s}$ ) pression partielle du gaz  $i$  dû aux fuites et à la perméation

$V$  : le volume (en  $\text{cm}^3$ )

Remarque : Les équations I-10 et I-11 surestiment légèrement l'augmentation de la pression car la simplification  $\beta = 1$  surestime la perméation d'hydrogène mais elles suffisent à estimer la remontée de pression selon le taux de génération.

Si les débits de gaz et les pressions partielles internes restent faibles devant les pressions externes partielles, l'augmentation de pression est linéaire. Ainsi, pour un seul gaz :

$$P_{int}(t) = P_{int}(0) + P_{ext} \frac{G}{V P_{atm}} t \quad (I-12)$$

A titre d'exemple, la Figure I-13 montre la remontée de pression en fonction du temps prédite par l'équation I-11 pour une cavité de  $1 \mu\text{l}$  initialement à  $10^{-3}$  mbar pour différentes valeurs de  $G$  de gaz et une pression externe égale à la pression atmosphérique ( $P_{ext} = 1013 \text{ hPa} = 1000 \text{ mbar}$ ).

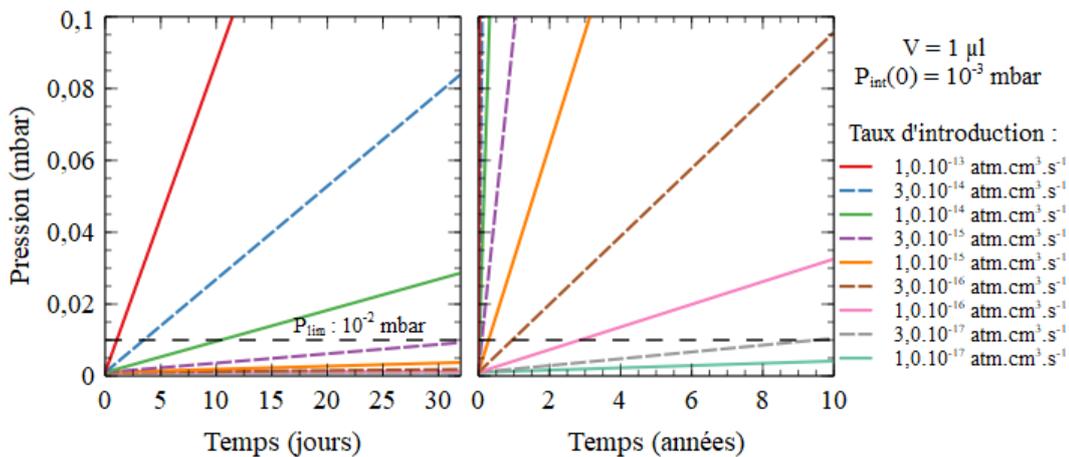


Figure I-13 : Remontée de pression en fonction du temps dans une cavité de  $1 \mu\text{l}$  selon le taux d'introduction de gaz

Ces courbes montrent qu'avec un taux de fuite + perméation  $\geq 10^{-14}$  atm.cm<sup>3</sup>/s (100 fois mieux que la taux minimum détectable avec un détecteur de fuite à l'hélium pour une enceinte sous vide macroscopique), il n'est pas possible sans film getter de maintenir une microcavité de 1  $\mu$ l à une pression inférieure à  $10^{-2}$  mbar pendant plus de 10 jours et que pour maintenir ce niveau de vide pendant 10 ans sans film getter, il faut un taux de fuites + perméation  $\ll 10^{-16}$  atm.cm<sup>3</sup>/s (limite de l'état de l'art).

D'après l'équation I-9, la remontée de pression due seulement au dégazage est, dans le cas défavorable  $\alpha = 1$  et en négligeant la décroissance du taux de dégazage avec le temps :

$$P_{int}(t) = P_{int}(0) + \frac{\sum_i \sum_k \tau_{ok,i} S_k}{V} t \quad (I-13)$$

Considérons une cavité parallélépipédique de 1  $\mu$ l, de dimensions 3,16 mm x 3,16 mm x 0,1mm (surface interne totale  $S = 0,213$  cm<sup>2</sup>) initialement à  $10^{-3}$  mbar. La remontée de pression pour différents taux de dégazage est tracée dans la Figure I-14 pour des durées correspondant à l'étape de dégazage ou de soudure d'une encapsulation et des taux de dégazage par unité de surface possibles.

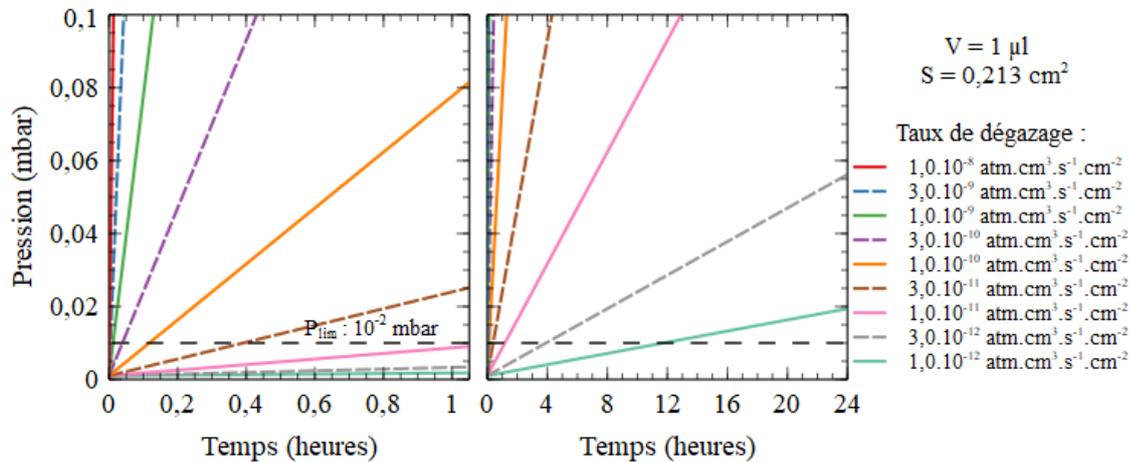


Figure I-14 : Remontée de pression dans une cavité de 1  $\mu$ l due au dégazage

La Figure I-14 montre qu'une remontée importante de pression dans une microcavité est quasiment inévitable pendant l'étape de soudure en l'absence de film getter. Elle montre également que même en supposant un très faible taux de dégazage par unité de surface raisonnablement possible à température ambiante ( $10^{-12}$  atm.cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup>) la remontée de pression excède  $10^{-2}$  mbar en moins d'une journée. Il est donc impératif que le film getter soit actif pendant toute la durée de vie du dispositif pour assurer son bon fonctionnement.

Pour mieux se rendre compte de la quantité de gaz à piéger, il est intéressant d'évaluer la remontée de pression provenant de la désorption de seulement une monocouche de gaz sur les parois de la cavité selon son volume. Si A est l'aire occupée par une molécule ou un atome sur la surface, d'après la loi de gaz parfaits (I-4), la remontée de pression pour une cavité parallélépipédique de section carrée a x a et de profondeur b, de volume  $V = a^2b$  et de surface interne  $S = 2a^2 + 4ab$  est :

$$\Delta P = \frac{S/A}{V} k_B T = \frac{(2a^2 + 4ab)/A}{a^2b} k_B T = \left( \frac{2}{b} + \frac{4}{a} \right) \frac{1}{A} k_B T \quad (I-14)$$

Pour la plupart des gaz d'intérêt pour l'encapsulation sous vide ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ , ...), l'aire A n'est strictement établie qu'à basse température [McC67] mais n'excède pas d'un facteur supérieur à deux fois la valeur pour la vapeur d'eau qui est un gaz prépondérant contribuant au dégazage. Le calcul

de la pression due au dégazage à 25 °C d'une monocouche d'eau ( $A = 10,8 \text{ \AA}^2$ ) [Liv49] est tracé en fonction de la longueur  $a$  pour  $b = 0,1 \text{ mm}$  dans la Figure I-15.

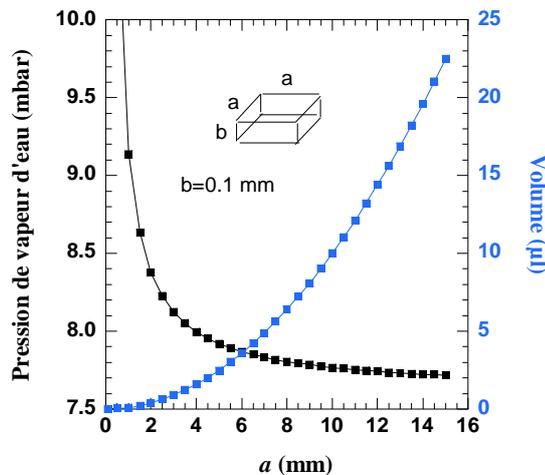


Figure I-15 : Pression dans une microcavité due au dégazage d'une monocouche de vapeur d'eau

Cette figure montre que le dégazage d'une seule monocouche de vapeur d'eau (ou d'un autre gaz) produit une remontée de pression dans le haut de la gamme des millibars pour des cavités de volumes  $< 20 \mu\text{l}$  et donc nettement supérieure aux valeurs admises pour la plupart des dispositifs encapsulés sous vide. Sachant que le nombre de molécules arrivant sur une paroi à  $10^{-3} \text{ mbar}$  est de l'ordre de 1000 monocouches/s on mesure la quantité de gaz importante que doit piéger un film getter. La Figure I-15 montre aussi que la remontée de pression décroît logiquement avec le volume de la cavité mais que pour une cavité de profondeur limitée et fixe, la décroissance reste limitée au-delà de 1 à 2  $\mu\text{l}$ . En dessous, la remontée de pression varie fortement avec le volume.

Ces estimations de la remontée de pression dans une microcavité démontrent sans ambiguïté la nécessité d'un film getter lorsque le volume de la cavité de l'encapsulation est faible même avec des taux de dégazage très faibles et une excellente herméticité du scellement. Il est aussi clair qu'un dégazage avant scellement sous le meilleur vide possible est impératif pour limiter le besoin en vitesse de piégeage et en capacité de sorption du film getter. Enfin, dans tous les cas, la remontée de pression partielle de gaz oxydants et d'hydrocarbures doit être minimisée pendant le dégazage et la soudure pour minimiser l'oxydation et la contamination en carbone du film getter qui sont préjudiciables à ses propriétés de sorption.

## 6. Les matériaux getters non évaporables (NEG)

### 6.1. Introduction

Les matériaux getters, sont des matériaux capables de piéger les molécules gazeuses de manière autonome après activation, *i. e.* sans apport permanent d'énergie, afin de maintenir voire d'obtenir le vide dans une cavité ou un système. De la puce MEMS encapsulée à l'accélérateur de particule, leur domaine d'application est large et dépend des dimensions du système (Figure I-16).

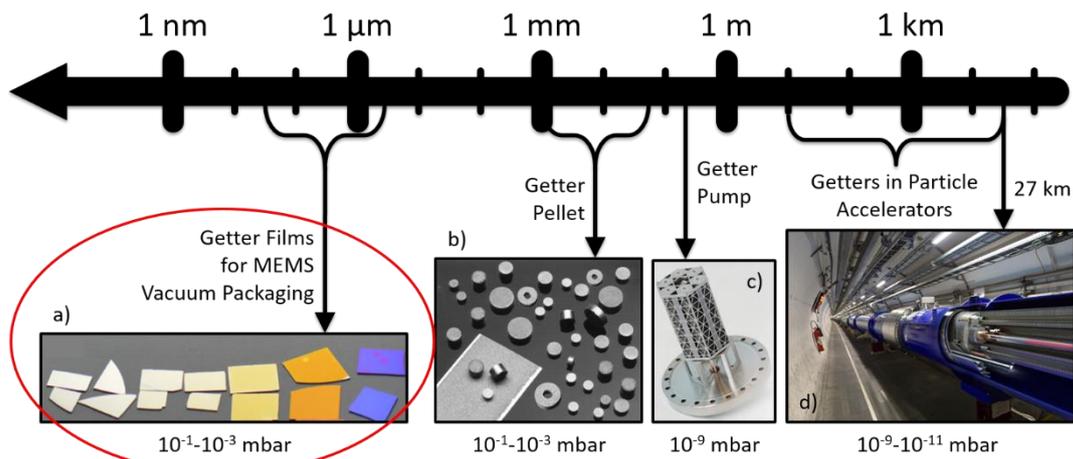


Figure I-16 : Représentation schématique des différentes gammes d'application des getters

- a) films de plusieurs dizaines de nanomètres à 2 μm intégrés dans les MEMS encapsulés sous vide [Lem18]
- b) pastilles getters de l'ordre de quelques mm à quelques cm utilisés dans des petites enceintes sous vide [SAES]
- c) pompe getter composée de nombreuses pastilles getter conçue pour le pompage UHV de grandes enceintes [SAES]
- d) tubes du LHC recouverts de films getters, par tronçons de 7 m assemblés sur près d'un tiers des 27 km de l'anneau de collisions [CERN]

Le rôle du getter est de piéger les gaz introduits ou dégazés dans la cavité du *packaging* et responsables de la pression. Il s'agit en quelques sortes d'une pompe à fixation à l'état solide, même si l'on ne parle pas de pompage mais de sorption des molécules. Cette sorption résulte des différents mécanismes physicochimiques qui seront examinés dans le Chapitre II.

Deux grandes catégories de matériaux getter existent. La première est celle des matériaux getter évaporables (typiquement Ba et Ti) essentiellement élaborés *in situ* dans des enceintes de grandes surfaces. Pour cette raison ils ne seront pas considérés dans la suite de cette thèse. La seconde, les matériaux getters appelés "NEG" (de l'anglais : *Non-Evaporable Getter*) pour des raisons historiques, sont élaborés *ex situ* et existent sous forme de pastilles ou en couches « minces » (< quelques μm d'épaisseur). Les pastilles NEG sont fabriquées par des techniques de métallurgie (fusion, frittage, moulage, découpe, ...) et, à peu d'exceptions près, ne sont utilisés dans le domaine de l'encapsulation de microdispositifs que pour des encapsulations individuelles. Les films NEG (métaux simples, alliages et/ou multicouches) sont utilisés dans les encapsulations sous vide au niveau du wafer. Ils sont le plus souvent déposés par pulvérisation cathodique, et moins fréquemment par évaporation sous vide.

Les matériaux NEG sont essentiellement constitués de métaux de transition de la colonne IV et V du tableau périodique (principalement Ti, Zr, Hf, V et Nb) ou d'alliages de ces métaux, qui peuvent être dopés (quelques %) avec des terres rares et/ou alliés avec d'autres métaux. Le principal avantage des NEG est de permettre de dissocier l'étape d'élaboration de celle de l'utilisation. En effet ces matériaux peuvent être utilisés après exposition à l'air ambiant à condition de re-générer leur faculté de sorption des gaz par activation thermique sous vide. Eventuellement ces matériaux peuvent être réactivés plusieurs fois.

Dans la suite de cette thèse nous nous intéresserons essentiellement aux getter de type NEG sous forme de films dans le cadre de l'encapsulation de micro/nano dispositifs.

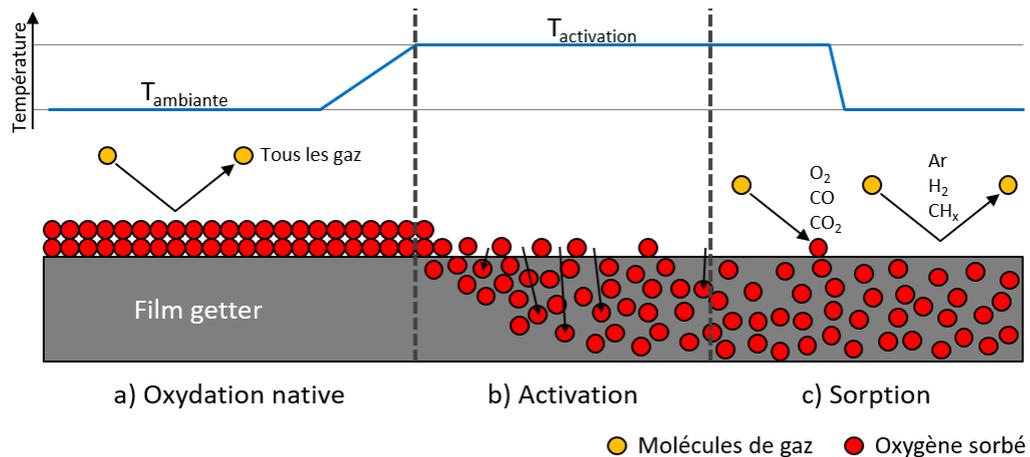


Figure I-17 : Schéma de principe de l'activation getter  
 a) état initial avec la couche de passivation d'oxyde natif, adsorption et absorption impossible  
 b) activation du film getter, diffusion des oxydes en profondeur  
 c) piégeage en surface des espèces gazeuses sensibles

Dans le cycle de vie d'un getter, trois étapes se succèdent jusqu'à saturation définitive du NEG, *i.e.* sa fin de vie (Figure I-17).

Le film getter déposé est initialement idéalement constitué de métaux purs. Ceci est obtenu en réalisant le dépôt sous vide ou sous ultravide pour ne pas contaminer le film. A sa sortie du bâti de dépôt, le film est nécessairement en contact avec l'air et est donc rapidement recouvert d'une fine couche d'oxyde ou d'hydroxyde natif, souvent contaminée en carbone, jouant le rôle de barrière pour le piégeage des gaz (Figure I-17-a). Le getter restera dans cet état plus ou moins stable jusqu'à l'étape d'activation réalisée juste avant ou après le scellement de la cavité (Figure I-17-b). Cette étape d'activation, réalisée par recuit thermique sous vide, a pour objectif d'enlever la couche de passivation de surface, le plus souvent par diffusion des atomes de surface dans le volume du film et par dégazage de l'hydrogène et de la vapeur d'eau. A basse température la désorption des oxydes métalliques est négligeable.

La température minimum et la durée de cette phase d'activation est la première caractéristique d'un film NEG. Nous reviendrons sur ce point dans la partie 6.2.

Dès la diffusion (même partielle) de l'oxyde natif, le NEG sera de nouveau à même de piéger de nouveaux gaz se présentant à sa surface (Figure I-17-c). Il restera actif, même à basse température, tant qu'il ne sera pas saturé en surface ou en volume. A saturation, le NEG reviendra dans son état premier, moyennant une capacité de sorption diminuée par les sorptions précédentes. Mais tant que la saturation ne sera pas complète, le film pourra être de nouveau activé. Avec un film suffisamment épais, le nombre d'activations peut en principe dépasser la dizaine dans une utilisation ultravide. En fait, dans les applications pour lesquelles il est nécessaire d'obtenir un ultravide ou un vide extrême (accélérateurs de particules), l'immense surface NEG utilisée et le faible taux de fuite permettent d'activer le NEG seulement quelques fois pour des années de pompage à  $10^{-11}$  mbar. Dans le domaine de l'encapsulation de microdispositifs, la situation est très différente à la fois parce que la pression environnante est bien plus élevée mais aussi en raison de la surface réduite du film getter. La durée de vie du film getter est alors un point très critique.

La deuxième caractéristique principale d'un film getter est évidemment sa faculté à piéger (sorber) les gaz une fois qu'il est activé. La cinétique de sorption est caractérisée par la vitesse de piégeage initiale et la capacité de sorption définie, selon la norme ASTM F798-97 [ASTM], comme la quantité de molécules piégées par unité de surface pour laquelle la vitesse de sorption atteint 5% de la vitesse

initiale. Elle dépend du gaz considéré, de la température, de la pression et éventuellement des autres gaz présents. Tous les gaz ne réagissent pas de la même façon avec le film. Les NEG possèdent en général une faculté certaine de sorption des gaz oxydants ( $O_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ) en formant un oxyde métallique stable mais certains gaz sont difficilement piégeable (hydrocarbures, gaz rares) du fait de leur faible affinité chimique empêchant leur stockage définitif. La sorption de l'hydrogène par les matériaux getter est en général élevée mais essentiellement réversible car les hydrures formés ne sont généralement pas stables.

## 6.2. Température d'activation

La température d'activation d'un film getter désigne en principe la température de recuit sous vide au-dessus de laquelle le film est activé. Elle est très généralement utilisée comme critère de comparaison des films getter mais n'est pas une caractéristique bien définie. En effet, il est facile d'appréhender le mécanisme d'activation mais en pratique il n'y a pas de limite franche entre un film activé et un film non activé car le processus d'activation fait intervenir la diffusion et éventuellement le dégazage qui dépendent de la température mais aussi du temps et du gaz considéré. La température d'activation dépend donc indirectement de l'application. Ainsi, dans le domaine des accélérateurs de particules ou de bâtis en ultravide, d'épitaxie par exemple, l'activation du NEG peut durer jusqu'à une semaine, pendant ou après l'étuvage du système. En revanche, pour l'encapsulation sous vide de MEMS, l'opération d'activation ne dure que le temps du scellement (15 à 60 min) et donc doit être rapide et franche, afin de satisfaire les contraintes du dispositif encapsulé. Par conséquent, un même matériau peut avoir une température d'activation affichée de 150 °C pour une utilisation en ultravide (activation sur plusieurs jours) tandis que pour une application MEMS, la température devra nécessairement être augmentée pour accélérer la diffusion. Elle pourra par exemple atteindre 300 °C alors que le matériau getter utilisé est strictement le même.

Une première définition possible de la température d'activation pour une durée de recuit donné, est la température au-dessus de laquelle les atomes à l'état métallique commencent à être apparent en analyse de surface, au-dessus de laquelle les atomes de la couche de passivation (O, N, C) commencent à diminuer ou au-dessus de laquelle un piégeage des gaz commence à être détecté. La température de transition mesurée dépend alors de la sensibilité de la méthode d'analyse ou de détection de la sorption.

Une deuxième définition possible, toujours pour une durée de recuit donnée, est la température au-dessus de laquelle, tous les atomes de surface sont à l'état métallique ou au-dessus de laquelle les atomes de la couche de passivation ne sont plus détectables ou encore au-dessus de laquelle la vitesse de piégeage des gaz est maximale. Ces critères sont moins sensibles à la méthode d'analyse ou de détection de la sorption utilisée.

Dans les deux cas le résultat dépend de l'environnement. Dans des conditions d'ultravide ces 2 critères peuvent être utilisés. La différence de température d'activation selon ces 2 critères peut atteindre 100 °C [Bos19]. Dans une encapsulation sous vide primaire ou poussé, l'activation et la sorption sont difficiles à dissocier car la pression partielle de gaz oxydants est suffisante pour induire une oxydation significative des métaux de transition même à des températures inférieures à la température d'activation des métaux oxydé. Par exemple une pression partielle de seulement  $3 \cdot 10^{-8}$  mbar d'oxygène suffit à produire une oxydation importante en moins de 10 minutes du titane et du zirconium purs [Bos19].

La température d'activation d'un film getter est donc une donnée trompeuse si la durée et les conditions de recuit ne sont pas voisines. Dans la mesure du possible, il est préférable de déterminer

la cinétique de l'activation et/ou son énergie d'activation. Dans cette thèse, le contexte de l'encapsulation sous vide de MEMS est le domaine d'étude du getter. La température d'activation  $T_a$  sera donc définie comme la température minimale nécessaire pour activer le getter lors d'un palier de température d'une durée d'une heure, la détection étant fondée sur l'incorporation d'oxygène ou d'hydrogène dans le film. Pour les expériences *in situ* en temps réel, où l'on cherche à visualiser l'activation en direct en fonction de la température, le palier ne peut pas être appliqué. On définira donc dans ce cas particulier la température d'activation comme la température apparente à laquelle le film commence à incorporer de l'oxygène.

### 6.3. Choix des matériaux

Les premiers matériaux utilisés pour les films getters sont historiquement le baryum et le titane en tant que getter évaporables mais comme indiqué précédemment ce sont les métaux de transition des colonnes IV et V du tableau périodique (principalement Ti, Zr, Hf, V et Nb) qui se sont imposés comme principaux matériaux pour les NEG. Le Tableau I-8 donne quelques propriétés utiles pour leur application comme getter de différents métaux de transition des colonnes IV et V et d'autres éléments.

Elément	Electro-négativité	Fonction de travail (eV)	Chaleur de formation de l'oxyde (kJ/mol)	Entropie ( $J.K^{-1} mol^{-1}$ )	Chaleur de dissolution de l'oxygène dans le métal pur (kJ/mol)	Longueur de diffusion de l'oxygène (nm) 250 °C-2 h	Solubilité de l'oxygène à 250 °C (%)
Ba	0,89	2,35	BaO : -548 BaO <sub>2</sub> : -643,3	Ba : 62,48 BaO : 72,7 BaO <sub>2</sub> : -			
Y	1,22	3,1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : -1905,31	Y : 44,4 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 99,08		3300	0,33
Ti	1,54	3,9	TiO : -519,7 TiO <sub>2</sub> : -966 Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : -1520,9 Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub> : -2459,4	Ti : 30,72 TiO : 50 TiO <sub>2</sub> : 50,62 Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 78,8 Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub> : 129,3	-560,66	< 0,1	33
Zr	1,33	4,05	ZrO <sub>2</sub> : -1100,6	Zr : 39,0 ZrO <sub>2</sub> : 50,36	-619,23	0,14	29
Hf	1,3	3,9	HfO <sub>2</sub> : -1144,7	Hf : 43,56 HfO <sub>2</sub> : 59,3	-552,29	0,016	17
V	1,63	4,3	VO : -431,8 VO <sub>2</sub> : -716,6 V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : -1218,8 V <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : -1427 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : -1550 V <sub>3</sub> O <sub>5</sub> : -1933	V : 28,94 VO : 39 VO <sub>2</sub> : 61,5 V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 98,3 V <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : 103 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 130 V <sub>3</sub> O <sub>5</sub> : 163	-422,46	66	3,5
Nb	1,6	4,3	NbO : -405,8 NbO <sub>2</sub> : -796,2 Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : -1899,5	Nb : 36,4 NbO : 48,1 NbO <sub>2</sub> : 64,5 Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 137,3	-386,18	370	0,33
Fe	1,83	4,5	FeO : -272 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : -824,2 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : -118,4	FeO : 50,75 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 87,4 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : 145,27	-155,6 (Fe $\alpha$ ) -174,39 (Fe $\gamma$ ) -155,6 (Fe $\delta$ )	< 0,1 [Heu92]	< 0,1 [Wri91]
Co	1,88	5,0	CoO : -137,7 Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : -891	Co : 30,0 CoO : 53 Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : 145,27	-72,42	< 0,1 [Wu16a]	< 0,1 [Oka08]
La	1,1	3,0	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : -1793,7	La : 56,9 La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 127,32			0,3 [Oka08]

Tableau I-8 : Propriétés de métaux réactifs utilisés dans les films getters  
Refs. : colonnes 2-5 [ASTM] ; colonne 6 [Dea99] ; colonnes 7-8 [Fro80]

Purs ou associés en alliages ou en multicouches, les métaux de transition des colonnes IV et V présentent schématiquement soit une longueur de diffusion faible mais une solubilité élevée de

l'oxygène à basse température (250 °C) (cas de Ti, Zr et Hf) soit une longueur de diffusion importante de l'oxygène et une solubilité faible (cas de Y, V, Nb et Ta). Dans les deux cas ceci permet une activation du film getter et en général une absorption importante des autres atomes des gaz avant saturation.

De nombreux alliages binaires, ternaires et même quaternaires de métaux de transition ont été étudiés dans la littérature notamment  $Zr_xV_y$ ,  $Zr_xTi_y$  [Lem19],  $Ti_xZr_yV_z$  [Ben01] et  $Ti_xZr_yHf_{100-x-y-z}V_z$  [Ge20]. Les métaux de transition ont souvent été associés à d'autres éléments (Fe, Co, ou terres rares), qui utilisés seuls ne sont pas de bons getter mais par association améliorent les propriétés. On peut citer par exemple les alliages  $Zr_xCo_y$  [Lem19],  $Ti_xZr_yFe_z$  [Ben96] et  $Zr_xCo_yTR_z$  où TR est un mélange de terres rares (lanthane (La), cérium (Ce), et néodyme (Nd)). Les additifs ont pour rôle un contrôle de la structure, l'ajout d'effet catalytiques ou des capacités de stockage de l'hydrogène. Les films getters les plus courants pour l'encapsulation de MEMS sont Ti et  $Zr_xCo_yTR$ . Ce dernier alliage est un de ceux développé par l'entreprise italienne SAES getters qui est le leader mondial des matériaux getters pour différentes applications. Le film est déposé par pulvérisation cathodique avec une épaisseur d'environ 2 µm. L'utilisation de terres rares permettrait d'augmenter les mailles cristallines et de diminuer la taille des grains, et donc la densité de joints de grains, ce qui favorise la diffusion [Wu16b].

Le getter  $Ti_xZr_yHf_{100-x-y-z}V_z$  [Ge20] est connu comme le getter avec la plus basse température d'activation (160 °C – 24 h). L'hafnium diminue la température d'activation du getter, mais son usage n'est pas généralisé du fait de la haute efficacité du getter  $Ti_xZr_yV_z$  dans ce domaine d'application.

Getter	Epaisseur (nm)	Méthode de dépôt	Activation et/ou sorption	Méthode expérimentale	Ref.
<i>Film unique</i>					
Ti	450	Evaporation	Sorption détectée après 400 °C-1h	Technique ampoule de verre scellée	[Zha16]
Ti	2000	Pulvérisation	Sorption détectée après 200 °C-4 min	Intégration de MEMS	[Wel08]
Ti	1000	Evaporation	Pression résiduelle = 0,5 mbar dans encapsulation scellé à 400° C-1h30	Intégration de MEMS	[Chi13]
Ti	600	Evaporation	Capacité de sorption $10^{-6}$ mbar.l/cm <sup>2</sup> après 300 °C-1h	Recuit sous vide	[Chu16]
Zr	?	Pulvérisation	Activation partielle et piégeage observé après chauffage 140 °C-24h	Recuit sous vide	[Mog15]
Zr	50000	Foil	Energie d'activation diffusion oxygène: 50,4 kJ/mol	Recuit sous vide	[Nar10]
Zr	200	Evaporation	Capacité de sorption $2.10^{-7}$ mol/cm <sup>2</sup> après 300 °C-1h	Recuit sous vide	[Lya05]
V	200	Evaporation	Capacité de sorption $2.10^{-7}$ mol/cm <sup>2</sup> après 300 °C-1h	Recuit sous vide	[Lya05]
Y	200	Evaporation	Capacité sorption $10^{-6}$ mol/cm <sup>2</sup> après 300 °C-1h	Recuit sous vide	[Tho12]
<i>Avec sous-couche</i>					
Ti/Cr	450/60	Evaporation	Sorption détecté après 325 °C-1h	Technique ampoule de verre scellée	[Zha16]
Ti/Pt	450/60	Evaporation	Sorption détectée après 350 °C-1h	Technique ampoule de verre scellée	[Zha16]
Ti/Ru	300/60	Evaporation	Activation améliorée avec Ru. Capacité sorption N <sub>2</sub> = $10^{-5}$ mbar.l/cm <sup>2</sup> après 300 °C-1h	Recuit sous vide	[Chu16]

Zr/Ti/Ru		Evaporation	Vitesse de sorption initiale $N_2 = 10^{-1} \text{ l.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ . Meilleure capacité de sorption $N_2$ ( $3.10^{-5}$ mbar.l/cm <sup>2</sup> ) après 250 °C-1h	Recuit sous vide	[Chu16]
ZrV <sub>2</sub> /Ti	200/1600	Pulvérisation	Performances de sorption meilleures que Ti ou ZrV <sub>2</sub> seulement	Recuit sous vide	[Con07]
<i>Avec revêtement</i>					
Au/Ti	5/100	Evaporation	Capacité de sorption $10^{-8} \text{ mol/cm}^2$ après 300 °C-1h	Recuit sous vide	[Li03]
Au/Ti	30/1000	Evaporation	P résiduelle = 0,07 mbar dans encapsulation scellée à 400 °C-1h30	Intégration de MEMS	[Chi13]
Pd/Ti	50/1300	Evaporation	Vitesse de sorption 0,028 l/s détectée à 133 °C-12h	Recuit sous vide	[Kos15]
Ni/Ti	30/1000	Evaporation	P résiduelle = 0,04 mbar dans encapsulation scellée à 400 °C-1h30	Intégration de MEMS	[Cap03]
Au/Zr	20/100	Evaporation	Capacité de sorption $2.10^{-6} \text{ mol/cm}^2$ après 300 °C-1h	Recuit sous vide	[Kul08]
Au/V	5/100	Evaporation		Recuit sous vide	[Kul08]
V/Zr	20/100	Evaporation	Capacité de sorption = $4.10^{-7} \text{ mol/cm}^2$ après 300 °C-1h	Recuit sous vide	[Cha13]
Nb/Ti	1500/100000	Evaporation	Sorption détectée à 200 °C durant un chauffage à 14 °C/s	Recuit sous vide	[Gup89]
Pd/Ti-Zr et Pd- Ag/Ti-Zr	?/500	Pulvérisation	Coefficient de collage élevé H <sub>2</sub> sur Pd, Capacité de sorption élevée de H <sub>2</sub> avec Ti-Zr. Pas d'activation thermique nécessaire pour sorption H <sub>2</sub>	Recuit sous vide	[Han89]
Pd/Zr-V-Fe		Electroplating/ arc melting	Amélioration du taux d'hydrogénation dans H <sub>2</sub> pur de Zr-V-Fe de 31 % avec revêtement Pd sans dégradation de la capacité de sorption maximum	Recuit sous vide	[Cha89]
Pd-Ag/Ti- Zr-V ou Zr- V-Fe		Electroplating/ arc melting	Activation alliages Zr facilitée avec Pd-Ag. Pd-AG accélère la cinétique d'hydrogénation et décroît légèrement la capacité de sorption d'hydrogène	Recuit sous vide	[Sha12]
Mg ou Al/Ba		Evaporation basse température	Faible température d'activation (150 °C) et capacité de sorption élevée		[Sha12]

Tableau I-9 : Compilation des films getter étudiés dans la littérature pour l'encapsulation sous vide

Le Tableau I-9 est un recensement non exhaustif mais assez complet effectué dans notre équipe de recherche des films simples et multicouches getter qui ont été étudiés dans la littérature pour l'encapsulation de microdispositifs et des principales caractéristiques d'activation et/ou de sorption qui ont été obtenues. Ce tableau montre que de nombreux autres éléments que les métaux de transition ont été utilisés en films très minces comme revêtement ou comme sous-couche pour améliorer les propriétés du film, sans pour autant n'avoir aucun effet getter direct.

Ainsi, des sous-couches ont été utilisées pour modifier la structure du film afin d'obtenir un film colonnaire avec de petits grains favorisant la diffusion. C'est par exemple le cas lors de l'utilisation de

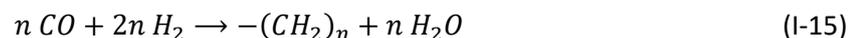
couche de Ni, Cr, Pt ou Ru sous un film de Ti. Le chrome (Cr) peut également réduire la quantité d'oxyde natif sur le substrat de silicium.

Différents films minces ont été déposés *in situ* sur le film getter, c'est le cas des matériaux suivants : Au, Pt, Pd, Pd-Ag, Cu, Ni, Al ou Mg. Pour l'or le but est de remplacer l'oxyde de passivation par un film polycristallin non oxydable qui est une faible barrière de diffusion (cas de Au/Ti) ou qui démouille à basse température (cas Au/Zr) [Lan07]. Le platine et le palladium sont d'autres matériaux polycristallin non oxydables qui de plus favorisent la dissociation de l'hydrogène et par conséquent la sorption d'hydrogène. Pd et Pd-Ag ont surtout été exploités comme revêtement de getters pour l'hydrogène car outre leur faculté de dissocier l'hydrogène, le coefficient de diffusion de l'hydrogène est particulièrement élevé dans ces métaux. Les autres revêtements métalliques sont souvent utilisés pour leurs propriétés de catalyse favorisant la dissociation des molécules. C'est le cas par exemple du nickel pour l'hydrogène et les hydrocarbures.

Il est important de souligner que la très grande majorité des études de l'activation et de la sorption des films getter a été réalisée sous ultravide, que peu d'entre eux sont consacrés à des mesures de cinétique de sorption et, quand c'est le cas, rarement avec des mélanges de gaz. Ces conditions sont très éloignées des conditions rencontrées dans des encapsulations sous vide.

Les points faibles communs à la plupart des films getter actuels sont leur faible faculté de piégeage de l'azote, leur température d'activation excessive, et surtout leur faible faculté de sorption des hydrocarbures, notamment du méthane (CH<sub>4</sub>), l'absence de sorption des gaz rares et le caractère réversible de la sorption d'hydrogène lié à l'absence de formation d'hydrures stables. Ces deux derniers points sont examinés ci-dessous.

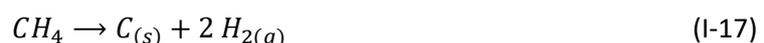
Notons que les hydrocarbures peuvent être présents dans l'encapsulation à cause du dégazage des surfaces mais aussi à la surface du getter suite à une réaction entre molécules adsorbées. Ainsi CH<sub>4</sub> peut être formée par réaction entre CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>, et l'adsorption conjointe de CO et de H<sub>2</sub> peut produire des hydrocarbures selon la réaction globale :



Une solution potentielle pour améliorer la sorption des hydrocarbures, est d'utiliser des métaux ayant des propriétés catalytiques favorisant la dissociation des hydrocarbures. Pour que la dissociation se produise il faut que la liaison des fragments avec le métal soit énergétiquement favorable par rapport à l'énergie de cohésion de la molécule. La réaction globale s'écrit pour une décomposition complète :



Par exemple pour le méthane la réaction :



est endothermique avec une chaleur de formation de + 75,6 kJ/mol. Sans catalyseur, le craquage du méthane nécessite des températures très élevées (> 1200 °C) [Abb10]. Avec un métal catalyseur la température de décomposition complète peut être largement réduite. Le taux d'activité de la décomposition du méthane par les métaux de transition est dans l'ordre Ru, Ni, Rh > Pt, Re, Ir > Pd, Cu, W, Fe, Mo. Toutefois Ni et Fe peuvent avoir les activités les plus élevées [Abb10, Ahm09] et Co un meilleur catalyseur que Fe et Ni à plus basse température [Nar10] car l'effet catalytique dépend aussi fortement du matériau support et de la structure du catalyseur et du support. Il est intéressant de noter qu'une plus grande activité a été obtenue pour des catalyseurs bimétalliques comme la

combinaison de Cu, Fe, Ni ou Pd avec d'autres métaux [Abb10, Ahm09], que l'ajout de zircone yttrée à du nickel augmente la décomposition du méthane en hydrogène [Wan09] et que tous les catalyseurs mentionnés ci-dessus ne forment pas d'hydrures stables.

Malgré tout, les températures nécessaires pour une décomposition complète des hydrocarbures restent élevées [Nar10]. Cette analyse rapide montre la difficulté pour augmenter la sorption des hydrocarbures par les films getter. Une minimisation de CO, CO<sub>2</sub> et des hydrocarbures par dégazage sous vide poussé associé à une décomposition partielle des hydrocarbures est un objectif plus raisonnable pour les films getter.

Concernant la sorption d'hydrogène, les travaux sur le stockage d'hydrogène permettent d'orienter le choix des matériaux. Les solutions solides à base de Pd, Ti, Zr et V comme matériau de stockage d'hydrogène ont des capacités de stockage réversible modérées près de la température ambiante et l'absorption d'hydrogène est exothermique [Gro12]. Les terres rares sont des matériaux performant pour cette application grâce à leur faculté de former des hydrures stables. Ceci est illustré dans la Figure I-18 [Lat06] qui montre schématiquement les chaleurs de formations des hydrures des éléments simples du tableau périodique. On constate que les matériaux électropositifs de la colonne III du tableau périodique comme Sc, Y et les lanthanides, comme La, Ce et Nd déjà incorporés dans certains films getter de la société SAES, sont des matériaux favorables à la formation d'hydrures métalliques. Parmi les éléments purs, La, Th, Ce et Y sont parmi les éléments qui ont les chaleurs de formation des hydrures les plus négatives [Wat89].

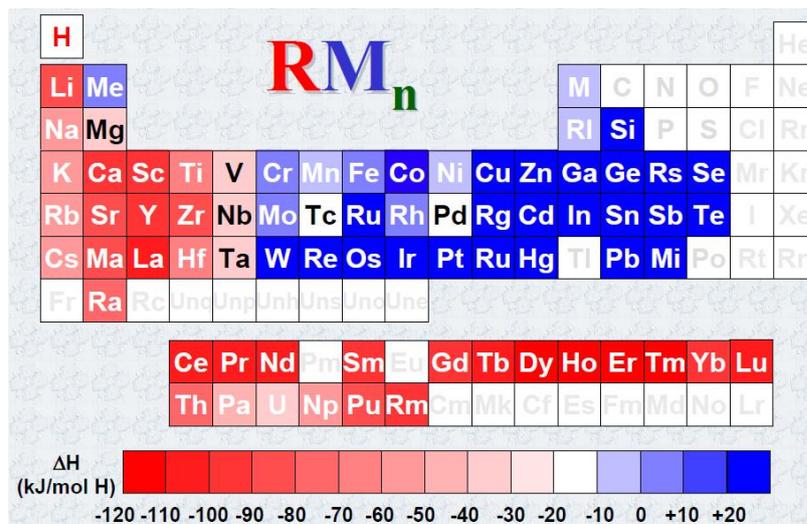


Figure I-18 : Tableau périodique des éléments et chaleur de formation des hydrures [Lat06]

Notons que la décomposition des hydrocarbures produit de l'hydrogène et donc que la sorption des hydrocarbures et de l'hydrogène sont des problèmes liés.

L'objectif général de ces travaux de thèse est de rechercher de nouveaux matériaux getter pour l'encapsulation sous vide pouvant être activés à basse température (< 300 °C) tout en conservant de bonnes propriétés de piégeage des gaz en particulier des hydrocarbures et de l'hydrogène. Suite à l'analyse ci-dessus nous avons choisi d'étudier l'yttrium ainsi que les alliages binaires de différentes compositions à base d'yttrium : Y<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>, Y<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub> et Y<sub>x</sub>V<sub>y</sub>. Nous serons également amenés à étudier un alliage d'yttrium-aluminium. La raison première de ce choix est l'affinité très élevée de l'yttrium pour l'hydrogène à basse température et sa capacité de former des hydrures stables avec une concentration en hydrogène élevée. L'yttrium est également un métal très réactif avec une grande longueur de diffusion pour l'oxygène ce qui est favorable pour une faible température d'activation (cf Tableau I-8 :

longueur de diffusion à 250 °C). Enfin, concernant la décomposition des hydrocarbures, on peut noter qu'il a été observé que l'ajout d'yttrium peut favoriser l'activité catalytique de certains matériaux [Kül17, Loc85, Was90, Ind08] mais ceci n'est pas probant pour le cas des films getter.

Ce matériau sera l'objet principal de cette thèse, dont nous décrivons ci-dessous brièvement les propriétés générales avant d'en faire une étude plus complète dans le chapitre suivant.

## 6.4. L'yttrium

L'yttrium est un métal de transition de la colonne 3 du tableau périodique. C'est une terre rare, de même que le scandium et les lanthanides. Dans son extraction, il se trouve souvent associé aux autres terres rares, dont il est difficile à séparer.

Il est couramment utilisé dans d'autres domaines scientifiques. Il est notamment connu pour son utilisation en optique pour la réalisation de LASERs (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) dits Nd-YAG (*Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet* ou Grenats d'Yttrium et d'Aluminium dopé au Néodyme). Il entre également dans la composition du supraconducteur YBaCuO (cuprate) de formule chimique  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ .

### Caractéristiques

Il ne possède qu'un seul isotope naturel stable :  $^{89}Y$ , ce qui est un avantage en analyse RBS, mais son voisin le plus proche est le  $^{90}Zr$ , ce qui constitue une difficulté pour cette même technique (voir Chapitre III - 3.3). Leurs masses étant très proches, il est difficile de séparer leurs spectres de rétrodiffusion.

La résistivité de l'yttrium massif est de  $59,6 \mu\Omega \cdot cm$  [Lid09]. Déposé en film mince, sa surface s'oxyde instantanément lorsqu'il est exposé à l'air. Son oxyde étant isolant, la résistivité du film augmentera d'autant plus fortement que l'oxyde sera épais par rapport à l'épaisseur totale du film, *i. e.* d'autant plus que le film sera fin.

Chimiquement, dans sa forme métallique, l'yttrium forme un cristal hexagonal compact  $P6_3/mmc$ . Sa forme la plus présente et la plus stable est en oxyde ( $Y_2O_3$ ). L'oxyde d'yttrium forme une phase cristalline de maille cubique  $Ia\bar{3}$ . Ces deux phases sont détectées et facilement séparées en analyse DRX (voir Chapitre III - 2.6). Le diagramme de phase du système Y-O est donné en Figure I-19-a. A faible température ( $< 500 \text{ °C}$ ), l'oxygène peut être dissous en très faible quantité ( $< 1 \%$ ) dans l'yttrium dans une phase  $\alpha$ -Y.

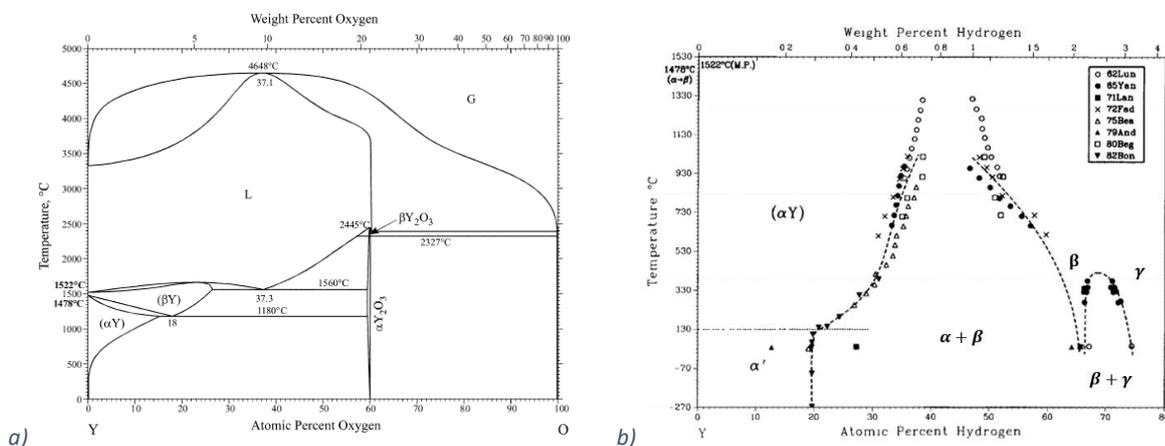


Figure I-19 : Diagrammes de phases Y-O et Y-H  
a) [Oka11] ; b) [Kha88]

Par ailleurs, l'yttrium possède deux principaux hydrures stables :  $\text{YH}_2$  et  $\text{YH}_3$  aux apparences et structures cristallines différentes : le premier est cubique face centré, métallique et brillant, tandis que le second est hexagonal compact, semi-conducteur et transparent [Hui96]. Pour ces raisons, ils sont très utilisés pour leurs propriétés optiques.

L'enthalpie de formation de  $\text{YH}_x$  est de  $-116 \text{ kJ/mol}$  [Hui96]. Le diagramme de phase du système Y-H est donné en Figure I-19-b. A faible concentration, l'hydrogène est dissous dans l'yttrium par insertion dans les sites interstitiels et forme une phase  $\alpha\text{-Y}$ . Lorsque la limite de solubilité est dépassée (20 % at.), une phase hydrure  $\beta$  précipite. Le matériau est alors composé d'un mélange de ( $\alpha\text{-Y}$ ) et ( $\beta\text{-YH}_{2-\delta}$ ). En poursuivant l'hydrogénation on peut atteindre la phase  $\gamma$  de  $\text{YH}_3$ .

Ces propriétés très intéressantes à la fois pour la formation d'oxyde et d'hydrures sont les raisons de ce choix de l'yttrium pour la réalisation de films getter dans ce travail de thèse.

## 7. Conclusion du Chapitre I

Ce chapitre montre que de nombreux dispositifs comme les capteurs MEMS résonants, les capteurs infrarouges et certains microactionneurs et sources intégrées (X, électrons, afficheurs à effet de champ) nécessitent un vide primaire poussé ( $< 10^{-3} - 10^{-2} \text{ mbar}$ ) pour obtenir des performances élevées. Un *packaging* sous vide permettant d'obtenir ce niveau de vide de manière durable ( $> 10 \text{ ans}$ ) est donc nécessaire pour le bon fonctionnement de ces dispositifs. Ce *packaging* tend à être au niveau du wafer avec des étapes à basse température ( $< 250 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ) pour le miniaturiser, réduire son coût de fabrication, étendre la gamme de matériaux utilisables, et permettre une intégration d'électronique CMOS.

L'analyse des sources de gaz dans une microcavité d'encapsulation montre que pour des procédés de scellement produisant des taux de fuite à l'état de l'art, la source très prépondérante de gaz dans une microcavité est le dégazage des surfaces internes et des dispositifs encapsulés pendant l'étape de scellement des cavités. La remontée de pression due au dégazage et en partie aux fuites et à la perméation impose l'intégration d'un film getter non évaporable intégré dans le *packaging*. Ceci est d'autant plus nécessaire que le volume de la cavité d'encapsulation est réduit et que des films diélectriques ou polycristallins sont présents dans la cavité et les joints de scellement.

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de films getter pour l'ultravide et de manière plus limitée pour l'encapsulation sous vide. Ils sont largement fondés sur des métaux de transition des colonnes IV et V du tableau périodique. Ces éléments sont utilisés purs ou en alliages avec ou sans éléments secondaires et éventuellement combinés avec des revêtements très minces déposés *in situ* ou des sous-couches en vue d'optimiser leur microstructure et pour ajouter des effets catalytiques favorisant la dissociation des molécules de gaz. Ceci est résumé dans le tableau périodique de la Figure I-20.

	1	2											13 (III)	14 (IV)	15 (V)	16	17	18	
1	$_1\text{H}$																		$_2\text{He}$
2	$_3\text{Li}$	$_4\text{Be}$											$_5\text{B}$	$_6\text{C}$	$_7\text{N}$	$_8\text{O}$	$_9\text{F}$	$_{10}\text{Ne}$	
3	$_{11}\text{Na}$	$_{12}\text{Mg}$	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	$_{13}\text{Al}$	$_{14}\text{Si}$	$_{15}\text{P}$	$_{16}\text{S}$	$_{17}\text{Cl}$	$_{18}\text{Ar}$	
4	$_{19}\text{K}$	$_{20}\text{Ca}$	$_{21}\text{Sc}$	$_{22}\text{Ti}$	$_{23}\text{V}$	$_{24}\text{Cr}$	$_{25}\text{Mn}$	$_{26}\text{Fe}$	$_{27}\text{Co}$	$_{28}\text{Ni}$	$_{29}\text{Cu}$	$_{30}\text{Zn}$	$_{31}\text{Ga}$	$_{32}\text{Ge}$	$_{33}\text{As}$	$_{34}\text{Se}$	$_{35}\text{Br}$	$_{36}\text{Kr}$	
5	$_{37}\text{Rb}$	$_{38}\text{Sr}$	$_{39}\text{Y}$	$_{40}\text{Zr}$	$_{41}\text{Nb}$	$_{42}\text{Mo}$	$_{43}\text{Tc}$	$_{44}\text{Ru}$	$_{45}\text{Rh}$	$_{46}\text{Pd}$	$_{47}\text{Ag}$	$_{48}\text{Cd}$	$_{49}\text{In}$	$_{50}\text{Sn}$	$_{51}\text{Sb}$	$_{52}\text{Te}$	$_{53}\text{I}$	$_{54}\text{Xe}$	
6	$_{55}\text{Cs}$	$_{56}\text{Ba}$	$_{57}\text{La}$	$_{72}\text{Hf}$	$_{73}\text{Ta}$	$_{74}\text{W}$	$_{75}\text{Re}$	$_{76}\text{Os}$	$_{77}\text{Ir}$	$_{78}\text{Pt}$	$_{79}\text{Au}$	$_{80}\text{Hg}$	$_{81}\text{Tl}$	$_{82}\text{Pb}$	$_{83}\text{Bi}$	$_{84}\text{Po}$	$_{85}\text{At}$	$_{86}\text{Rn}$	
7	$_{87}\text{Fr}$	$_{88}\text{Ra}$	$_{89}\text{Ac}$	$_{104}\text{Rf}$	$_{105}\text{Db}$	$_{106}\text{Sg}$	$_{107}\text{Bh}$	$_{108}\text{Hs}$	$_{109}\text{Mt}$	$_{110}\text{Ds}$	$_{111}\text{Rg}$	$_{112}\text{Cn}$	$_{113}\text{Nh}$	$_{114}\text{Fl}$	$_{115}\text{Mc}$	$_{116}\text{Lv}$	$_{117}\text{Ts}$	$_{118}\text{Og}$	
			$_{58}\text{Ce}$	$_{59}\text{Pr}$	$_{60}\text{Nd}$	$_{61}\text{Pm}$	$_{62}\text{Sm}$	$_{63}\text{Eu}$	$_{64}\text{Gd}$	$_{65}\text{Tb}$	$_{66}\text{Dy}$	$_{67}\text{Ho}$	$_{68}\text{Er}$	$_{69}\text{Tm}$	$_{70}\text{Yb}$	$_{71}\text{Lu}$			
			$_{90}\text{Th}$	$_{91}\text{Pa}$	$_{92}\text{U}$	$_{93}\text{Np}$	$_{94}\text{Pu}$	$_{95}\text{Am}$	$_{96}\text{Cm}$	$_{97}\text{Bk}$	$_{98}\text{Cf}$	$_{99}\text{Es}$	$_{100}\text{Fm}$	$_{101}\text{Md}$	$_{102}\text{No}$	$_{103}\text{Lr}$			

Figure I-20 : Eléments du tableau périodique pouvant être utilisés pour la réalisation de getters

Même si les getters existants répondent efficacement aux besoins actuels de performances, les getters futurs devront avoir une température d'activation plus basse ( $\leq 250\text{ °C}$ ) pour des durées d'activation limitées ( $<$  quelques dizaines de minutes) tout en conservant ou en améliorant leurs performances de sorption pour tous les gaz, notamment pour l'hydrogène et les hydrocarbures. En effet, les films getter actuels peuvent être activés mais à des températures trop élevées ( $\geq 300\text{ °C}$ ) ou des durées d'activation trop longues (1 heure à  $> 1$  jour) pour l'application. Les films getters présentent surtout une capacité de stockage permanent de l'hydrogène insuffisante et une sorption limitée des hydrocarbures très stables comme le méthane.

Dans cette thèse une nouvelle famille de films purs et d'alliages getter basée sur l'yttrium (colonne III du tableau périodique, voir Figure I-20) est proposée pour tenter de surmonter ces limitations. Ce choix est fondé sur la longueur de diffusion très élevée de l'oxygène dans l'yttrium à basse température ( $< 300\text{ °C}$ ) et surtout la capacité de ce matériau à former des hydrures stables avec une forte concentration d'hydrogène également à basse température.

## Chapitre II - Dégazage, activation et sorption des films getter : mécanismes physico-chimiques

### 1. Introduction

De nombreux mécanismes physicochimiques communs interviennent lors du dégazage de la microcavité et lors de l'activation de la sorption de gaz par un film getter. Dans ce chapitre nous ferons une présentation générale de ces mécanismes et des principaux modèles proposés en se limitant à ceux *a priori* adéquats pour les métaux de transition et les terres rares utilisés dans les films getter et leurs oxydes. Cette analyse sera accompagnée de données disponibles pour les éléments contenus dans les films getter étudiés pendant cette thèse, à savoir l'yttrium, le titane, le vanadium et le zirconium.

### 2. Mécanismes physicochimiques de l'interaction gaz-solide

Pour un solide, les interactions possibles avec d'autres atomes vont dépendre notamment du fait que ceux-ci soient en surface ou dans le volume. C'est le phénomène de réactivité de surface, bien connu en cristallographie. Pour tout atome se situant dans le volume, le partage des orbitales atomiques avec leurs voisins stabilise le tout. En revanche pour un atome en surface, en arête ou en sommet de maille cristalline, les liaisons pendantes restantes le rendent particulièrement réactif. Il en est de même dans un système polycristallin comme les films getter, où la réactivité de surface permet de réaliser certaines réactions importantes du phénomène getter.

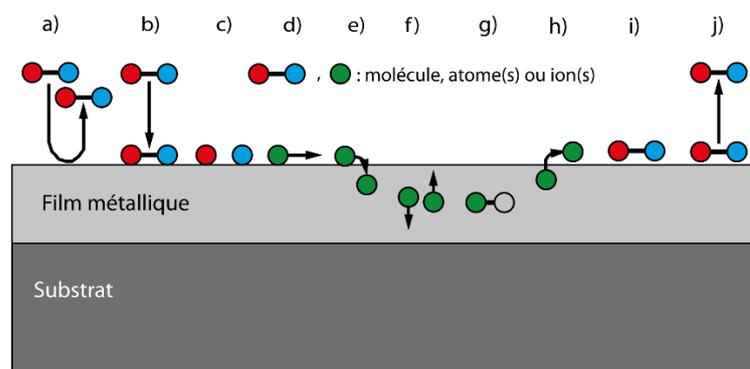


Figure II-1 : Intéractions entre une molécule ou un atome de gaz et la surface ou le volume d'un film métallique  
 a) rétrodiffusion ; b) adsorption ; c) dissociation ; d) diffusion de surface ; e) absorption ; f) diffusion ;  
 g) réaction en volume ou aux interfaces ; h) transition état dissous état adsorbé ; i) recombinaison ; j) désorption de surface

La Figure II-1 résume les différents mécanismes physicochimiques impliqués lors de l'interaction entre des molécules ou atomes de gaz et un film métallique (film pur, passivé ou multicouche). De gauche à droite sont schématiquement décrits :

- a) la rétrodiffusion : rebond de la molécule ou de l'atome de gaz sur la surface ;
- b) l'adsorption : capture par voie physique ou chimique de la molécule ou de l'atome de gaz par les atomes de la surface ;
- c) la dissociation : dissociation de la molécule adsorbée ;

d) la diffusion de surface : migration le long de la surface de la molécule ou de l'atome de gaz adsorbé ;

e) l'absorption (dissolution) : "pénétration" d'atomes ou de molécules adsorbées dans le film en occupant des sites sous la surface avec éventuellement transition d'un état adsorbé à un état dissous ;

f) la diffusion de volume : transport dans le volume (vers la profondeur ou vers la surface) d'un atome ou d'une molécule absorbée, d'un élément du film getter ou d'un élément du substrat ;

g) la réaction en volume : formation de liaisons chimiques stables dans le volume du film ou aux interfaces film-substrat et/ou couche de passivation-film conduisant à la formation d'oxydes, de nitrures ou d'hydrures ;

h) la transition entre état dissous et état adsorbé : retour d'une molécule ou d'un atome dissous (dans le volume) vers un site d'adsorption (en surface) ;

i) la recombinaison : reformation d'une molécule de gaz ;

j) la désorption de surface : émission d'atomes ou de molécules de la surface du film.

Des réactions de surface après exodiffusion d'ions métalliques ou à l'interface après diffusion interne des ions issus des atomes ou molécules de gaz doivent aussi être considérées car elles sont à l'origine de la formation d'oxydes, d'hydrures et éventuellement de nitrures et de carbures.

Le dégazage de surface et de volume, la perméation et la sorption peuvent combiner l'ensemble des mécanismes ci-dessus de l'adsorption à la désorption de surface. Dans le cas de la perméation à travers une paroi les mécanismes physicochimiques a) à e) et j) se produisent sur la surface externe et les mécanismes h) à j) se produisent sur la surface interne.

Dans la suite nous allons examiner rapidement ces différents mécanismes physico-chimiques.

### ***3. Adsorption-désorption et réactions de surface***

L'adsorption des particules de gaz est la fixation temporaire ou permanente des particules gazeuses sur la surface. C'est un état indispensable pour que la sorption des gaz par le film getter puisse se produire, qui doit être maximisé. La désorption de surface correspond à l'émission ou la réémission des atomes ou molécules liées à la surface.

Le nombre de molécules ou atomes de gaz restant dans la phase gazeuse (non piégés) résulte au bout du compte de l'équilibre entre les deux phénomènes d'adsorption et de désorption, bien que la particule émise puisse être différente de celle incidente suite aux réactions à la surface, dans le volume du film et aux interfaces.

Dans cette partie nous allons rappeler les modèles de base de l'adsorption et de la désorption puis examiner le cas de l'adsorption de gaz sur l'yttrium, le titane, le vanadium et le zirconium purs.

#### ***3.1. Modèles de base de l'adsorption et de la désorption***

Le taux d'adsorption d'une particule par unité de surface est décrit par l'équation II-1 :

$$\frac{dn_a}{dt} = Cste \times f(\theta) e^{-\frac{E_a}{RT}} \times N \quad (II-1)$$

Avec :

$n_a$  : le nombre de particules adsorbées par unité de surface

$n_m$  : le nombre de particules d'une monocouche par unité de surface

$\theta$  : le taux de couverture de la surface  $n_a/n_m$

$f(\theta)$  : une fonction isotherme qui dépend entre autres du taux de couverture  $\theta$ , de la surface et si l'adsorption est dissociative ou non

$E_a$  : l'énergie d'adsorption

$N$  : le nombre de particules par unité de temps et de surface (dépend de la pression et de la température)

L'énergie d'adsorption provient de la différence entre l'énergie de dissociation de la molécule et l'énergie de liaison avec les atomes de surface. L'adsorption se produit si l'énergie est réduite.

Le taux de désorption des atomes adsorbés sur la surface est décrit par l'équation de Polanyi-Vigner (Equation II-2) :

$$\frac{dn_d}{dt} = -\nu f(\theta) n_m = -\nu_0 f(\theta) n_m e^{-\frac{E_d}{RT}} \quad (\text{II-2})$$

Avec :

$\nu_0$  : la fréquence de vibration (de l'ordre de  $10^{13}$  Hz à 20 °C)

$E_d$  : l'énergie de désorption

Nous remarquons que : (i) si l'adsorption est moléculaire (sans dissociation) :  $E_a \approx E_d$  ; (ii) le gaz peut être incorporé dans le film dans différents états avec des énergies d'activation différentes ; (iii) la désorption des molécules peut être limitée par la nécessité de reformer la molécule gazeuse avant désorption.

Le temps de séjour moyen  $\tau = 1/\nu$  de la molécule de gaz est défini par la relation II-3 suivante :

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_d}{RT}} \quad (\text{II-3})$$

Avec :

$\tau_0 = 1/\nu_0$  : la période d'oscillation (de l'ordre de  $10^{-13}$  s à 20 °C)

L'équilibre entre l'adsorption et la désorption de surface, *i. e.* l'équilibre entre nombre de particules adsorbée et le nombre de particules dans la phase gazeuse, dépend de la température, de la pression du gaz et des espèces impliquées. A température constante, il définit un isotherme donnant le taux de couverture en fonction de la pression relié à la fonction  $f(\theta)$  dans les équations II-1 et II-2. De nombreux modèles d'isothermes (Langmuir, Temkin, Freundlich, BET, ...) ont été proposés depuis un siècle. Ils varient selon le taux de couverture, l'adsorption monocouche ou multicouches, la dissociation des molécules adsorbées, les interactions entre les molécules adsorbées, la porosité de la surface, *etc* [Gri17]. Selon le modèle d'isotherme considéré la dépendance temporelle du dégazage net est  $\propto 1/t^{1/2}$  (diffusion),  $\propto 1/t$  (Temkin),  $\propto 1/t^2$  (Langmuir avec dissociation) et  $\propto e^{-at}$  (Langmuir) [Els75]. Ces modèles ont été re-classifiés en 1999 par Donohue *et al.* [Don99]. A priori, les isothermes de type I (monocouche) et II (multicouche) (Figure II-2) sont les plus adéquats pour les films getter.

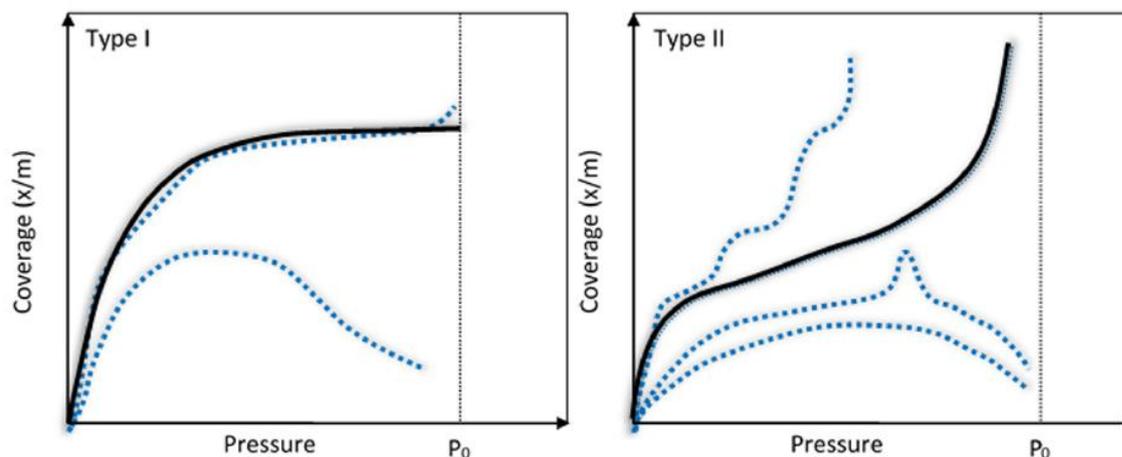


Figure II-2 : Isothermes de type I et II

(d'après Grinham [Gri17],  $P_0$  est la pression de vapeur saturante, les lignes bleues pointillées montrent des propositions de nouvelles classifications avec des variations de micro-, meso- ou macro-porosités)

Le Tableau II-1 donne des exemples d'énergies et temps de séjour pour différents gaz et surfaces :

Energie (kJ/mol)	Energie (kcal/mol)	Cas typiques	$\tau$ (s)
0,42	0,1	He	$1,2 \times 10^{-13} \text{ s} = 0,12 \text{ ps}$
6,28	1,5	H <sub>2</sub> physisorbé	$1,3 \times 10^{-12} \text{ s} = 1,1 \text{ ps}$
14,65-16,75	3,5-4	Ar, CO, N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> physisorbés	$4,1 - 9,6 \times 10^{-11} \text{ s} = 41 - 96 \text{ ps}$
41,9	10	chimisorption faible	$2,9 \times 10^{-6} \text{ s} = 2,9 \text{ ns}$
62,8	15	molécules organiques physisorbées	$1,6 \times 10^{-2} \text{ s} = 16 \text{ ms}$
83,7	20	H <sub>2</sub> chimisorbé	83 s
104,7	25	H <sub>2</sub> O physisorbé	$4,48 \times 10^5 \text{ s} \sim 5 \text{ j}$
125,6	30	CO chimisorbé sur Ni	$2,41 \times 10^9 \text{ s} \sim 76 \text{ ans}$
628	150	O chimisorbé sur W	$8,1 \times 10^{98} \text{ s} \rightarrow \infty$

Tableau II-1 : Valeurs typiques de temps de séjour, pour  $\tau_0 = 10^{-13} \text{ s}$

*Fond bleu* : énergie de liaison considérée comme faible ;  
*Fond jaune* : énergie de liaison considérée comme moyenne ;  
*Fond orange* : énergie de liaison considérée comme forte

Si l'énergie d'adsorption est faible ( $E_a < 25 \text{ kcal/mol} = 0,26 \text{ eV/particule}$ ), comme c'est typiquement le cas d'atomes ou molécules pas ou peu réactives (gaz rares, azote), la particule (atome ou molécule de gaz) est dite physisorbée. Ceci correspond au cas où elle est faiblement liée aux atomes de surface via des forces de van der Waals sans échanges d'électrons ni modification de la molécule adsorbée. Dans ce cas la liaison est temporaire et la ré-émission est très rapide.

Si l'énergie d'adsorption est forte ( $E_a > 25 \text{ kcal/mol} = 0,26 \text{ eV/particule}$ ) la particule est dite chimisorbée. Dans ce cas la particule est fortement liée aux atomes de surface via des liaisons ioniques, covalentes ou métalliques avec échanges d'électrons. La chimisorption est spécifique : elle dépend des affinités chimiques entre le gaz et la surface et donc de la réactivité de la surface. La probabilité de ré-émission devient faible voire quasi nulle. C'est l'état qui est recherché pour un film getter.

Cette analyse thermodynamique simple a ses limites car en réalité l'équilibre entre des interactions attractives et répulsives fortes peut aussi produire une faible énergie d'adsorption avec de fortes variations de la structure électronique de l'adsorbat.

L'adsorption peut s'effectuer sans ou avec dissociation de la molécule adsorbée.

Une molécule physisorbée peut se chimisorber de manière dissociative sur des sites vides voisins. L'adsorption est alors dissociative. Les fragments forment des liaisons avec les atomes de surface ce qui est souvent accompagné d'un réarrangement des positions des atomes de surface. D'un point de

vue thermodynamique, *i. e.* à l'équilibre, l'adsorption peut être dissociative si son enthalpie est plus négative que celle de l'adsorption moléculaire (négatif de la chaleur de désorption). Néanmoins la dissociation peut ne pas être atteinte pour des raisons de cinétique si l'énergie d'activation de la dissociation est élevée ou le terme pré-exponentiel de la réaction de dissociation est faible. La cinétique de la dissociation, mais en principe pas le sens d'évolution ni l'état d'équilibre final, peut être accélérée par l'usage de métaux catalyseurs, typiquement les métaux de transition des colonnes 8 à 10 du tableau périodique et notamment Fe, Co, Ni, Pd et Pt. La dissociation est favorisée quand le taux de couverture est faible (site vides disponibles, pression faible) et avec un accroissement de température car elle est endothermique.

La particule physisorbée peut aussi sauter sur des sites de physisorption différents (diffusion de surface), ou être réémise dans la phase gazeuse (désorption).

### ***3.2. Adsorption de gaz sur l'yttrium et les métaux de transition des colonnes 4 et 5***

L'adsorption des gaz sur les métaux des colonnes 8 à 11 du tableau périodique a fait l'objet de nombreux travaux en raison de leurs propriétés catalytiques. C'est beaucoup moins le cas des métaux des colonnes 3 à 5 utilisés dans les films getter. Dans cette partie sont réunis de manière non exhaustive des données indicatives sur l'adsorption des gaz sur l'yttrium et sur les métaux de transition purs des colonnes 4 et 5 utilisés dans les alliages getter étudiés dans cette thèse, à savoir le titane, le vanadium et le zirconium. Notons que les données établies pour les métaux purs cristallins ou mêmes polycristallins ne donne qu'une tendance pour les alliages polycristallins.

#### ***Vapeur d'eau***

La chaleur de formation de la molécule d'eau est de -243 kJ/mol. La vapeur d'eau est un cas particulier d'adsorbat car les forces d'attraction de la molécule dues aux liaisons hydrogène peuvent être comparable aux interactions entre la molécule et le substrat. La molécule d'eau peut donc en principe s'adsorber sous forme moléculaire via l'atome d'oxygène avec liaisons hydrogène avec d'autres molécules d'eau, ou de manière dissociative en produisant de l'hydrogène atomique, de l'oxygène atomique et des OH adsorbés. L'enthalpie d'adsorption moléculaire sur les métaux est  $\Delta H = 50$  kJ/mol, à comparer à la chaleur de formation dans le cas d'une adsorption dissociative. Pour les métaux de transition utilisés dans les films getter (Ti, V, Zr, Hf, Nb) l'enthalpie d'adsorption dissociative est dans la gamme -477 – -269 kJ/mol et d'un point de vue thermodynamique, l'adsorption est dissociative comme dans la grande majorité des métaux, et ceci d'autant plus que la surface est atomiquement rugueuse et contaminée [Thi87]. Les produits de réaction sont généralement un oxyde stable ou rarement se recombinent pour dégazer des molécules d'oxygène et d'hydrogène. Notons que les molécules d'eau peuvent s'adsorber sur TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> et Si à température ambiante. Sur silicium (100) reconstruit, le coefficient de collage est proche de 1. En conclusion la vapeur d'eau est fortement adsorbée par les parois en silicium et le film getter, donc si la cavité est suffisamment dégazée, la pression partielle de vapeur devrait être faible.

#### ***Oxygène et azote***

Les énergies de dissociation des molécules d'oxygène et d'azote sont élevées (493,5 kJ/mol et 945 kJ/mol). Les énergies de liaison des oxydes et des nitrures sont aussi élevées mais habituellement seulement les molécules d'oxygène se dissocient spontanément sur les surfaces métalliques [Chr18] car la molécule N<sub>2</sub> est beaucoup plus stable. La sorption de l'azote par les films getter est donc difficile

mais comme l'azote est faiblement adsorbé sur la plupart des matériaux, il peut en principe être éliminé avant fermeture de l'encapsulation par pompage et dégazage.

### **Hydrogène**

L'énergie de formation de deux liaisons métal-hydrogène est en général plus grande que l'énergie de dissociation de la molécule d'hydrogène (432 kJ/mol) ce qui rend très favorable l'adsorption dissociative de l'hydrogène sur beaucoup de métaux. C'est en particulier le cas des métaux de transition réactifs et ceux utilisés comme catalyseurs comme Ni, Pd et Pt [Chr18]. L'adsorption d'hydrogène est très sensible à la présence d'espèces carbonées sur la surface, et à la compétition avec les autres gaz présents (effet d'empoisonnement) [Don03]. L'oxydation de surface peut largement diminuer l'adsorption d'hydrogène. Par exemple l'hydrogène est peu adsorbé sur TiO<sub>2</sub>.

### **Monoxyde et dioxyde de carbone**

L'énergie de dissociation de la molécule CO est une des plus élevée (1072 kJ/mol). Malgré tout, l'adsorption de CO sur les métaux de transition des colonnes 3, 4 et 5 serait dissociative [Bro76]. C'est en tout cas le cas du titane et en accord avec la vitesse élevée de sorption de CO sur les films getter. C'est aussi le cas pour le zirconium selon Foord *et al.* [Foo80]. En revanche, Abboud *et al.* réfutent ce phénomène pour le Zr-Co-TR [Abb17].

D'après Liu *et al.* [Liu18] l'adsorption de CO<sub>2</sub> sur les surfaces de faible indice de Fe, Ni, Re, Al et Mg est dissociative ; alors que CO<sub>2</sub> est physisorbé ou faiblement chimisorbé pour les surfaces de faible indice de Au, Pt, Cu, Ag et Pd. Mais une analyse plus large montre que l'adsorption de CO<sub>2</sub> est très dépendante de la température et de l'orientation cristalline du métal [Sol91]. On peut raisonnablement penser que l'adsorption sur métaux de transition polycristallins des colonnes 3, 4 et 5 qui sont très réactifs est dissociative.

### **Hydrocarbures**

L'adsorption des hydrocarbures sur les métaux est un point important pour les films getter. Cela a notamment été traité par H. Östrom [Öst04].

L'acétylène (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), représentatif des hydrocarbures avec deux liaisons C-C, se ré-hybride sur les métaux et les molécules d'acétylène peuvent interagir pour former du benzène à température ambiante. Les alcanes avec une seule liaison C-C sont faiblement absorbés (physisorbés) sur les surfaces métalliques. Le méthane est une molécule très stable sans liaison C-C et avec 4 liaisons hydrogène qui s'adsorbe peu sur les métaux et, comme indiqué à la fin du Chapitre I plusieurs réactions de surface peuvent produire du CH<sub>4</sub>. Ceci peut contribuer à expliquer la pression partielle souvent élevée observée dans les encapsulations. Il faut donc pouvoir craquer la molécule de CH<sub>4</sub> pour pouvoir l'adsorber efficacement, ce qui n'est pas évident à des températures modérées (25 – 300 °C).

## 4. Diffusion de volume

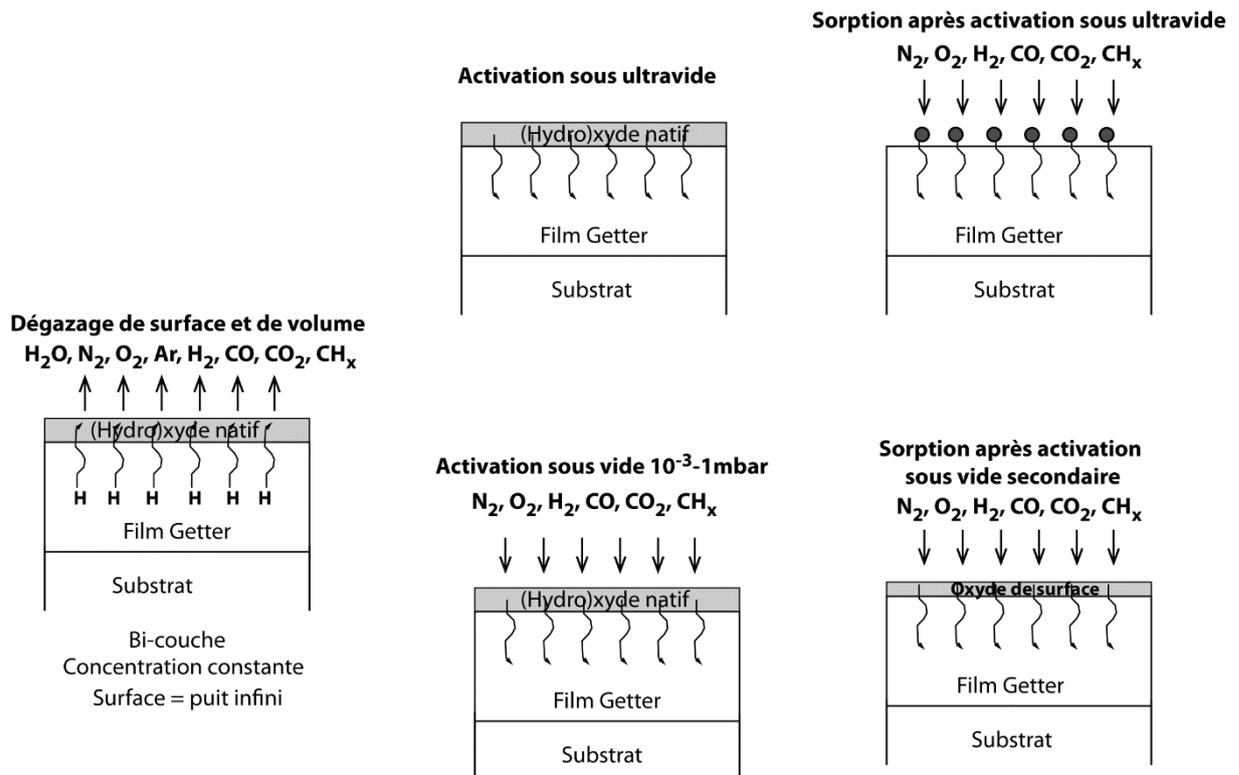


Figure II-3 : Phénomènes de diffusion se produisant lors du dégazage, de l'activation et de la sorption d'un film getter selon l'environnement

Comme illustré dans la Figure II-3, la diffusion thermique intervient :

- i) lors du dégazage de volume d'un film getter (diffusion des espèces du volume du film vers la surface puis désorption) ;
- ii) pendant son activation thermique (diffusion des espèces de la couche de passivation dans le volume du film) ;
- iii) lors de la sorption de gaz (diffusion des atomes et molécules adsorbées sur la surface) ;
- iv) lors de l'oxydation, la nitruration ou l'hydrogénation d'un film getter (diffusion dans la couche superficielle et le volume du film des espèces adsorbées, ou diffusion vers la surface des ions du substrat ou du film sous la couche de passivation).

La diffusion est donc un mécanisme majeur à considérer pour les films getter car c'est souvent le mécanisme limitant de leur sorption.

Nous présenterons dans un premier temps les aspects généraux de la diffusion dans un solide cristallin, puis dans un deuxième temps, nous explorerons les effets d'une structure microcristalline sur la diffusion. Ensuite nous verrons quelques données sur la diffusion, l'oxydation et l'hydrogénation de l'yttrium, du titane, du vanadium et du zirconium et des alliages avec l'yttrium.

## 4.1. Modélisation de la diffusion

### 4.1.1. Diffusion dans un matériau cristallin ou amorphe

La diffusion d'espèces dans un solide est régie en première analyse par les lois de Fick formulées en 1855.

La première loi de Fick indique que le flux d'atomes  $J$  diffuse proportionnellement et dans le sens inverse des gradients de concentration des atomes en régime permanent. Autrement dit, les atomes auront tendance à diffuser vers les zones de moindre densité, et d'autant plus vite que l'écart de concentration sera important, jusqu'à stabilisation dans tout le volume. Dans le cas général (3D), la loi de Fick s'écrit [Gup88] :

$$\vec{J} = -D\vec{\nabla}C(x, y, z, t) \quad (\text{II-4})$$

Avec :

$D$  : le coefficient de diffusion dans la direction considérée

$C$  : la concentration de l'espèce diffusante

Dans le cas d'un film homogène de dimensions latérales très grandes devant son épaisseur avec des sources d'espèces diffusantes réparties uniformément dans le plan de l'échantillon, il est suffisant de considérer une diffusion 1D dans la seule direction  $z$  normale à la surface du solide (Equation II-5) :

$$J_z = -D \left( \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} \right)_T \quad (\text{II-5})$$

Avec :

$D$  : le coefficient de diffusion

$T$  : la température

La deuxième loi de Fick décrit le processus de diffusion dans le cadre d'un régime transitoire de concentration de l'espèce en fonction du temps [Gup88]. L'évolution de la concentration de l'espèce diffusante dans le solide est exprimée, à 1 dimension, par l'Equation II-6 :

$$\frac{\partial C(z,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} D \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} = D \frac{\partial^2 C(z,t)}{\partial z^2} \quad (\text{II-6})$$

où la dernière égalité correspond au cas d'une diffusion linéaire ( $D$  indépendant de  $C$ ).

On considère que le coefficient de diffusion suit une loi d'Arrhenius et donc s'exprime selon l'équation II-7 suivante :

$$D(T) = D_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (\text{II-7})$$

Avec :

$D_0$  : la constante de diffusion

$E_a$  : l'énergie d'activation de la diffusion

$D_0$  dépend de l'élément diffusant considéré et du solide dans lequel il diffuse.

Les équations II-6 et II-7 indiquent que la diffusion est croissante avec la température.

L'Equation II-6 admet des solutions analytiques dans un certain nombre de cas où la géométrie reste simple et les conditions aux limites aussi [Cra75, Car59, Gup88]. Nous indiquerons ci-dessous les solutions dans des cas utiles pour une première analyse très simplifiée de l'activation et de la sorption d'un film getter, à savoir la diffusion d'une espèce dans un solide semi-infini en quantité constante (Figure II-4-a) et le cas d'un solide semi-infini avec concentration de surface constante (Figure II-4-b). Se placer dans ces cas peut faciliter une première estimation du coefficient de diffusion de l'espèce considérée. La Figure II-4 montre les diffusions possibles d'une espèce avec  $D = 5.10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ , soit une valeur de l'ordre de grandeur de la diffusion de l'oxygène dans les métaux. En revanche, la diffusion de l'hydrogène est bien plus rapide ( $D$  de l'ordre de  $5.10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ), soit une concentration qui s'annule dans le premier cas ( $C \rightarrow 0$ ) et qui s'intègre à tout le film dans le second cas ( $C \rightarrow C_s$ ), dès les premiers instants ( $\ll 1 \text{ s}$ ).

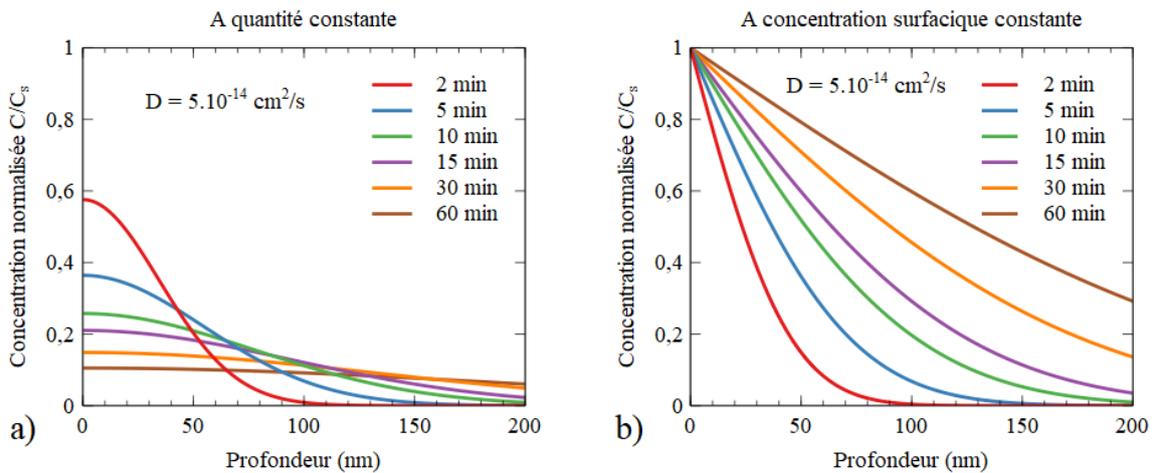


Figure II-4 : Simulations de diffusion d'une espèce dans un solide semi-infini par les lois de Fick à plusieurs temps (pour  $D = 5.10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$  ; a) dans le cas d'une quantité constante ; b) dans le cas d'un apport surfacique constant)

### Diffusion à quantité constante dans un solide semi-infini

Le premier cas est celui de la diffusion d'une quantité constante d'espèce dans un solide. Formellement, cela signifie que  $\int_0^{\infty} C(z, t) dz = S_0$  pour toute la durée du recuit. Par ailleurs, l'espèce est considérée comme concentrée en Dirac à la surface du film à  $t_0$  (Equation II-8) et il est supposé qu'il n'y a pas de flux d'espèces arrivant sur la surface (Equation II-9) [Gup88] :

$$C(z, 0) = S_0 \delta(z) \quad (\text{II-8})$$

$$\frac{\partial C}{\partial z}(0, t) = 0 \quad (\text{II-9})$$

Avec :

$S_0$  : la quantité totale d'espèce diffusante

$\delta(z)$  : la distribution de Fermi-Dirac

Le profil de concentration de l'espèce dans l'épaisseur  $z$  du solide après un recuit d'une durée  $t$  est alors donné par l'Equation II-10 suivante [Cra75] :

$$C(z, t) = \frac{S_0}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}}\right)^2} \quad (\text{II-10})$$

Cette équation peut éventuellement être utilisée pour l'activation d'un film getter si le film est suffisamment épais, si l'activation se fait avec un apport négligeable de nouvelles espèces, *i. e.* sous

ultravide, et lorsque la dissociation de l'oxyde de surface ou l'oxydation de surface ne limite pas le processus.

La Figure II-4-a montre l'allure du profil de concentration pour différents temps à température fixe prédite par l'Equation II-10.

### **Diffusion à concentration surfacique constante dans un solide semi-infini**

Une deuxième solution analytique existe dans le cas où la quantité d'espèce en surface est considérée invariante, malgré la diffusion des espèces de surface dans le volume. Ce cas peut correspondre au cas d'une sorption de gaz par un film getter lorsque la pression partielle de gaz et le taux d'adsorption sont élevés et lorsque la concentration à l'interface avec le substrat est encore négligeable. L'évolution de la concentration  $C$  de l'espèce en fonction de la profondeur  $z$  et du temps  $t$  pour un recuit à une température fixée  $T$  est alors donnée par l'Equation II-11 [Cra75] :

$$C(z, t) = C_s \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (\text{II-11})$$

Avec :

$C_s$  : la concentration en surface ( $z = 0$ )

$\operatorname{erfc}$  : la fonction erreur complémentaire

Le profil de concentration prédit par l'Equation II-11 est illustré dans la Figure II-4-b pour différents temps. Le solide incorpore dans ce cas de grandes quantités de l'espèce diffusante.

Si la concentration initiale dans le volume est  $C_0$ , la solution devient [Cra75] :

$$\frac{C(z,t)-C_0}{C_s-C_0} = \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (\text{II-12})$$

Avec :

$C_0$  : la concentration en profondeur à l'état initial

Ce cas correspondra à une contamination initiale de l'espèce diffusante dans le film.

Des solutions analytiques existent aussi dans le cas d'une concentration de surface variable en fonction du temps selon  $kt$ ,  $kt^{1/2}$  ou  $kt^n$  ou lorsque le flux à la surface est proportionnel à la différence entre la concentration de surface et la concentration d'équilibre [Cra75].

Les modèles ci-dessus montrent que le profil de concentration est lié, à une température et un temps donnés, à la longueur de diffusion donnée par :

$$L_{diff}(t, T) = \sqrt{D(T)t} \quad (\text{II-13})$$

Pour donner un ordre d'idées, la Figure II-5 donne la longueur de diffusion en fonction du coefficient de diffusion pour des durées de 15 minutes à 10 ans. Les durées de 15 minutes à 2 heures correspondent respectivement à la durée d'activation et de dégazage d'un film getter et 10 ans à la durée de vie d'un composant encapsulé sous vide. Dans cette figure, les lignes horizontales en pointillés correspondent à l'épaisseur typique (200 nm) des films getter que nous avons étudiés. Ces courbes montrent que la longueur de diffusion devient supérieure à l'épaisseur du film si le coefficient de diffusion est supérieur à  $5.10^{-14}$  cm<sup>2</sup>/s ou  $4.10^{-13}$  cm<sup>2</sup>/s pendant un dégazage ou un recuit d'activation, et si le coefficient de diffusion est supérieur à  $1.10^{-18}$  cm<sup>2</sup>/s pendant la durée de vie du *packaging*.

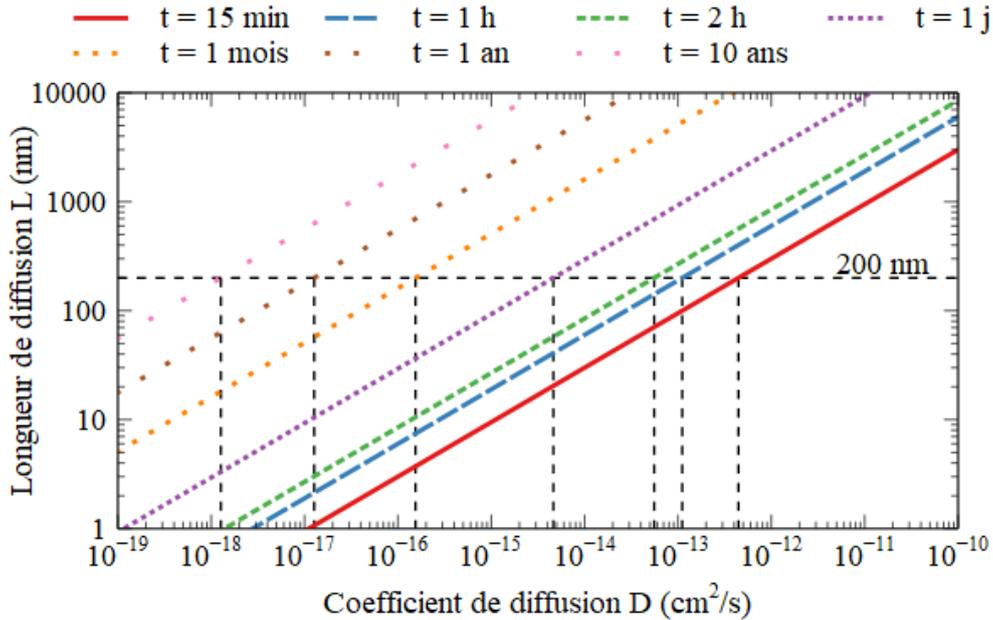


Figure II-5 : Longueur de diffusion en fonction du coefficient de diffusion pour différentes durées

Lorsque le mécanisme physico-chimique limitant est la diffusion, les longueurs de diffusion peuvent être déterminées expérimentalement. Durant cette thèse, des tentatives de mesure d'une longueur de diffusion dans nos films getters ont été réalisées. Les résultats de ces expériences seront exposés au Chapitre V.

#### Film d'épaisseur finie sur un substrat

Les modèles ci-dessus ne peuvent être appliqués que pour des longueurs de diffusion faibles devant l'épaisseur du film, ce qui est très restrictif dans le cas des films minces. La résolution des équations de diffusion dans le cas d'un film d'épaisseur finie est beaucoup plus complexe mais reste possible dans certains cas notamment en passant par des transformées de Fourier ou de Laplace pour résoudre l'équation différentielle de la deuxième loi de Fick.

Par exemple, dans le cas d'une concentration de surface constante et un substrat imperméable (barrière de diffusion) à la profondeur  $L$ , les conditions aux limites sont :

$$\text{Concentration nulle au départ dans le film : } C(z, 0) = 0 \quad (\text{II-14})$$

$$\text{Concentration constante sur la surface du film : } C(0, t) = C_s \quad (\text{II-15})$$

$$\text{Flux en } z = L \text{ nul (effet miroir du substrat) : } \left. \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (\text{II-16})$$

La solution est alors [Cra75, Liu16] :

$$C(z, t) = C_s \left\{ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{2m-1} \sin\left(\frac{(2m-1)\pi z}{2L}\right) \exp\left(-D \frac{(2m-1)^2 \pi^2 t}{4L^2}\right) \right\} \quad (\text{II-17})$$

La concentration moyenne est, en partant de l'équation II-17 :

$$\overline{C}(t) = \frac{\int_0^L C(z,t) dz}{L} = C_s \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{(2m-1)^2} \exp\left(-D \frac{(2m-1)^2 \pi^2 t}{4L^2}\right) \right\} \quad (\text{II-18})$$

Ce modèle suppose que le substrat est une barrière de diffusion. La validité de cette hypothèse pour la diffusion dans un film getter déposé sur silicium sera examinée plus loin.

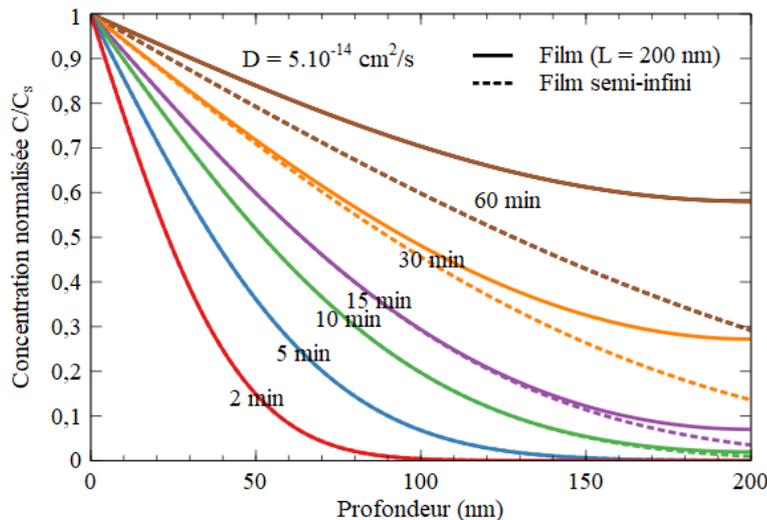


Figure II-6 : Profils de diffusion calculés pour une concentration surfacique constante dans le cas d'un film de 200 nm sur un substrat imperméable et d'un film semi-infini

La Figure II-6 compare les profils calculés dans le cas d'un film de 200 nm et d'un substrat infini pour des durées de 2 à 60 min et un coefficient de diffusion de  $5.10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ . La valeur de 200 nm est la valeur de l'épaisseur des films getter étudiés dans cette thèse. Elle montre que pour une durée de diffusion supérieure à 15 minutes ou un coefficient de diffusion supérieur à  $5.10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$  (ordre de grandeur du coefficient de diffusion de l'oxygène), il est nécessaire de prendre en compte l'épaisseur finie du film. Dans le cas de l'hydrogène ( $D \approx 5.10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ), la diffusion est considérée comme instantanée à travers un film d'une telle épaisseur.

#### Diffusion dans un solide bi-couche

Un cas intéressant pour l'activation de films getter sous ultravide est le cas d'une couche d'épaisseur  $h$  ( $0 < z < h$ ) avec une concentration initiale  $C_0$  sur une couche d'épaisseur  $L$  ( $h < z < L$ ) initialement vierge. Dans ce cas le profil de concentration est donné par [Cra75] :

$$C(z, t) = C_0 \left\{ \frac{h}{L} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin\left(\frac{n\pi h}{L}\right) \exp\left(-D \frac{n^2 \pi^2 t}{L^2}\right) \cos\left(\frac{n\pi z}{L}\right) \right\} \quad (\text{II-19})$$

#### Autres cas

Certaines solutions analytiques existent pour d'autres cas plus complexes mais elles impliquent un nombre additionnel de paramètres qui les rendent difficiles à exploiter.

Notons que les modèles ci-dessus supposent une diffusion linéaire sans changement du coefficient de diffusion avec la concentration, ce qui est discutable pour de grandes concentrations d'espèces diffusées, et dans le cas de l'oxygène, car les oxydes sont des barrières de diffusion. Une manière de prendre en compte la dépendance du coefficient de diffusion avec la concentration est de considérer comme coefficient de diffusion local la moyenne harmonique pondérée par les fractions volumique de l'oxyde et du métal [Zum15]. Par exemple pour l'oxygène :

$$D = \frac{1}{\frac{f_{ox}}{D_{ox}} + \frac{1-f_{ox}}{D_M}} \quad (\text{II-20})$$

Avec :

$f_{ox}$  : la fraction volumique d'oxyde

$D_{ox}, D_M$  : le coefficient de diffusion dans l'oxyde ou dans le métal

### 4.1.2. Diffusion dans un matériau polycristallin

Les modèles de diffusions présentés ci-dessus sont valables pour des matériaux solides homogènes. Dans le cas de films micro ou nanocristallins et à basse température la diffusion se produit, au moins initialement, de manière prépondérante via les joints de grains. Dans le cas de joints de grains perpendiculaires à la surface (structure uniquement colonnaire), la diffusion par les joints de grains peut se produire selon trois cinétiques principales, proposées par Harrison [Har61] et appelées de type A, B et C. Depuis, des régimes intermédiaires AB et BC ont été identifiés et les limites entre les différents régimes ont été raffinées à partir de simulations Monte Carlo [Bel11]. Les 3 régimes A, B et C sont schématisés dans la Figure II-7 avec les limites établies par Belova *et al.* [Bel11].

Avec :

$x$  : l'axe horizontal (dans le plan du film)

$z$  : l'axe vertical (normal à la surface du film)

$\delta$  : la largeur de joint de grain (typiquement considérée  $\sim 0,5$  nm)

$D_L$  : le coefficient de diffusion dans le réseau cristallin (dans les grains) ( $L =$  lattice)

$D_{gb}$  : le coefficient de diffusion dans les joints de grain ( $gb =$  grain boundaries)

$D_{eff}$  : le coefficient de diffusion effectif

$L$  : la largeur de grain

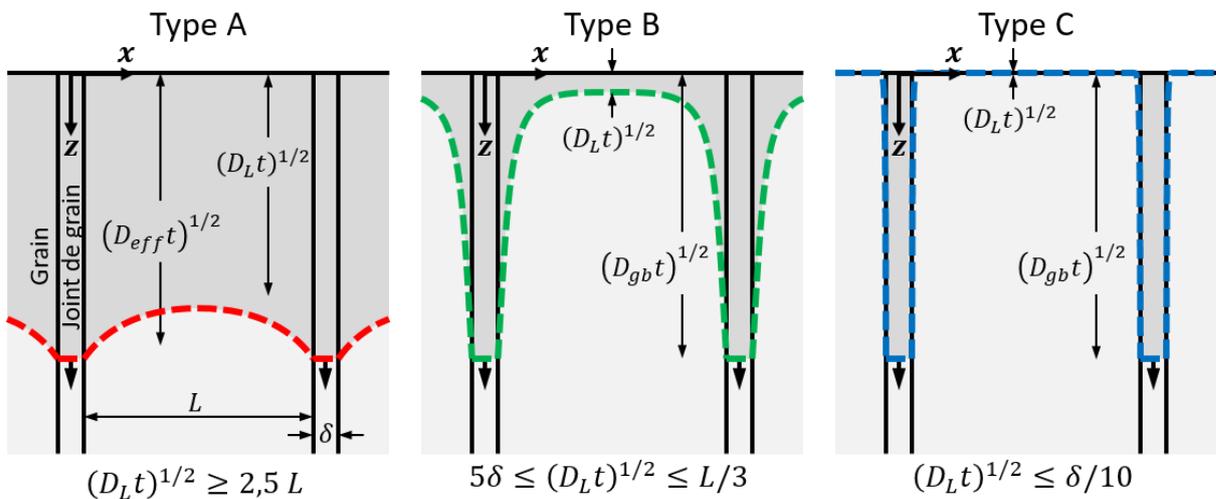


Figure II-7 : Représentation schématique des cinétiques de diffusion de type A, B et C selon Harrison avec les limites établies par Belova (les lignes pointillées sont des contours d'isoconcentration, la source de diffusion se trouve en haut)

#### Cinétique de diffusion de type A ( $\sqrt{D_L t} > 2,5 L$ )

Le comportement de diffusion dans la cinétique A intervient à parts équivalentes dans les joints de grains et dans le grain (Figure II-7-A). Ce type de diffusion se produit pour une distance entre les grains assez faible, lorsque la longueur de diffusion de réseau (dans les grains) est au moins 2,5 fois supérieure à la largeur de grain ( $\sqrt{D_L t} > 2,5 L$ ), autrement dit lorsque la longueur de diffusion est bien plus grande que la distance entre les grains (le rapport d'échelle  $x/z$  de la Figure II-7-A n'est pas respecté). Les grains sont alors trop petits pour une dissociation de la diffusion. Celle-ci passe en premier par les

jointes de grains mais se propage immédiatement à l'environnement proche. Il n'y a donc pas de gradient de diffusion important selon l'axe  $x$ .

La diffusion selon cette cinétique de type A est plus importante et plus rapide que dans les autres régimes. La diffusivité effective  $D_{eff}$  s'en voit renforcée avec une énergie d'activation plus basse [Gup88]. Pour des joints de grains avec des parois verticales et parallèles, elle peut être décrite par l'équation de Hart :

$$D_{eff} \simeq (1 - g)D_L + gD_{gb} \quad (II-21)$$

Où  $g$  est le facteur d'occupation de site donné par :

$$g = 4\delta/L \quad (II-22)$$

Typiquement, dans les matériaux massifs  $g \leq 10^{-5}$  mais dans les films minces les valeurs de  $g$  sont de l'ordre de  $10^{-2}$ . En conséquence, le deuxième terme devient prépondérant dans les films minces [Gup88]. D'autres expressions de la diffusivité effective ont été proposées pour des grains cubiques et d'autres cas [Bel07].

**Cinétique de diffusion de type B ( $5\delta \leq \sqrt{D_L t} \leq L/3$ )**

Dans le cas de grains plus massifs, la diffusion est en revanche très majoritairement au niveau des joints de grains (Figure II-7-B). Il existe une diffusion dans les grains à partir des joints de grain mais les joints de grains sont suffisamment espacés pour être supposés isolés. On considère que ce régime de diffusion se produit lorsque la taille des grains est supérieure à trois fois la longueur de diffusion dans le réseau cristallin. Dans ce cas, la diffusion au cœur du grain forme un plateau à la profondeur  $z = \sqrt{D_L t}$ . La diffusion au cœur du joint de grain atteint la longueur  $z = \sqrt{D_{gb} t}$ . Au bord du joint de grain, la diffusion est faible puisqu'elle se fait selon le coefficient de diffusion de la phase cristalline.

**Cinétique de diffusion de type C ( $\sqrt{D_L t} \leq \delta/10$ )**

Enfin, dans le cas où la longueur de diffusion dans le réseau est très petite devant la largeur du joint de grain, l'intégralité de la diffusion se fait par le joint de grain.

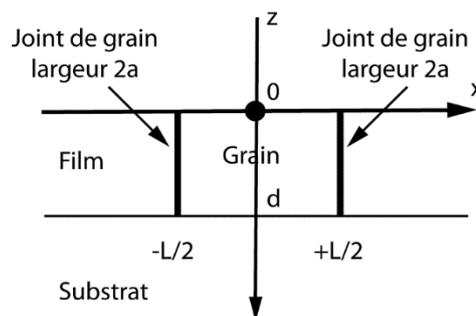


Figure II-8 : Modèle de calcul de la diffusion dans un polycristal (les joints de grains sont parallèles, le coefficient de diffusion est  $D_{gb}$  dans les joints de grains et  $D_L$  dans les grains)

Pour certains de ces régimes de diffusion et quelques jeux de conditions aux limites, la diffusion dans des matériaux avec des joints de grains isolés ou multiples peut être modélisée analytiquement (voir par exemple [Gil76a, Gil76b, Gup88, Pre96, Pre06, Suz61]). Un modèle 2D avec des joints de grains verticaux et parallèles (Figure II-8) est généralement considéré comme ce qui peut être approximativement en adéquation avec la structure colonnaire souvent observée dans les films getters. Néanmoins l'acquisition des paramètres nécessaires pour appliquer ces modèles nécessite de pouvoir disposer de monocristaux du matériau et/ou de pouvoir varier la taille des grains, et/ou de

pouvoir mesurer des profils de diffusion avec une résolution élevée en profondeur. A ce stade de nos travaux sur les films getter à base d'yttrium, les données sont insuffisantes pour appliquer ces modèles et donc une analyse détaillée de ces modèles ne sera pas présentée ici.

Pour tenir compte de la forme et de la taille des grains, de la ségrégation aux joints de grain qui produit une discontinuité de la concentration entre le grain et le joint de grain, du mouvement des joints de grain, d'une concentration de surface variable ou d'autres effets, des modélisations numériques par différences finies, éléments finis ou par méthode Monte Carlo sont nécessaires (voir par exemple [Jas20, Bel12, Zum15]).

#### **4.1.3. Diffusion avec réaction dans le volume (sorption)**

Les espèces diffusantes, atomes, ions ou molécules, peuvent réagir avec les éléments du film et être piégées de manière réversible ou irréversible. C'est la situation qui est recherchée pour obtenir une sorption irréversible ou au moins partiellement irréversible des gaz. Le piégeage est dû en premier lieu à des défauts résultant notamment de la présence de joints de grains. Ceci conduit également à une augmentation de la limite de solubilité effective par rapport au même matériau monocristallin. C'est une autre raison pour laquelle une densité de joints de grains élevée est recherchée dans les films getter. Par ailleurs, si la concentration atteint la limite de solubilité à une température  $T$ , la formation de précipités peut se produire si la température est réduite car la limite de solubilité est généralement une fonction croissante de la température. Dans le cas du *packaging* sous vide, cette situation peut éventuellement correspondre au refroidissement après scellement de la cavité du *packaging*. Enfin, si la concentration de l'espèce diffusante devient suffisamment importante, un composé défini stable comme un oxyde ou un hydrure peut se former si cela est thermodynamiquement favorable.

Le piégeage en volume produit une réduction variable de la concentration d'espèces diffusantes. Ceci peut être globalement pris en compte de manière simplifiée dans la modélisation de la diffusion en introduisant un terme de perte proportionnel à la concentration à la profondeur  $z$  dans l'équation de diffusion de Fick [Sak01, Sel14] ou en reformulant les équations de Fick [Leg13].

En fait les pièges sont souvent de types multiples (lacunes, dislocations, joints de grains, précipités, ...) et de nombreux autres phénomènes sont mis en jeu lors de la diffusion comme la présence et la génération de contraintes mécaniques qui altèrent la diffusion, la présence de gradients de potentiels (électro)chimiques et la ségrégation aux joints de grains et aux interfaces, etc.

Pour prendre en compte ces effets et/ou d'autres effets comme la présence d'un substrat perméable avec ou sans effet de résistance à la diffusion à l'interface film-substrat, une concentration variable à la surface, la variation d'épaisseur de la couche superficielle, le cas de multicouches, ... , de très nombreux modèles analytiques et numériques sophistiqués par différences finies, par éléments finis ou par d'autres méthodes ont été proposés, notamment dans le cas de la diffusion de l'hydrogène dans les métaux massifs (voir par exemple : [Svo12, Tor15, Elm20, Li20, Dia16, Fuk85, Suz20]).

Même dans le cas d'un seul gaz et d'un seul film, le développement de tels modèles nécessite un temps d'étude et de développement très conséquent. Dans cette thèse où de nombreux alliages de composition variable et un mélange de gaz (pression partielle d'air) a été utilisé dans la majorité des expériences, l'approche expérimentale été privilégiée et l'analyse détaillée et la mise en œuvre de modèles avancés n'a pas été entreprise.

**Diffusion avec réaction à la surface et/ou à l'interface : cas de l'oxydation des métaux**

La pression dans une cavité d'encapsulation sous vide n'est pas suffisamment faible pour exclure une oxydation de la surface pendant l'activation thermique du film getter. Il convient donc d'examiner les mécanismes d'oxydation et leur modélisation. Nous allons donc présenter très succinctement les principaux modèles d'oxydation des métaux et les cinétiques d'oxydation résultantes.

Très schématiquement, l'oxydation d'un métal peut résulter :

i) soit de la diffusion d'ions (anions) oxygène dans le film en croissance accompagnée d'une réaction avec le film non oxydé (ou le substrat sous-jacent) ;

ii) soit de l'exodiffusion des ions (cations) du métal pur (ou du substrat) à travers le film accompagnée d'une réaction à la surface ;

iii) soit de la diffusion des ions oxygènes et des ions métalliques avec croissance à l'intérieur du film en croissance : reformation d'une molécule de gaz.

L'oxydation conduit à une croissance d'un film d'oxyde à la surface et à une consommation du matériau sous-jacent. Ceci peut être exploité pour mesurer la cinétique d'oxydation par voie électrique, au moins pour les matériaux cristallins où la diffusion est spatialement homogène (voir Chapitre III - 2.3). Le rapport entre le volume molaire d'oxyde formé et le volume de métal consommé est appelé le facteur de Pilling-Bedworth. Il est donné par :

$$\frac{V_{ox}}{V_{m\acute{e}tal}} = \frac{M_{ox} \rho_{m\acute{e}tal}}{\alpha M_{m\acute{e}tal} \rho_{ox}} \quad (II-23)$$

Avec :

$V_{ox}, V_{m\acute{e}tal}$  : les volumes de l'oxyde et du métal

$M_{ox}, M_{m\acute{e}tal}$  : les masses molaires de l'oxyde et du métal

$\rho_{ox}, \rho_{m\acute{e}tal}$  : les masses volumiques de l'oxyde et du métal

$\alpha$  : le coefficient stœchiométrique du métal dans l'oxyde

Le rapport entre l'épaisseur d'oxyde et l'épaisseur de métal est approximativement donné par :

$$\frac{t_{ox}}{t_{m\acute{e}tal}} = \left( \frac{V_{ox}}{V_{m\acute{e}tal}} \right)^{1/3} \quad (II-24)$$

Avec :

$t_{ox}, t_{m\acute{e}tal}$  : les épaisseurs de l'oxyde et du métal

L'épaisseur de métal consommée est alors :

$$t_{m\acute{e}tal} = \frac{t_{ox}}{\left( \frac{V_{ox}}{V_{m\acute{e}tal}} \right)^{1/3}} \quad (II-25)$$

Le Tableau II-2 donne les valeurs des rapport volumiques et d'épaisseur entre l'oxyde et le métal pour l'yttrium et les autres éléments considérés dans ces travaux de thèse.

Elément	Si	V	Ti	Y	Zr		
Masse atomique (u. m. a.)	28,0855	50,94	57,867	88,906	91,224		
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	2,3290	6,0	4,51	4,47	6,5		
Coefficient de dilatation thermique (ppm/K)	2,6	8,4	8,6	10,6	5,7		
<b>Oxyde</b>	SiO <sub>2</sub>	VO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>
Masse molaire (g/mol)	60,082	82,939	149,878	181,877	89,8658	225,808	123,22
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	2,2	4,57	4,87	3,36	4,23	4,84	5,68
$\frac{V_{ox}}{V_{m\acute{e}tal}}$	2,2647	2,1377	1,8125	3,188	1,6558	1,173	1,546
$\frac{t_{ox}}{t_{m\acute{e}tal}}$	1,3132	1,288	1,219	1,472	1,288	1,0546	1,183

Tableau II-2 : Masses atomiques et volumiques de métaux de transition et du silicium et rapports volumiques et épaisseurs des oxydes et du métal ou du semiconducteur

Un rapport de Pilling-Bedworth > 1 produit une contrainte compressive dans le film d'oxyde et une croissance globale de l'épaisseur du film oxydé. Ceci est le cas pour l'yttrium, le titane, le zirconium, le vanadium et le silicium (Tableau II-2). L'état de contrainte dans le film d'oxyde dépend également d'autres paramètres comme la différence de structure de l'oxyde et du métal, la température (contraintes thermomécaniques), ... Ceci a une influence sur la cinétique de croissance, au moins à haute température.

L'oxydation des métaux étant à l'origine de la corrosion et étant impliquée dans la catalyse, une littérature très abondante a été consacrée depuis près d'un siècle à son étude. De nombreux modèles et leurs variantes ont été proposés pour prédire l'oxydation des métaux dans différentes conditions (Wagner, Deal and Grove, Cabrera-Mott, Fehlner-Mott, Wagner, MacDonald, modèle généralisé, ...) mais surtout à la pression atmosphérique, dans des liquides ou à très basse pression. Il y a donc un manque d'études à des pressions intermédiaires, qui est précisément le cas qui nous intéresse, comme cela a été souligné par J. Schnadt *et al.* [Sch18].

Pour la passivation à l'air de films métalliques à température ambiante, le modèle le plus considéré est le modèle de Cabrera-Mott [Cab49]. Ce modèle considère que l'oxydation est due à la migration des ions métalliques interstitiels à travers l'oxyde et qu'elle est contrôlée par le champ électrique autogénéré dans le film par effet tunnel des électrons jusqu'à l'oxygène chimisorbé en surface [Zho18, Lut18]. Ce modèle conduit à une cinétique d'oxydation dite inverse logarithmique de la forme :

$$\frac{d(zt)}{dt} = A \exp\left(\frac{B}{z}\right) \quad \text{ou} \quad \ln\left(\frac{dz(t)}{dt}\right) = \ln(A) + B/z \quad (\text{II-26})$$

Ou encore :

$$\frac{1}{z(t)} = A - B \ln(t) \quad (\text{II-27})$$

Où  $A$  et  $B$  sont des constantes.  $A$  dépend entre autres de l'épaisseur limite qui augmente avec la pression partielle de gaz oxydant et varie avec l'espèce oxydante.

Ce modèle est aussi valide pour la plupart des métaux purs jusqu'à une certaine épaisseur très mince  $z_1$  liée à  $B$  pour des températures inférieures à 100 – 200 °C, ou à plus haute température mais seulement pour l'oxydation initiale.

Le modèle de Mott-Cabrera a été étendu aux alliages binaires. Sans entrer dans les détails, notons que qualitativement, l'énergie libre et la température déterminent l'oxydation. L'élément dont l'oxyde a l'énergie libre la plus négative sera oxydé en premier.

Pour une épaisseur supérieure à  $z_1$  et jusqu'à une autre épaisseur critique  $z_d$ , la croissance est contrôlée par la dérive des ions et les effets de charge d'espace [Muk18].  $z_d$  est lié à la longueur de Debye d'écrantage du champ électrique et est de l'ordre d'une fraction de  $\mu\text{m}$  à quelques  $\mu\text{m}$ . La cinétique suit une loi inverse logarithmique avec un taux de croissance tel que [Muk18] :

$$\ln\left(\frac{dz}{dt}\right) = A + \frac{B}{z} - Cz \quad (\text{II-28})$$

Au-delà de  $z_d$  le champ électrique devient négligeable, la croissance est limitée par la diffusion et est parabolique, elle est décrite par le modèle de Wagner :

$$z^2(t) = At \quad \text{soit} \quad \frac{dz}{dt} = \frac{A}{2z} \quad (\text{II-29})$$

En fait, en pratique pour les films minces il peut être difficile de déterminer la loi de dépendance de la cinétique.

Dans les parties suivantes, nous ferons un survol non exhaustif des résultats publiés pour l'yttrium, le zirconium, le titane et le vanadium et les alliages Y-Zr, Y-Ti, et Y-V concernant la diffusion d'oxygène et l'oxydation puis concernant la diffusion de l'hydrogène et l'hydrogénation dans ces matériaux. Puis nous examinerons le cas du silicium afin d'estimer si un substrat de silicium peut être considéré comme une barrière de diffusion et donc comme un substrat imperméable pour un film getter. Enfin, la possibilité de formations de siliciures sera brièvement examinée.

## 4.2. Diffusion, oxydation et hydrogénation des films getter

Les données sur la diffusion de gaz dans les alliages getter Y-Zr, Y-Ti et Y-V étudiés dans cette thèse sont quasiment inexistantes et il y a peu de données pour l'yttrium sauf pour l'hydrogène. Quand les données existent elles sont essentiellement pour des matériaux massifs et souvent à haute température et à pression atmosphérique. Il existe en revanche des données sur l'oxydation à basse température du vanadium, du titane et du zirconium purs et sur l'hydrogénation de ces métaux et de l'yttrium. Néanmoins comme pour l'adsorption, il y a peu de résultats dans le régime de pressions intermédiaires entre l'ultravide et la pression atmosphérique donc les données doivent être considérées avec précaution pour leur application aux films getter.

Dans les films getter polycristallins, la diffusion de l'oxygène, de l'azote et du carbone est probablement substitutionnelle alors que la diffusion de l'hydrogène est très vraisemblablement interstitielle comme dans les autres métaux ce qui explique les coefficients de diffusion très élevés de l'hydrogène. Lorsque le film getter est amorphe la diffusion peut-être soit liée aux défauts comme dans les cristaux, soit liée à un mécanisme de type collectif.

Les films getter peuvent être amorphes mais une microstructure nanocristalline est usuellement recherchée pour favoriser la diffusion et la solubilité grâce à une densité de joints de grains élevée. Le dépôt à faible température des films getter et leur caractère réfractaire conduit à des tailles de grains généralement très faibles ( $< 50 \text{ nm}$ ). Pendant le scellement de la cavité du packaging à  $250 - 300 \text{ }^\circ\text{C}$ , la longueur de diffusion de l'oxygène dans les films getter est généralement plus grande que la taille des grains et donc un régime de diffusion de type A est attendu sauf pour le titane et le zirconium qui, d'après le Tableau I-8 ont une très faible longueur de diffusion de l'oxygène correspondant au régime BC ou C. Pour l'hydrogène, un régime de diffusion de type A est attendu pour tous les films. A

température ambiante, les longueurs de diffusion de l'oxygène, de l'azote ou du carbone peuvent être faible ou élevée devant la taille des grains et donc une cinétique de type B, BC, ou C est possible selon le matériau et la durée considérée.

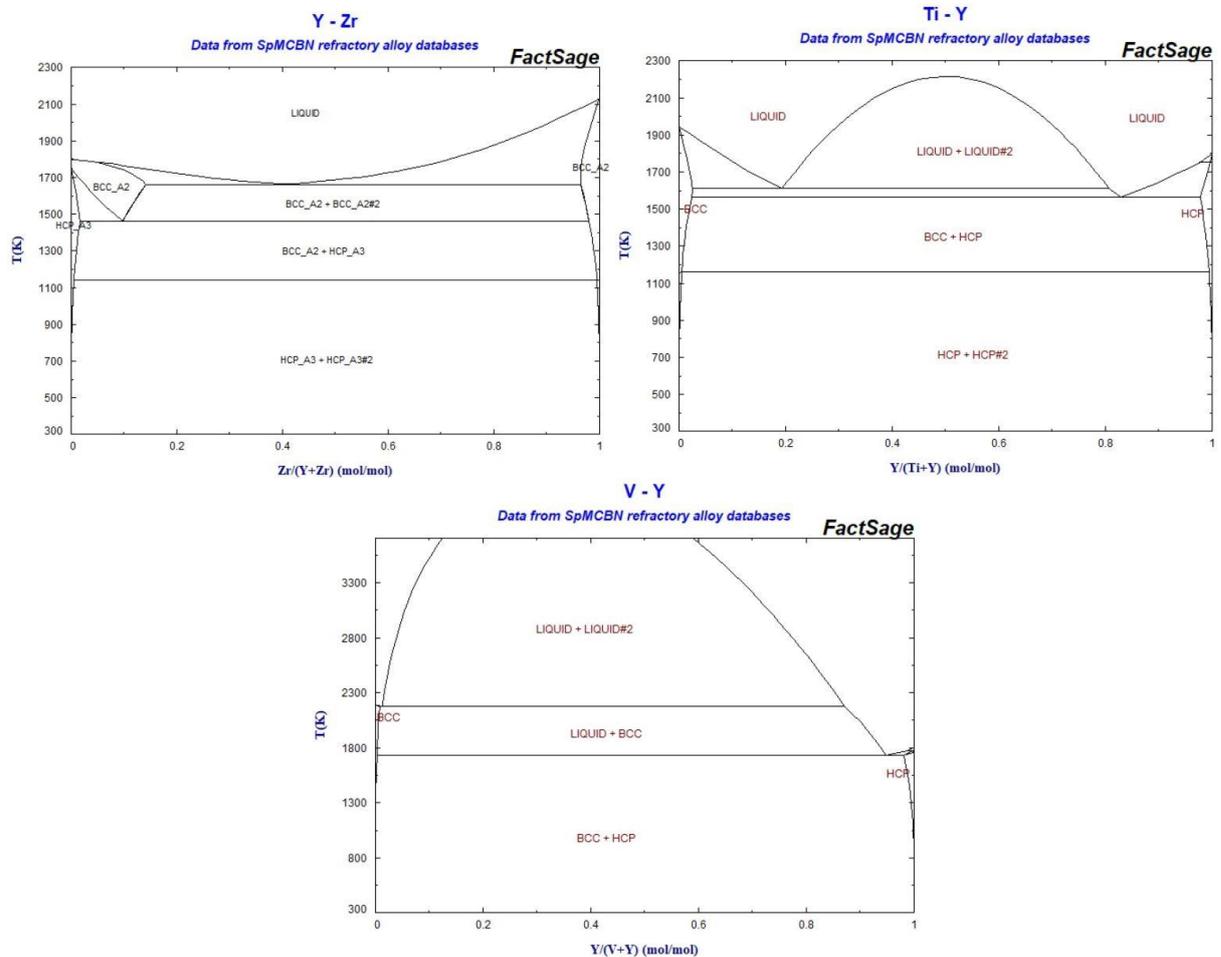


Figure II-9 : Diagrammes de phases de Y-Zr, Y-Ti et Y-V [SpMCBN]

Les diagrammes de phase des alliages Y-Zr, Y-Ti et Y-V étudiés comme matériaux getter dans cette thèse ne comportent pas de formation de composés intermétalliques (Figure II-9) et les solubilités de Ti, Zr et V dans l'yttrium et inversement sont quasi nulles aux températures d'utilisation des films getter (< 350 °C). Il est donc intéressant d'examiner l'oxydation et l'hydrogénation de l'yttrium et des autres éléments simples (Zr, Ti, V) contenus dans ces alliages. Ceci est effectué de manière succincte et non exhaustive dans la suite. Nous examinerons ensuite la diffusion de l'hydrogène et de l'oxygène dans le silicium et la formation de siliciures.

#### 4.2.1. Diffusion de l'oxygène et oxydation des films getter

Dans cette partie nous allons rapidement présenter une revue rapide des informations disponibles sur l'oxydation de l'yttrium et de Zr, Ti et V.

##### Yttrium

D'après le diagramme de phase Y-O [Oka11], l'yttrium a un seul oxyde,  $Y_2O_3$  de structure cubique qui est très stable (Figure II-10).

L'énergie de formation de l'oxyde d'yttrium ( $Y_2O_3$ ) à 25 °C par l'atome d'oxygène est fortement négative (exothermique) par rapport à la plupart des oxydes. En d'autres termes, l'yttrium a une très forte affinité à l'oxygène. En conséquence l'yttrium réduit la plupart des autres oxydes qui peuvent donc jouer le rôle de catalyseurs.

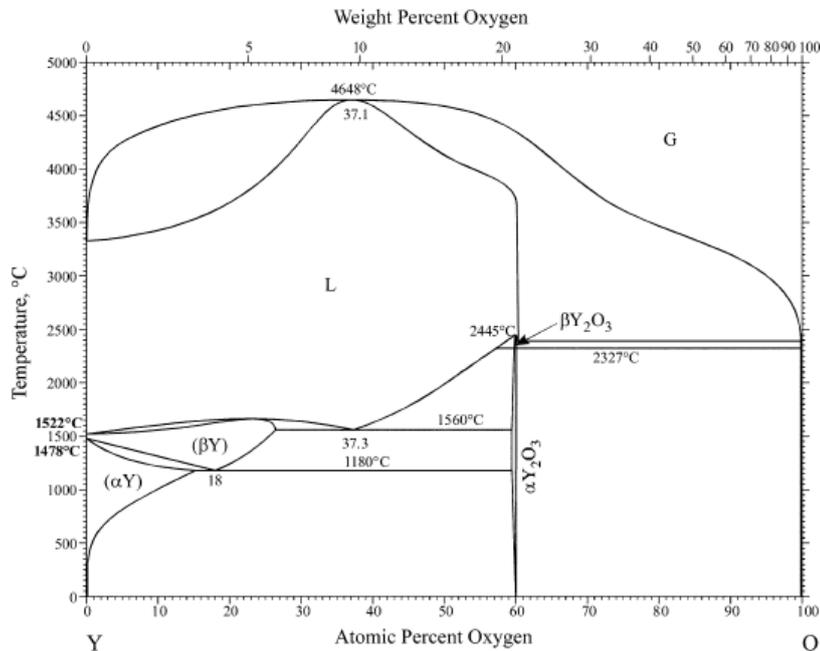


Figure II-10 : Diagramme de phases de Y-O [Oka11]

L'yttrium a aussi une forte affinité avec l'hydrogène (voir plus bas). C'est donc un matériau difficile à élaborer sans contamination en oxygène et en hydrogène. Ainsi d'après A. E. Curzon *et al.* [Cur78], un film d'yttrium évaporé avec une pression résiduelle de  $7 \cdot 10^{-7}$  mbar serait en fait un film de  $YH_2$ , et pour une évaporation sous ultravide, la contamination initiale en hydrogène mesurée par J. N. Huiberts *et al.* [Hui96] est de 8 %. Ceci pourrait expliquer la disparité des résultats publiés sur l'oxydation des films d'yttrium "purs" car la présence d'hydrogène réduit l'oxydation et la pression résiduelle pendant le dépôt n'est pas toujours précisée.

L'oxydation à température ambiante de l'yttrium a été étudiée pour des films polycristallins par J. N. Huiberts *et al.* [Hui96] et pour de l'yttrium Y(001) cristallin par A. R. Wildes *et al.* [Wil96] et M. Ay *et al.* [Ay08].

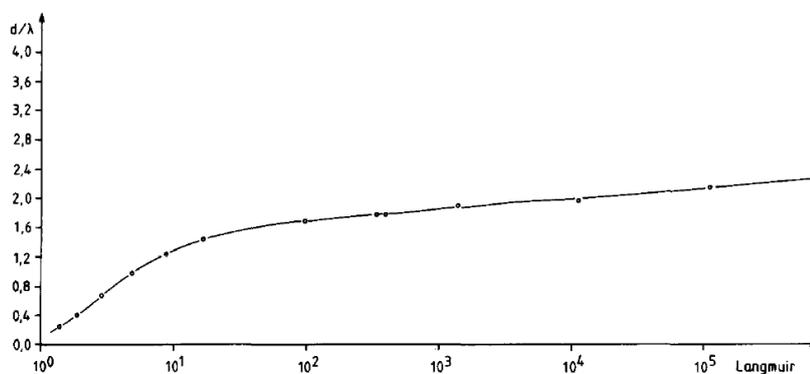


Figure II-11 : Cinétique d'oxydation à l'air ambiant de l'yttrium évaporé d'après R. Reichl [Rei86] (l'épaisseur d'oxyde est normalisée par  $\lambda = 3,3$  nm)

Selon R. Reichl *et al.* [Rei86], à l'air ambiant la surface de films d'yttrium évaporés s'oxyde rapidement puis lentement selon une croissance logarithmique (Figure II-11). A l'air ambiant, l'épaisseur d'oxyde formé atteint 9,5 nm au bout de 10 min seulement et elle croît de 1 nm supplémentaire au bout d'environ un jour [Rei86]. Ceci indique que le coefficient de diffusion de l'oxygène est  $\geq 10^{-15}$  cm<sup>2</sup>/s. D'après ces travaux, pour une pression de  $10^{-3}$  mbar pendant 1 heure (exposition de  $3,6 \cdot 10^6$  L : 1 Langmuir =  $10^{-6}$  Torr pendant 1 s), l'épaisseur d'oxyde serait d'environ 8 nm.

Une croissance logarithmique d'oxyde a aussi été observée à l'air ambiant par A. K. Burnham *et al.* [Bur87] pour des films pulvérisés mais avec une épaisseur d'oxyde formé au bout de 2 heures égale à 5 nm seulement. J. N. Huiberts *et al.* [Hui96] ont observé une couche superficielle avec des îlots de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 5 nm et des canaux verticaux d'oxyde de 175 nm dus aux joints de grains, sur un film exposé à l'air et recouvert d'une couche trop fine de palladium. Un résultat similaire a été reporté par S. J. Van der Molen *et al.* [van99]. Pour de l'yttrium monocristallin Y(0001) l'oxydation à l'air produit un oxyde de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> d'environ 5 nm d'épaisseur [Wil96] ou de 2,5 nm de YO<sub>x</sub>H<sub>x</sub> avec des précipités pouvant pénétrer à travers le film épitaxié de 30 nm [Ay08]. Selon M. Krawczyk *et al.* [Kra18], après une exposition de feuilles de Y avec une dose d'oxygène d'environ 250 L (Langmuir), le rapport O/Y est déjà saturé. Après une dose de 2430 L, un oxyde de YO<sub>1,48</sub> de 4,3 nm d'épaisseur a été formé. La présence d'hydroxyde et de liaisons métalliques Y-Y ont été détectés ce qui a été attribuée à la plus grande stabilité de Y(OH)<sub>3</sub> par rapport à Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et à une oxydation incomplète à température ambiante.

M. Gurvitch *et al.* [Gur87] ont étudié l'oxydation thermique de films d'yttrium. L'oxydation à 500 – 700 °C de Y/SiO<sub>2</sub>/Si pendant 2 h produit un film de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en surface et une couche intermédiaire amorphe attribuée à du silicate d'yttrium entre le film de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et le film de SiO<sub>2</sub> dont l'épaisseur est réduite. Pour des films de Y/Si, l'oxydation à ces températures produit une couche amorphe de silicate d'yttrium riche en yttrium avec des grains de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nous n'avons pas connaissance d'autres travaux sur l'oxydation de l'yttrium à basse température, notamment dans la gamme utile pour les films getters (150 – 350 °C).

Quelques auteurs ont étudié l'oxydation de l'yttrium à haute température. A 450 °C l'oxydation à l'air de l'yttrium massif suit une loi du type  $x^n = kT$  avec  $x$  le gain de poids par unité de surface,  $n = 2,74$  et  $k = 1,31 \cdot 10^{-5}$  [Car60]. A 514 °C le gain en poids obtenu par Borchardt pour 10 heures d'oxydation à l'air est de 0,6 mg/cm<sup>2</sup> [Bor64]. A 900 °C le coefficient de diffusion de l'oxygène atteint  $1,3 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s [Bor64] et la solubilité de l'oxygène n'est que de 5,1 %.

En conclusion, l'yttrium s'oxyde aisément à basse température mais présente finalement une forte résistance à l'oxydation à haute température car l'oxyde d'yttrium est une très bonne barrière de diffusion pour l'oxygène. C'est aussi une très bonne barrière de diffusion pour l'hydrogène et ses isotopes [Eng18]. L'oxyde d'yttrium est très stable thermiquement, et chimiquement sous une atmosphère réductrice [Eng17]. Pour un film getter, il est donc souhaitable de minimiser la formation d'oxyde superficiel.

### **Zirconium**

ZrO<sub>2</sub> est le seul composé stable du système Zr-O (Figure II-12). Pour une température inférieure à ~ 500 °C, l'oxygène reste en solution en gardant la structure  $\alpha$  du zirconium jusqu'à 29,1 % d'oxygène (ou l'une des nombreuses structures métastables) [Mas86], puis une biphasse  $\alpha$ -Zr + ZrO<sub>2-x</sub> subsiste jusqu'à 66 % d'oxygène où la phase monoclinique de ZrO<sub>2</sub> est formée [Ack77, Mas86]. L'oxydation du zirconium procède par diffusion des ions oxygène et réaction avec le métal [Cox68].

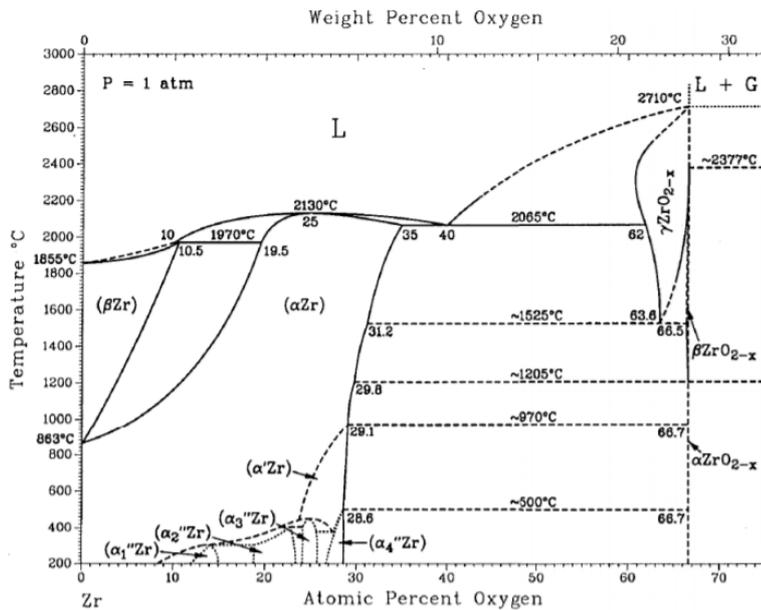


Figure II-12 : Diagramme de phases Zr-O [Mas86]

La Figure II-13 montre la cinétique d'oxydation sous ultravide du zirconium et du titane à différentes températures avec une pression partielle d'oxygène de  $2 - 3 \cdot 10^{-8}$  mbar [Lya05]. Elle montre que ces deux métaux, comme tous les matériaux getter des colonnes 4 et 5, s'oxydent à température ambiante, même à des pressions partielles d'oxygène très faibles. L'épaisseur de  $ZrO_2$  sature à une épaisseur voisine du nanomètre à température ambiante et à une épaisseur d'environ 2 nm à 250 °C en 30 min. Ceci correspond à des coefficients de diffusion de l'oxygène de  $5,5 \cdot 10^{-18}$   $cm^2/s$  et  $2,2 \cdot 10^{-17}$   $cm^2/s$  respectivement.

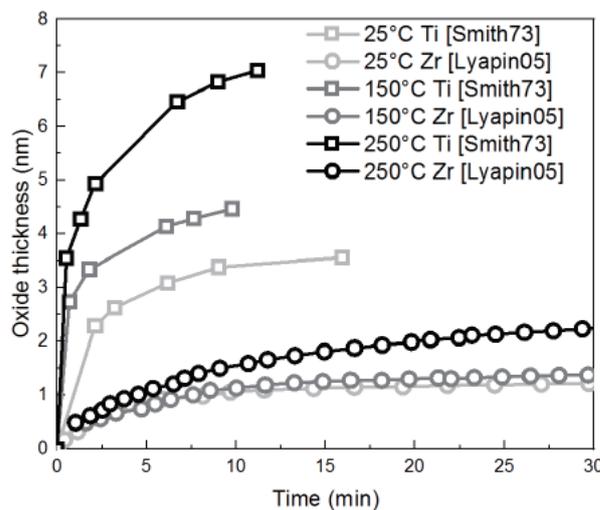


Figure II-13 : Cinétique d'oxydation du zirconium et du titane à différentes températures pour une pression partielle de  $1-3 \cdot 10^{-8}$  mbar [Lya05, Smi73]

### Titane

Beaucoup d'études de l'oxydation du titane massif ou d'alliages de titane massif ont été réalisées mais la plupart à haute température et à pression atmosphérique d'oxygène ou d'air. Nous nous limiterons essentiellement aux résultats obtenus à des températures modérées ( $< 600$  °C).

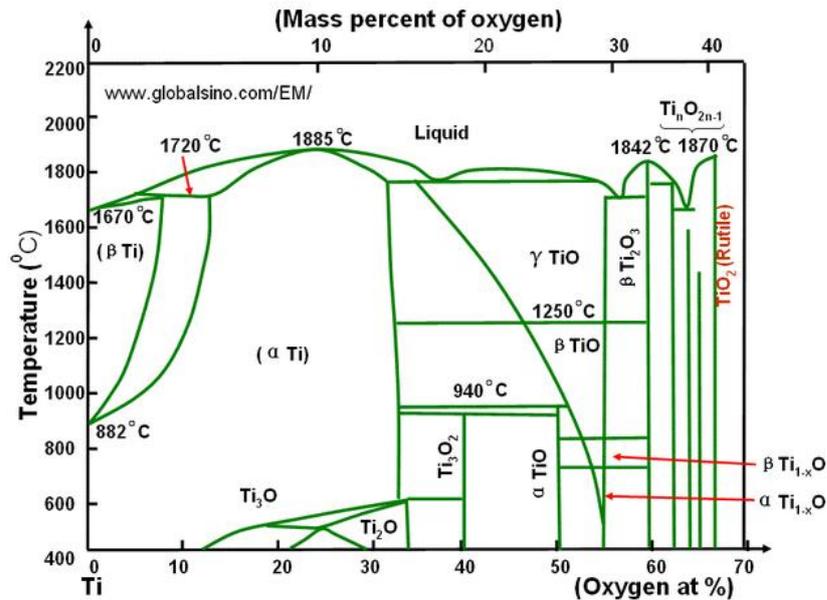


Figure II-14 : Diagramme de phases Ti-O [Glo]

Le diagramme de phase Ti-O (Figure II-14) montre qu'en plus de TiO<sub>2</sub> de nombreux sous-oxydes (Ti<sub>3</sub>O, Ti<sub>2</sub>O, TiO, ...) peuvent être formés par oxydation du titane.

Comme indiqué précédemment dans la Figure II-13, le titane s'oxyde rapidement même avec une très faible pression partielle d'oxygène : une couche de ~ 3,5 nm se forme en seulement 15 minutes avec une pression partielle de 2 – 3.10<sup>-8</sup> mbar [Smi73]. A très basse pression, une cinétique linéaire n'a été observée qu'au-delà de 390 °C. A plus basse température une croissance linéaire puis une croissance exponentielle attribuée à l'oxydation de joints de grains sur toute l'épaisseur a aussi été reportée.

L'oxydation sous ultravide de feuilles polycristallines de Ti nettoyées *in situ* par bombardement ionique et recuit a été étudiée en détail par XPS par Lu *et al.* [Lu00].

Avec une dose de O<sub>1</sub> de 3 L (Langmuir), le pic du titane oxydé croît et celui du titane à l'état métallique décroît avec la température jusqu'à 277 °C puis une inversion est observée au-delà. L'exposition de titane pur à de la vapeur d'eau à T ≥ 300 K ne produit que du TiO puis des oxydes plus riches en oxygène et l'oxydation de surface diminue au-delà de 277 °C. En accord avec d'autres travaux [Car90], l'oxydation du titane avec O<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O produit du titane avec un degré d'oxydation faible près de l'interface avec le métal et des états d'oxydation plus élevés lorsqu'on s'éloigne de l'interface. Une surface de titane quasiment pure est obtenue après recuit sous ultravide à 577 °C et seulement de l'oxygène atomique est détecté dans la phase gazeuse par spectrométrie de masse pendant la désorption.

A l'air ambiant une couche protectrice de ~ 9 nm est formée à température ambiante qui peut croître lentement jusqu'à 25 nm au bout de 4 ans. La composition de ce film est TiO<sub>2</sub> en surface, puis Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et TiO à l'interface avec le métal.

L'oxydation dans O<sub>2</sub> à pression atmosphérique à des températures dans la gamme 510 – 550 °C de films minces de Ti évaporés a été étudiée par G. Salomonsen *et al.* [Sal90]. Après une oxydation rapide jusqu'à 20 nm, la cinétique d'oxydation est linéaire avec une vitesse de l'ordre de 0,004 à 0,02 nm/s et une énergie d'activation de 2 eV. Des expériences avec un marqueur de Xe implanté ont montré que la croissance se produit surtout à l'interface métal-oxyde en croissance (transport d'oxygène) et dans

une moindre mesure à la surface (transport de métal). La mobilité de l'oxygène indique que l'oxygène est dissous. La cinétique est limitée par les réactions à la surface et à l'interface.

Des expériences d'oxydation du titane dans des conditions plus proches de l'utilisation de films getter ont été effectuées par M. Martin *et al.* [Mar94] (Figure II-15). L'oxydation est évaluée à partir du gain en masse du film, mesuré à l'aide d'une balance à quartz. Il est activé en présence d'O<sub>2</sub> à haute pression. La variation de fréquence  $\Delta f$  du quartz sur lequel le film de titane a été évaporé permet donc de déduire le nombre de monocouches équivalentes d'O<sub>2</sub> sorbées par le film.

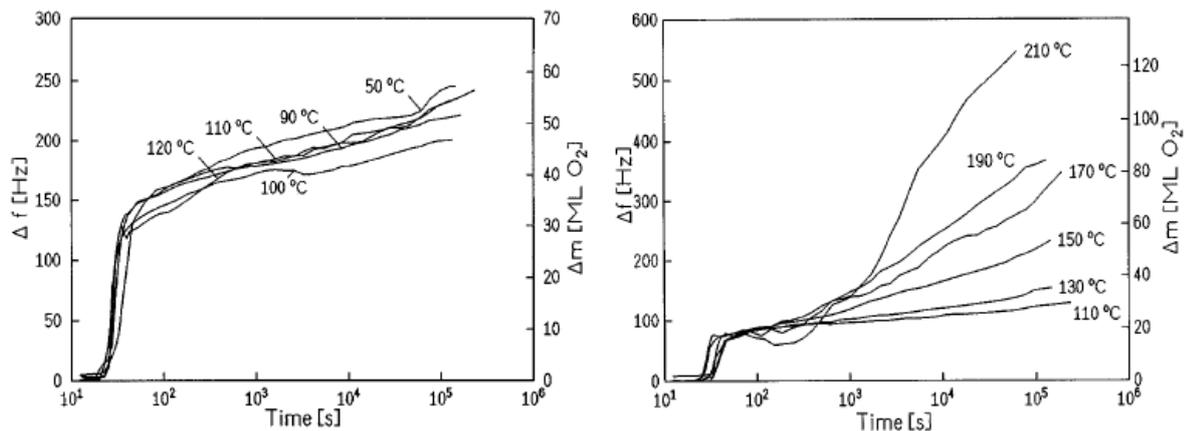


Figure II-15 : Cinétique d'oxydation de films de titane évaporés à différentes températures (pour une pression d'oxygène de  $7 \cdot 10^{-3}$  mbar ; ML = 1 monocouche de O<sub>2</sub> définie comme  $10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup> ou  $5,3 \cdot 10^{-8}$  g/cm<sup>2</sup> de phases de Ti-O)

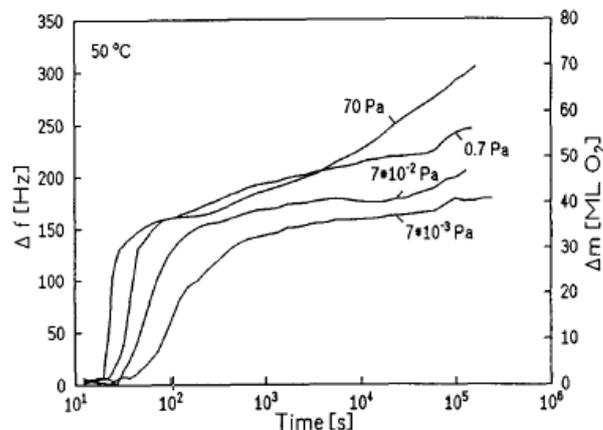


Figure II-16 : Cinétique d'oxydation à 50 °C de films de titane évaporés à différentes pressions d'oxygène

A plus basse température et à 0,7 Pa ( $7 \cdot 10^{-3}$  mbar), pour des films de titane évaporés, Martin *et al.* [Mar94] ont observé une croissance rapide puis une croissance logarithmique en dessous de  $\sim 130$  °C et une forte augmentation de la vitesse de croissance au-delà de 130 °C (Figure II-15). Lorsque la pression est diminuée la cinétique d'oxydation a une allure similaire mais avec un étalement dans le temps et inversement si la pression est augmentée (Figure II-16).

### Vanadium

Le diagramme de phase du système V-O (Figure II-17) montre que de très nombreuses phases simples ou mélanges d'oxydes de vanadium existent, surtout au-delà de 50 %<sub>at.</sub> d'oxygène [Mas86]. Ces oxydes de vanadium présentant une transition isolant-métal à différentes températures, ils ont fait l'objet d'un nombre considérable de publications. Comparativement, relativement peu de publications ont été consacrées à l'étude de l'oxydation du vanadium. Nous nous contenterons ici de

présenter quelques résultats publiés sur l'oxydation de film de vanadium évaporés ou pulvérisés à des températures inférieures à 500 °C.

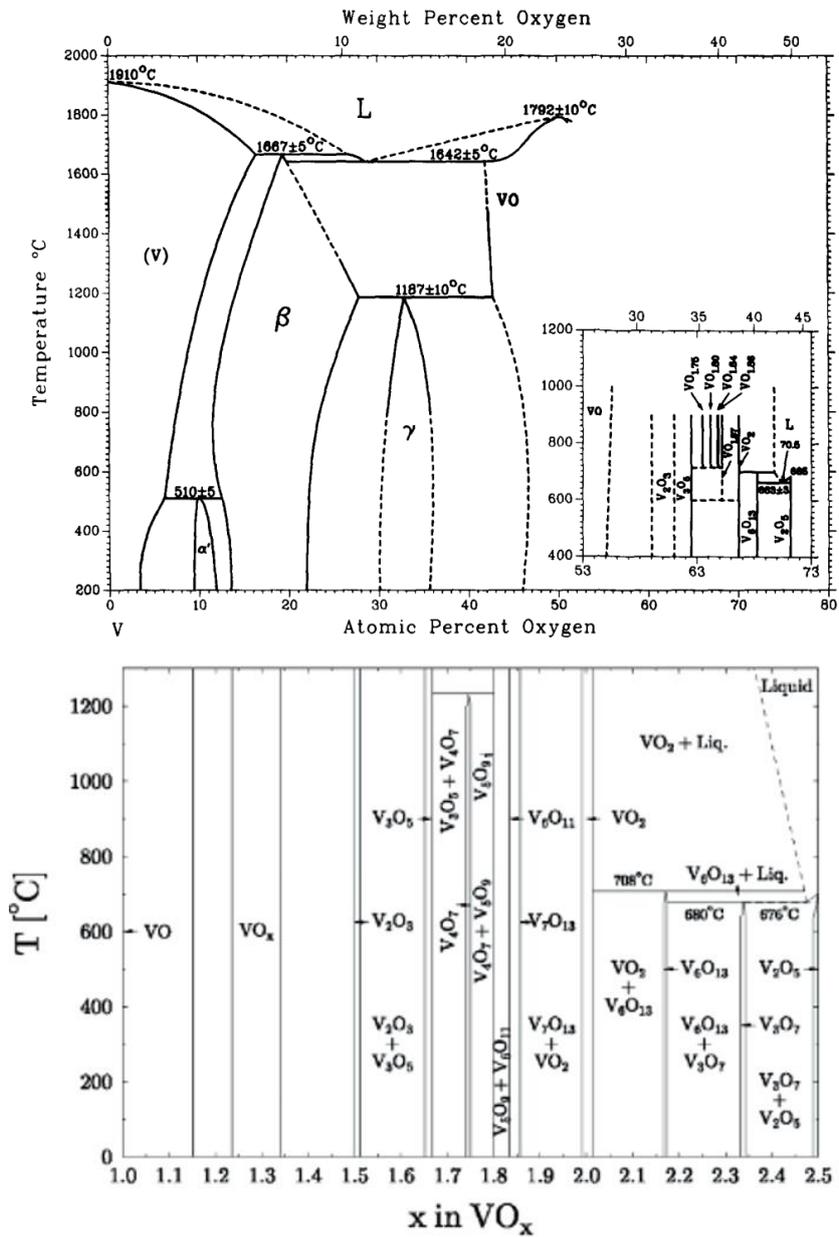


Figure II-17 : Diagrammes de phase V-O  
[Mas86] [Kat03]

La Figure II-18 montre la cinétique d'oxydation à 35 °C de films de vanadium purs pour différentes pressions d'oxygène [Gra90]. La cinétique d'oxydation dépend clairement de la pression et comporte trois étapes, une croissance de type Cabrera-Mott, puis, au-delà de 30 à 60 nm selon la pression, une croissance logarithmique quand le flux d'électrons par effet tunnel devient faible devant le flux d'ions oxygène ou métalliques, et enfin, quand l'épaisseur devient supérieure à 41 – 70 nm, une croissance parabolique limitée par la diffusion.

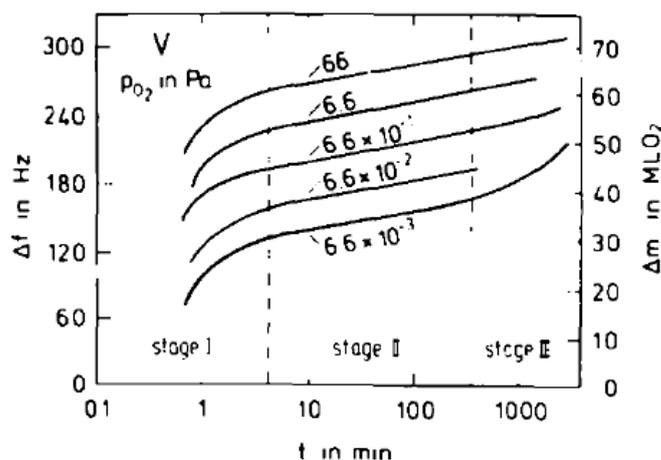


Figure II-18 : Oxydation de films de vanadium à 35 °C pour différentes pressions partielles d'oxygène (en Pa) [Gra90]

A 370 °C et pression atmosphérique de O<sub>2</sub>, l'oxydation thermique de films de vanadium évaporé est parabolique avec la croissance de deux oxydes de composition V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> (proche de VO<sub>2</sub>). L'énergie d'activation déterminée à partir de la consommation de vanadium est de 1,2 eV [Sal90].

A 450 °C, à l'air et à pression atmosphérique, un film de 120 – 130 nm de vanadium peut être transformé en VO<sub>2</sub> en seulement 30 s [Ash20] ou en ~ 4 heures à 400 °C et une pression de 0,08 – 0,025 Torr [Jia91].

Notons que selon D. S. Su *et al.* [Su02], V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> commence à se décomposer lors d'un recuit sous ultravide d'une heure à une température entre 200 °C et 400 °C, et à 600 °C l'oxyde résultant est V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. D'autres auteurs ont obtenus une surface exempte d'oxygène par un recuit de 5 min à 450 °C sous ultravide [Lin06] ou un oxyde V<sub>4</sub>O<sub>9</sub> et/ou V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> sur V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> après un recuit de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/V à 427 °C pendant 45 min [Mos91].

#### Alliages Y-Zr, Y-Ti et Y-V

Il n'y a pas ou peu de publications sur l'oxydation des alliages Y-Zr, Y-Ti et Y-V. Pour un alliage binaire, l'élément qui a l'énergie libre de formation d'un oxyde la plus négative devrait être oxydé en premier. Donc, selon les données du Tableau I-8 du Chapitre I, l'yttrium devrait être oxydé en premier pour l'alliage Y-Zr, mais la situation est moins claire pour Y-V et Y-Ti car Ti et V ont des sous-oxydes avec des chaleurs de formation plus négatives que Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 4.2.2. Diffusion de l'hydrogène et hydrogénation des films getter

A très faible concentration, l'hydrogène interstitiel est en solution solide sans changement de structure du métal hôte hormis un changement de paramètre de maille. A forte concentration d'hydrogène, de nouvelles phases peuvent être formées et en raison de la forte diffusivité de l'hydrogène, les phases avec différentes concentration d'hydrogène peuvent se séparer même à basse température.

##### Yttrium

La diffusion et le piégeage d'hydrogène dans l'yttrium massif et dans des films yttrium ont fait l'objet de nombreux travaux depuis ~ 25 ans notamment en raison des propriétés de stockage élevé de l'yttrium pour l'hydrogène et des propriétés de miroir optique commutable et photochromiques de

l'yttrium hydrogéné. Dans ce dernier cas les travaux ont essentiellement été menés à haute pression (~ 1 bar) et à température ambiante.

L'yttrium a une structure hexagonale compact (hcp). Cette structure comme la structure cubique à base centrée (fcc) a des sites d'occupation de l'hydrogène interstitiel plus favorables pour la diffusion que les matériaux cubiques à face centrées [Wip01].

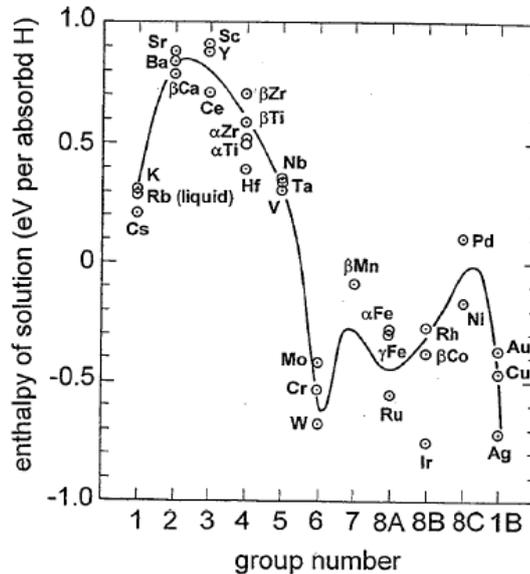
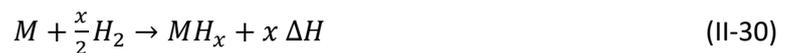


Figure II-19 : Enthalpie de solution pour l'absorption d'hydrogène des métaux d'après Wipf [Wip01]

L'yttrium a une enthalpie de solution  $\Delta H$  pour l'absorption d'hydrogène qui est positive et une des plus élevées parmi les métaux simples (Figure II-19) [Wip01]. L'enthalpie de solution est la chaleur émise ( $\Delta H > 0$ , réaction exothermique) ou acquise ( $\Delta H < 0$ , réaction endothermique) par atome d'hydrogène lors de l'absorption par le métal M. Cette absorption est décrite par l'équation II-30 :



Une valeur positive et élevée de  $\Delta H$  favorise l'absorption d'hydrogène par le métal [Wip01]. Notons que les autres métaux considérés pour les alliages getter comme V, Zr et Ti ont aussi une valeur de  $\Delta H$  positive mais moins élevée.

L'yttrium hydrogéné a différentes phases possibles (Figure II-20) dont les propriétés électriques et optiques sont très différentes :

- La phase  $\alpha$  hexagonale à basse concentration où l'hydrogène est en position interstitielle. A température ambiante cette phase subsiste jusqu'à la solubilité limite  $H/Y = 0,25$ . L'incorporation d'hydrogène augmente les paramètres de maille [Hui96] ;

- Une phase métallique cubique à face centrée (fcc)  $\beta$  de composition proche de  $YH_2$  et d'enthalpie de formation dans la gamme -224,5 kJ/mol à -226,7 kJ/mol [Kho14]. Cette phase est semi-transparente vers 1,8 – 1,9 eV ;

- Une phase hexagonale compact isolante  $\gamma$ - $YH_{3-8}$  avec une bande interdite de 2,6 – 2,66 eV. Cette structure est celle généralement observée mais une structure fcc a aussi été obtenue [Mon11] ;

- Des biphasés intermédiaires  $\alpha+\beta$  et  $\beta+\gamma$ .

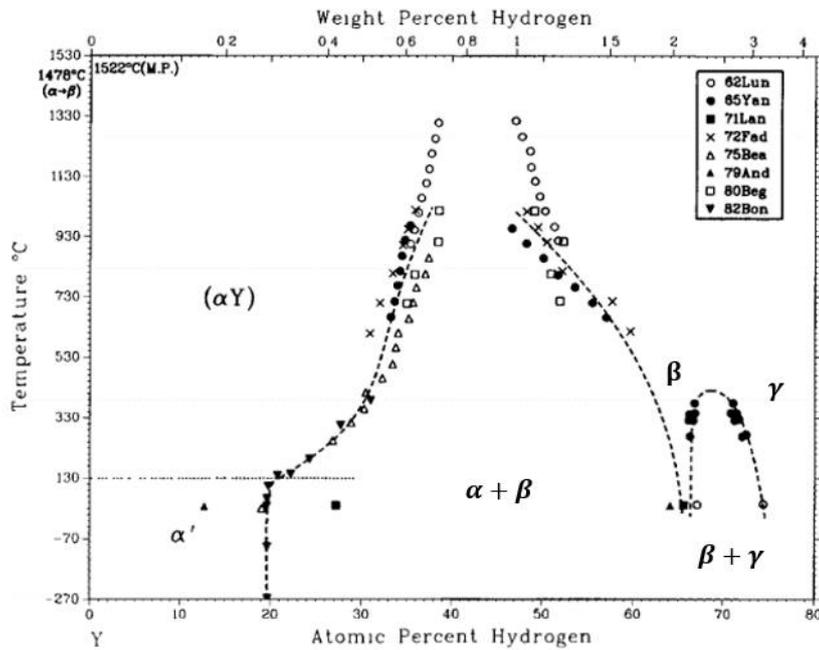


Figure II-20 : Diagramme de phase Y-H [Kha88]

La chaleur de formation pour transiter de la phase  $\beta$  à la phase  $\gamma$  est dans la gamme -30 à -44,9 kJ/mol [Hui96].

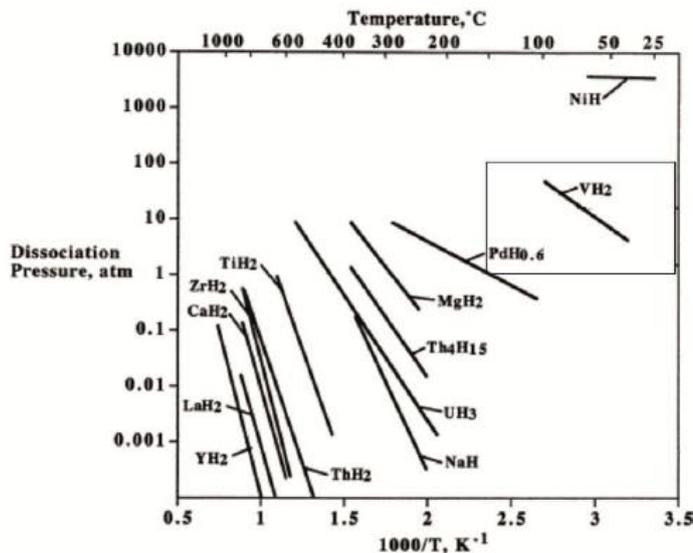


Figure II-21 : Pression de dissociation des di-hydrures en fonction de la température [Dor11]

La Figure II-21 montre les pressions de dissociation de différents dihydrides en fonction de la température [Dor11]. Ceci donne une indication de la stabilité thermique du piégeage de l'hydrogène. Elle montre que comparativement aux autres dihydrides, YH<sub>2</sub> est thermiquement très stable, ce qui est une caractéristique recherchée pour le piégeage irréversible de gaz dans un film getter.

Comme pour tous les métaux, l'hydrogénation s'accompagne d'une augmentation de volume qui peut être très importante (19 % pour la phase YH<sub>3</sub>). La contrainte résultante peut être une cause de détérioration du film. C'est une cause parmi d'autres de la fragilisation des métaux par l'incorporation d'hydrogène.

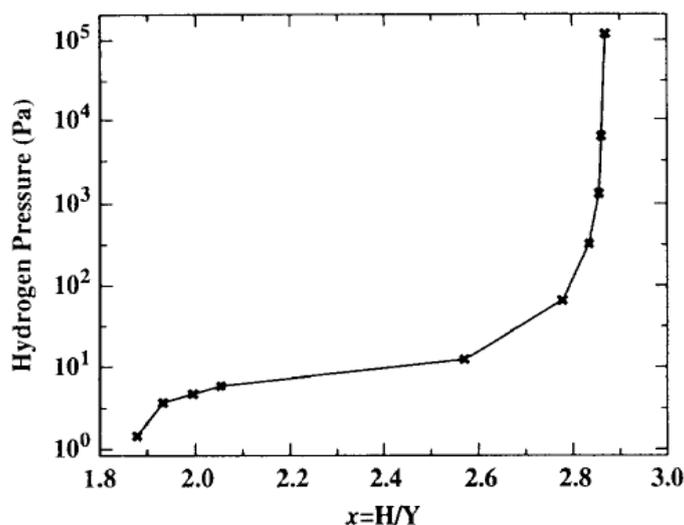


Figure II-22 : Isotherme à 288 K d'un film Pd (25 nm)/Y (530 nm) exposé à l'hydrogène (le plateau correspond à la coexistence des phases  $\beta$ -YH<sub>2</sub> et  $\gamma$ -YH<sub>3- $\delta$ ) [Hui96]</sub>

Même à basse pression et à température voisine de l'ambiante, l'yttrium peut potentiellement contenir une quantité importante d'hydrogène. Ceci est illustré par l'isotherme de la Figure II-22 mesuré à 288 K pour un film de 530 nm d'yttrium recouvert d'un film de 35 nm de palladium pour empêcher l'oxydation de surface et favoriser la dissociation d'hydrogène [Hui96]. Il montre que pour une pression d'hydrogène de 1 Pa ( $10^{-2}$  mbar), le rapport H/Y peut atteindre une valeur proche de 1,9 soit une concentration de  $\sim 65\%$ .

L'incorporation d'hydrogène dans l'yttrium est très rapide. Ainsi, d'après [Rem99] pour un film de Pd (20 nm)/Y (100 nm) à 900 mbar, la phase  $\alpha$  est saturée en seulement 18 secondes, elle est suivi d'une coexistence des phases  $\alpha$  et  $\beta$ , et la phase stœchiométrique  $\beta$  est atteinte en seulement 65 s. Toutefois la cinétique d'hydrogénation dépend très fortement de l'épaisseur du film de palladium [Bor04, van99] et la composition YH<sub>3</sub> n'est "jamais" atteinte pour une surface non recouverte de palladium et exposée à l'air à température ambiante [van99]. Ceci montre que la couche superficielle a un rôle majeur sur l'hydrogénation de l'yttrium et qu'une activation thermique efficace est indispensable pour l'utilisation d'yttrium comme film getter pour l'hydrogène.

La valeur mesurée du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans des poudres de YH<sub>2</sub> dans la gamme 300 – 450 °C est  $D = 10^{-12,7} \cdot 10^{-1770/T}$  m<sup>2</sup>/s [Lev11]. Nous n'avons pas connaissance d'autres valeurs publiées du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans l'yttrium et les autres phases YH<sub>x</sub> pour les températures intéressantes pour les films getter.

### Zirconium

A basse température (< 500 °C) le zirconium hydrogéné a plusieurs phases de stœchiométrie variable (Figure II-23) : (i) la phase  $\alpha$ , solution solide hexagonale compact, quasi inexistante à basse température, (ii) une phase cubique à face centrée de dihydrure non stœchiométrique  $\delta$ -ZrH<sub>2-x</sub>, (iii) une phase tétragonale de dihydrure non stœchiométrique  $\epsilon$ -ZrH<sub>2-x</sub> et des biphasés intermédiaires (iv)  $\alpha$ -ZrH<sub>2-x</sub> +  $\delta$ -ZrH<sub>2-x</sub> et (v)  $\delta$ -ZrH<sub>2-x</sub> +  $\epsilon$ -ZrH<sub>2-x</sub> [Che13].

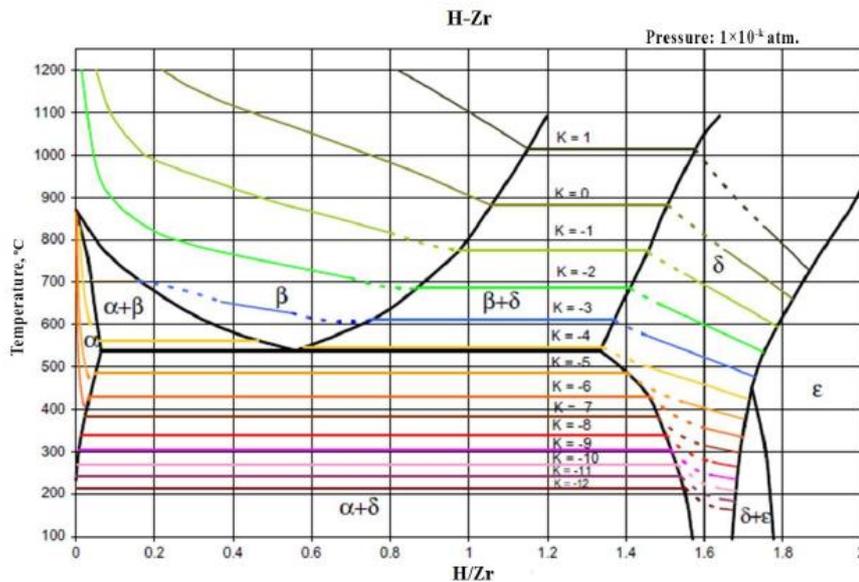


Figure II-23 : Diagramme de phase Zr-H [Che13]

Le zirconium peut stocker jusqu'à  $7.10^{22}$  atomes d'hydrogène/cm<sup>3</sup> et le dihydruure de zirconium a une bonne stabilité thermique avec une chaleur de formation de -169 kJ/mol et une faible pression de dissociation. En fait le zirconium a une capacité de sorption  $S$  de l'hydrogène à basse température intermédiaire entre le titane et le vanadium (Figure II-24) [Che13].

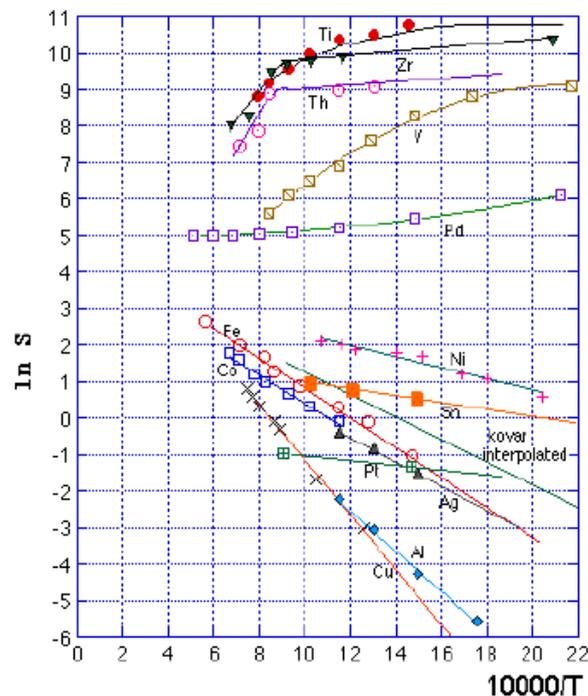


Figure II-24 : Capacité d'absorption d'hydrogène de 100 g de métal à pression atmosphérique en fonction de la température ( $S$  : quantité d'hydrogène (en cm<sup>3</sup>) absorbé par 100 g de métal) [Che13]

### Titane

Le diagramme de phase du système Ti-H est présenté dans la Figure II-25 [Wan10b, Man00]. Le diagramme de phase de gauche [Wan10b] ressemble à celui du système Zr-H mais avec un palier à une température beaucoup plus basse (300 °C au lieu de 540 °C). La phase  $\alpha$  a une structure hexagonale compact et un taux de dissolution très faible de l'hydrogène qui occupe des sites tétraédriques, la

phase  $\delta$  est de structure cubique à faces centrées et la phase à forte concentration d'hydrogène a une structure tétragonale. Au-dessus du palier à 300 °C la phase  $\beta$  cubique à face centrée et des mélanges de phases  $\alpha+\beta$  et  $\beta+\delta$  peuvent être obtenues.

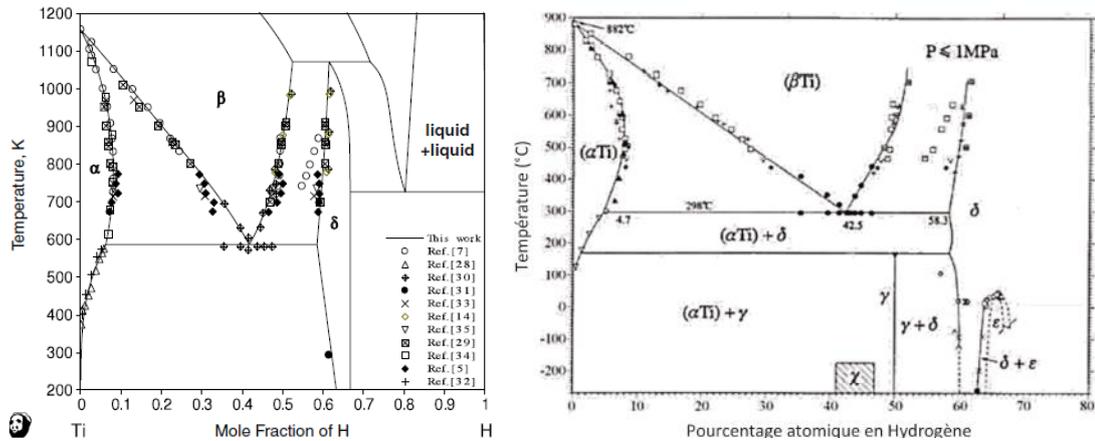


Figure II-25 : Diagrammes de phase du système Ti-H [Wan10b, Man00]

Le diagramme de phase de droite [Man00] comporte une phase supplémentaire métastable  $\gamma$  de structure tétragonale centrée et la phase intermédiaire est un mélange des phases  $\alpha$  et  $\gamma$  au lieu de  $\alpha$  et  $\delta$  en dessous de  $\sim 180$  °C.

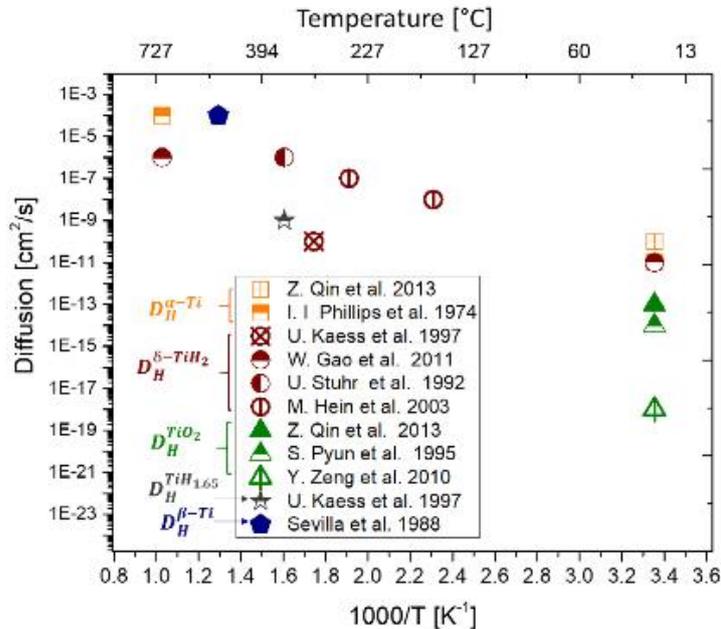


Figure II-26 : Coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le titane, le titane hydrogéné et  $TiO_2$  en fonction de la température [Had18]

La Figure II-26 est une compilation des coefficients de diffusion de l'hydrogène dans les différentes phases du titane, des hydrures de titane et de  $TiO_2$  [Had18]. Ce graphique montre que  $TiO_2$  est une barrière de diffusion comme la plupart des oxydes métalliques et que le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le titane est de l'ordre de  $10^{-10}$   $cm^2/s$  à température ambiante et de  $10^{-6}$   $cm^2/s$  vers 250 °C. Ces valeurs correspondent à des longueurs de diffusion très grandes dans l'épaisseur d'un film getter pendant une activation à 250 °C ou pendant la durée de vie à température ambiante d'un film getter de 200 nm.

**Vanadium**

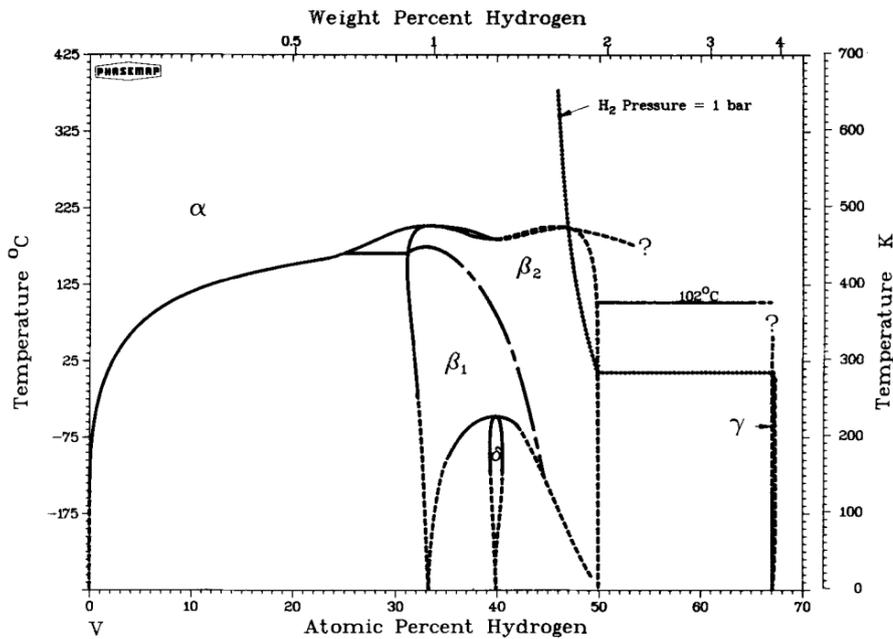


Figure II-27 : Diagramme de phases V-H [Smi82]

Le vanadium pur a une structure cubique à faces centrées avec ses sites interstitiels octaédriques et tétraédriques. Selon Smith et Peterson [Smi82], le vanadium hydrogéné peut être dans plusieurs phases de compositions plus ou moins définies (Figure II-27). A très faible concentration il est comme pour l'yttrium dans une phase  $\alpha$  (solution solide) où l'hydrogène peut se déplacer librement, dont la solubilité atteint quelques pourcents à température ambiante. A plus forte concentration (et à  $T > 25$  °C) il est dans une biphas  $\alpha+\beta$ , jusqu'à une phase solide  $\beta$  où l'hydrogène est piégé (peu mobile) dans une composition entre  $V_2H$  ( $\beta_1$ ) et  $V_2H + VH$  ( $\beta_2$ ). Au-delà de 50 %<sub>at.</sub> d'hydrogène une phase  $\beta+\gamma$  est constituée jusqu'au composé défini  $\gamma$  ( $VH_2$ ) dont la formation n'est assurée qu'à très basse température.

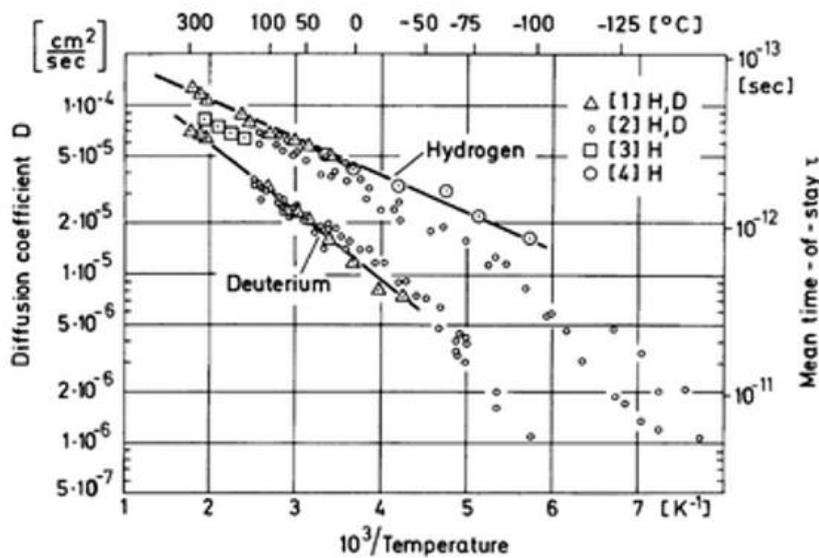


Figure II-28 : Coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le vanadium massif en fonction de la température (les lignes continues correspondent à  $D_H$  ( $cm^2/s$ ) =  $2,9 \cdot 10^{-4} \exp(-0,043 \text{ eV}/kT)$  et  $D_d = 3,7 \cdot 10^{-4} \exp(-0,08 \text{ eV}/kT)$ ) [Völ75]

Le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le vanadium est très élevé même à des températures faibles. Ceci est illustré dans la Figure II-28 qui est une compilation des valeurs mesurées des coefficients de diffusion de l'hydrogène et du deutérium dans le vanadium massif en fonction de la température [Völ75]. Les valeurs sont 4 à 5 ordres de grandeur plus élevées que dans le titane.

Les valeurs mesurées pour des films minces sont assez rares. Le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans un film de vanadium évaporé a récemment été mesuré à 200 °C pour une pression de 1 mbar et à 100 °C pour une pression de 1 bar [Rem02]. Les valeurs obtenues,  $1,2 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s et  $0,67 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s respectivement, sont plus faibles que celles du vanadium massif de la Figure II-28.

Le vanadium peut stocker jusqu'à  $1,4 \cdot 10^{22}$  atomes d'hydrogène/cm<sup>3</sup> mais le dihydruure de vanadium VH<sub>2</sub> est peu stable thermiquement.

#### Alliages Y-Zr, Y-Ti et Y-V

Les données sur l'hydrogénation des alliages Y-Zr, Y-Ti et Y-V massifs ou en couches minces semblent assez rares. Un résultat intéressant est la démonstration d'une hydrogénation accentuée par l'ajout de zirconium dans des films d'yttrium attribuée à une compression du réseau de l'yttrium [Nge17].

#### 4.2.3. Diffusion de l'oxygène et de l'hydrogène dans le silicium et la silice

Il est intéressant de vérifier si le silicium et le silicium oxydé, souvent utilisés comme substrats de films getter, peuvent être considérés comme des barrières de diffusion.

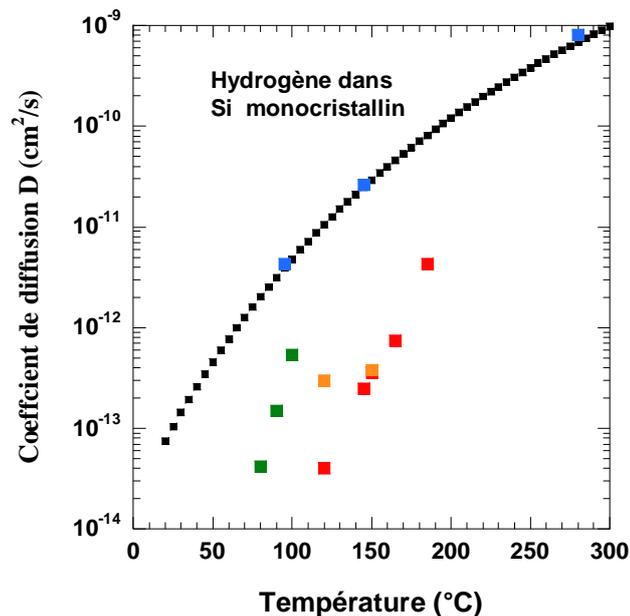


Figure II-29 : Coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le silicium monocristallin en fonction de la température (les couleurs correspondent à des publications différentes)

La Figure II-29 donne la variation du coefficient de diffusion de l'hydrogène atomique dans le silicium monocristallin dans la gamme 22 – 300 °C tracée à partir de valeurs compilées dans [Fis98] et d'autres valeurs publiées. D'après ces valeurs, la longueur de diffusion de l'hydrogène à 250 °C pendant 1 heure serait de 6 à 13 µm, et donc loin d'être négligeable. Le silicium n'est donc pas une barrière de diffusion pour l'hydrogène.

A 300 °C le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le silicium monocristallin est dans la gamme  $1,43 \cdot 10^{-21}$  cm<sup>2</sup>/s à  $3 \cdot 10^{-21}$  cm<sup>2</sup>/s et celui de l'azote est beaucoup plus faible [Fis98]. Même si la diffusion de l'oxygène est augmentée en présence d'hydrogène, il est clair que la diffusion d'oxygène et d'azote dans le silicium est négligeable par rapport à la diffusion dans des films métalliques polycristallins ou nanocristallins. Notons que les coefficients de diffusion du titane et du vanadium dans le silicium à 300 °C sont  $1,12 \cdot 10^{-19}$  cm<sup>2</sup>/s et  $2,1 \cdot 10^{-16}$  cm<sup>2</sup>/s et sont donc négligeables.

Examinons maintenant le cas de la silice :

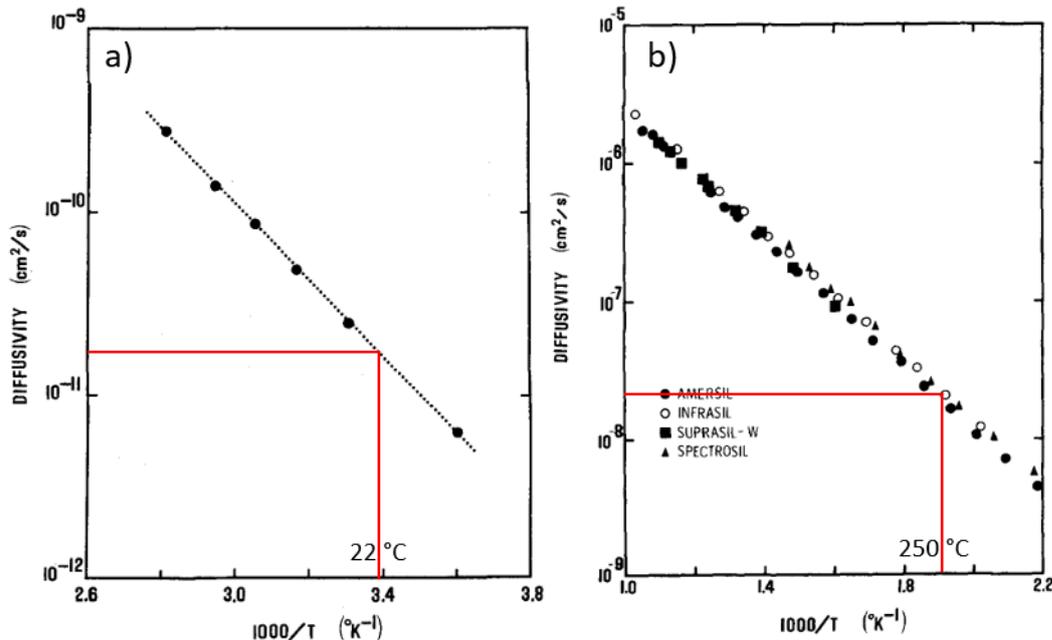


Figure II-30 : Coefficient de diffusion du deutérium dans la silice vitreuse en fonction de la température [She77]

Le coefficient de diffusion du deutérium dans la silice vitreuse entre 5 et 88 °C et entre 181 °C et ~ 700 °C est tracé dans la Figure II-30-a et la Figure II-30-b respectivement [She77]. D'après ces courbes, le coefficient de diffusion du deutérium est  $\sim 2 \cdot 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s à 250 °C et  $\sim 2 \cdot 10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/s à 22 °C. Si l'on admet que le coefficient de diffusion de l'hydrogène est en première approximation  $\sqrt{M_{D_2}/M_{H_2}} = 1,414$  fois plus élevé que celui du deutérium, ces valeurs indiquent que le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans la silice peut être comparable au coefficient de diffusion de l'hydrogène dans les métaux cristallins. Ceci est montré dans la Figure II-31 qui rassemble des valeurs du coefficient de diffusion de réseau (dans les grains) pour différents métaux, notamment dans des métaux de transition (V, Ta et Nb). Néanmoins, comme nous l'avons vu précédemment, le coefficient de diffusion dans les matériaux polycristallins peuvent être beaucoup plus élevés en raison de la diffusion aux joints de grain.

A 1000 °C les coefficients de diffusion du titane et du vanadium dans la silice thermique sont inférieurs à  $6 \cdot 10^{-19}$  cm<sup>2</sup>/s et  $2,8 \cdot 10^{-17}$  cm<sup>2</sup>/s [Fra03] et donc doivent être très faibles en dessous de 300 °C. A 1200 °C le coefficient de diffusion de l'oxygène est  $2,2 \cdot 10^{-16}$  cm<sup>2</sup>/s et est donc aussi négligeable en dessous de 300 °C.

En conclusion le silicium nu ou avec son oxyde natif peut être considéré comme une barrière de diffusion pour l'oxygène mais pas pour l'hydrogène.

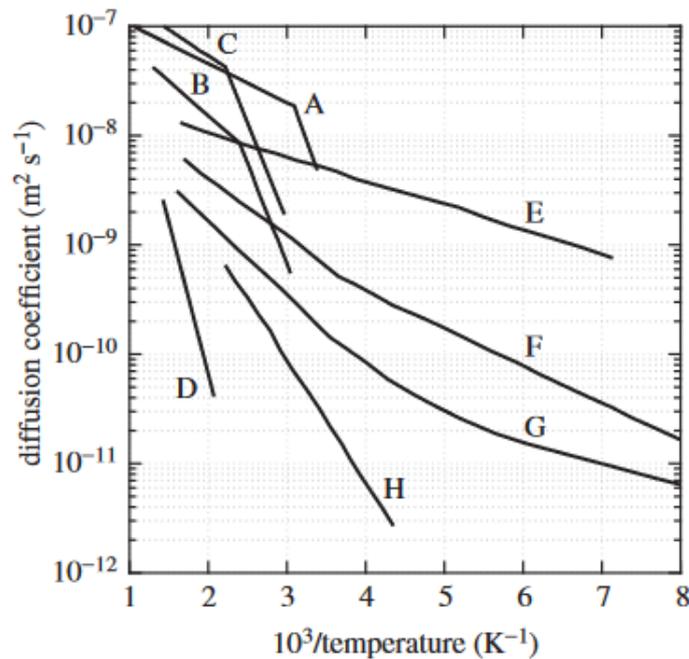


Figure II-31 : Coefficient de diffusion de l'hydrogène dans différents métaux  
 A :  $\alpha$ -Fe ; B : acier ferritique 4130 ; C : acier martensitique 4130 ; D : acier austénitique 304 ; E : vanadium ; F : niobium ;  
 G : tantale ; H : palladium

### Formation de siliciures

Le recuit thermique d'un film métallique sur silicium peut produire un film de siliciure par interdiffusion, ce qui ne semble pas souhaitable à priori pour un film getter.

D'après Huang *et al.* [Hua08], la formation d'un siliciure d'yttrium est observé après un recuit rapide à 350 °C sous azote d'un film d'yttrium déposé sur silicium désoxydé. Ceci est en accord avec les travaux de Isogai *et al.* [Iso08] qui n'observent pas de formation de siliciure à 300 °C à 350 °C. Toutefois Chaim *et al.* [Chi07] ont observé la formation de siliciure après un recuit sous ultravide de 30 minutes à seulement 200 °C. Compte tenu de la grande affinité de l'yttrium à l'oxygène, cette différence provient peut-être de la pureté des films ou de l'environnement de recuit. L'épaisseur d'yttrium joue également un rôle [Chi07].

La possibilité d'une formation de siliciure de silicium lors de l'activation d'un film getter d'yttrium déposé sur silicium désoxydé ne peut donc pas être exclue. Lorsque le silicium n'est pas désoxydé, on s'attend à une augmentation de la température de formation de siliciure car la silice est une bonne barrière de diffusion pour les métaux mais à notre connaissance ceci n'est pas documenté.

Dans le cas du zirconium sur silicium désoxydé, la formation de siliciure a été détectée à partir de 246 °C [Far16]. La conclusion est donc la même que pour l'yttrium.

Pour le titane, la température de formation de siliciure est de 550 °C sur silicium désoxydé et > 650 °C si le titane est contaminé en oxygène [Ben85]. Notons également que le titane réagit avec la silice à partir de 400 °C. La formation de siliciure n'est donc pas un problème pour les films getter en titane.

La température de formation du siliciure de vanadium semble encore plus élevée que celle du siliciure de titane ( $\geq 600$  °C) [Tu73], donc il devrait être possible d'ignorer cette possibilité pour les films getters.

En conclusion, la formation de siliciure lors de l'activation de films getter à base d'yttrium ne peut pas être complètement exclue car l'yttrium et le zirconium peuvent former des siliciures à  $T < 300$  °C

sur du silicium désoxydé d'autant plus que la formation de siliciure peut éventuellement être plus faible avec des alliages. Néanmoins, sur du silicium avec son oxyde natif, les températures de formation des siliciures étant généralement nettement plus élevées, la formation de siliciure doit pouvoir être exclue dans ce cas.

## 5. Sorption

Comme indiqué au début du chapitre, la sorption résulte de l'ensemble des réactions de surface, ainsi que de la diffusion et des réactions intervenant dans le volume du film. Elle dépend aussi des réactions à l'interface film-substrat et de la diffusion dans le substrat.

D'un point de vue global la sorption est caractérisée par la vitesse de sorption et la capacité de sorption. La vitesse de sorption d'une surface  $A$  est donnée par :

$$S = A \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \cdot s \quad (\text{II-31})$$

Avec :

$\sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}}$  : le taux d'arrivée des molécules de masse  $m$  à la température  $T$

$s$  : le coefficient de collage

La capacité de sorption est définie, selon la norme ASTM [ASTM] très généralement adoptée, comme la quantité de gaz piégée au-delà de laquelle, la vitesse de sorption est réduite à 5 % de sa valeur mesurée 3 minutes après le commencement du test.

Suite à cette norme, le monoxyde de carbone (CO) et l'hydrogène (H<sub>2</sub>) sont les gaz généralement utilisés pour évaluer les performances de sorption non réversible et réversible des films de matériaux getter respectivement. Mais la connaissance des propriétés de sorption des autres gaz, notamment N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, ... est aussi nécessaire pour une évaluation complète.

A notre connaissance, il n'a pas de valeurs publiées des performances de sorption des films d'yttrium et des alliages Y-Ti, Y-Zr et Y-V. En revanche, à cause de son usage dans les pompes ioniques, les performances de sorption du titane ont été étudiées par différents auteurs. D'une manière générale, les mesures des vitesses et capacité de sorption des films getter sont peu nombreuses en raison des équipements onéreux et complexes nécessaires. Pour le zirconium et le vanadium elles sont quasiment inexistantes. Les alliages ZrTiV et ZrCoRe (Re = *Rare Earth*) et le titane peuvent être considérées comme des matériaux getter de référence pour comparer les performances de sorption d'un film getter car ce sont les plus performants et les plus utilisés pour l'ultravide et le *packaging* sous vide respectivement. Dans la suite nous présentons une revue rapide des propriétés de sorption de ces différents matériaux.

### Zirconium

Pour une poudre avec des grains de 15 μm, la température d'activation optimum pour la sorption de l'hydrogène, et plus généralement pour le pompage dans une enceinte sous vide, a été mesurée à ~ 450 °C pour une durée d'activation de 10 minutes [Par07]. Pour des dépôts sur des tubes, la température d'activation pour la sorption de CO, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> peut être réduite à ~ 150 °C si la durée d'activation est de 24 heures mais les coefficients de collage restent assez faibles (Figure II-32) [Šir18].

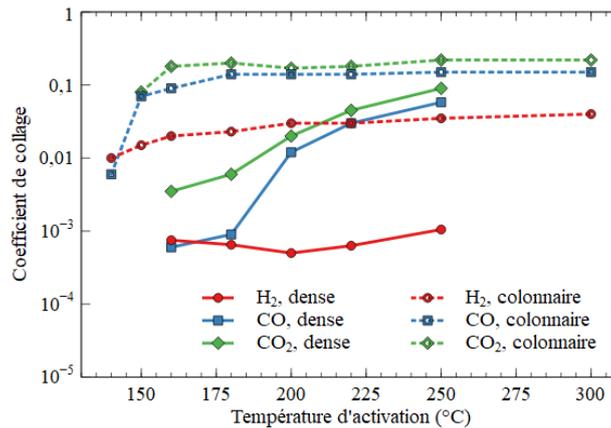


Figure II-32 : Coefficient de collage de CO, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> sur Zr en fonction de la température d'activation pendant 24 heures (en lignes continues : films denses, en pointillés : films colonnaires) [Šir18]

### Titane

Le titane a été très étudié comme matériau getter pour les pompes ioniques et pour l'encapsulation sous vide. Dans ce dernier cas, le film a été utilisé nu [Ten11b] ou recouvert d'une couche de passivation nanométrique en or, comme dans notre laboratoire [Wu16b], de Ni [Chi13], ou d'autres matériaux (voir Tableau I-9 du Chapitre I). La sorption a le plus souvent été qualifiée à partir de la différence de composition de l'atmosphère gazeuse dans la cavité d'encapsulation scellée ou dans une ampoule scellée [Ten11b] avec et sans film getter ou à partir du coefficient de qualité de microrésonateurs mécaniques encapsulés. D'après les résultats de L. Tenchine *et al.* [Ten11b] la température d'activation du titane nu pour une durée d'activation de 1 heure est dans la gamme 375 – 450 °C.

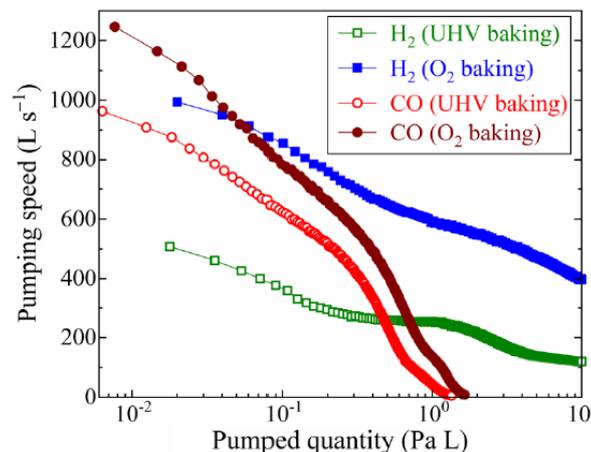


Figure II-33 : Vitesse de sorption en fonction de la quantité absorbée pour une chambre recouverte d'un film de Pd/Ti [Miy19]

La Figure II-33 montre les courbes de sorption pour différents gaz obtenues pour une chambre ultravide avec des parois recouvertes de Pd/Ti [Miy19]. La surface n'étant pas précisée, la comparaison avec les autres films getter présentés dans cette partie n'est pas possible mais la Figure II-33 permet de voir que la vitesse et la capacité de sorption de CO et H<sub>2</sub> sont assez similaires pour le titane.

Des valeurs du coefficient de collage et de la capacité de sorption du titane ont été compilées en 1976 par Harra [Har76] et en 1984 par Grigorov [Gri84]. Le Tableau II-3 synthétise les valeurs à température ambiante pour du titane évaporé par flash. Les vitesses de pompages initiales et les capacités de sorption sont élevées et assez peu dépendantes du gaz sauf pour H<sub>2</sub> et D<sub>2</sub>. On notera

toutefois que les valeurs de capacité sont toutes supérieures à 1 monocouche, ce qui est sujet à caution.

Gaz	H <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
Coefficient de collage	0,06 0,012*	0,1 0,15*	0,5	0,7 0,9*	0,3 0,22*	0,8 0,9*	0,5 0,44*
Capacité de sorption (10 <sup>15</sup> mol/cm <sup>2</sup> )	7,6 – 230	5,8 – 11	30	4,9 – 23	0,3 – 12	24	5 – 24

Tableau II-3 : Valeurs moyennes des valeurs compilées par D. J. Harra et G. I. Grigorov du coefficient de collage et de la capacité de sorption du titane pour différents gaz  
(\* : valeurs de Grigirov) [Har76, Gri84]

### Vanadium

Les travaux sur les propriétés de sorption de gaz du vanadium pur massif en couche mince sont quasiment inexistantes. Dans des thèses précédentes dans notre équipe à l'IEF [Wu16b, Lem17], ce film, le plus souvent recouvert avec une couche de protection de quelques nanomètres d'or a été étudié du point de vue de l'activation thermique et de l'incorporation d'oxygène sous pression partielle d'air mais sans mesures de cinétiques de sorption de CO, H<sub>2</sub> ou d'un autre gaz.

### ZrTiV

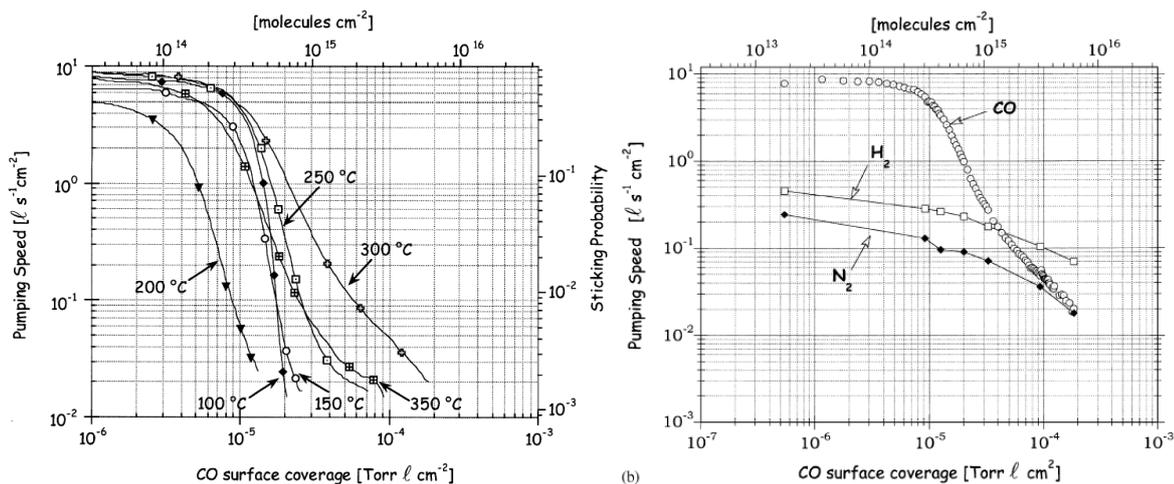


Figure II-34 : Vitesse de sorption en fonction de la quantité de molécules adsorbées pour des films de ZrTiV/Cu pulvérisés avec du krypton et activés pendant 2 heures à 325 °C  
a) sorption du CO à différentes températures de dépôt ; b) comparaison de la sorption de CO, N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> [Ben03]

La Figure II-34 à gauche montre la cinétique de sorption de CO par des films de ZrTiV pulvérisés avec du krypton à différentes températures de dépôt et activés pendant 2 heures à 325 °C [Ben03]. La dépendance avec la température de dépôt est attribuée à la variation de rugosité et de porosité des films. La vitesse de pompage initiale est très élevée (~ 10 l.s<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup>) et la capacité de sorption est de l'ordre de 0,5 à 1 monocouche (10<sup>15</sup> mol/cm<sup>2</sup>). Si la durée d'activation est prolongée jusqu'à 24 heures, la température d'activation peut être réduite à 180 °C. La comparaison des vitesses de pompage de CO, N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> (Figure II-34-b) montre que pour ces deux derniers gaz, la vitesse de pompage initiale est un peu plus d'un ordre de grandeur plus faible mais la capacité de sorption est voisine de celle de CO. Les performances présentées dans la Figure II-34 sont parmi les meilleures publiées, des valeurs de vitesse de sorption jusqu'à 10 fois plus faibles et des capacités de sorption similaires ou plus de 3 fois plus faibles ont aussi été reportées pour cet alliage [Liu05, Lai12, Mai09].

### ZrCoRe

Cet alliage a été proposé par la société italienne SAES, leader mondial des matériaux getter massifs et en couches minces pour l'industrie. La composition du getter SAES est  $Zr_{75}Co_{22}Re_3$  où Re est du mischmétal (alliage de terres rares) de composition  $Ce_{53}La_{30}Nd_{12}Pr_{4,6}$ . Le rôle du cobalt est d'augmenter le paramètre de maille et peut-être aussi de jouer le rôle de catalyseur pour la dissociation des gaz. Les terres rares ont pour but de dépléter en oxygène le zirconium pour réduire la température d'activation et sans doute aussi de favoriser le piégeage de l'hydrogène. Ce type de film getter est commercialisé et très utilisé dans l'industrie du semi-conducteur pour le *packaging* sous vide. Les informations disponibles sont en conséquence peu détaillées.

La Figure II-35 montre les courbes de sorption de l'hydrogène obtenus pour un film colonnaire de ZrCoRe pulvérisé et une tri-couche de ZrCoRe film dense/film colonnaire/film dense [Bu12]. La tri-couche a pour but de limiter l'oxydation de surface et l'effet du dégazage du substrat (barrières d'oxydation et de diffusion). La vitesse de sorption initiale et la capacité de sorption sont assez faibles pour le film unique mais beaucoup plus élevées et voisines de celle de ZrTiV pour le système tri-couche ce qui montre que cette approche est intéressante. D'autres travaux du même laboratoire ont montré qu'un dégazage prolongé du substrat (6 h – 300 °C) avant dépôt du film getter permettait un gain d'un facteur  $\sim 2,5$  sur la vitesse de sorption de l'hydrogène pour un film de ZrCoCe [Xu16].

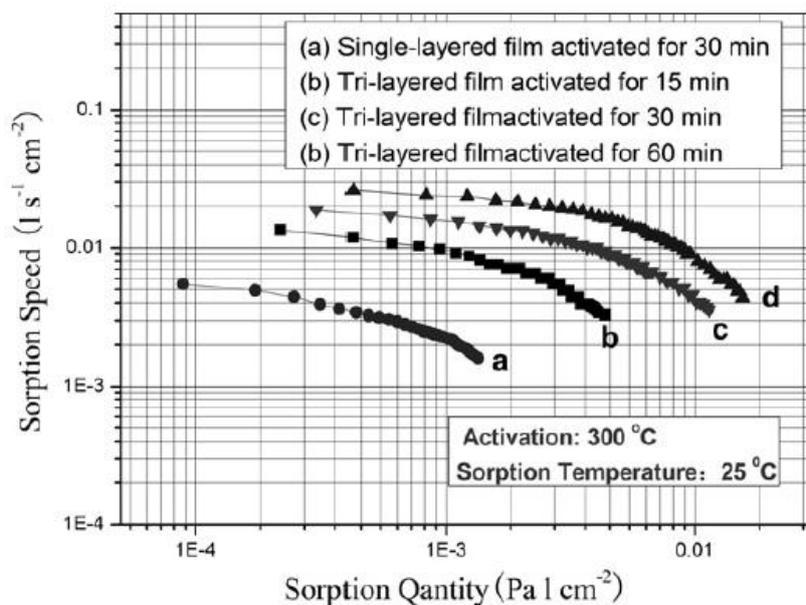


Figure II-35 : Courbes de sorption de  $H_2$  pour des films de ZrCoRe (couche simple et tri-couche) d'épaisseur  $> 1 \mu m$  activés à 300 °C pendant 15 à 60 min [Bu12]

### Conclusion

En résumé, les performances de sorption disponibles de Zr, Ti et V et des alliages getter les plus performants et les plus utilisés pour l'ultravide (ZrTiV) et le *packaging* sous vide (ZrCoRe) ont été recensées. Globalement les vitesses de sorption ou coefficients de collage de CO sont plus élevées pour les alliages et les capacités de sorption maximum sont de l'ordre d'une monocouche et semble-t-il jusqu'à 10 monocouches pour le titane. Pour  $N_2$ , et  $H_2$  les vitesses de sorption sont au moins 10 fois plus faibles mais les capacités de sorption peuvent être voisines de celle pour CO. Il convient de remarquer que ces résultats ont été typiquement obtenus sous ultravide, sur des surfaces rugueuses et pour des durées d'activation thermique très longues et donc dans des conditions de mise en œuvre très éloignées du *packaging* sous vide.

## **6. Conclusion du Chapitre II**

Dans ce chapitre, nous avons fait un état des lieux des connaissances sur les propriétés d'interactions entre gaz et solides et particulièrement les propriétés d'adsorption, de diffusion et d'absorption communes aux matériaux getter. Nous avons notamment établi ces propriétés pour l'yttrium, le zirconium, le titane et le vanadium vis-à-vis de l'oxygène et de l'hydrogène sans oublier de traiter succinctement le cas des interactions de ces métaux et gaz avec le substrat (Si avec éventuellement une couche fine de SiO<sub>2</sub>).

Nous avons mis en évidence des propriétés de sorption et de diffusion intéressantes de l'yttrium pour en faire un matériau getter basse température alliant parfaitement les propriétés de stockage de l'oxygène et de l'hydrogène. Cet élément sera étudié en tant que tel durant cette thèse, comme film mince pur ou d'alliage avec Ti, Zr, V.

## ***Chapitre III - Techniques expérimentales***

### ***1. Introduction***

Ce chapitre présente les méthodes et techniques utilisées durant ces travaux de thèse sur l'étude de nouveaux films getters pour l'encapsulation sous vide de MEMS.

Dans un premier temps, nous reviendrons sur les techniques conventionnelles du domaine des films minces en y apportant quelques précisions relatives à l'étude en cours. Nous commencerons par la présentation de la méthode de fabrication de nos films minces getters : la co-évaporation sous vide. Nous y évoquerons les spécificités du bâti utilisé et discuterons des difficultés rencontrées avec l'évaporation d'yttrium. Puis, le chapitre s'ouvrira sur les techniques d'analyse en salle blanche spécifiquement utilisées pour la caractérisation de nos échantillons. Nous résumerons brièvement les apports de chaque technique dans la problématique getter.

Dans un deuxième temps, nous nous concentrerons particulièrement sur les méthodes d'analyse par faisceau d'ions (IBA), qui permettent la caractérisation en profondeur de matériaux et de films minces. Dans le cadre de notre étude, nous utilisons ces méthodes pour la caractérisation de l'oxydation et de l'hydrogénation de nos films en fonction de la profondeur et l'observation des phénomènes de diffusion et de sorption en fonction de la température.

Enfin, nous présenterons le bâti ultravide de caractérisation des getters, dont la réalisation a été poursuivie durant cette thèse. Cet outil apportera ses premiers résultats à la suite de cette thèse, dans la continuité du projet actuel dont il est l'un des éléments majeurs. Il permettra à terme l'analyse de l'activation et de la sorption de films minces getters en fonction de la température et la nature du gaz dans un vide allant de  $10^{-4}$  à  $10^{-10}$  mbar.

### ***2. Techniques d'élaboration et d'analyse des films getter en salle blanche***

Pour l'étude de getters utilisés dans l'encapsulation sous vide de MEMS nous devons nous placer dans les conditions de propreté que requièrent cette application. C'est pourquoi tous les dépôts de films et de caractérisation des films sont effectués en salle blanche (sauf analyses par faisceau d'ions).

#### ***2.1. Co-évaporation***

##### ***2.1.1. Présentation du bâti de co-évaporation***

Pour produire nos échantillons, nous avons choisi l'évaporation sous vide par canon à électrons. Du fait de l'oxydation native des matériaux getters, la phase de dépôt doit se faire des conditions d'ultravide pour garantir une haute pureté des échantillons. Les conditions de dépôt doivent donc être particulièrement scrutées.

La moindre sorption de gaz formerait pendant le dépôt un oxyde ou une autre contamination dans le film et diminuerait sa capacité de sorption et ses propriétés. Tous les échantillons ont été déposés dans un co-évaporateur par canons à électrons (Figure III-1) sous une pression inférieure à  $10^{-8}$  mbar et pouvant aller jusqu'à  $5.10^{-10}$  mbar dans les meilleurs cas.

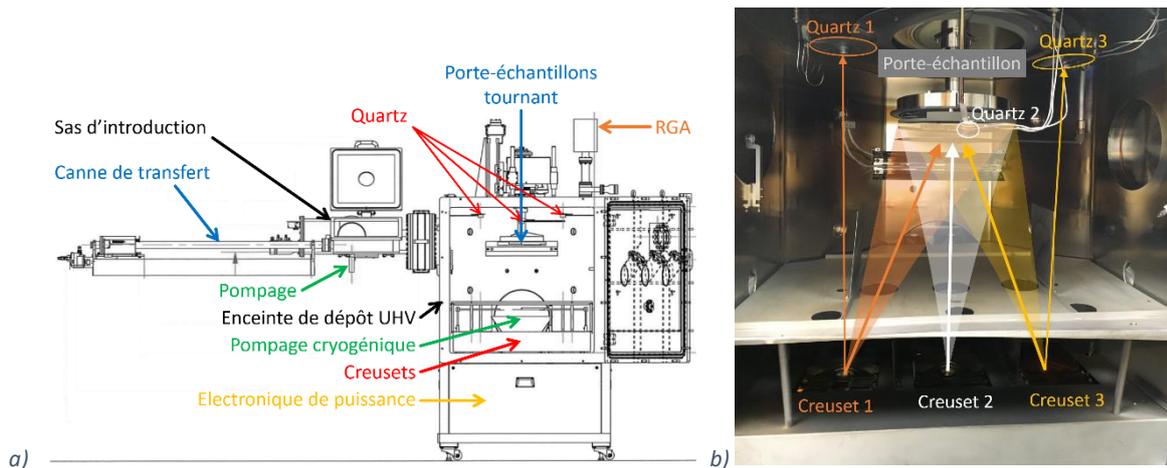


Figure III-1 : Configuration du co-évaporateur Plassys MEB 800 S

a) schéma technique du co-évaporateur Plassys MEB 800 S annoté ; b) représentation des flux d'évaporations des 3 creusets dans l'enceinte de dépôt

Afin de conserver les meilleures conditions possibles, l'enceinte n'est ouverte que pour le chargement des matériaux dans les creusets. Un sas d'insertion est utilisé pour placer les substrats vierges dans la chambre. Afin de garantir un excellent niveau de vide dans ce bâti, toute résine est proscrite. Nous réalisons donc des dépôts pleine plaque sur le substrat de silicium.

### 2.1.2. Rôle et contrôle des paramètres de dépôts

#### Contrôle par les conditions de dépôts (température)

Dans la littérature, le contrôle de la structure de films évaporés a notamment été étudié par H. T. G. Hentzell *et al.* [Hen84]. Ils rapportent qu'après l'étude de l'évaporation d'un dizaine d'éléments sous différentes conditions une constante permet de prédire l'aspect granulaire des films déposés. Cette constante est la température réduite  $T_s/T_m$  ; où  $T_s$  est la température du substrat et  $T_m$  celle de la fusion du matériau évaporé.

H. T. G. Hentzell *et al.* observent différents régimes granulaires en fonction de ce rapport, ces régimes sont décrits en Figure III-2. Globalement, plus la température du substrat est élevée, plus la taille des grains sera élevée.

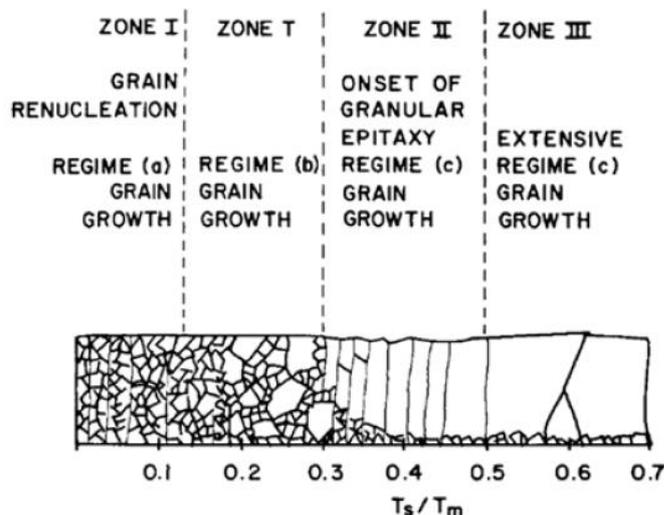


Figure III-2 : Structure Zone Model de H. T. G. Hentzell et C. R. M. Grovenor [Hen84]

Pour  $T_s/T_m < 0,2$ , les grains constituant la couche mince sont de diamètre constant et généralement inférieur à 20 nm. La quantité de joints de grains est très importante. Un empilement colonnaire des grains peut exister.

Entre  $T_s/T_m = 0,2$  et  $T_s/T_m = 0,3$ , de gros grains apparaissent (diamètre > 500 nm). Ils sont de plus en plus nombreux à mesure que la température du substrat augmente. La présence de gains de cette taille n'est pas bénéfique aux getters en couche mince. En effet, le nombre de joints de grains est largement diminué, réduisant ainsi la diffusion des espèces dans le film.

Au-delà de  $T_s/T_m = 0,3$ , le film devient peu à peu colonnaire. Mais les domaines cristallins sont très grands. La cinétique de diffusion est donc de type B (voir C) et n'est plus bénéfique au getter. Pour  $T_s/T_m > 0,4$ , la quantité de petits grains en profondeur est même minimale, *i. e.* réduite à la seule interface avec le substrat.

Pour une température réduite  $T_s/T_m > 0,5$ , les grains sont particulièrement gros. Ils forment de grands domaines monocristallins. Cette configuration n'est pas intéressante dans notre cas car les joints de grains y sont rares, la cinétique de diffusion y sera de type C.

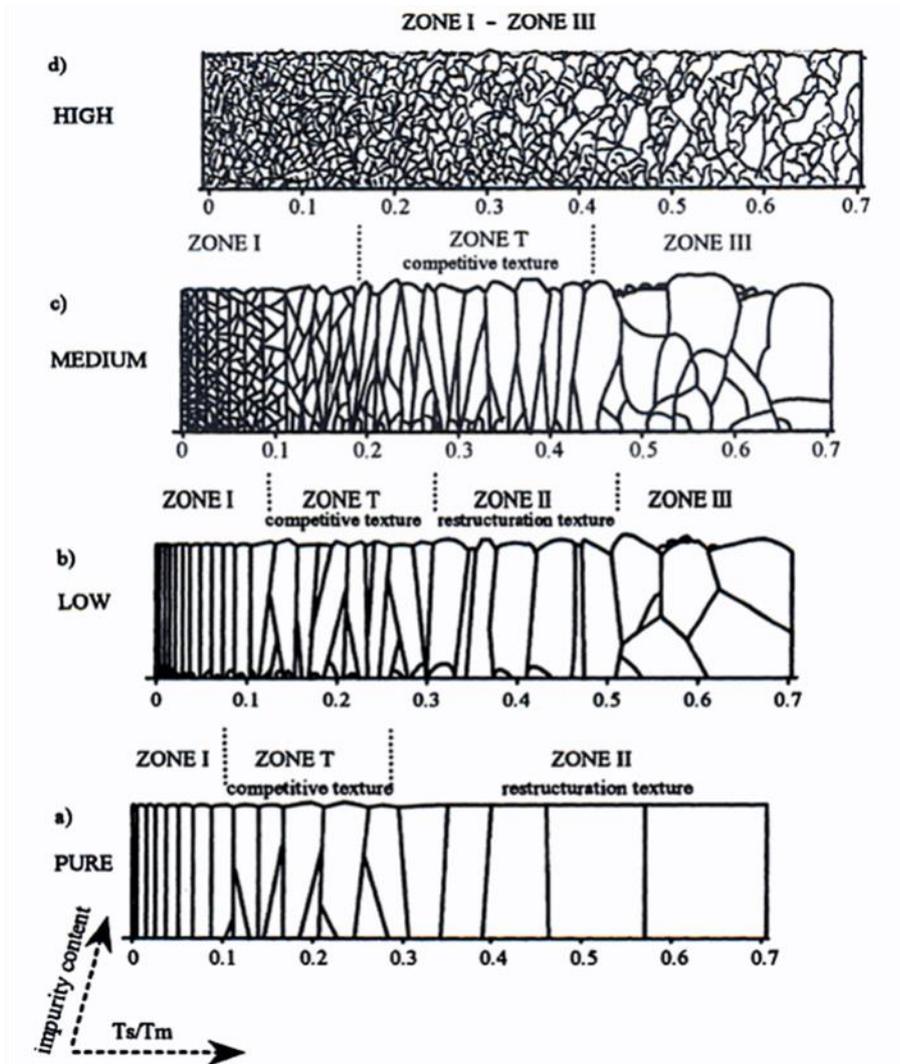


Figure III-3 : Structure Zone Model de P. B. Barna et M. Adamik [Bar98b]

Dans notre cas, les dépôts sont effectués sans chauffage (300 K environ), nous nous situons donc à une température réduite  $T_s/T_m$  d'environ 0,15 (Tableau III-1) ; *i. e.* dans une zone à forte concentration de grains et de petite dimensions.

Matériau	$T_s$ (K)	$T_m$ (K)	$T_s/T_m$
Titane	293	1941	0,15
Vanadium	293	2183	0,13
Yttrium	293	1795	0,16
Zirconium	293	2128	0,14

Tableau III-1 : Températures réduites des matériaux évaporés dans cette étude

Mais P. B. Barna et M. Adamik [Bar98a] apportent en 1998 un complément important au *Structure Zone Model* de H. T. G. Hentzell et C. R. M. Grovenor. Ils distinguent modèle idéal et modèle réel par l'introduction de l'effet des impuretés présentes dans le film, incorporées pendant le dépôt. L'adsorption par exemple d'oxygène sur les faces cristallines des grains pendant l'évaporation peut modifier la croissance de ceux-ci. L'influence de la teneur en impuretés durant le dépôt selon ces auteurs est représentée dans la Figure III-3. Les quantités d'impuretés dans les dépôts sont établies en quatre cas : pur (aucune impureté), basse, moyenne, haute (Figure III-3-a, b, c et d respectivement). Dans le cas d'une basse contamination, la croissance se fait en colonnes. En revanche pour une contamination moyenne, nous retrouvons approximativement le modèle décrit par H. T. G. Hentzell et C. R. M. Grovenor. Enfin, dans le cas d'une haute contamination, il n'y a qu'une seule zone I à III, la présence de petits grains est systématique à toutes les températures de dépôt. La croissance colonnaire des grains ne peut pas être réalisée. Seuls quelques gros grains peuvent apparaître ici et là à haute température de dépôt, au milieu des petits grains.

#### Contrôle par les conditions de dépôts (angle d'incidence)

Un autre moyen de contrôler la structure du film est de jouer sur l'incidence de l'évaporation pendant le dépôt. Cette technique est couramment utilisée pour le dépôt de films minces [Haw07]. Elle a par exemple été utilisée par le passé dans notre équipe [Wu16b], où des dépôts de films getter Au/Ti ont été réalisés par évaporation. Le titane a été évaporé sous différents angles d'incidence du substrat, tandis que l'or était évaporé selon la normale du substrat pour garantir le recouvrement total du getter et ainsi sa protection contre l'oxydation native (Figure III-4).

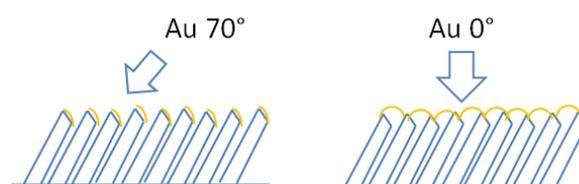


Figure III-4 : Dépôt d'or sous incidence ou sans incidence, sur un film de titane évaporé sous incidence oblique [Wu16b]

L'inclinaison du substrat pendant l'évaporation de titane permet d'obtenir une structure en bâtonnets schématisée sur la Figure III-4 ci-dessus et visible sur la Figure III-5. Trois angles d'incidence ont notamment été testés : 30°, 50° et 70°. Une porosité de 22 % et 57 % est obtenue pour les dépôts avec des angles d'incidence de 50° et 70° respectivement tandis que le dépôt sous 30° d'incidence est dense et ne semble pas colonnaire [Wu16b].

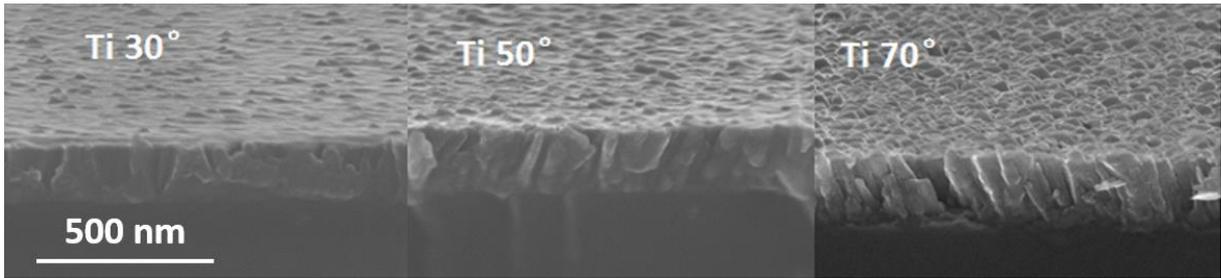


Figure III-5 : Coupe de films minces de titane évaporés sous incidence, recouverts d'or [Wu16b]

Des mesures EDX semblent toutefois montrer un défaut de recouvrement de l'or pour le film de titane évaporé à 70° car le taux d'oxygène détecté montre que le film est très fortement contaminé. Pour les deux autres dépôts, aucune trace d'oxygène n'est détectée.

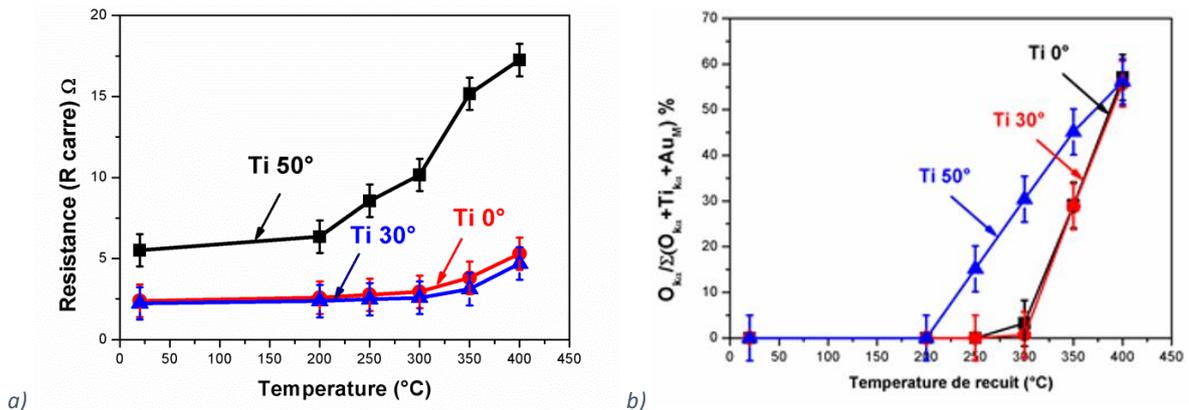


Figure III-6 : Oxydation de films de titane déposés à 0°, 30° ou 50° après recuit à différentes températures (1h, N<sub>2</sub>)  
 a) variation de résistance  $R_{\square}$  des films en fonction de la température ; b) quantification de l'oxygène en fonction de la température de recuit par EDX ; [Wu16b]

Les mesures réalisées ensuite sur des dépôts à 0°, 30° et 50° montrent que la température d'activation est réduite pour un angle d'incidence de 50° (Figure III-6-b). La structure colonnaire observée au MEB permet en effet une meilleure diffusivité à travers les joints de grains. Les mesures électriques réalisées sur des échantillons recuits sous azote montrent une hausse de la résistance du film dès 200 à 250 °C (Figure III-6-a), signe d'une oxydation du film et donc d'activation de la diffusion de l'or dans le titane.

### Influence de l'épaisseur

L'influence de l'épaisseur sur la structure des films déposés est un élément très connu dans le domaine des couches minces métalliques. L. Tenchine [Ten11] a par exemple mesuré la taille des grains et la rugosité d'un film getter de titane en fonction de l'épaisseur déposée (Figure III-7).

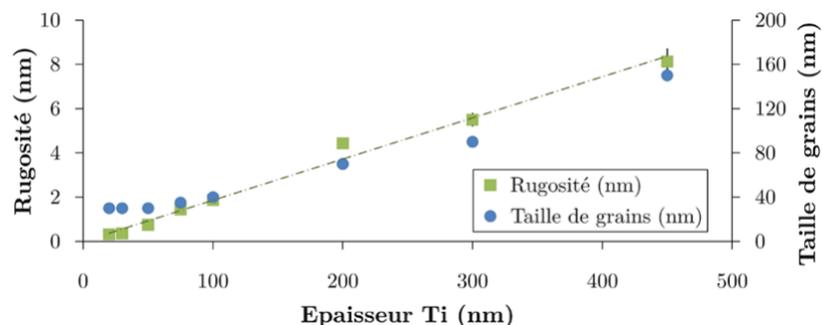


Figure III-7 : Evolution de la rugosité et de la taille de grains en fonction de l'épaisseur de dépôts de titane [Ten11]

La rugosité évolue linéairement et faiblement selon l'épaisseur de film tandis que la taille des grains et leur morphologie est d'abord constante pour des films de 20 à 75 nm, puis croissante à mesure que le film s'épaissit.

Cela est bien le signe que les propriétés getters, très liées à l'état de surface et la microstructure des films, peuvent aussi varier selon ces paramètres.

#### **Influence du substrat**

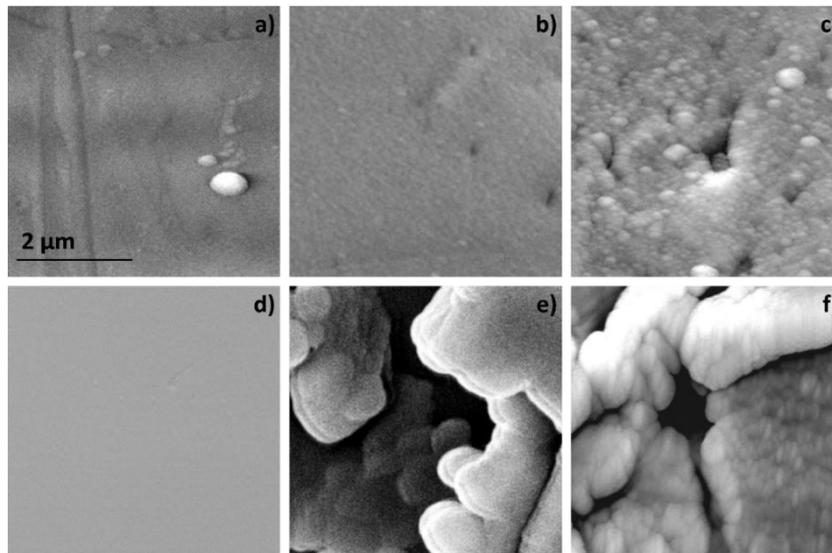


Figure III-8 : Dépôts de Ti-Zr-V sur différents substrats vus par MEB

a) déposé sur acier inoxydable ; b) sur cuivre polis ; c) sur Glidcop® ; d) sur verre ; e) sur aluminium ; f) sur béryllium [Pro02]

Par ailleurs, comme l'explique A. Prodromides dans sa thèse [Pro02], le substrat peut également jouer un très grand rôle dans la texture du film getter. Dans les travaux de A. Prodromides, le getter étudié est le Ti-Zr-V pour la couverture de canalisations d'accélérateur de particule au CERN. La méthode de dépôt est la pulvérisation cathodique. Les conditions d'études diffèrent donc de notre cas. Néanmoins, elle rapporte qu'un même film déposé sur différents supports présente des structures très différentes.

Pour l'exemple pris de films déposés sur acier inoxydable, cuivre polis ou verre (Figure III-8-a, b, d), le film est très homogène. En revanche, lors de l'utilisation d'autres substrats tels qu'un alliage de cuivre et de particules d'alumine, de l'aluminium ou encore du béryllium (Figure III-8-c, e, f), le film est extrêmement poreux et rugueux, ce qui pourrait conférer au getter des propriétés différentes.

#### **Conclusion du rôle de la structure**

Ainsi, de très nombreux paramètres peuvent jouer sur l'efficacité getter. Du support, à l'épaisseur de couche en passant par les modes de dépôts (innombrables), tous jouent d'une façon ou d'une autre sur la structure. Le contrôle de cette structure est donc primordial mais n'est pas le seul paramètre jouant sur la sorption. Notre objectif est de trouver de nouveaux getters capables de sorber tous les gaz, sans distinction et avec une grande efficacité. Outre la structure du film, c'est la nature des éléments getters utilisés qui peut permettre une avancée dans ce domaine. C'est pourquoi dans ce travail nous nous intéresserons à l'yttrium et aux alliages à base d'yttrium comme nouveaux matériaux getter.

### 2.1.3. Dépôts des films getter à base d'yttrium

#### Désorption de gaz

Pendant les dépôts, une analyse résiduelle de gaz (RGA) est réalisée, en mode suivi de masse. Cette surveillance est nécessaire afin de qualifier et quantifier les éventuelles désorptions des matériaux lors de leur évaporation et anticiper les contaminations des films évaporés. Nous avons pu notamment observer de grandes quantités d'hydrogène ( $H_2$ ) désorbées par certains métaux dès le déclenchement du canon à électron et en plus faible quantité par les parois de la chambre à mesure que celle-ci chauffait.

Parmi les éléments évaporés, l'yttrium est le principal contributeur de ces désorptions. La Figure III-9 est un enregistrement de RGA réalisé pendant l'évaporation d'un film mince d'yttrium. Le temps du dépôt est mis en évidence par l'ouverture du cache ( $Shutter = 1$ ).

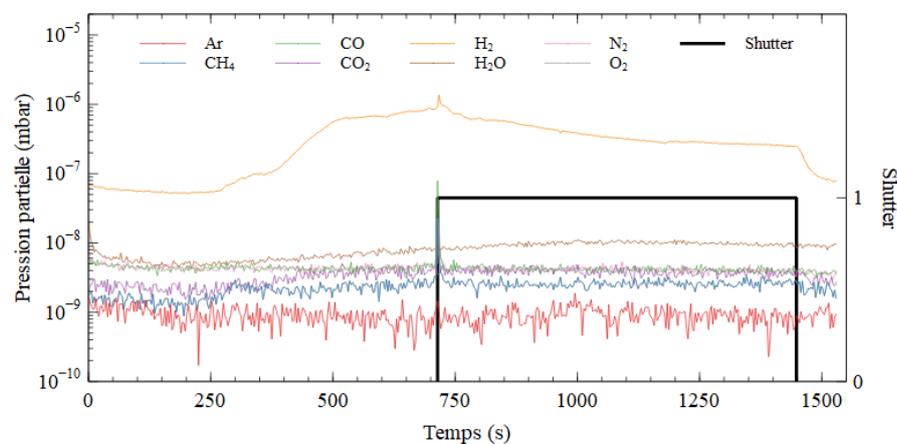


Figure III-9 : Suivi RGA des désorptions de gaz pendant un dépôt d'yttrium

Les plus grandes désorptions interviennent pour les premiers dépôts, juste après le chargement du creuset. Le matériau est brut et doit être fondu par balayage du faisceau pour la constitution d'une cible homogène. Dans cette opération il nous est arrivé de constater une augmentation extrêmement rapide de pression à  $10^{-2}$  mbar pendant quelques secondes puis dans les gammes  $10^{-5}$  et  $10^{-6}$  mbar avec une puissance de faisceau d'électron minimale (quelques mA), très insuffisante pour amorcer une évaporation. La Figure III-10 montre la pression mesurée dans l'enceinte à la fin de l'évaporation par la jauge Bayard-Alpert ainsi que par le spectromètre de masse, au fur et à mesure des dépôts d'yttrium.

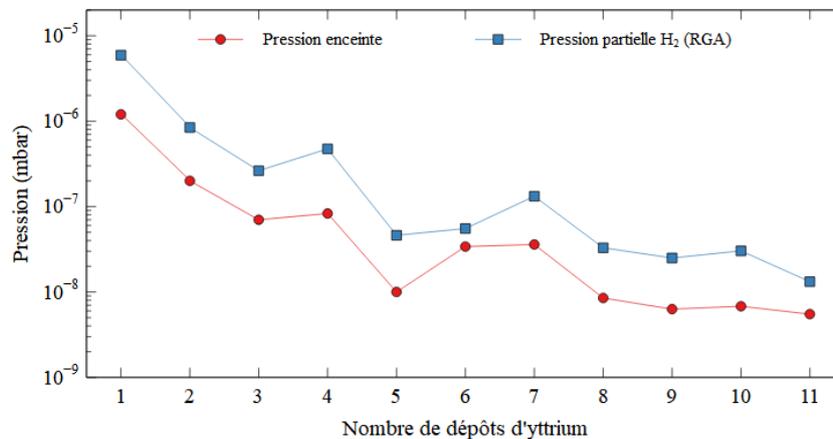


Figure III-10 : Evolution des pressions et pressions partielles d'hydrogène en fin de dépôt au cours des évaporations d'yttrium (la différence de pression est due au type et à la position des détecteurs dans la chambre)

La quantité d'hydrogène désorbée diminue assez rapidement après dépôts car les creusets sont suffisamment grands pour ne pas être rechargés régulièrement. Les charges d'évaporation sont conservées sous vide.

Ces analyses montrent que la charge initiale d'yttrium, sous forme de granulés, contient initialement de l'hydrogène et/ou absorbe de l'hydrogène qui est facilement désorbé par l'échauffement généré par le faisceau d'électron pour l'évaporer. Cela signifie que le film mince getter pourrait être amené à en contenir de grandes quantités. Mais la capture définitive, et ainsi le stockage d'hydrogène semble tout de même difficile au vu de la facilité de désorption du matériau. Cette question sera étudiée lors des chapitres IV et V.

La deuxième observation qui peut être faite est qu'il est très difficile de déposer un film mince ultra-pur d'yttrium. L'hydrogène désorbé peut être facilement ré-absorbé par le film au cours du dépôt. Il doit être fait à très basses pressions ( $< 10^{-9}$  mbar) [Raj84] pour éviter toute contamination amont et la diminution des capacités de sorption du film. Ces larges désorptions empêchent si ce n'est d'avoir les meilleures conditions, d'avoir des conditions parfaitement reproductibles entre deux dépôts. Au fur et à mesure de l'augmentation du nombre de dépôts, les conditions se stabilisent.

#### ***Contenu en hydrogène d'un granulé d'yttrium***

Les grandes quantités de gaz désorbés nous ont conduit à étudier la composition d'une charge d'yttrium avant d'être fondue, à l'aide des techniques d'analyses par faisceau d'ions.

En utilisant l'ERDA sur un lopin d'yttrium pur non fondu, nous avons pu estimer la concentration atomique moyenne d'hydrogène à environ 10 %. Le dépouillement de l'ERDA est particulièrement difficile en raison de l'oxydation importante de l'yttrium mais révèle que la quantité d'hydrogène est un peu plus importante en surface. Des analyses complémentaires sont nécessaires pour déterminer ce taux plus précisément. En profondeur, le rapport moyen H/Y est de l'ordre de 1/10 environ.

#### ***Contrôle de la structure et de l'épaisseur***

Un des paramètres important du dépôt est le contrôle de la vitesse de dépôt et de l'épaisseur totale. La microstructure peut être fortement modifiée par la vitesse d'évaporation. Si le matériau est déposé à très faible vitesse (typiquement  $< 0,1$  nm/s) le film aura tendance à être polycristallin à gros grains et fortement contraint. En revanche pour une évaporation plutôt rapide, l'arrangement atomique sera difficile, le film sera peu contraint et amorphe ou polycristallin à petits grains.

Nos dépôts de films métalliques sont donc effectués à une vitesse d'évaporation de 0,5 nm/s et surveillés par des balances à quartz positionnées sur la trajectoire du flux d'évaporation (Figure III-1-b). Dans le cas de l'évaporation d'alliages, c'est la vitesse d'évaporation totale qui est de 0,5 nm/s. Les vitesses d'évaporations individuelles sont établies à partir de cette vitesse d'évaporation totale et des densités des deux matériaux évaporés. De légères déviations sur la composition effective de nos alliages ont été observées, du fait de variations du flux d'évaporation, observé pour l'yttrium.

La raison de ces variations semble être le creusement de la cible d'yttrium. Nous présentons ci-après notre interprétation de ce phénomène, qui n'a pu être détecté que tardivement dans cette étude.

#### ***Creusement de la cible***

Dans notre étude de l'yttrium, nous nous sommes aperçus d'un creusement de la cible. Les granulés sont bien évaporés et non sublimés, mais la phase liquide est très localisée. Il n'est pas possible de faire un bain d'yttrium. De ce fait, la consommation de matériau est très localisée et entraîne un

creusement du matériau très localement. Cela nous pose des problèmes quant à la reproductibilité des films et au contrôle de leurs épaisseurs.

L'évaporation est contrôlée par des témoins censés être fiables : les quartz, légèrement déportés par rapport au porte-échantillon (Figure III-11). Or il semble qu'ici le creusement de l'yttrium génère une déviation du flux évaporé (Figure III-11-b) car la déviation d'épaisseur déposée augmente fortement pour les échantillons évaporés à partir de cibles déjà consommées en partie.

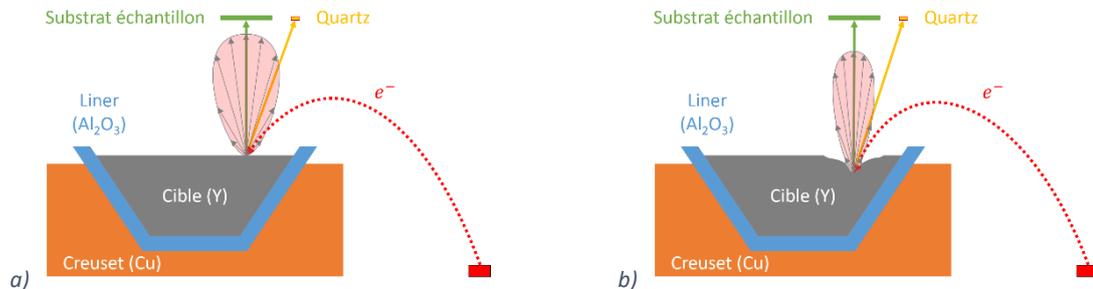


Figure III-11 : Effet supposé du creusement des cibles d'yttrium sur les poires d'évaporation  
a) pour un creuset plein, évaporation homogène ; b) pour un creuset entamé, évaporation orientée

En conséquences, la quantité de matériau évaporé sur le substrat devient très différente de celle évaporée sur le quartz. Durant cette thèse il nous a donc été très difficile de réaliser des dépôts reproductibles. Ainsi, certains dépôts d'yttrium purs pouvaient avoir des épaisseurs plus faibles ou plus importantes que prévues en fonction de l'état de creusement de la cible au moment du dépôt par rapport à celui au moment de la calibration des flux. Pour des dépôts d'alliages  $Y_mX_n$ , le rapport  $m/n$  déviait de la composition visée selon l'état de la cible, mais globalement ce rapport ne variait pas selon la profondeur dans un seul et même film évaporé (vérifié par analyses par faisceau d'ions).

Pour s'affranchir de ces difficultés, il faut balayer le faisceau sur toute la surface du creuset. Ainsi, le faisceau d'électron est moins concentré et moins de trous se formeront dans la cible. Mais de nombreuses difficultés apparaissent, du fait notamment de la nature du matériau sous faisceau.

L'yttrium devient plus mou lorsqu'il est soumis au bombardement d'un faisceau d'électron, mais il ne se liquéfie pas. Ainsi, la zone évaporée est très restreinte. Pour étendre la surface d'évaporation et ainsi diminuer le creusement, il est nécessaire d'élargir le spot ou d'effectuer un balayage de la surface du matériau. Dans les deux cas, cela revient à augmenter significativement l'intensité de faisceau pour conserver un flux d'évaporation satisfaisant. Nous avons utilisé le balayage rapide de la cible par une figure de « 8 » tournant.

Le balayage du faisceau doit être parfaitement contrôlé, mais est très difficile à obtenir. La difficulté vient du fait qu'il ne peut pas être clairement visible. Sur la cible, la présence du faisceau est uniquement détectée visuellement par un point lumineux sur le matériau cible. Mais à fort courant, pour atteindre l'évaporation, la lumière générée par le spot est très intense, on localise donc facilement le centre de l'évaporation mais il n'est pas possible d'en distinguer les contours.

Si le faisceau devient trop décalé par rapport au centre du creuset, alors une partie touchera le *liner* en alumine ( $Al_2O_3$ ) du creuset et l'évaporerait en même temps que l'yttrium ciblé. Mais le spot sur ce matériau n'est pas ou est peu lumineux. On se retrouvera alors avec une contamination en aluminium dans les films. Ce problème a été observé pour plusieurs échantillons dont un échantillon d'yttrium, central dans la thèse, censé être pur. Involontairement, nous avons donc créé un alliage  $Y_{89}Al_{11}$ . Nous l'avons étudié et comparé à un échantillon d'yttrium pur. Les mesures réalisées sur cet alliage seront discutées plus loin dans le Chapitre IV, avec les autres alliages.

### **Dégradation de l'yttrium**

Lors de tests nous avons mis en évidence une très forte dégradation de l'yttrium face aux solvants, en particulier avec l'eau. Des tests d'intégration de films getter à base d'yttrium ont montré aussi des dégradations très importantes et répétées lors du *lift-off* par le solvant SVC-14 par exemple.

## **2.2. Traitements thermiques en four tubulaire pour les mesures *ex situ***

Pour toutes les mesures dites "*ex situ*", les échantillons analysés sont passés par un cycle de traitement thermique d'une heure dans un four tubulaire à température fixée. Ce traitement thermique a été effectué sous atmosphère raréfiée d'oxygène (balayés par un flux continu d'argon), afin de ne pas saturer immédiatement les getters à l'activation.

Ce mode de recuit présente des avantages et des inconvénients explicités ci-après. Dans notre première approche, le but était de comparer les capacités globales d'absorption de l'oxygène de films getters d'yttrium et d'alliages à base d'yttrium. Pour comparer au mieux de nombreux échantillons, le mieux est de reproduire parfaitement les conditions de leur traitement thermique. Pour cela, un recuit collectif est effectué.

Malgré un recuit sous argon, de grandes quantités d'oxygène et d'hydrogène sont absorbées par les films (dont les résultats seront abordés Chapitre IV). Cela constitue à la fois un avantage et un inconvénient pour notre étude. L'avantage est bien sûr la possibilité de déterminer une capacité de sorption en  $\text{at}/\text{cm}^2$  de film en fonction de la température atteinte. Ainsi, une comparaison entre alliages de composition différente est très facile. En revanche, cela signifie qu'une source importante et non maîtrisée de gaz est présente au moment de ce traitement thermique.

Nous pensons que la majorité des espèces sorbées proviennent de l'air de la salle blanche à l'ouverture du four mais nous n'avons aucun moyen de le quantifier. En effet, le four tubulaire dispose d'un plateau sur lequel sont positionnés les échantillons. Les échantillons sont insérés dans le four alors que celui-ci est déjà chaud. Le mode de retrait est identique, le four n'est jamais éteint. En conséquences, les échantillons sont encore à haute température lorsque le four est ouvert et le plateau coulisse. Ce serait à ce moment-là que la majorité de la sorption se produit.

Cela n'est donc pas idéal pour l'étude de sorption mais cela a l'avantage de nous permettre une comparaison des performances d'un grand nombre d'échantillons dans les mêmes conditions. Ce travail a vocation à être uniquement comparatif et à orienter notre travail futur dans des conditions de mesures plus maîtrisées, avec notamment des analyses avec traitement thermique *in situ*, qui ne peuvent être effectuées que sur un nombre limité d'échantillons.

## **2.3. Mesures de la résistivité en fonction de la température**

### **2.3.1. Présentation des bancs de mesures du C2N et de la technique**

#### **Bancs de mesures**

Dans cette étude, de nombreuses mesures électriques ont été réalisées, permettant la caractérisation simplifiée de l'état des films déposés en fonction du temps et/ou de la température. Lors de l'oxydation (par exposition à l'air après dépôt, ou par effet getter après activation thermique), les films minces getters évolueront d'un état métallique (conducteur) à oxydé (isolant). Par la mesure de l'évolution de la résistivité des films, il est donc possible de détecter de manière simple, rapide et *in situ* l'effet getter.

Pour ces mesures, nous nous sommes servis de stations de mesures 4-pointes en salle blanche. La première nous permet de mesurer la résistivité de nos films à l'air juste après dépôt et de façon ponctuelle à divers moments durant leur durée de vie. La seconde, dont l'architecture du bâti est représenté Figure III-12, développée par notre équipe, est entièrement automatisée pour permettre des mesures en continu dans différentes conditions de pression et de température.

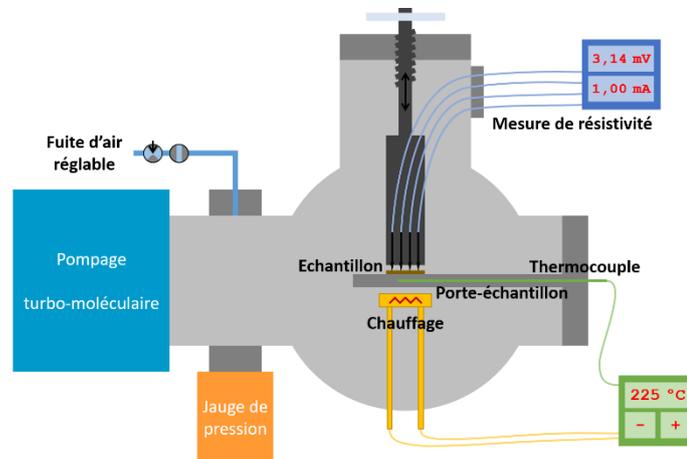


Figure III-12 : Schéma simplifié du banc de mesure 4-pointes sous vide et en température

Le système est composé d'une tête 4-pointes en ligne, d'un système de chauffage par rayonnement autorégulé, d'un système de pompage permettant d'atteindre une pression résiduelle voisine de  $10^{-6}$  mbar et d'une fuite réglable d'air pour faire varier la pression jusqu'à  $10^{-2}$  mbar. Le tout est contrôlé par ordinateur et un programme de mesure peut y être appliqué, gérant automatiquement la régulation de température et l'activation ou non de la fuite pendant la mesure.

Par ailleurs, durant la dernière année de thèse, des modifications majeures ont été apportées dans l'optique d'une caractérisation plus poussée des matériaux getters. Le nouveau bâti permet désormais d'atteindre une pression résiduelle dans la gamme  $5 - 8 \cdot 10^{-8}$  mbar et le choix des gaz de fuite parmi :  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ , Ar,  $^2D_2$ ,  $^{18}O_2$ , Air.

### Mesures électriques par la méthode 4-pointes

Plusieurs méthodes de mesures peuvent utiliser 4 pointes pour la mesure de la résistance d'un matériau. La méthode de Van der Pauw par exemple, impose de placer les pointes 4 à la périphérie d'un échantillon de dimensions quelconques. Le courant est alors imposé par deux pointes opposées, la tension mesurée par les deux autres. Cette méthode est applicable dans une large gamme de température dans un premier temps mais elle est difficile à mettre en place car les facteurs correctifs pour extraire la résistance du film dépendent de la taille des pointes, de leur localisation, de la géométrie de l'échantillon et cette mesure nécessite une commutation des contacts. C'est pourquoi une autre technique a été utilisée : la mesure 4-pointes en ligne.

Cette technique est la plus employée pour mesurer la résistance de matériaux pour la microélectronique ou de films déposés en couches minces. L'utilisation de ce mode de mesure permet de s'affranchir de la résistance des contacts et ainsi de ne mesurer que la résistance du matériau. La configuration de la mesure à l'échelle de l'échantillon est représentée sur la Figure III-13.

En plaçant les 4 pointes en ligne, le facteur de correction est constant et connu ( $C_0$  de l'Equation III-1). Le principe de la mesure est l'établissement d'un courant électrique les deux pointes externes de la tête 4-pointes (Figure III-13). Dans le même temps, la tension induite est mesurée entre les deux

pointes internes. Il suffit d'utiliser un voltmètre de haute impédance devant celle de l'échantillon pour s'affranchir de la résistance de contact des pointes.

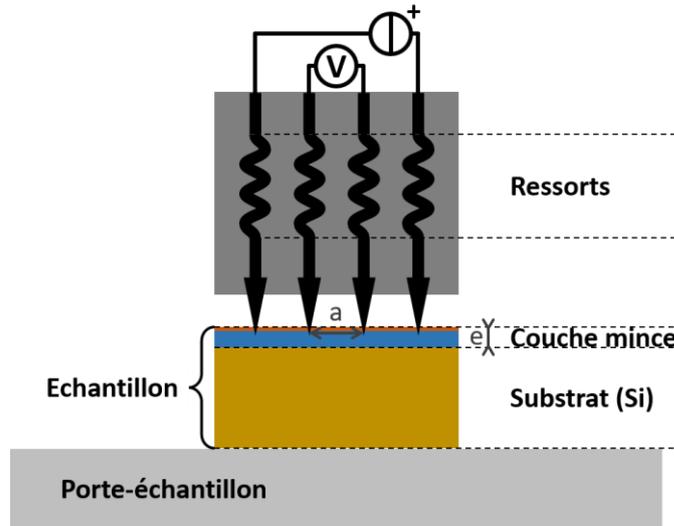


Figure III-13 : Configuration de la mesure électrique 4-pointes

La tension mesurée  $U$  est donc directement proportionnelle à la résistance  $R_{\square}$  du film. La notion de résistance  $R_{\square}$  est employée dans cette configuration afin d'exprimer la résistance équivalente d'un film de dimensions carrées. Pour corriger l'effet dû aux dimensions de l'échantillon, un deuxième facteur de correction est appliqué :  $C_1$ .

La résistance  $R_{\square}$  de l'échantillon vaut donc :

$$R_{\square} = C_0 C_1 \frac{U}{I} \quad (\text{III-1})$$

Avec :

$C_0$  : la constante de correction due à la configuration de mesure

$C_1$  : la constante de correction due aux dimensions de l'échantillon

$U$  : la tension (V)

$I$  : le courant (A)

Dans le cas de pointes alignées et à égale distance les unes des autres,  $C_0$  vaut  $\frac{\pi}{\ln(2)}$ .

Par ailleurs, le facteur de correction dû aux dimensions de l'échantillon  $C_1$  est un facteur de correction inférieur à 1 dont la valeur doit corriger les effets de bords sur la distribution des lignes de courant dans le matériau. Si les bords de l'échantillon sont suffisamment éloignés des pointes, ce facteur tend vers 1. Durant l'ensemble de cette thèse, les dimensions des échantillons utilisés étaient au minimum de 20x20 mm permettant de négliger  $C_1$ , qui tend vers 1. Ainsi l'équation III-1 devient pour nos échantillons :

$$R_{\square} = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{U}{I} \quad (\text{III-2})$$

Prenons le cas d'un modèle très simple bicouche de deux matériaux résistifs. Nous pouvons faire une analogie avec le modèle des résistances équivalentes en parallèle (Figure III-14).

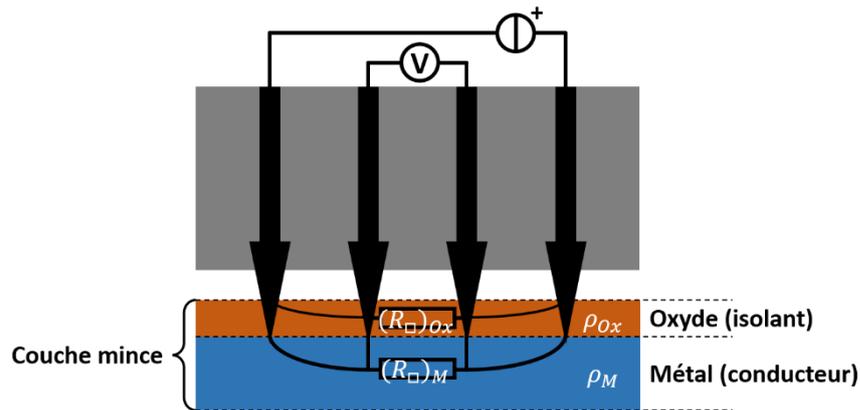


Figure III-14 : Modèle électrique équivalent de mesure d'un film résistif multicouche par la méthode 4-pointes

En supposant la première couche comme un oxyde formé par le getter (isolant) et la seconde comme le film métallique restant (conducteur) ; à mesure que celui-ci sera consommé la résistance équivalente du film augmentera. Il est ainsi possible de détecter la formation d'oxyde dans le film par une simple mesure électrique en continu.

En réalité, l'adsorption d'oxygène peut conduire à la formation d'un oxyde de surface, ou une oxydation en volume, ou à l'interface oxyde-métal, voire film-substrat. On considère donc que la variation de résistance est équivalente à la formation d'un oxyde de surface.

#### Mesures électriques en fonction de la température

Durant cette étude, les mesures de résistance  $R_{\square}$  ont été réalisées sous une pression partielle d'air ou de gaz de  $10^{-6}$  et  $10^{-3}$  mbar, pendant un traitement thermique d'une heure à  $250^{\circ}\text{C}$ . La pression de  $10^{-3}$  mbar constitue un vide fortement dégradé pour le getter, nous simulons donc un environnement de dégazage dans une cavité MEMS en cours d'encapsulation. La pression de  $10^{-6}$  mbar était la pression limite de notre enceinte à l'époque de la réalisation de ces mesures. Cette pression est de l'ordre de grandeur de celle d'un système de soudure de wafers utilisée pour l'encapsulation sous vide de MEMS. A ces pressions, la quantité d'oxygène est suffisante pour générer une sorption de ce gaz en quantités suffisantes pour une détection du changement de résistivité du film. Mais d'autres phénomènes peuvent générer une modification de la résistance de couche. Parmi eux, le coefficient en température de la résistance (TCR) est un phénomène réversible. Ce facteur inhérent au matériau agit de façon constante sur la mesure de résistance  $R_{\square}$  d'un matériau par la seule action de la température :

$$R_{\square}(20^{\circ}\text{C}) = R_{\square \text{ mesuré}}(1 - TCR \cdot (T - 20)) \quad (\text{III-3})$$

Avec :

$$TCR = \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial T} = \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} + \alpha \right) \approx \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T} \quad (\text{III-4})$$

Avec :

$TCR$  : le coefficient de température de la résistance ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )

$R$  : la résistance ( $\Omega$ ) et  $\rho$  : la résistivité ( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )

$T$  : la température ( $^{\circ}\text{C}$ )

Le TCR renseigne sur le désordre cristallin du film. Un TCR négatif indique un film très désordonné. La règle de Mooij [Moo73] prédit que les alliages métallique dont la résistivité est supérieure à  $150 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  possèdent un TCR négatif. Pour déterminer le TCR de nos films d'alliages, nous réalisons un

relevé de la résistance  $R_{\square}$  mesurée lors d'un changement de température. Cette mesure est effectuée au début d'un recuit avec mesures *in situ* de la résistance  $R_{\square}$ , alors que l'effet getter n'a pas encore été déclenché.

Les mesures électriques *in situ* en température ont été réalisées principalement à  $10^{-6}$  mbar sans fuite d'air et à  $10^{-3}$  mbar à l'aide d'une fuite contrôlée d'air dont la composition chimique n'est pas parfaitement connue (susceptible de contenir de l'eau). A l'aide d'un système de chauffage par rayonnement nous réalisons le traitement thermique des échantillons pendant un palier d'une heure à température fixée. L'ouverture de la vanne de fuite (le cas échéant) est contrôlée par le logiciel d'acquisition des données au moment où le palier est atteint. La mesure de  $R_{\square}$  est automatisée pendant tout le processus jusqu'à retour à température ambiante. Chaque point d'acquisition est le résultat d'une moyenne de 10 points de mesures, le tout s'effectuant par cycle toutes les 3 secondes.

A la fin du traitement thermique l'enceinte est remise à pression ambiante tout en continuant la mesure de résistance  $R_{\square}$ , dans l'optique de mettre en évidence la formation du nouvel oxyde de surface.

Tel qu'indiqué plus tôt dans cette partie, suite au déménagement du laboratoire et à l'installation du bâti en salle blanche, ce banc de mesure a été largement modifié pour permettre l'insertion de gaz de différentes natures. Mais ces mesures n'ont pas pu être réalisées durant la thèse.

### 2.3.2. Mesures électriques de films minces d'yttrium

Il est intéressant de faire le point sur les résultats déjà publiés sur la variation de résistance ou de résistivité de l'yttrium selon l'environnement gazeux pour permettre une comparaison avec nos mesures qui seront présentées dans le Chapitre IV.

Beaucoup d'études du comportement électrique de films fins (< 200 nm) d'yttrium mesuré *in situ* sous vide dans le bâti de dépôt ont été publiées dans les années 1980 [Cur78, Cur79, Ash80, Ang83], mais les films étudiés ont été évaporés avec un vide de  $10^{-6}$  mbar, et les comportements étudiés sont probablement ceux de films  $YH_x$  comme l'ont identifié O. S. Rajora et A. E. Curzon [Raj84]. Ces derniers recommandent d'évaporer sous ultravide pour réaliser des "vrais" films d'yttrium pur, soit à moins de  $10^{-9}$  mbar [Raj84].

Avec une pression de  $10^{-9}$  mbar, J. N. Huiberts *et al.* ont obtenu des films d'yttrium avec un rapport  $x = H/Y = 0,08$  soit 7,4 % d'hydrogène environ [Hui96]. Obtenir des films très purs d'yttrium est donc très difficile.

L'incorporation d'atomes d'hydrogène dans le dépôt a une influence sur la résistivité du film. D'après J. N. Huiberts *et al.* [Hui96] qui citent l'expérience donnée par J. E. Bonnet *et al.* [Bon82] (Figure III-15), la contamination à 7,4 % d'hydrogène a augmenté la résistivité d'un film d'yttrium épais de 570 nm (recouvert d'une couche de passivation de palladium de 5 nm) de  $21,6 \mu\Omega.cm$ .

Added resistivity ( $\mu\Omega cm$ per at%)		
4.2 K	$T_m$	300 K
H $3.10 \pm 0.04$	$2.87 \pm 0.04$	$2.92 \pm 0.04$

Figure III-15 : Gain en résistivité avec l'insertion d'atomes d'hydrogène en solution à trois températures [Bon82]

### Hydrogénation de films d'yttrium

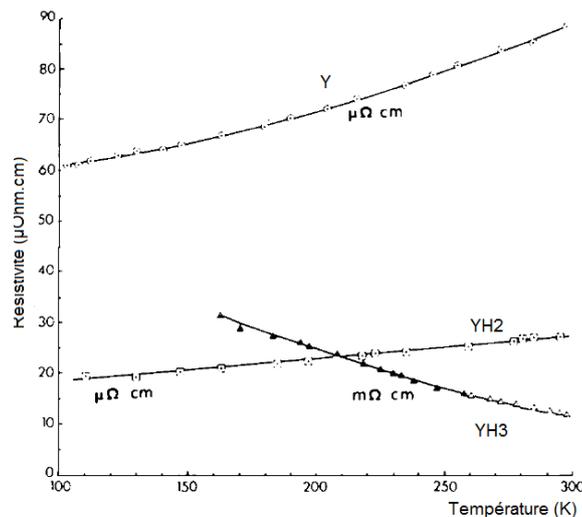


Figure III-16 : Résistivité en fonction de la température d'un film évaporé de 55 nm d'yttrium avant et après hydrogénation [Cur79]

La contamination à l'hydrogène des films a pour effet d'abaisser la résistivité du film car les phases  $YH_x$  ont des résistivités inférieures à l'yttrium. La phase  $YH_2$  est celle dont la résistivité est la plus basse. La phase  $YH_3$  est semi-conductrice (et donc son TCR est négatif). Une illustration du comportement électrique de films Y-H est donnée en Figure III-16.

L'oxydation, au contraire, a pour effet d'augmenter la résistivité du film. Les deux contaminations peuvent donc se compenser.

Avec des mesures *in situ* dans un bâti d'évaporation sous ultravide (à  $10^{-9}$  mbar), P. V. Ashrit *et al.* ont étudié l'effet de l'épaisseur sur le TCR d'un film d'yttrium non passivé [Ash84]. Le TCR est négatif aux faibles épaisseurs (< 20 nm), puis est mesuré positif à 300 nm (Tableau III-2). Cela est attribué par les auteurs au comblement des espaces intergranulaires lors de l'épaississement des films.

Thickness (Å)	TCR (K <sup>-1</sup> )
50	-0.00146
110	-0.00017
200	-0.00028
2950	+0.0013

Tableau III-2 : TCR en fonction de l'épaisseur de film d'yttrium sous ultravide non passivé [Ash84]

J. N. Huiberts *et al.* ont mesuré un TCR positif sur leur film d'yttrium de 570 nm recouvert par une surcouche de palladium, alors que sa résistivité est d'environ 160  $\mu\Omega$ .cm. La mesure électrique a été réalisée à basse température (< 300 K) [Hui96].

### Oxygénation de films d'yttrium

L'yttrium forme l'un des oxydes les plus stables,  $Y_2O_3$  [Hui96]. L'influence sur la résistivité de l'oxydation à l'air ambiant ne semble pas avoir été très étudiée, puisque parmi les études recensées précédemment dans ce chapitre, soit la résistivité a été mesurée sur les films *in situ* dans le bâti d'évaporation (exemple : [Ang83]) soit à l'air après dépôt mais sur des films protégés de la passivation par une couche de palladium (exemple : [Hui96]).

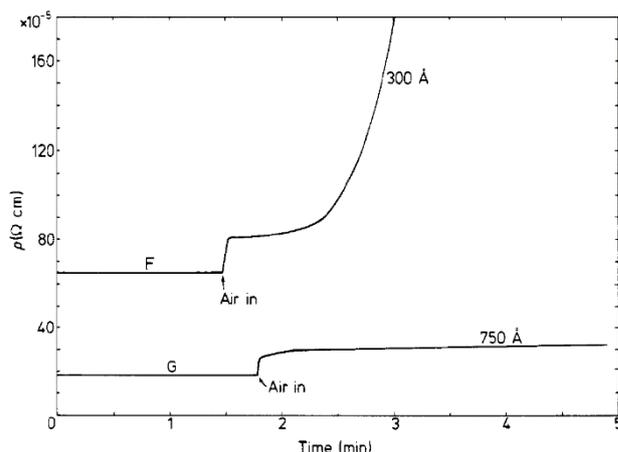


Figure III-17 : Effet de l'exposition à l'air sur la résistivité électrique de films d'yttrium [Cur78]

Seul A. E. Curzon *et al.* [Cur78] ont mesuré l'effet de l'oxydation *in situ*, mais sur des films d'yttrium évaporés à  $10^{-6}$  mbar (donc fortement contaminés en hydrogène). La résistivité de ces films fins d' $YH_x$  a été mesurée *in situ* lors de l'exposition progressive à 1 atm d'air. Sur les deux films testés, une augmentation de la résistivité a été mesurée (Figure III-17). Pour le film de 75 nm, la résistivité s'est stabilisée en quelques minutes, parce qu'une passivation de  $Y_2O_3$  s'est formée. L'augmentation après oxydation est de 50 % (de 200 à 300  $\mu\Omega.cm$ ). Pour le film fin de 30 nm, le film s'est entièrement converti en  $Y_2O_3$  lors de la montée progressive de la pression d'air dans la chambre et la résistivité n'a pu être mesurée après 2 minutes à l'air du fait de l'isolation électrique croissante du film [Cur78].

L'oxydation empêche le film d'absorber du gaz (oxygène comme hydrogène). J. N. Huiberts *et al.* [Hui96] ont été les premiers à protéger un dépôt fin d'yttrium de l'oxydation en le recouvrant d'une surcouche fine de palladium. Le palladium favorise la dissociation de l'hydrogène moléculaire et n'est pas une barrière de diffusion pour l'hydrogène atomique, ce qui facilite l'hydrogénation du getter. Cet empilement a été très étudié par la suite [Wan10a].

Des mesures électriques d'empilements de palladium sur yttrium après dépôt (Tableau III-3) ont montré qu'un film de palladium trop fin n'empêche pas la formation d'un oxyde d'yttrium en surface, qui est une barrière de diffusion pour l'hydrogène (Tableau III-3-Film C). La technique RBS appliquée sur ce film a permis de détecter, selon J. N. Huiberts *et al.*, de l'oxygène jusqu'à 175 nm en profondeur du film [Hui96].

	Film A 19.0 nm	Film B 5.0 nm	Film C 2.5 nm
Before $H_2$ loading ( $\mu\Omega cm$ )	151.6	157.0	238.7
After $1.0 \times 10^5 Pa$ $H_2$ loading ( $\mu\Omega cm$ )	2696.3	35179.0	239.7

Tableau III-3 : Variation de la résistivité à température ambiante d'une couche d'yttrium de 570 nm pour trois épaisseurs de surcouches de palladium

Pour un film de palladium de 5 nm environ (Tableau III-3-Film B), le recouvrement n'est pas homogène et un oxyde d'yttrium est formé où la protection est minimale (Figure III-18-a). Mais dans le même temps, l'hydrogène est dissocié par le palladium et incorporé dans l'yttrium non oxydé.

Enfin, si le film est très épais (Tableau III-3-Film A, Figure III-18-b), le film d'yttrium est totalement protégé de l'oxydation et les mesures électriques mesurent l'hydrogénation de la couche.

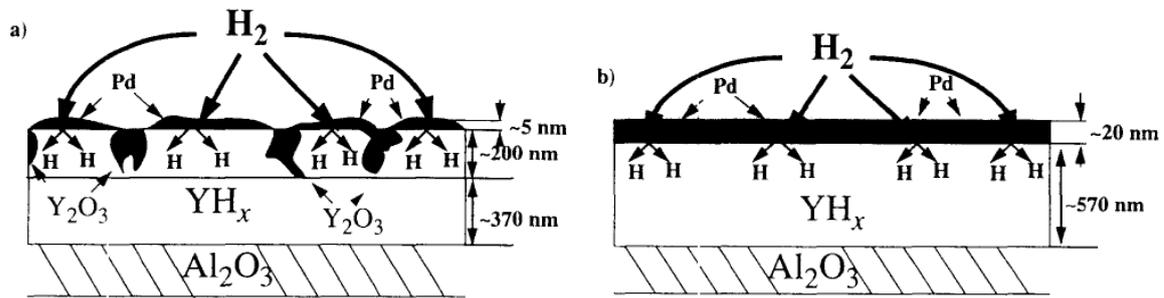


Figure III-18 : Vue schématique en coupe d'échantillons d'yttrium recouverts de surcouches de passivation de palladium a) surcouche de palladium de 5 nm en îlots, les régions oxydées se sont propagées dans les 200 premiers nm de film, sur les zones non protégées ; b) surcouche de palladium de 20 nm, l'yttrium est complètement protégé de l'oxydation [Hui96]

Cette analyse de l'état de l'art montre que nos conditions de mesures peuvent différer des études précédentes soit par la pression de dépôts soit par l'environnement pendant les mesures.

En particulier, dans le cas de notre étude, les films d'yttrium et d'alliages Y-Zr, Y-V et Y-Ti ont été étudiés sans couche de protection. L'objectif est aussi d'étudier si les alliages pourront jouer le rôle de stabilisateur de la couche d'oxyde de surface.

## 2.4. MEB/EDX

Les techniques de caractérisation basées sur la microscopie électronique ont également été utilisées durant ce travail afin de d'établir la microstructure ou la composition des films minces déposés.

Nous avons utilisé un MEB (Microscope Electronique à Balayage) Hitachi SU8000 pour l'analyse de la morphologie de surface de nos films en haute résolution. Ces analyses nous permettent de qualifier la taille de grains du film et de visualiser une éventuelle structure colonnaire par observation de coupes de nos échantillons. Les analyses EDX nous ont simplement servi à orienter notre travail en analyses par faisceaux d'ions, mais ce sont ces dernière analyses (plus complètes et plus précises) qui nous ont permis de déterminer la composition finale de nos échantillons.

## 2.5. XPS (Spectrométrie de Photoélectrons induits par rayons X)

Des analyses XPS ont été réalisées au début de ce travail de thèse pour étudier les capacités d'activation getter de l'yttrium pur sous ultraviolet. Ce type d'analyse permet l'extraction de la composition chimique de surface d'un matériau et la détermination du type de liaisons chimiques des atomes.

### 2.5.1. Principe

Le principe de l'analyse XPS est l'émission d'électrons de cœurs d'un atome à partir d'une excitation de rayon X d'énergie déterminée. La collecte et l'analyse en énergie des électrons émis permet d'identifier la couche électronique de l'élément cible. S'agissant d'électrons de cœur, seuls les deux éléments ne comportant que des électrons de valence ne sont pas détectables, *i. e.* l'hydrogène et l'hélium.

La sensibilité de l'analyse ne permet de sonder que les 6 à 10 premiers nanomètres de matériau. Cela en fait une technique d'analyse de surface. Les signaux détectés sont à la fois ceux des électrons

secondaires éjectés (signal XPS) et ceux des électrons Auger émis (signal AES). L'Annexe 1 rappelle les différents types de particules émises lors d'interactions entre un faisceau incident et le cortège électronique d'un atome.

### 2.5.2. Conditions expérimentales XPS

Les mesures d'XPS ont été réalisées dans un bâti ultravide multi-chambres du département "Matériaux" du C2N.

La source X utilisée est une cathode d'aluminium produisant des photons Al K $\alpha$ . La tension de travail de la source est de 15 kV. Un détecteur hémisphérique à 7 canaux est utilisé afin d'augmenter la quantité de signal mesuré, et ainsi le temps de mesure. La résolution du spectre de survol est de 0,2 eV, celle d'un spectre fin est de 0,005 eV. Toutes ces mesures sont réalisées sous ultravide (< 10<sup>-9</sup> mbar).

### 2.5.3. Dépouillement des spectres XPS

Les dépouillements des spectres mesurés sont réalisés à l'aide du logiciel de simulation CasaXPS. Ce logiciel nous permet d'attribuer chaque région de pics à un élément, puis à déconvoluer les pics. Pour attribuer le déplacement chimique à un type de liaison chimique, nous nous basons sur la littérature existante.

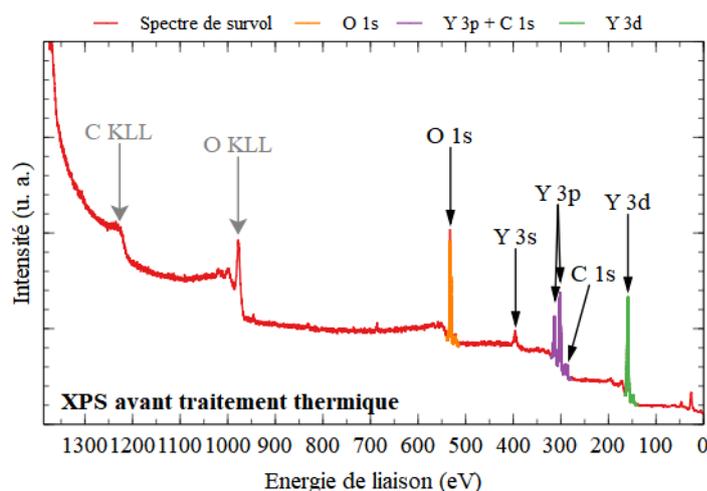


Figure III-19 : Exemple de spectre XPS obtenu pour un film mince d'yttrium non recuit

Nous nous intéresserons particulièrement à la déconvolution des pics Y 3d et O 1s, nous renseignant sur l'état d'oxydation du film en surface et son évolution lors d'une activation thermique.

### 2.5.4. Recuit in situ sous UHV

Le bâti où ont été réalisés les mesures XPS est équipé d'une chambre de recuit haute température sous ultravide. La désorption étant minime nous considérons que ceci permet de réaliser un recuit sans oxydation. De même, durant les opérations de transfert de l'échantillon et d'analyse XPS, nous considérons qu'aucune oxydation n'a lieu.

Il nous est alors possible de mesurer la composition chimique de surface par XPS avant et après recuit d'un échantillon getter. Avant activation, la composition de surface est essentiellement celle de son oxyde natif et des contaminations de surface dues à l'exposition à l'air. En comparant ce spectre à une mesure identique après recuit, la variation de la quantité d'oxygène permettra de mettre en

évidence la quantité d'oxygène ayant disparu de la surface, *i. e.* ayant désorbé ou diffusé dans le film. Ces résultats seront discutés Chapitre IV - 2.3.2.

## 2.6. DRX (Diffraction des Rayons X)

### 2.6.1. Principe

L'analyse d'un matériau par diffraction des rayons X permet de déterminer la ou les phase(s) cristalline(s) qui le compose(nt). Le phénomène de diffraction peut être appliqué à toutes les échelles mais dépend de la longueur d'onde considérée. L'utilisation de rayons X (dont la longueur d'onde est de l'ordre de l'ångström) permet la diffraction des objets de même ordre de grandeur. Ces "objets" de l'ordre de  $10^{-10}$  m sont les atomes. Si la matière n'est pas organisée, les rayons X ne seront pas diffractés mais diffusés. En revanche, si la matière est organisée en réseau, alors les rayons X seront diffractés, la figure de diffraction nous permettra de remonter à l'organisation des atomes dans le matériau.

Certains matériaux, les métaux en particulier ont tendance à être naturellement organisés. Dans le cas particulier des films métalliques déposés en couches minces, nous savons (tel que décrit par Harrison [Har61]) que le matériau sera organisé en domaines nanocristallins fonctions des paramètres de dépôt. Les analyses DRX nous permettrons donc d'identifier la microstructure des films après dépôts en fonction de leurs compositions respectives et d'identifier les changements de phases après recuits *ex situ* à différentes températures.

La DRX permet de caractériser l'état cristallin de nos films getters. Seules les phases cristallines sont visibles. La technique n'apporte donc qu'une information partielle mais hautement importante puisque l'état cristallin des films est primordial pour la diffusion.

#### Équipement utilisé

Dans ce travail, les analyses de DRX ont été réalisées à l'IM2NP de Marseille à l'aide d'un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro. La source de rayons X est émise à partir d'une anticathode de cuivre avec un filtre de nickel, produisant la double longueur d'onde caractéristique  $\lambda_{K\alpha_1} = 1,5406$  Å et  $\lambda_{K\alpha_2} = 1,5444$  Å. Les échantillons ont été mesurés en configuration  $2\theta$  sans traitement thermique entre  $25^\circ$  et  $45^\circ$ .

### 2.6.2. Mesures $2\theta$ de films minces getters

Chaque atome diffracte l'onde lumineuse, mais cela ne peut être détecté que lorsque les interférences sont constructives, *i. e.* lorsque les amplitudes des ondes diffractées sont en phase (Figure III-20), sans quoi le signal reçu par le détecteur ne sera qu'un bruit de fond.

Ainsi, pour certains angles ( $\theta-2\theta$ ), des pics de diffractions seront mesurés. A partir de ces données, et connaissant la longueur d'onde  $\lambda$  (Å) de la source de rayons X utilisée, nous pouvons remonter à la distance interréticulaire  $d$  (Å) étant la distance entre deux plan cristallins diffractant, donnée par la loi de Bragg (Equation III-5), avec  $n$  un nombre naturel.

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{III-5})$$

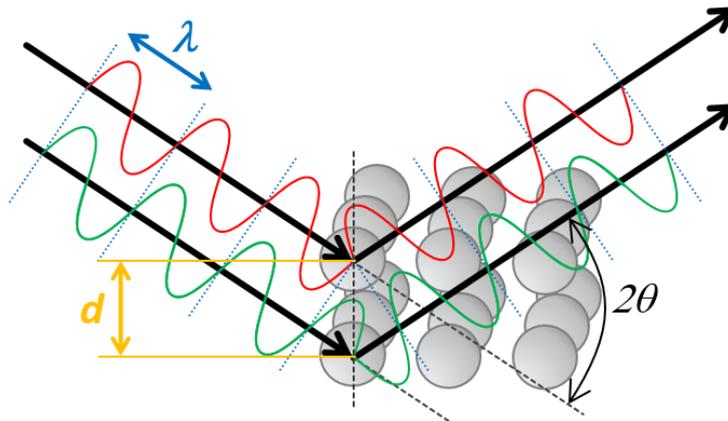


Figure III-20 : Principe de diffraction des rayons X sur les deux premiers plans horizontaux d'un solide cristallin quelconque

La formule de Scherrer (Equation III-6) donne la taille des cristallites à partir de la largeur à mi-hauteur *FWHM* d'un pic de diffraction.

$$t = \frac{k \cdot \lambda}{\sqrt{FWHM^2 - s^2} \cdot \cos \theta} \quad (III-6)$$

Avec :

*t* : la taille des cristallites (nm)

*k* : le facteur de correction (0,89 dans le cas standard de particules sphériques, sans dimension)

*s* : la largeur instrumentale

### 2.6.3. Mesures en $\varphi$ et en $\psi$ , figures de pôle

L'analyse de diffraction des rayons X permet non seulement de déterminer la microstructure d'un matériau mais peut également détecter une orientation privilégiée de la structure (ou texture).

Pour une poudre analysée en DRX sur poudre, il est extrêmement rare d'observer une orientation privilégiée des grains car ceux-ci sont mélangés et disposés aléatoirement. Une orientation pourrait être envisagée par exemple pour des grains aux dimensions fortement anisotropes ou présentant une sensibilité magnétique.

Dans le cadre de films minces, les grains qui le compose ne sont pas libres comme dans une poudre. La méthode de dépôt ou les traitements effectués peuvent générer une ou des orientations privilégiées des cristallites dans le film. Il est courant d'observer une orientation privilégiée selon l'axe vertical *c* pour les structures hexagonales (comme c'est le cas pour Y, Zr, ou Ti), soit un pic 002 exalté. Pour s'assurer qu'aucune autre orientation privilégiée du film n'existe, il est ainsi nécessaire de faire une analyse selon l'azimut  $\varphi$  et l'angle d'inclinaison de l'échantillon  $\psi$  (visibles Figure III-21).

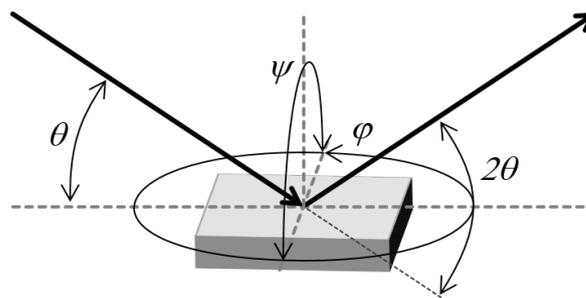


Figure III-21 : Représentation des angles  $\theta$ ,  $\varphi$  et  $\psi$  d'orientation du faisceau par rapport à l'échantillon

Le tracé se fait en deux dimensions selon  $\varphi$  et  $\Psi$ , à  $\theta$  et  $2\theta$  fixé. C'est donc l'échantillon qui est tourné selon  $\varphi$  et incliné selon  $\Psi$ . Des essais de telles mesures ont été réalisés sur un échantillon d'yttrium pur mais n'ont pas permis de détecter une quelconque orientation privilégiée autre que celle de l'axe  $c$ . Ces mesures n'ont donc pas été poursuivies et ne seront pas plus développées dans cette thèse.

### 3. Les techniques d'Analyses par Faisceau d'Ions

#### 3.1. Introduction

Les techniques d'Analyse par Faisceau d'Ions (IBA : *Ion Beam Analysis*) regroupent un ensemble de techniques permettant l'analyse de la composition des matériaux à l'aide d'un faisceau d'ions légers (protons (p), deutons (d), hélions ( $^3\text{He}^{2+}$ ) ou particules  $\alpha$  ( $^4\text{He}^{2+}$ )) pour les techniques les plus courantes ou d'ions lourds. Les fondements physiques des techniques IBA reposent sur l'interaction des ions accélérés avec les atomes, plus précisément avec le cortège électronique et le noyau des éléments composant l'objet à analyser. L'utilisation de faisceaux d'ions, d'énergie du dixième de MeV à quelques dizaines de MeV, permet de sonder les matériaux jusqu'à des profondeurs de plusieurs microns, voire même des dizaines de microns pour la technique CPAA (*Charged Particles Activation Analysis*). Les techniques IBA mettent en œuvre la détection de particules issues de collisions élastiques avec les noyaux de la cible et/ou la détection de rayonnements électromagnétiques issus de l'ionisation de l'élément impacté et/ou de particules issues de réactions nucléaires. La spectrométrie en énergie de particules nucléaires s'extrayant de la cible permet de déterminer la profondeur à laquelle la réaction nucléaire s'est produite et donc de localiser l'élément ayant interagi avec le faisceau. Ainsi, et c'est la force de ces techniques IBA centrées sur la détection de particules nucléaires, il est possible de mesurer un profil de concentrations de tout élément en fonction de la profondeur dans le matériau.

Dans le cadre de cette étude, trois techniques nucléaires ont été utilisées pour mesurer la stœchiométrie de nos films getters à divers moments de leur cycle de vie, nommées RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*), NRA (*Nuclear Reaction Analysis*) et ERDA (*Elastic Recoil Detection Analysis*). Ces techniques IBA nous permettent d'établir leur composition avant activation puis d'étudier leurs évolutions physico-chimiques suite à la sorption d'atomes de carbone, d'oxygène, d'azote et d'hydrogène pendant ou après leur traitement thermique. Cet examen peut être réalisé *ex situ*, *i. e.* après recuit, ou *in situ* en température et sous atmosphère contrôlées. Chaque technique est spécifique à un type d'éléments : ultralégers (ERDA), légers (NRA) et lourds (RBS). C'est en couplant les trois techniques IBA que la composition élémentaire précise du matériau peut être déterminée.

La première technique est la RBS, qui est particulièrement adaptée à la quantification des éléments dits "lourds" ( $Z > 13$ ). La technique NRA permet quant à elle de déterminer les profils en profondeur des éléments légers, excepté l'hydrogène ( $^1\text{H}$ ). Les éléments généralement mesurés par NRA sont le carbone, l'azote et l'oxygène. A noter que l'isotope  $^2\text{H}$  de l'hydrogène peut également être mesuré par cette technique. La mesure de l'hydrogène mono-nucléique, ne peut être réalisée que par la troisième technique d'analyse par faisceau d'ions : l'ERDA. Les techniques nucléaires RBS, NRA et ERDA ont un grand rôle à jouer pour l'étude des interfaces solide/gaz car elles sont isotopiquement sélectives et permettent la mise en œuvre de gaz marqués, *i. e.* avec traceurs isotopiques ( $\text{D}_2$ ,  $^{18}\text{O}_2$ , ...).

Les techniques RBS, NRA et ERDA mettant en jeu les interactions entre les noyaux incidents et cibles, elles ont le désavantage d'être aveugles à toutes liaisons chimiques existant entre les éléments composant la cible.

Les techniques IBA peuvent être utilisées dans de nombreux domaines d'applications : physique de la matière condensée, sciences des matériaux, environnement, biologie ou objets du patrimoine.

Dans le domaine de la science des matériaux, les méthodes d'analyse par faisceau d'ions sont particulièrement adaptées aux nanomatériaux déposés en films minces ou structurés en nanocouches. Associées, les techniques IBA sont d'une grande pertinence pour la caractérisation d'un matériau et l'étude de l'évolution de sa physico-chimie après son exposition en température à une atmosphère souvent oxydante. Le résultat rendu par ces techniques est la mesure de la composition chimique de la couche mince en fonction de la profondeur, et ceci de la première monocouche atomique de surface à 1  $\mu\text{m}$  de profondeur et pour les éléments allant de l'hydrogène à l'uranium.

Dans cette partie, nous présenterons brièvement les interactions ions-matière mises en jeu par les techniques d'analyses par faisceau d'ions. Puis nous verrons plus en détail les fondements des trois techniques employées pendant la thèse (RBS, NRA, ERDA). Nous commencerons à chaque fois par une présentation rapide du principe de la technique, puis nous nous concentrerons sur l'expression des coefficients cinématiques et sections efficaces de réaction pour chaque technique. Ensuite, nous ferons la synthèse des éléments à prendre en compte pour le dépouillement et la simulation de spectres. Enfin, nous présenterons les conditions expérimentales utilisées spécifiquement pour les analyses *ex situ* et *in situ* de films getter non évaporables durant cette thèse.

### **3.2. Interactions ions-matière**

Les méthodes d'analyse par faisceau d'ions sont basées sur les interactions ions-matière, interactions que nous décrivons dans ce sous-chapitre. Différents rayonnements sont émis suite à l'interaction de la particule incidente avec les atomes de la cible, à savoir émission ou diffusion de particules nucléaires et émission de rayonnements électromagnétiques X et  $\gamma$ . La détection de ces rayonnements fournit des informations sur la composition élémentaire de la cible, mais aussi le degré de cristallinité d'un monocristal.

L'intensité des interactions des ions avec la matière est dépendante du projectile et de son énergie ainsi que de la nature de la cible. Suite à des collisions élastiques et inélastiques entre l'ion incident et les atomes de la cible, le matériau peut subir de l'endommagement.

#### **3.2.1. Interactions à l'échelle du matériau**

Les collisions élastiques et inélastiques tendent à ralentir l'ion incident et à le dévier de sa trajectoire initiale. Les deux processus de perte d'énergie décrits en Figure III-22 se produisent simultanément lors de la pénétration de l'ion incident dans une cible solide.

##### **Cascades électroniques**

Les cascades électroniques sont liées à des collisions électroniques avec émission d'électrons secondaires. L'ion incident est freiné avec une faible déflexion en traversant les nuages électroniques des atomes de la matière et engendre une excitation électronique ou l'ionisation d'atomes cibles. Cette perte d'énergie électronique constitue la composante majeure du ralentissement des ions rapides. La région dans laquelle se produit cette forte ionisation d'atomes cible et production de défauts électroniques est appelée la zone de cascades électroniques (Figure III-22).

##### **Cascades nucléaires**

Les cascades nucléaires sont liées aux chocs nucléaires. Les deux particules ont une interaction de type coulombienne, plus ou moins écrantée par le cortège électronique de l'atome cible. Cette perte

d'énergie nucléaire par collision élastique sur les atomes cibles (transfert d'énergie cinétique) est le mécanisme prédominant pour les ions de faible énergie, *i. e.* en fin de parcours de l'ion dans la cible. Ces chocs noyau-noyau en fin de parcours entraînent une déflexion importante de l'ion incident et définissent la zone des cascades nucléaires (Figure III-22). Ces cascades nucléaires primaires en fin de parcours des ions rapides produisent des déplacements atomiques et des noyaux de recul dans le matériau. Les noyaux de recul produisent à leur tour, si leur énergie est suffisante, des cascades nucléaires dites secondaires.

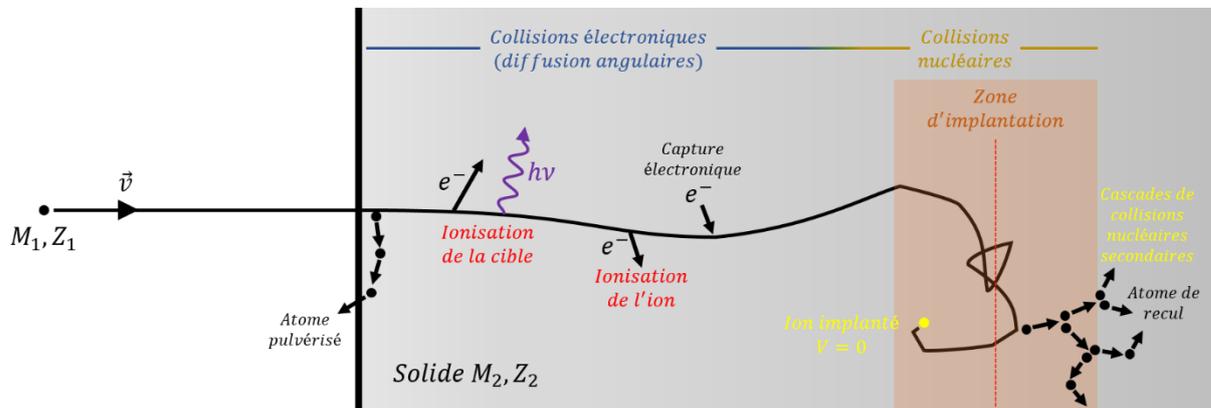


Figure III-22 : Interactions ions-matière possibles lors du parcours d'un ion  $M_1Z_1$  dans un solide  $M_2Z_2$

En fin de parcours, l'ion incident s'implante dans le matériau. Il y a dopage de la matière en hydrogène, deutérium ou hélium en fonction de la nature du faisceau incident et ceci à des concentrations qui peuvent être de l'ordre de quelques pourcents. Les concentrations atteintes sont dépendantes de la fluence d'ions incidents. Pour une analyse par techniques IBA, l'utilisateur fixe une valeur de charge d'ions incidents et donc indirectement de fluence pour obtenir une bonne statistique de comptage des rayonnements électromagnétiques ou particules nucléaires d'intérêt.

### 3.2.2. Analyses par faisceaux d'ions

En substance, les interactions précises entre ions incidents et matière à sonder sont décrites dans l'Annexe 2. Les pouvoirs d'arrêts électroniques et nucléaires étant définis selon une particule incidente, son énergie incidente, une particule cible et l'énergie mesurée d'une particule ou un rayonnement détecté, il est possible en connaissant parfaitement les caractéristiques du projectile envoyé (le faisceau d'ion) de retrouver la nature de la cible inconnue au premier abord à partir du spectre d'énergie collecté.

### 3.2.3. Endommagement de la cible sous faisceau d'ions d'analyse

Les techniques IBA sont considérées comme des techniques d'analyse non destructives, mais ce postulat dépend de l'échelle considérée. En effet, une irradiation par faisceau d'ions même à des courants faibles, c'est-à-dire quelques dizaines de nano ampères, peut engendrer des altérations physiques ou chimiques de l'échantillon analysé par IBA. Parmi ces effets, figurent notamment le dopage du matériau cible par implantation de l'ion incident, la création de défauts ponctuels suite au déplacement d'un atome cible, la création de défauts électroniques, l'échauffement de la cible ou encore la création d'un champ électrique dans le cas de matériaux isolants. Les éventuels endommagements de la cible sous faisceau d'ions d'analyse sont résumés dans le Tableau III-4.

Pour une analyse IBA, plusieurs paramètres peuvent être modulés afin de réduire le taux d'endommagement de la cible, tels que la limitation du flux, de la fluence de particules incidentes et de la densité de puissance du faisceau ( $W/cm^3$ ). Pour les matériaux isolants, il est conseillé de

métalliser la surface afin d'abaisser la tension de claquage, qui peut détériorer considérablement la cible.

<i>Implantation de charges dans les matériaux isolants</i>	Charge d'espace
	Claquages
	Electrons chauds
<i>Instabilité des matériaux sous faisceau</i>	Echauffement
	Fracture
	Défauts atomiques et électroniques
	Désordre
	Rupture de liaisons
	Migration
	Pertes élémentaires

Tableau III-4 : Modifications possibles d'un matériau sous faisceau d'ions

Pour donner un ordre de grandeur, nous calculons l'endommagement d'une couche mince getter d'yttrium (Y : 200 nm) déposée sur du silicium pour une analyse RBS réalisée à l'aide de particules  $\alpha$  accélérées à 2000 keV (Tableau III-5). En terme de déplacements par atome par seconde (dpa/s), c'est la technique la plus pénalisante parmi les différentes techniques utilisées dans ce travail. L'endommagement est la résultante de chocs balistiques intervenant lors de collisions élastiques. L'angle d'incidence du faisceau par rapport à la normale de l'échantillon  $\alpha$  est égal à  $0^\circ$ , la perte d'énergie dans le film getter est de 56 keV. L'analyse étant généralement réalisée à un courant maximum de 60 – 70 nA avec un faisceau de  $2,5 \times 2,5 \text{ mm}^2$ , la puissance faisceau déposée est très faible (3 mW). L'endommagement moyen calculé par SRIM avec une énergie de déplacement de 25 eV pour l'atome d'yttrium est de 0,01 dpa (déplacements par atome) pour 30 minutes d'analyse RBS. Ce taux d'endommagement de 1 %, soit un atome déplacé sur 100 atomes, est donc très faible et ne tient pas compte de la recombinaison des lacunes et des interstitiels (atomes déplacés) créés lors de l'analyse. Pour les mesures NRA *in situ*, les conditions sont identiques à celle de RBS sauf que les particules incidentes sont des deutons de 900 keV et le temps d'analyse est d'environ 3 heures (Tableau III-5).

<i>Nature de la particule incidente</i>	<i>Energie (keV)</i>	<i>Energie déposée (keV)</i>	<i>Puissance déposée (mW)</i>	<i>Courant de faisceau (nA) / Temps d'analyse (h)</i>	<i>dpa</i>	<i>dpa/s</i>
$^2\text{H}$ (d)	900	14	1	60 / 3	0,01	$1,8 \cdot 10^{-6}$
$^4\text{He}$ ( $\alpha$ )	2000	56	3	60 / 0,5	0,01	$7,4 \cdot 10^{-6}$

Tableau III-5 : Taux d'endommagement d'une couche mince d'yttrium de 200 nm pendant une analyse ex situ RBS et une analyse in situ NRA

Nous observons que l'endommagement du matériau après une analyse NRA *in situ* de 3 heures est strictement identique à celui pour un analyse RBS de 30 minutes.

En dehors de ce très faible endommagement, nous devons relater que la surface de l'échantillon se contamine très faiblement en carbone quelles que soient les conditions de vide utilisées. Dans notre étude, les deux configurations de vide utilisées sont premièrement le vide limite du système à  $2 \cdot 10^{-7}$  mbar, ainsi qu'un vide dégradé à  $2 \cdot 10^{-6}$  mbar. Cette source clairement identifiée est la carburation de vapeur d'huile de pompes à vide. Le phénomène de *cracking* sous faisceau ionique de ces molécules d'hydrocarbures issues du système de pompage est bien connu [Blo84]. Ce phénomène existe lors de nos analyses NRA *in situ* dans le dispositif DIADDEM (Chapitre III - 3.7.1) bien qu'il soit équipé d'un système de pompage sec. La quantification de cette contamination est traitée dans la partie 3.7.3.2.2 de ce chapitre.

Par ailleurs, la question de l'échauffement du matériau getter sous faisceau d'analyse a été traitée afin de s'assurer de la stabilité de nos conditions de mesures. Dans les mêmes conditions d'analyse NRA *in situ*, G. Martin a relevé durant sa thèse quelques degrés d'élévation de la température mesurée par le pyromètre visant l'impact faisceau sur un échantillon d' $\text{UO}_2$  [Mar07]. La non variation de

l'émissivité du dioxyde d'uranium permettait en effet de mesurer la température directement sur l'échantillon. La température était enregistrée pendant une montée en température avec et sans faisceau. A noter que le dioxyde d'uranium n'est pas un bon conducteur thermique et que cette très légère intensité d'émission de rayonnement sur le détecteur du pyromètre peut être interprétée par effet de ionoluminescence du matériau sous faisceau [Mar07]. Nous pouvons conclure que les matériaux getter étudiés dans ce travail subissent un infinitésimal échauffement par le faisceau d'analyse deutons de 900 keV.

Malgré tout, il est indéniable que le faisceau endommage la surface du getter, puisque la zone impactée par le faisceau a changé de couleur dans le cas de certains échantillons (Figure III-23). Cet effet a pu être observé pour de rares échantillons après analyses *ex situ* mais aussi, plus régulièrement, sur les échantillons analysés par NRA *in situ* (voir également Figure III-38, p.117).

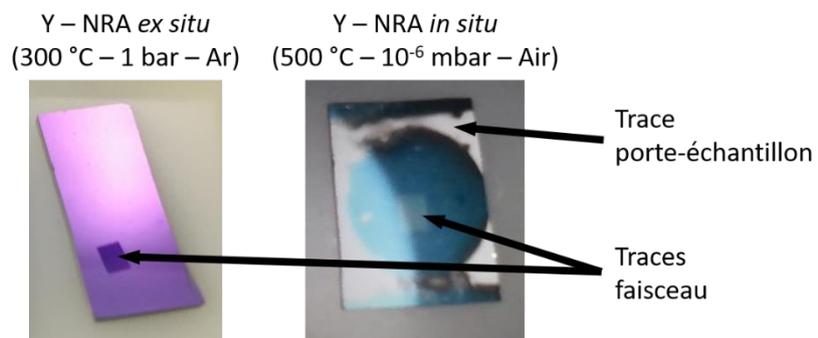


Figure III-23 : Exemples de dégradations dues au faisceaux sur des échantillons de films minces getter après analyses IBA

### 3.3. La technique RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry)

La méthode RBS est basée sur la mesure de l'énergie des ions après qu'ils aient subi une collision élastique avec les noyaux des atomes cibles.

Le matériau est bombardé par un faisceau d'ions légers d'énergie de l'ordre du MeV. Les particules chargées en général ( $^4\text{He}^+$  ou  $^4\text{He}^{++}$ ) sont produites et accélérées par un accélérateur de type Van De Graff, Pelletron, singletron ou tandetron de tension de quelques mégavolts. La dimension latérale du faisceau est de l'ordre du millimètre jusqu'au micron pour un faisceau focalisé. Le flux de particules rétrodiffusés est analysé à l'aide d'un détecteur de particules qui fournit un spectre d'intensité de particules rétrodiffusés en fonction de leur énergie. L'accélérateur, la voie de faisceau et la chambre d'analyse sont maintenus sous vide secondaire pour minimiser la divergence du faisceau.

La distribution en énergie des particules détectées permet par exemple de mesurer les gradients de concentration d'un élément dans une matrice. Cette technique est plus particulièrement adaptée à l'étude de matériaux en couche mince et multicouches, des phénomènes de surface ou d'interface et de diffusion. La technique RBS est quantitative et absolue, c'est-à-dire qu'elle ne nécessite pas l'emploi de standards. A l'inverse de la technique SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry), elle permet de localiser les constituants d'un matériau dans son volume sans effectuer d'érosion ionique. Cette méthode est limitée à l'analyse d'un matériau sur une épaisseur maximale de quelques microns en fonction de la matrice à analyser.

La technique RBS se distingue des autres techniques IBA par son aspect d'analyse multi élémentaire. Elle permet la détermination de stœchiométrie des éléments composant l'échantillon à l'échelle de la dizaine de nanomètres à plusieurs microns. En revanche, elle ne donne pas d'information sur les liaisons chimiques ou l'environnement chimique entre composés.

### 3.3.1. Principe

Les réactions utilisées en RBS sont notées B(A,A)B où A est la particule incidente et rétrodiffusée et B l'atome cible impacté par le faisceau de particules incidentes A (Figure III-24).

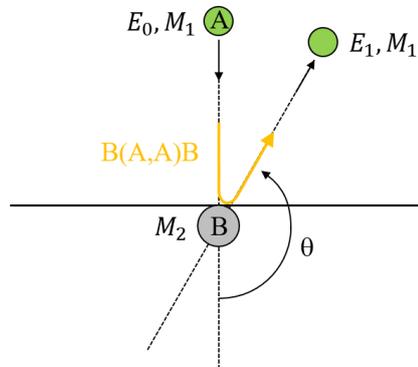


Figure III-24 : Diffusion élastique B(A,A)B entre particules détectée par RBS

La technique RBS repose sur trois concepts physiques :

- **le facteur cinématique**, qui décrit le transfert d'énergie lors de la collision élastique entre l'ion incident et le noyau cible ;
- **la section efficace différentielle ou probabilité de diffusion**, c'est-à-dire le nombre de particules rétrodiffusées et détectées à l'angle de diffusion  $\theta$  ;
- **les pertes d'énergie ou pouvoirs d'arrêt** de l'ion incident et de la particule incidente rétrodiffusée lors de leur trajet dans le matériau. Les pertes d'énergie sont accompagnées de fluctuations statistiques appelées communément *straggling* en énergie, fluctuations qui détériorent la résolution en profondeur de la technique.

### 3.3.2. Coefficient cinématique et énergie des particules rétrodiffusées

La diffusion coulombienne des particules chargées est assimilée à une diffusion purement élastique. Soit une particule A ( $M_1$ ) incidente d'énergie initiale  $E_0$  et une particule cible B ( $M_2$ ) à la surface de l'échantillon. Lors d'une collision dans les conditions de Rutherford ( $D_{min} \leq a$  ; voir Annexe 2), le seul mécanisme de perte d'énergie ayant lieu est le transfert d'énergie à l'atome cible. Le facteur liant l'énergie du projectile après collision par rapport à son énergie initiale est défini comme le facteur cinématique  $K$  de la diffusion.

Selon le principe de la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, l'énergie  $E_1$  de la particule incidente rétrodiffusée après collision s'écrit :

$$E_1 = K \cdot E_0 \quad (III-7)$$

Avec :

$E_0$  : l'énergie initiale de la particule incidente

$E_1$  : l'énergie finale de la particule incidente après collision

Le coefficient cinématique  $K$  (Equation III-8) traduit la fraction d'énergie cinétique  $E_1$  conservée par la particule incidente par rapport à son énergie initiale  $E_0$  après une collision élastique avec un noyau (Figure III-24).

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left( \frac{M_1 \cos \theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \right)^2 \quad (\text{III-8})$$

$K$  dépend des masses de la particule incidente  $M_1$  et du noyau  $M_2$  avec lequel a lieu la collision élastique. Connaissant la nature de la particule incidente utilisée pour l'analyse, son énergie et l'angle  $\theta$  auquel ont été détectées les particules rétrodiffusées, la mesure de l'énergie de la particule rétrodiffusée permet d'identifier la masse  $M_2$  du noyau diffuseur. L'énergie transférée au noyau diffuseur est maximale pour une collision frontale correspondant à une diffusion de  $180^\circ$ .

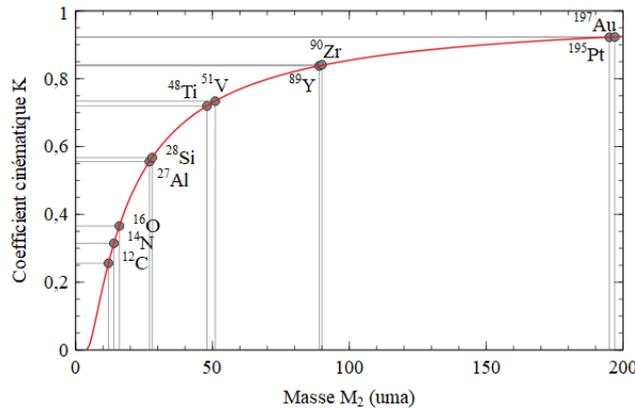


Figure III-25 : Evolution du coefficient cinématique  $K$  en fonction de la masse de l'atome cible pour une particule incidente  $\alpha$  de 2 MeV et des particules rétrodiffusées collectées à  $165^\circ$

La technique RBS est d'autant plus sélective en masse quand la masse des noyaux diffuseurs est faible. En revanche, l'identification d'éléments lourds peut être difficile car le coefficient cinématique évolue faiblement entre deux masses proches (Figure III-25, Tableau III-6).

Atome ( $M_2$ )	$\Delta M$ (uma)	$M_1 = 4$ ; $\theta = 165^\circ$		$M_1 = 4$ ; $\theta = 165^\circ$ ; $E_0 = 2$ MeV	
		Coefficient cinématique $K$	$\Delta K$	Energie de rétrodiffusion en surface (keV)	$\Delta E$ (keV)
Carbone ( $^{12}C$ )	2	0,2559	0,0587	511,713	117,392
Azote ( $^{14}N$ )		0,3146		629,105	
Oxygène ( $^{16}O$ )	2	0,3658	0,0512	731,640	102,535
Aluminium ( $^{27}Al$ )	1	0,5556	0,0119	1111,228	23,820
Silicium ( $^{28}Si$ )		0,5675		1135,048	
Titane ( $^{48}Ti$ )	3	0,7196	0,0142	1439,284	28,242
Vanadium ( $^{51}V$ )		0,7338		1467,526	
Yttrium ( $^{89}Y$ )	1	0,8377	0,0037	1675,331	3,305
Zirconium ( $^{90}Zr$ )		0,8414		1678,636	
Platine ( $^{195}Pt$ )	2	0,9224	0,0008	1844,882	1,515
Or ( $^{197}Au$ )		0,9232		1846,397	

Tableau III-6 : Coefficient cinématique et énergie de rétrodiffusion en surface pour différents éléments, exemple pour un faisceau incident d'ions  $^4He^{2+}$  à 2 MeV, collectés à  $165^\circ$

Pour savoir si deux éléments proches sont facilement séparables par la technique il faut comparer le  $\Delta E$  de leurs isotopes les plus naturellement présents à la résolution du détecteur, qui est dans notre cas de l'ordre de 11 à 15 keV. Ainsi, les éléments les plus lourds tels que le platine et l'or ne pourraient pas être distingués, contrairement aux plus légers : carbone, azote et oxygène.

En ce qui concerne l'aluminium et le silicium, ils sont théoriquement séparables par la technique mais à condition d'une quantité suffisante de chacun des éléments. De même, nous en déduisons que le titane et le vanadium pourront être séparés. En revanche, pour l'yttrium et le zirconium, il sera éventuellement possible d'identifier l'élément s'il est pur, mais beaucoup plus difficile d'extraire une composition précise entre les deux éléments pour un alliage Y-Zr, du fait d'une différence d'énergie de l'ordre de 3,3 keV (Tableau III-6), très inférieure à la sensibilité du détecteur.

### 3.3.3. Section efficace et sensibilité de détection

La section efficace  $\sigma(E, \theta)$  est un paramètre important dans les analyses par faisceaux d'ions car elle définit la probabilité pour qu'une collision particulière se produise. Le nombre de particules rétrodiffusées sur les atomes cible dans un angle solide donné et pour un nombre de particules incidentes est déterminé à partir de la section efficace différentielle de diffusion  $\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}(E, \theta)$ , dépendante de la nature des particules  $Z_1, M_1$  et  $Z_2, M_2$  ainsi que de l'angle de rétrodiffusion (Equation III-9).

$$\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega} = \left[ \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0} \right]^2 \cdot \frac{4}{\sin^4 \theta} \cdot \frac{\left[ \sqrt{1 - \left[ \frac{M_1 \sin \theta}{M_2} \right]^2} + \cos \theta \right]^2}{\sqrt{1 - \left[ \frac{M_1 \sin \theta}{M_2} \right]^2}} \quad (\text{III-9})$$

Avec :

$E_0$  : l'énergie initiale de la particule incidente

$Z_1, Z_2$  : les numéros atomiques du projectile et de l'atome cible

La section efficace de diffusion ou section efficace de Rutherford est proportionnelle au carré du nombre atomique  $Z_2$  de l'atome cible. Cela signifie que les éléments lourds ont une sensibilité de détection plus grande que les éléments légers. Sur le spectre RBS d'une couche mince constitué d'un alliage d'un élément lourd et d'un élément plus léger, cela se traduit par une hauteur plus grande du signal à saturation obtenu pour l'élément lourd. La sensibilité de détection est dans le cas des atomes lourds inférieure à la monocouche atomique.

La section efficace de Rutherford a un domaine de validité limité à faible énergie en raison d'un écrantage partiel des charges nucléaires par les électrons de l'atome et à forte énergie en raison de la présence des forces nucléaires. Pour les faibles énergies, elle est généralement corrigée par des facteurs semi-empiriques. Pour le domaine non-Rutherford à forte énergie, il est nécessaire de mesurer expérimentalement la section efficace et ceci avec une excellente résolution en énergie en raison de la présence de résonances de sections efficaces de faible largeur à mi-hauteur. Nous citerons par exemple la réaction  $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$  pour laquelle est présente à  $3038,1 \pm 1,3$  keV une résonance de la section efficace [Col15]. La section efficace est multipliée par 20 par rapport à la section efficace Rutherford avec un  $\Delta E$  à mi-hauteur de quelques keV.

La section efficace s'exprime en général en mb/sr (millibarn par stéradian) avec  $1 \text{ mb} = 10^{-27} \text{ cm}^2$ . D'une façon générale, nous retiendrons que la section efficace détermine la probabilité de diffusion et donc la sensibilité de la méthode. Les ordres de grandeur des sections efficaces varient de l'ordre de quelques dizaines à quelques milliers de mb/sr pour la rétrodiffusion Rutherford (2000 mb/sr pour Y avec  $\alpha$  2 MeV et  $\theta = 163^\circ$ ), à comparer aux quelques mb/sr dans le cas de réactions nucléaires utilisées en NRA.

La technique RBS est une méthode très pertinente pour la caractérisation de nanomatériaux en couches minces de par sa capacité à réaliser une analyse multi-élémentaire avec une résolution en profondeur nanométrique. En revanche, dès que la caractérisation concerne la mesure de concentration d'éléments légers (C, N, O, H), la technique devient peu sensible car leurs signaux sont noyés dans le signal du substrat. En complément, d'autres analyses par faisceaux d'ion doivent être mises en œuvre telles que la NRA et l'ERDA.

### 3.4. La technique NRA (Nuclear Reaction Analysis)

#### 3.4.1. Principe

La technique NRA d'analyse par faisceau d'ions repose sur la production de réactions nucléaires par la particule incidente avec un noyau cible (Figure III-26). La réaction nucléaire est notée  $B(A,C_n)D$  où A est la particule incidente, B le noyau cible, C et D sont les produits de la réaction et n l'état d'excitation de D. La particule légère C a une énergie suffisante pour s'extraire de l'échantillon et être détectée. Le produit de réaction lourd D (ou noyau de recul) reste très localement dans la matrice avec en général la création d'un défaut lacunaire.

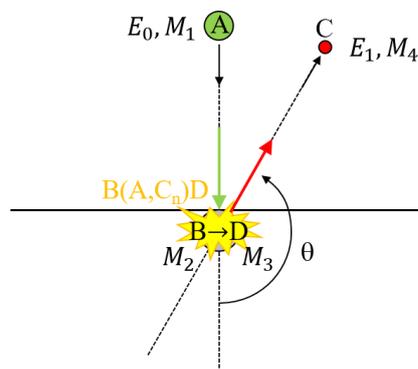


Figure III-26 : Réaction nucléaire  $B(A,C_n)D$  détecté par NRA

A une énergie faisceau de l'ordre du MeV, ces réactions nucléaires ne se produisent qu'avec des noyaux-cibles légers. La répulsion électrostatique devient en effet trop forte avec des noyaux plus lourds et empêche l'ion incident de s'approcher suffisamment du noyau cible pour induire une réaction nucléaire. La technique NRA possède une très grande sélectivité pour les atomes détectés ( $Z < 15$ ) et est particulièrement adaptée à la mesure de gradients de concentration en profondeur d'éléments tels que : D,  $^3\text{He}$ ,  $^{12}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ , ... La plupart des réactions utilisées sont des réactions (d,p) ou (d, $\alpha$ ). L'utilisation du deuton comme principal ion incident s'explique par sa faible énergie de liaison (2,2 MeV).

#### 3.4.2. Cinématique de réactions nucléaires et énergie des particules émises

Le calcul de la cinématique de la réaction nucléaire relatée par J. R. Tesmer *et al.* [Tes95] permet de connaître, pour des réactions endoénergétique (existence d'une énergie seuil de réaction) ou exoénergétique, l'énergie des particules émises à un angle donné lors de réactions nucléaires entre des deutons incidents d'énergie  $E_0$  et des noyaux de carbone, d'azote ou d'oxygène au repos.

Le choix des réactions nucléaires est orienté par plusieurs paramètres qui sont :

- **l'énergie des particules émises**, et la prise en compte d'éventuelles interférences spectrales entre les différents éléments présents dans le matériau (carbone, azote, oxygène, ...). L'énergie trop faible de la particule C émise (de la réaction  $B(A,C_n)D$ ) peut être pénalisante avec la présence d'un bruit de

fond important. Mais une énergie trop grande peut être tout aussi pénalisante car le pouvoir d'arrêt sera faible et la résolution en profondeur non optimale ;

- **la masse de la particule nucléaire détectée.** Il est conseillé d'opter pour l'émission d'un  $\alpha$  plutôt que d'un proton afin d'améliorer la résolution en profondeur ;

- **la valeur de la section efficace de la réaction.** Nous verrons dans la partie 3.7 la cinématique des réactions nucléaires choisies pour la problématique getter.

### 3.4.3. Section efficace et sensibilité de détection

La section efficace ou probabilité de réaction nucléaire varie en intensité en fonction de la réaction sélectionnée et de l'énergie de la particule incidente. Pour une mesure multi-élémentaire et sensible pour chaque élément à doser, il est nécessaire de réaliser le calcul de la cinématique de chaque réaction et d'identifier les données de sections efficaces disponibles dans la littérature via les sites de bases de données de sections efficaces (tels que [IBANDL] ou [SIGMACALC, Gur16]). Ces deux adresses web sont très largement utilisées par la communauté des faisceaux d'ions.

Les sections efficaces utilisées aujourd'hui sont issues de mesures expérimentales réalisées depuis plusieurs décennies pour un grand panel de réactions nucléaires et sur une large gamme d'énergie. La plupart des sections efficaces de réactions nucléaires montre une anisotropie d'émission de la particule légère C (de la réaction  $B(A,C_n)D$ ) dans le centre de masse. Le choix d'une section efficace oriente donc le choix de l'angle de détection  $\theta$  par l'expérimentateur, car la section efficace sélectionnée a été mesurée à un angle précis. Le logiciel (SigmaCalc 2.0 [Gur16]) est à ce jour largement utilisé car il prédit de façon semi-empirique la section efficace de bon nombre de réactions nucléaires à un angle de détection choisi par l'expérimentateur via la compilation de toutes les mesures relatives dans la littérature.

L'épaisseur analysée peut être de quelques microns et la résolution en profondeur de l'ordre de la dizaine de nanomètres en surface. La sensibilité de détection varie en fonction de la réaction nucléaire mais généralement une concentration atomique de l'ordre de quelques dixièmes de pourcents peut être détectée, *i. e.* bien inférieure à la sensibilité de détection de la technique RBS (< 1 monocouche). La valeur de la section efficace de la réaction  $^{16}\text{O}(d,\alpha)^{14}\text{N}$  est de 7 mb/sr à  $E_0 = 900$  keV et  $\theta = 163^\circ$ , soit une probabilité de détection bien plus faible que la réaction de RBS  $^{89}\text{Y}(d,d)^{89}\text{Y}$ , dont la section efficace est de 2500 mb/sr pour le même jeu de paramètres énergie et angle.

## 3.5. La technique ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis)

### 3.5.1. Principe

La technique ERDA permet comme son nom l'indique de détecter une particule ayant subi un recul après interaction avec un ion incident. Son énergie de recul peut être suffisante pour s'extraire du matériau et être détectée.

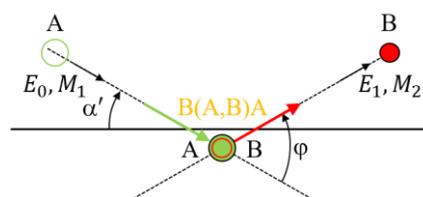


Figure III-27 : Collision de recul élastique  $B(A,B)A$  détecté par ERDA

Les réactions étudiées en ERDA sont notées B(A,B)A où A est la particule incidente et B est l'atome cible détecté après impact par A et extraction du matériau (Figure III-27). Pour décrire les aspects théoriques de la technique, nous nous placerons dans le cas d'une réaction  ${}^1\text{H}({}^4\text{He}, {}^1\text{H}){}^4\text{He}$ , avec mesure en énergie du noyau de recul  ${}^1\text{H}$ , qui est la réaction utilisée pour le dosage d'hydrogène.

La technique ERDA repose sur les trois mêmes concepts physiques décrits pour la technique RBS, à savoir : le facteur cinématique, la section efficace différentielle (ou probabilité de diffusion) et les pouvoirs d'arrêt de  ${}^4\text{He}$  et de  ${}^1\text{H}$  lors de leur trajet dans le matériau.

Dans le cas d'une mesure RBS, la rétrodiffusion ne peut se faire que sur des noyaux plus lourds que l'ion incident. Ainsi l'hydrogène ne peut être détecté. Il sera plutôt expulsé de sa position initiale. En inclinant judicieusement l'échantillon, le noyau sera éjecté hors du matériau et aura une chance d'être collecté par un détecteur. C'est en cela que consiste la technique d'analyse ERDA.

### 3.5.2. Coefficient cinématique et énergie des particules de recul

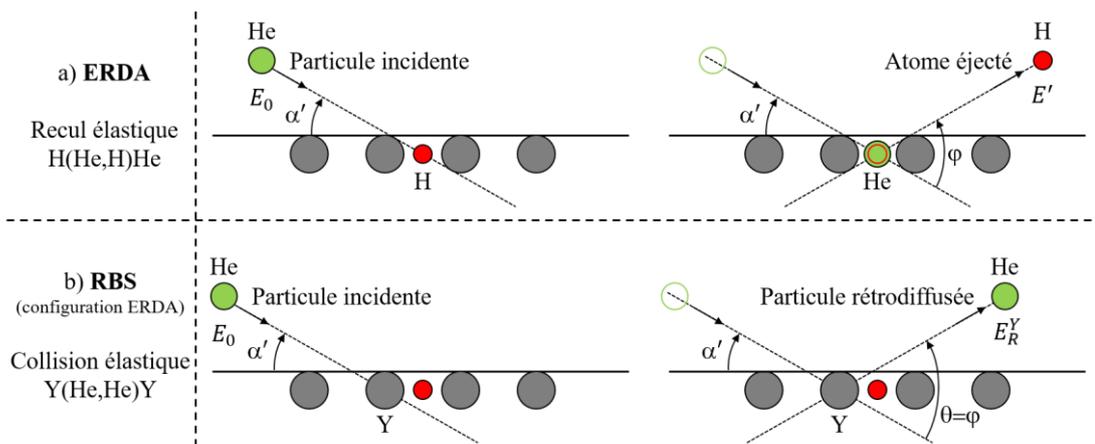


Figure III-28 : Interactions ion-particules en configuration ERDA

a) recul élastique sur un atome d'hydrogène (à l'origine d'un signal ERDA) ; b) rétrodiffusion de type Rutherford sur un noyau d'yttrium (à l'origine d'un signal RBS)

La cinématique de la réaction  ${}^1\text{H}({}^4\text{He}, {}^1\text{H}){}^4\text{He}$  montre que l'hydrogène ( ${}^1\text{H}$ ) ne peut pas être émis à un angle supérieur à  $90^\circ$ . Ceci impose le choix d'un angle de détection faible. En standard, l'angle de diffusion  $\varphi$  est de  $30^\circ$  avec un angle d'incidence  $\alpha'$  de  $15^\circ$  par rapport à la surface de l'échantillon et un angle de sortie  $\beta'$  de  $15^\circ$  par rapport à la surface de l'échantillon (soit les angles par rapport à la normale  $\alpha = 75^\circ$  et  $\beta = 75^\circ$ , respectivement). En choisissant un faible angle de diffusion, les noyaux de recul d'hydrogène peuvent être éjectés hors du matériau (Figure III-28-a). Par la détection de ceux-ci et la mesure de leur énergie  $E'$  (Equation III-10), il est possible de mesurer non seulement la quantité globale d'atomes d'hydrogène dans un film mince mais aussi leur distribution en profondeur :

$$E' = \left( \frac{4M_1M_2}{(M_1+M_2)^2} \cos^2 \varphi \right) E_0 = k' E_0 \quad (\text{III-10})$$

Avec :

$E'$  : l'énergie de recul

$\varphi$  : l'angle de recul (ou d'éjection)

Pour  $\alpha' = 15^\circ$ ,  $\beta' = 15^\circ$  et  $\varphi = 30^\circ$ , le facteur cinématique  $k'$  pour  ${}^1\text{H}({}^4\text{He}, {}^1\text{H}){}^4\text{He}$  est égal à 0,48. Pour un atome d'hydrogène en surface de l'échantillon et  $E_0 = 2,8 \text{ MeV}$ , l'énergie de recul  $E'$  de  ${}^1\text{H}$  est de  $1,344 \text{ MeV}$ .

### 3.5.3. Section efficace et sensibilité de détection

La section efficace de la collision  ${}^1\text{H}({}^4\text{He}, {}^1\text{H}){}^4\text{He}$  est supérieure à celle de simples collisions élastiques, *i. e.* de la section efficace Rutherford. S'agissant d'une collision entre deux atomes de faible numéro atomique, la distance minimale d'approche est très petite et les interactions nucléaires interviennent.

En simultanément, des particules  $\alpha$  rétrodiffusent après impact avec les atomes plus lourds de la cible (métaux, carbone, azote, oxygène, silicium du substrat, ...) et ceci de façon beaucoup plus intense (Figure III-28-b).

Les sections efficaces de  ${}^1\text{H}({}^4\text{He}, {}^1\text{H}){}^4\text{He}$  et  ${}^{89}\text{Y}({}^4\text{He}, {}^4\text{He}){}^{89}\text{Y}$  à 2,8 MeV  $\alpha$  et pour un angle de détection de  $30^\circ$  sont respectivement de 300 mb/sr [Bag92, Gur16] et de  $223 \cdot 10^3$  mb/sr (section efficace de Rutherford), soit environ 3 décades supérieure pour  ${}^{89}\text{Y}({}^4\text{He}, {}^4\text{He}){}^{89}\text{Y}$  par rapport à  ${}^1\text{H}({}^4\text{He}, {}^1\text{H}){}^4\text{He}$ .

Les particules  $\alpha$  issues de  ${}^{89}\text{Y}({}^4\text{He}, {}^4\text{He}){}^{89}\text{Y}$  ont une énergie de 2,766 MeV, *i. e.* plus forte que l'énergie de recul  $E'$  des  ${}^1\text{H}$  éjectés (1,344 MeV). La probabilité de diffusion des  $\alpha$  ( ${}^4\text{He}$ ) étant très supérieure à celle de recul de  ${}^1\text{H}$ , le signal de  ${}^1\text{H}({}^4\text{He}, {}^1\text{H}){}^4\text{He}$  est donc noyé dans les signaux de diffusion ( ${}^4\text{He}, {}^4\text{He}$ ) sur les éléments lourds de la cible (Figure III-29-a). Il faut donc filtrer les signaux pour s'affranchir de ces contributions et obtenir le seul signal de l'hydrogène (Figure III-29-b).

#### Filtration des particules à détecter

Pour cette opération, une feuille de Mylar de  $13 \mu\text{m}$  d'épaisseur est disposée devant le détecteur.

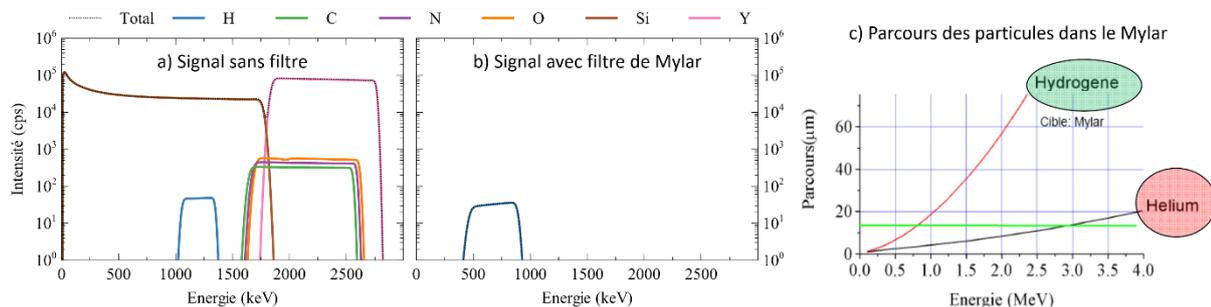


Figure III-29 : Effet de filtrage d'une feuille de Mylar sur le spectre ERDA

a) simulation par SIMNRA d'un spectre ERDA d'une couche mince  $Y_x(\text{NOCH})_y$  sur silicium contenant des concentrations constantes d'hydrogène, carbone, azote et oxygène (sans filtre) ; b) spectre ERDA d'une couche mince  $Y_x(\text{NOCH})_y$  avec comme filtre une feuille de Mylar de  $13 \mu\text{m}$  ; c) parcours moyen de  ${}^1\text{H}$  et de  ${}^4\text{He}$  dans le Mylar en fonction de l'énergie

Le parcours des  $\alpha$  est bien inférieur à celui des protons et ceci quel que soit le matériau cible et la gamme d'énergie. Les particules diffusées ( $\alpha$ ) possèdent un parcours inférieur à  $13 \mu\text{m}$  lorsque leur énergie est inférieure à 2,9 MeV, ils ne peuvent donc pas traverser la feuille de Mylar tandis que les particules  ${}^1\text{H}$  éjectés le peuvent (Figure III-29-c). En revanche, en traversant le filtre, les particules  ${}^1\text{H}$  subissent un *stragglings* en énergie, ce qui détériore la résolution en profondeur. L'épaisseur du filtre doit être connue précisément et renseignée lors de la simulation du spectre pour le calcul de perte et de dispersion en énergie de  ${}^1\text{H}$  au sein du filtre.

#### Sensibilité de détection

La sensibilité de détection de  ${}^1\text{H}$  par la technique ERDA est de l'ordre de 1% at. sur une profondeur de l'ordre du micron. En revanche, même si la quantité globale d'hydrogène peut être suffisamment précise, l'extraction de profils de concentration est plus difficile qu'en RBS ou NRA, notamment pour les films en couches minces.

### 3.6. Dépouillements des spectres RBS, NRA et ERDA

Dans le cadre de cette étude de matériaux getters en couche mince, nous mettons en œuvre les techniques IBA pour la mesure de la concentration des métaux (par RBS), des éléments légers (carbone, azote et oxygène) (par NRA) et enfin de l'hydrogène (par ERDA). La simulation des spectres obtenus par les trois techniques permet d'obtenir la composition élémentaire de la couche getter, composition qui peut présenter des gradients de concentrations.

Pour illustrer la potentialité des techniques IBA pour cette problématique et présenter les spécificités de notre étude, nous utiliserons dans la suite de ce chapitre les spectres obtenus sur une couche mince getter composée de l'alliage  $Y_{31}Ti_{69}$  avant traitement thermique d'activation.

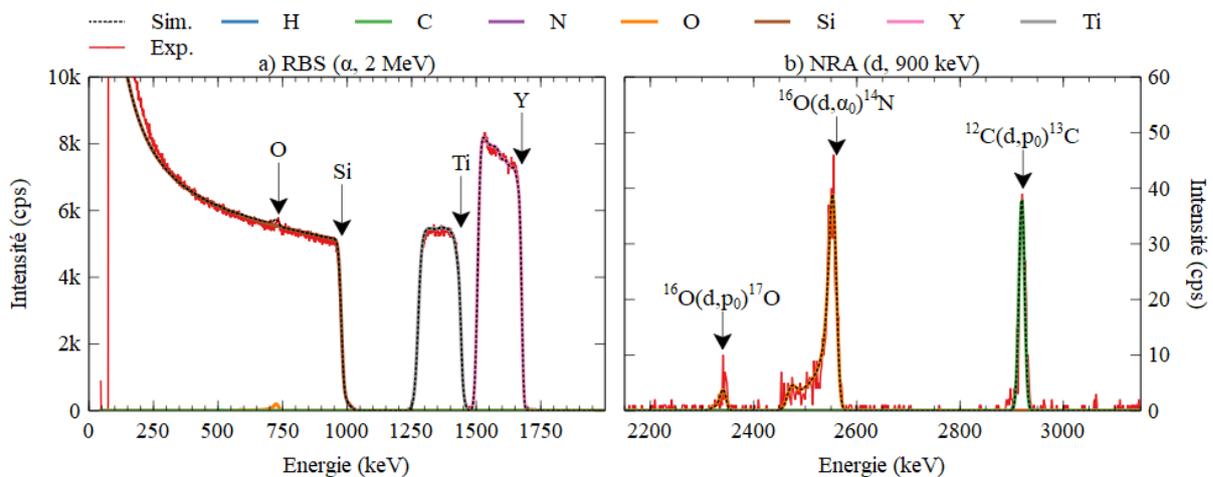


Figure III-30 : RBS et NRA du film mince  $Y_{31}Ti_{69}$  sur substrat de silicium (NR)  
a) RBS en  $\alpha$  de 2 MeV ; b) NRA en deutons de 900 keV, zoom sur les pics  $^{16}O(d,p_0)^{17}O$ ,  $^{16}O(d,\alpha_0)^{14}N$  et  $^{12}C(d,p_0)^{13}C$

Un spectre RBS présente dans le cas d'une couche mince de  $Y_{31}Ti_{69}$  sur un substrat silicium les deux pics des métaux (yttrium et titane) à hautes énergies et le pic en plateau du substrat de silicium en dessous des 1000 keV (Figure III-30-a). Les signaux des éléments de masse inférieure ( $Z < 28$ ) seront d'une part convolués au front de silicium et d'autre part de faible intensité par rapport au signal de ce plateau puisque la section efficace Rutherford est proportionnelle au carré de  $Z_2$ . Il est ainsi possible de voir par exemple la présence d'oxygène mais néanmoins tous ces éléments ne sont néanmoins pas quantifiables avec précision en RBS standard 2 MeV  $\alpha$ . Pour palier cela et poursuivre la quantification des éléments légers, nous mettons en œuvre la technique NRA. Dans le film mince pris en exemple (Figure III-30-b), nous observons les pics de carbone et d'oxygène, très bien séparés. Pour se trouver dans des conditions où les pics sont bien définis et ne se chevauchent pas, il faut étudier les cinématiques de réactions nucléaires (voir Chapitre III - 3.4.2). Les deux précédentes techniques étant aveugles à la présence d'hydrogène, nous devons réaliser une analyse ERDA pour quantifier cet élément dans le film.

Plusieurs logiciels existent pour la simulation des spectres IBA, dont le logiciel SIMNRA communément utilisé par la communauté IBA. SIMNRA est un programme de simulation de spectres d'énergie de particules nucléaires rétrodiffusées (RBS, NRBS), émises par réaction nucléaire (NRA) ou de recul (ERDA). Il intègre le calcul de la cinématique des réactions, les sections efficaces de Rutherford, non-Rutherford et une base de données des sections efficaces expérimentales pour les réactions nucléaires émissives en particules nucléaires, ainsi que les pouvoirs d'arrêt nucléaire et électronique de Ziegler & Bierzack : ZB [Zie85].

La simulation des spectres RBS, NRA et ERDA obtenus lors de ce travail a été réalisée avec le logiciel SIMNRA. Le couplage des techniques IBA permet d'accroître la justesse de nos résultats de caractérisation des matériaux getter mais rend difficile ce travail de dépouillement. Depuis peu, des logiciels tels que MultiSIMNRA [Sil16] et DataFurnace [Bar08] ont été développés pour réaliser une analyse auto-cohérente de plusieurs spectres obtenus par différentes techniques IBA et/ou dans différentes conditions expérimentales sur la même cible. Dans le futur, nous envisageons de mettre en œuvre le logiciel IBA DataFurnace pour une cohérence objective des simulations multi-spectres.

La simulation d'un spectre par le logiciel SIMNRA est réalisée en considérant la cible comme une succession de couches dont l'épaisseur et les concentrations des éléments sont ajustées manuellement par l'utilisateur de sorte que le spectre calculé corresponde aux données expérimentales. Une définition incorrecte des épaisseurs des différentes couches peut induire une mauvaise interprétation ou une surinterprétation des données expérimentales. Les épaisseurs des multicouches doivent être ajustées à la résolution en profondeur. SIMNRA ne calculant pas les écarts entre le spectre expérimental et le spectre simulé, les profils de profondeur extraits par différents utilisateurs peuvent légèrement varier.

Nous rappelons les caractéristiques d'un spectre en énergie de particules nucléaires détectées, caractéristiques importantes à connaître pour le dépouillement de spectres RBS, NRA ou ERDA. Le signal d'un élément d'une couche mince suffisamment épaisse sur un spectre RBS, NRA et ERDA se caractérise par :

- **l'aire  $A_i$  du pic** des particules légères détectées qui est la signature du nombre d'atomes par  $\text{cm}^2$  de l'élément  $i$  sondé ;
- **la hauteur du plateau de saturation** du signal qui informe sur la concentration de l'élément  $i$  sondé ;
- **la largeur du pic** qui est directement liée à l'épaisseur de la couche mince analysée.

### 3.6.1. Aire du pic d'un signal RBS, NRA ou ERDA

Si nous considérons que la perte d'énergie de la particule incidente est faible dans l'épaisseur de la couche mince analysée, la section efficace est une constante et l'intégrale  $A_i$  du pic des particules légères détectées est décrit par la formule suivante :

$$A_i = \frac{N_i \cdot [Q \cdot \Omega \cdot \sigma(E_0)]}{\cos \alpha} \quad (\text{III-11})$$

Avec :

$A_i$  : l'aire du pic de référence de l'élément  $i$  (coups)

$N_i$  : la quantité d'atomes  $i$  sondés par unité de surface de faisceau ( $\text{at}/\text{cm}^2$ )

$Q$  : le nombre de particules incidentes (part)

$\Omega$  : l'angle solide de détection (sr)

$\sigma(E_0)$  : la section efficace de la réaction nucléaire à l'énergie incidente  $E_0$  du faisceau ( $\text{cm}^2/\text{sr}$ )

$\alpha$  : l'angle d'incidence du faisceau par rapport à la normale de l'échantillon ( $^\circ$ )

Le nombre total d'atomes  $N_{total}$  par  $\text{cm}^2$  présents dans la cible est donné en réalisant la somme du nombre d'atomes  $N_i$  par  $\text{cm}^2$  des  $n$  éléments composant la cible :

$$N_{total} = \sum_{i=1}^n N_i \quad \text{et} \quad N_{total}(\text{at}/\text{cm}^2) = N_v(\text{at}/\text{cm}^3) \cdot X \quad \text{avec} \quad N_v = \frac{N_A \cdot \rho}{M} \quad (\text{III-12})$$

Avec :

$N_{total}$  : la quantité d'atomes  $i$  totale sondés par le faisceau ( $\text{at}/\text{cm}^2$ )

$N_v$  : la quantité d'atomes  $i$  volumique sondés par le faisceau ( $\text{at}/\text{cm}^3$ )

$X$  : l'épaisseur de la couche mince (cm)

$N_A$  : le nombre d'Avogadro ( $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  (ou atomes  $i$  /mol))

$\rho$  : la densité du matériau ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

$M$  : la masse molaire des atomes  $i$  sondés ( $\text{g}/\text{mol}$ )

Ne connaissant pas la densité du matériau sondé et donc  $N_v$ , particulièrement pour nos couches getter qui s'oxydent en température de façon inhomogène en profondeur, l'épaisseur de la couche mince peut être représentée par  $N_{total}$  en  $\text{at}/\text{cm}^2$ . Si son épaisseur physique en cm est mesurée par une technique conventionnelle type profilométrie, ellipsométrie ou par microscopie électronique de la tranche de la couche mince, il est possible de déterminer sa densité  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

L'équation III-11 est très importante pour les analyses NRA *in situ* en temps réel réalisées durant cette étude, qui fournissent un grand nombre de spectres (60 à 70 spectres). En effet, elle permet sans simulation du spectre, de mesurer quantitativement le nombre d'atomes  $i$  sorbés par  $\text{cm}^2$  par détermination de l'intégrale du pic d'intérêt. Ainsi, en réalisant des spectres rapides (trop rapides pour une bonne statistique de comptage et l'extraction des profils de concentration en fonction de la profondeur du film), il est possible de déterminer quand même la quantité d'espèces sorbées en fonction de la température de recuit, sans effet de matrice et sans échantillon standard, pour le carbone, l'azote et l'oxygène.

### 3.6.2. Hauteur du plateau de saturation d'un signal RBS, NRA ou ERDA

Une caractéristique importante d'un spectre RBS, NRA ou ERDA est la hauteur d'un pic élémentaire correspondant à la rétrodiffusion ou émission de particules en proche surface du matériau. Nous considérons le cas où l'échantillon produit des pics élémentaires plus larges que la résolution en énergie du détecteur afin d'obtenir un signal à saturation.

Les hauteurs à saturation des deux signaux A et B d'un composé  $A_m B_n$  sont représentées à un angle d'incidence du faisceau  $\alpha = 0$  par les relations suivantes :

$$H_A = \frac{\sigma_A(E_0, \theta) \cdot Q \cdot \Omega \cdot m \cdot \varepsilon}{[\varepsilon]_A} \quad \text{et} \quad H_B = \frac{\sigma_B(E_0, \theta) \cdot Q \cdot \Omega \cdot n \cdot \varepsilon}{[\varepsilon]_B} \quad (\text{III-13})$$

Avec :

$$[\varepsilon]_A = K_A \cdot \left( \frac{dE}{dx}(E_0) \right)_{A_m B_n} + \left( \frac{dE}{dx}(K_A \cdot E_0) \right)_{A_m B_n} \cdot \frac{1}{|\cos \theta|} \quad (\text{III-14})$$

Avec :

$H_A, H_B$  : la hauteur de signal à saturation des éléments A ou B (coups)

$\sigma_A(E_0, \theta), \sigma_B(E_0, \theta)$  : la section efficace différentielle pour l'élément A ou B à l'énergie incidente  $E_0$  du faisceau et à l'angle de détection  $\theta$  ( $\text{cm}^2/\text{sr}$ )

$Q$  : le nombre de particules incidentes du faisceau (part)

$\Omega$  : l'angle solide de détection (sr)

$m, n$  : le coefficient stœchiométrique de l'élément A ou B dans l'alliage  $A_mB_n$ , avec  $m + n = 1$

$\varepsilon$  : la calibration en énergie de la chaîne d'électronique nucléaire (keV/canal)

$[\varepsilon]_A, [\varepsilon]_B$  : le facteur de section efficace d'arrêt de A ou de B (keV/( $10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>))

La stœchiométrie en proche surface d'un échantillon multi-élémentaire peut être calculée en comparant les hauteurs des pics des éléments. Ceci nous a été utile pour mettre en évidence la présence d'une sorption d'hydrogène pendant l'analyse NRA *in situ* du film mince  $Y_{31}Ti_{69}$ . Ces calculs montraient clairement que les hauteurs des signaux  $Y(d,d)Y$  et  $Ti(d,d)Ti$  ne pouvaient pas être simulés si nous n'introduisons pas d'hydrogène. La difficulté résidait dans le fait que l'analyse se faisait *in situ* et en temps réel, hors il n'est pas possible de réaliser dans les mêmes conditions NRA et ERDA à la fois. Ainsi, la présence d'hydrogène peut être détectée sans signal d'hydrogène par ERDA, dans une détection dite "à l'aveugle" sur le signal de l'analyse NRA (voir partie 3.7.3.2.3).

### 3.6.3. Largeur d'un signal RBS, NRA ou ERDA et résolution en profondeur

#### Largeur du signal

La largeur d'un signal RBS, NRA ou ERDA est dictée par :

- la perte d'énergie et le straggling en énergie de la particule incidente avant collision ;
- la perte d'énergie et le straggling en énergie de la particule diffusée, émise ou de recul dans l'épaisseur de matériau à traverser entre le lieu de la collision et la surface ;
- la géométrie d'analyse à savoir l'angle  $\alpha$  d'incidence et l'angle de sortie  $\beta$  de la particule détectée par rapport à la normale à la surface de l'échantillon ;
- la diffusion multiple et la résolution en énergie du détecteur comprise entre 11 et 14 keV selon son épaisseur active.

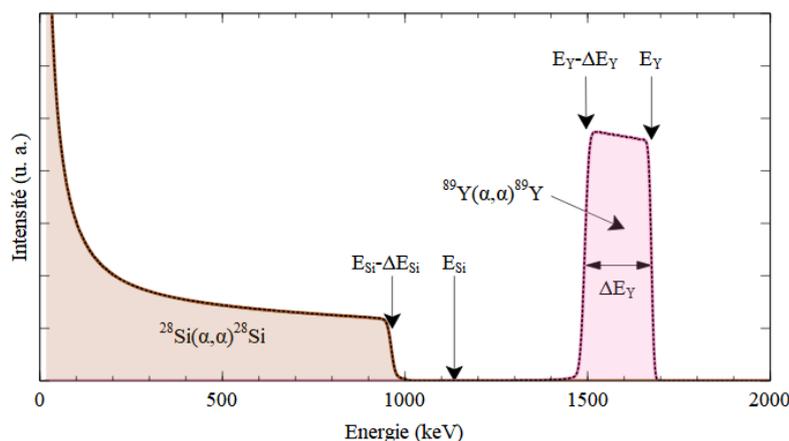


Figure III-31 : Spectre RBS d'une couche mince d'yttrium de  $1000 \cdot 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> sur silicium ( $\alpha$ , 2 MeV)

Pour illustration, nous considérons une couche mince d'yttrium d'épaisseur  $\Delta X$  (at/cm<sup>2</sup>) déposée sur un substrat de silicium (Figure III-31). La largeur du pic d'yttrium est donnée par la relation suivante, avec  $\alpha = 0^\circ$  :

$$\Delta E_Y = [\varepsilon]_Y \cdot \Delta X = \left[ K_Y \cdot \left( \frac{dE}{dx}(E_o) \right)_Y + \left( \frac{dE}{dx}(K_Y \cdot E_o) \right)_Y \cdot \frac{1}{|\cos \theta|} \right] \cdot \Delta X$$

Le front montant de silicium est décalé vers les basses énergies avec un écart d'énergie par rapport à l'énergie de surface  $K_{Si} \cdot E_o$  de :

$$\Delta E_{Si} = \left[ K_{Si} \cdot \left( \frac{dE}{dx}(E_o) \right)_Y + \left( \frac{dE}{dx}(K_{Si} \cdot E_o') \right)_Y \cdot \frac{1}{|\cos \theta|} \right] \cdot \Delta X$$

Avec :

$$E_o' = E_o - \left( \frac{dE}{dx}(E_o) \right)_Y \cdot \Delta X$$

### Résolution en profondeur

La résolution en profondeur dans l'analyse de spectres de détection de particules nucléaires est définie comme la différence de profondeur minimale  $\delta X$  détectable en relation directe avec la différence d'énergie minimale  $\delta E$  des particules détectées.

Pour la détermination de la résolution en profondeur des spectres acquis en mode non résonant, nous définissons la résolution en profondeur sur des considérations statistiques, explicitées par G. Martin [Mar07b].

La résolution en profondeur est définie à une probabilité  $p_j$  choisie en appliquant l'expression III-15. La probabilité  $p_j$  peut être déterminée en calculant la zone hachurée représentant l'aire chevauchant les signaux de la couche  $L_j$  représentée sur la Figure III-32.

$$p_j \approx 1 - \frac{\int_E \min[S_{j-}(E), S_{j+}(E)] dE}{\frac{1}{2} \int_E [S_{j-}(E) + S_{j+}(E)] dE} \quad \text{(III-15)}$$

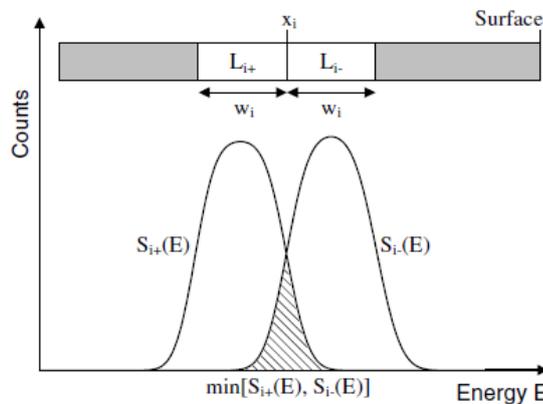


Figure III-32 : Signaux de la simulation SIMNRA de deux couches de matériau consécutives d'épaisseur identique  $w_j$ , la zone hachurée est l'aire commune des deux courbes [Mar07b]

Pour déterminer la résolution en profondeur adéquate, nous simulons avec le logiciel SIMNRA, deux couches  $L_{j+}$  et  $L_{j-}$  de même épaisseur  $w_j$  et de même concentration de l'élément à analyser. Puis nous ajustons l'épaisseur  $w_j$  afin que  $p_j$  soit égal à 68,3 %.  $p_j$  est la probabilité que la position de l'élément détecté soit dans un l'intervalle  $[x_j - w_j/2, x_j + w_j/2]$ . Cette démarche est réalisée pour des couches de plus en plus profonde ce qui nous permet d'estimer la résolution en profondeur en fonction de  $x_j$ . Les hypothèses pour l'emploi d'un tel calcul ont été décrites par G. Martin *et al.* [Mar07b].

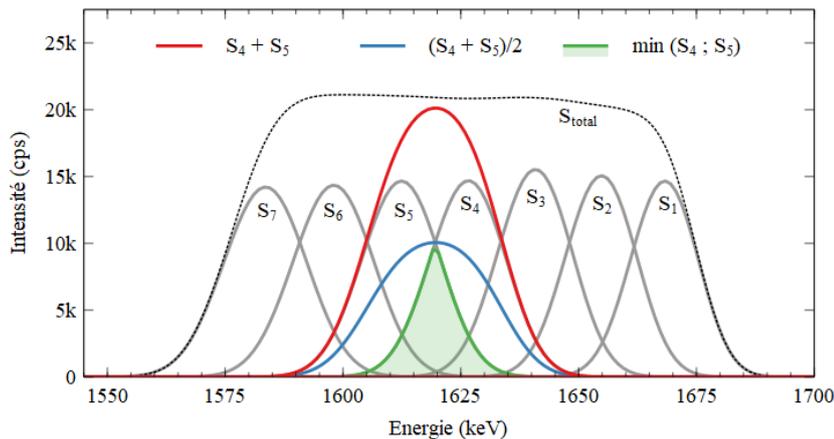


Figure III-33 : Décomposition du signal  $^{89}\text{Y}(\alpha, \alpha)^{89}\text{Y}$  en multicouches en RBS à  $\theta = 163^\circ$

En pratique, dans le cas de l'étude du signal yttrium du spectre RBS, en y appliquant cette méthode, nous avons pu déterminer une résolution en profondeur de l'ordre de  $90 \cdot 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> (soit une épaisseur approximative correspondante de 30 nm pour l'yttrium et 12 nm pour Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La décomposition des couches utilisée est représentée en Figure III-33. Sont mis en évidence les tracés pour le calcul de  $p_j$  entre les couches  $S_4$  et  $S_5$ , à savoir  $(S_4 + S_5)/2$  et  $\min(S_4, S_5)$ .

Pour des analyses après ou pendant recuit, lorsque le getter a pu être activé, le film a absorbé de grandes quantités d'oxygène. Au terme du traitement thermique, le gradient de concentration d'oxygène est faible en profondeur du film. La résolution en profondeur est dépendante du pouvoir d'arrêt, lui-même dépendant de la matrice. Il est donc nécessaire d'étudier l'évolution de la résolution en profondeur en fonction du taux d'oxydation du getter, c'est-à-dire à différentes températures de recuit.

Considérons maintenant le cas de l'analyse par réactions nucléaires (NRA) :

Nous calculons la résolution en profondeur du signal de la réaction  $^{16}\text{O}(d, \alpha_0)^{14}\text{N}$  du film d'alliage Y<sub>31</sub>Ti<sub>69</sub> plus ou moins oxydé dans les conditions d'analyse pratiquées lors d'un recuit *in situ* ( $E_0 = 900$  keV,  $\alpha = 0^\circ$  et  $\theta = 178^\circ$ ). Nous prenons comme hypothèse que le film est oxydé de façon homogène dans le volume à 2 % at. avant recuit et 29 % at. après recuit. Nous verrons au chapitre IV que pour cet alliage, l'épaisseur de la couche getter est de  $1800 \cdot 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> après recuit. Ceci nous permet d'établir l'épaisseur maximale pour le calcul de la résolution en profondeur du signal  $^{16}\text{O}(d, \alpha_0)^{14}\text{N}$  (Figure III-34).

Nous observons que la résolution en profondeur se dégrade en fonction de la profondeur (Tableau III-7). La raison principale est que le *straggling* en énergie augmente avec la profondeur, car l'épaisseur (en at/cm<sup>2</sup>) de matériau à traverser par la particule incidente avant la collision et par la particule détectée après collision est de plus en plus importante.

Profondeur ( $10^{15}$ at/cm <sup>2</sup> )	Résolution en profondeur pour $^{16}\text{O}(d, \alpha_0)^{14}\text{N}$			
	$\text{Y}_{30}\text{Ti}_{68}\text{O}_2$		$\text{Y}_{22}\text{Ti}_{49}\text{O}_{29}$	
	( $10^{15}$ at/cm <sup>2</sup> )	(nm)	( $10^{15}$ at/cm <sup>2</sup> )	(nm)
200	170	36	200	20
1200	220	46	250	25
2000	250	52	280	28

Tableau III-7 : Calcul de la résolution en profondeur du signal  $^{16}\text{O}(d, \alpha_0)^{14}\text{N}$  pour  $E_0 = 900$  keV,  $\alpha = 0^\circ$  et  $\theta = 178^\circ$

Dans le cas de la simulation des spectres NRA d'un échantillon Y<sub>31</sub>Ti<sub>69</sub> qui s'oxyde différemment en fonction de la température, nous devons considérer l'évolution de la résolution en profondeur pendant l'analyse. Par ailleurs, l'épaisseur des multicouches pour la simulation du signal  $^{16}\text{O}(d, \alpha_0)^{14}\text{N}$  est différente de celle permettant la simulation du signal de la réaction  $^{12}\text{C}(d, p_0)^{13}\text{C}$ .

La résolution en profondeur du carbone via la réaction  $^{12}\text{C}(d,p_0)^{13}\text{C}$  est estimée à environ  $300 \cdot 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> par la méthode de 68,3 % tandis que celle du signal oxygène par la réaction  $^{16}\text{O}(d,\alpha_0)^{14}\text{N}$  est approximativement deux fois plus faible en surface. Nous avons opté de prendre une épaisseur de couches constante à  $150 \cdot 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> (voir partie 3.7.2) et d'appliquer une même concentration de carbone pour deux couches successives, afin de simuler les signaux d'oxygène et de carbone en même temps. La différence de quelques dizaines de  $10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> de résolution en profondeur pour le signal d'oxygène n'est pas significative pour la technique et nous permet de valider nos résultats malgré une très légère sous-estimation de l'épaisseur résolue par la mesure NRA.

Ces calculs sont nécessaires pour le choix des réactions nucléaires et des conditions expérimentales afin d'obtenir une résolution en profondeur optimale. Nous rappelons qu'un des objectifs de ce travail est d'extraire des données expérimentales de gradients de concentrations d'oxygène et de carbone, afin d'étudier la sorption et la diffusion de ces éléments en fonction de la température de recuit, et à terme estimer des coefficients de diffusion. Une résolution en profondeur sous-estimée mènerait à des interprétations erronées de ces gradients, à l'inverse une valeur surestimée pourrait ne pas permettre de distinguer les phénomènes recherchés.

### 3.6.4. Simulation d'un spectre obtenu par technique IBA

Le logiciel SIMNRA permet de reconstruire le spectre des particules émises par diffusion ou réactions nucléaires suite à l'impact d'un faisceau d'ions sur la couche mince ou matériau massif. Le concept est de découper la cible en une succession de couches. Les épaisseurs des couches simulées doivent être en adéquation avec la résolution en profondeur des techniques dans les conditions expérimentales sélectionnées. Une hypothèse de la stœchiométrie est faite pour chaque couche et la somme des signaux des différentes couches est comparée au spectre expérimental. La stœchiométrie des différentes couches permet de reconstruire les gradients en concentration des éléments constituant la cible.

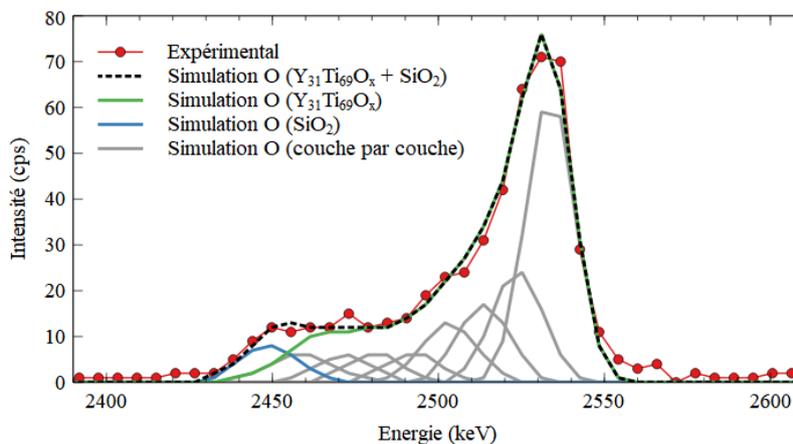


Figure III-34 : Décomposition du signal  $^{16}\text{O}(d,\alpha_0)^{14}\text{N}$  en multicouches ( $\text{Y}_{31}\text{Ti}_{69}$  NR) en NRA à  $\theta = 178^\circ$

La simulation nous permet donc de connaître précisément les gradients de concentration en métaux, carbone, oxygène, azote et hydrogène, en combinant leurs informations. La Figure III-34 représente la simulation NRA en 9 couches du signal expérimental de la réaction  $^{16}\text{O}(d,\alpha_0)^{14}\text{N}$  avant recuit *in situ* ( $E_0 = 900$  keV,  $\alpha = 0$ ,  $\theta = 178^\circ$ ) d'un film de  $\text{Y}_{31}\text{Ti}_{69}$ . Pour dépouiller ce spectre NRA du signal oxygène, il est nécessaire d'utiliser les informations acquises par la méthode RBS tant au niveau de la composition de l'alliage Y-Ti qu'au nombre d'atomes métalliques, nous permettant ainsi de séparer le signal d'oxygène provenant de la couche getter et celui venant de la très fine couche de  $\text{SiO}_2$  à l'interface entre le film getter et le substrat de silicium.

L'analyse NRA permet de distinguer très nettement la couche d'oxyde présente en proche surface du getter avec une résolution en profondeur de  $150 \cdot 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>. Par cette technique, nous n'avons pas d'information de la physicochimie en très proche surface, *i. e.* de la présence d'une couche d'oxydes Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> ou d'un composé Y<sub>31</sub>Ti<sub>69</sub> oxydé. Une couche d'un mélange d'oxydes Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub> d'épaisseur 3 nm ne représenterait que  $40 \cdot 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>, soit un quart de l'épaisseur de la première couche. Le gradient de concentration de O mesuré en surface est certainement très largement sous-estimé en raison d'une résolution en profondeur insuffisante. L'analyse NRA révèle une concentration d'oxygène de l'ordre de 2 % dans le volume du getter ainsi que la présence d'une couche de SiO<sub>2</sub> d'épaisseur 3 nm en surface du substrat de silicium.

Pour cet échantillon Y<sub>31</sub>Ti<sub>69</sub> avant recuit, la simulation du signal de carbone via la réaction <sup>12</sup>C(d,p<sub>0</sub>)<sup>13</sup>C n'est pas déterminante car la simulation d'une seule couche permet de simuler le spectre expérimental. Il est impossible d'affirmer la présence de C dans le volume pour l'échantillon Y<sub>31</sub>Ti<sub>69</sub> non recuit en raison de la mauvaise résolution en profondeur du signal et de la très faible quantité (voire nulle) d'atomes.

### 3.7. Applications des techniques nucléaires à l'analyse des matériaux getters

Dans le cadre de cette étude de matériaux getters en couches minces, le travail de caractérisation effectué repose sur les trois techniques IBA qui sont la RBS, la NRA et l'ERDA. Pour les mesures *ex situ*, nous combinons ces trois techniques, afin de définir une stœchiométrie de tous les éléments de la couche getter qui permet de simuler les trois spectres. A noter qu'aucun des matériaux getter étudiés ne présente de sorption de l'azote. Des analyses NRA *in situ* en temps réel ont été réalisées sur les films qui montraient de bonnes capacités de sorption en analyses *ex situ*.

La technique RBS permet de mesurer la composition en métaux des films getters et de s'assurer de l'homogénéité du film dans l'épaisseur. La quantification de l'oxygène par RBS est peu sensible et imprécise par l'étude du signal <sup>16</sup>O(α,α)<sup>16</sup>O, en revanche une première approche de la quantité globale d'oxygène peut être appréciée par la hauteur H du signal à saturation du signal (α,α) du ou des métaux, proportionnelle à la concentration atomique du ou des métaux dans le matériau (Equation III-13), mais pas seulement. En effet, la présence d'oxygène modifie le pouvoir d'arrêt S(E). Dans le cas où l'analyse RBS est aveugle du signal d'oxygène, *i. e.* pour un alliage faiblement oxydé, les signaux des métaux ne pourront pas être simulés avec SIMNRA sans introduction d'oxygène.

La détection d'oxygène et de carbone est réalisée beaucoup plus précisément par NRA via les réactions nucléaires <sup>16</sup>O(d,α<sub>0</sub>)<sup>14</sup>N et <sup>12</sup>C(d,p<sub>0</sub>)<sup>13</sup>C. Ayant un spectre RBS et un spectre NRA pour le même échantillon, nous cherchons par le logiciel de simulation SIMNRA une solution unique de la composition de la cible en métaux, carbone et oxygène. Cette solution unique N°1 permet de simuler les deux spectres expérimentaux.

Une analyse ERDA est ensuite réalisée pour quantifier l'hydrogène présent dans le film getter, *a priori* absorbable par l'yttrium. A noter qu'une analyse RBS 2,8 MeV est réalisée en simultanée à l'analyse ERDA afin de mesurer la charge d'analyse. Cette démarche est couramment utilisée car la mesure de courant pour des faibles angles d'incidence est souvent biaisée par l'émission d'électrons secondaires en surface de la cible.

La solution N°1 est prise comme hypothèse pour la simulation du spectre RBS 2,8 MeV acquis pendant l'analyse ERDA et la simulation du spectre ERDA. Après simulation du spectre ERDA, cette nouvelle composition est réinjectée pour la simulation des spectres RBS 2,8 MeV, RBS 2 MeV et NRA

0,9 MeV. Plusieurs itérations sont nécessaires pour obtenir la solution unique N°2 de la composition de la cible permettant de simuler les 4 spectres expérimentaux. Ce couplage de techniques permet d'obtenir une grande assurance sur la stœchiométrie de la couche en fonction de la profondeur.

Les getters sont des matériaux dont la structure et les propriétés chimiques évoluent irréversiblement en fonction de la température (sauf pour l'hydrogène). Nous nous intéressons particulièrement à leur capacité et leur dynamique de sorption en température pour une atmosphère donnée. Un banc de caractérisation *in situ* en température et sous atmosphère de vide secondaire limite ( $2.10^{-7}$  mbar) ou vide secondaire dégradé à  $2.10^{-6}$  mbar a été utilisé, avec une mesure NRA *in situ* en temps réel (maximum de fréquence de l'ordre de 2 mesures/minute) afin de suivre la quantité d'oxygène et de carbone absorbée pendant l'activation du getter.

Après une succincte présentation de l'installation Pelletron du CEMHTI, nous définissons pour chaque type de technique les conditions expérimentales pour réaliser ces analyses IBA *ex situ* et *in situ*. Le paramètre commun à toutes les techniques employées *ex situ* ou *in situ* est un courant d'analyse de l'ordre de 60-70 nA avec une taille de faisceau proche de  $2,5 \times 2,5$  mm<sup>2</sup>, sauf pour les analyses ERDA pour lesquelles nous avons un courant de quelques nano ampères sur  $3 \times 1$  mm<sup>2</sup>.

### 3.7.1. Présentation de l'installation Pelletron du CEMHTI

#### Accélérateur Pelletron

Le Pelletron 3U-2 du laboratoire CEMHTI est un accélérateur électrostatique 3 MV de la société National Electrostatic Corporation (NEC). Il permet de produire des faisceaux d'ions  $^1\text{H}^+$ ,  $^2\text{H}^+$  (ou d),  $^3\text{He}^+$  et  $^4\text{He}^+$  (ou  $\alpha$ ) dans la gamme d'énergie 0,5 à 3 MeV. Autour de cet accélérateur, le CEMHTI développe des montages de prototypes expérimentaux installés en bout des trois lignes de faisceau pour l'irradiation ou l'implantation d'éléments lumineux dans les matériaux et l'analyse de faisceaux d'ions dans une grande diversité de domaines scientifiques tels que les matériaux pour l'énergie, la microélectronique, les nanotechnologies, la biologie ou la géologie.

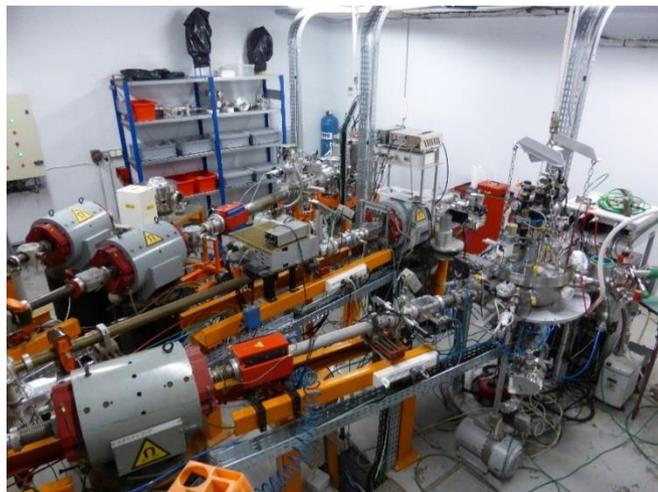


Figure III-35 : Aire d'expérience de l'installation Pelletron du CEMHTI avec ses multiples voies de faisceau

L'accélérateur Pelletron du CEMHTI est équipé de trois dispositifs expérimentaux pour l'irradiation ou l'implantation d'hydrogène ou d'hélium à température ambiante, jusqu'à  $-150$  °C en refroidissement et jusqu'à  $1400$  °C en chauffage. Ces dispositifs ne seront pas décrits dans ce manuscrit.

### Dispositif d'analyses IBA ex situ

Les expériences d'analyse *ex situ* RBS, NRA et ERDA ont été réalisées dans le dispositif IBIC (*Ion Beam Implantation and Channeling*) installé sur la ligne de faisceau n°5 du Pelletron du CEMHTI. Ce dispositif est une chambre sous vide secondaire ( $2.10^{-6}$  mbar) qui permet d'analyser la composition chimique des matériaux par des techniques nucléaires (RBS, NRA, PIXE et ERDA). Elle est équipée d'un goniomètre à 5 axes (2 translations TX et TY  $\pm 12,5$  mm et 3 rotations RX  $\pm 45^\circ$ , RY  $\pm 135^\circ$  et RZ  $\pm 90^\circ$ ) et permet le transfert d'échantillons via un sas en vide primaire sans remettre la chambre à l'atmosphère.

Les 3 rotations RX, RY et RZ permettent de réaliser des expériences de canalisation d'un monocristal en position de canalisation axiale ou planaire pour la caractérisation des dommages et la localisation des impuretés à l'échelle de la maille cristalline.

Pour nos expériences, nous utilisons les rotations pour éviter tout phénomène de canalisation sur le substrat de silicium sur lequel est déposée la couche mince getter. La polyvalence de la configuration de la chambre d'analyse offre la possibilité de coupler plusieurs techniques IBA et de choisir les angles de détection  $\theta$  de  $30^\circ$  à  $178^\circ$ . L'échantillon peut être fortement incliné avec la rotation RY, que ce soit pour augmenter la résolution en profondeur de l'analyse RBS ou NRA, ou pour se positionner en configuration ERDA avec  $\theta = 30^\circ$ .

### Dispositif d'analyses NRA in situ

Dans le cadre de cette étude, la nature particulière des matériaux étudiés nous a très rapidement conduit à mettre en œuvre des analyses *in situ* en température. Nous nous sommes donc dirigés vers l'utilisation d'un dispositif déjà existant de mesure NRA réalisée en simultanément avec le recuit sous vide d'échantillon, installé au Pelletron du laboratoire CEMHTI. Originellement dédié à l'analyse de la diffusion de deutérium et d'hélium dans les matériaux à haute température, le dispositif DIADHEM (Dispositif d'Analyse de la Diffusion du Deutérium et de l'HElium dans les Matériaux) [Cha10] a été utilisé dans notre cas pour l'étude de l'activation en température des films getters (Figure III-36).

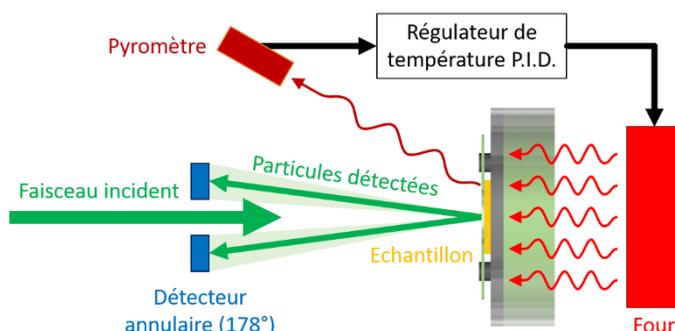


Figure III-36 : Schéma de la configuration expérimentale du dispositif DIADHEM de l'accélérateur pelletron du CEMHTI (CNRS-Orléans)

Les expériences d'analyse NRA *in situ* ont été réalisées dans le dispositif DIADHEM installé sur la ligne de faisceau n°3 du Pelletron. La chambre à vide DIADHEM est équipée d'un porte échantillon monté sur une tête goniométrique (Figure III-37) à déplacements motorisés dont 2 translations (TX et TY  $\pm 12,5$  mm) et 1 rotation (RX  $\pm 135^\circ$ ) permettant le transfert d'échantillons via un sas sous vide secondaire. La tête goniométrique supporte un four et un système de refroidissement à l'azote gazeux froid par pinces rétractables pour ramener l'échantillon à une température ambiante en quelques minutes, si nécessaire.

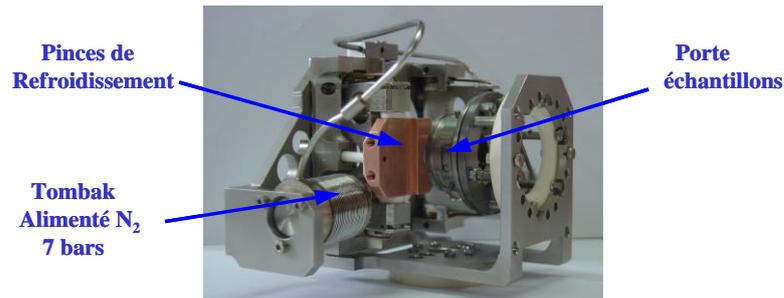


Figure III-37 : Vue d'ensemble du dispositif DIADDEM et de la tête goniométrique

L'échantillon est fixé en compression par une feuille de molybdène de 100  $\mu\text{m}$  sur la plaque en carbure de silicium (SiC) du porte-échantillon en molybdène (Figure III-38). Un four chauffe la plaque de SiC et donc la face arrière du substrat supportant le film mince getter. Le filament de tungstène est porté à haute température par effet joule et peut être polarisé à 800 V pour augmenter la puissance de chauffe par bombardement électronique. L'effet de bombardement électronique est actif à partir de 800 °C et permet d'atteindre des températures de l'ordre de 1400 °C. Le rayonnement émis permet à lui seul de chauffer la plaque sur laquelle est placé l'échantillon getter, jusqu'à une température de 800 °C. La composante bombardement électronique n'était pas nécessaire dans notre cas, car la température maximum visée est de 500 °C.

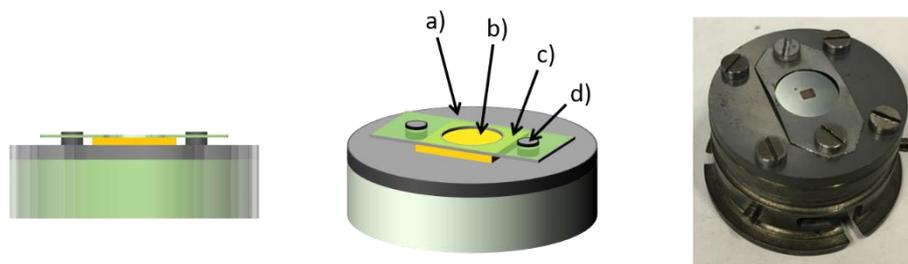


Figure III-38 : Porte-échantillon utilisé pour les mesures NRA in situ dans le dispositif DIADDEM  
 a) porte-échantillon en SiC ; b) échantillon getter sur silicium ; c) feuille de maintien en molybdène ; d) vis de serrage

La mesure de température est réalisée par pyrométrie sur la plaque de carbure de silicium, car il n'était pas concevable de mesurer la température de l'échantillon lui-même. En effet, l'évolution de sa composition pendant le recuit, avec en premier lieu une forte oxydation du matériau, engendre une variabilité de son émissivité (voir Annexe 3).

<b>Pyromètre IMPAC 140 MB9 : 70 à 900 °C</b>	2,0 à 2,6 $\mu\text{m}$
<b>Emissivité SiC</b>	0,82
<b>Transmission Hublot MgF<sub>2</sub></b>	0,92
<b>Valeur émissivité utilisée</b>	0,754

Tableau III-8 : Caractéristiques du pyromètre utilisé pour les analyses NRA in situ

Le capteur de température est de type InGaAs, sa réponse spectrale se situe entre 2 et 2,6  $\mu\text{m}$  (les caractéristiques complètes sont définies dans le Tableau III-8). Cette courte longueur d'onde minimise les erreurs dues aux variations du pouvoir émissif du matériau visé. Un asservissement PID permet de réguler la température à la température de consigne et de programmer des pentes de montée ou descente en température de  $\pm 5$  °C/min à  $\pm 60$  °C/min. Les limites inférieures et supérieures de mesure de température par le pyromètre sont respectivement 70 °C et 900 °C.

La qualité plus ou moins bonne du contact thermique entre l'échantillon getter et la plaque de SiC peut engendrer un écart de température. Pour nous assurer d'un bon contact thermique, nous avons remplacé l'échantillon getter par un substrat de silicium de même épaisseur et fortement dopé permettant la mesure directe de l'émissivité du substrat ( $\epsilon_{n-Si} = 0,705$ ). Le mode de fixation de cet étalon dopé sur la plaque de SiC est identique à celui réalisé pour l'échantillon getter. Comme pour les

couches getter, la feuille de molybdène de 100  $\mu\text{m}$  plaque l'échantillon sur le disque de SiC et ceci de façon reproductible. Nous avons mesuré à tour de rôle les températures lors de paliers de recuits à courant d'émission du four fixé entre la plaque de SiC ( $\epsilon_{\text{SiC}} = 0,82$ ) et cet échantillon de n-Si ( $\epsilon_{\text{n-Si}} = 0,705$ ). L'écart de température mesuré est faible ( $\pm 2$  °C) pour des températures inférieures à 350 °C et au maximum -10 °C à 500 °C (Figure III-39). A noter qu'une température plus élevée de l'échantillon par rapport à la plaque du porte-échantillon ne peut se justifier que par des erreurs d'émissivité.

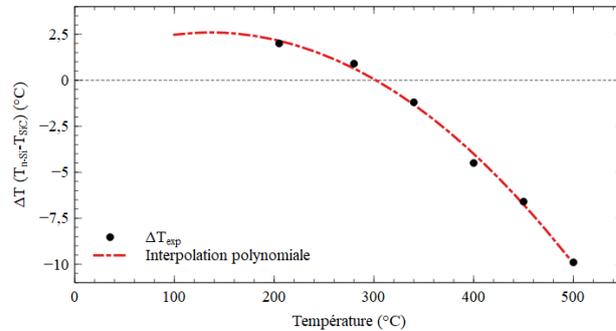


Figure III-39 : Mesure de l'écart de température entre l'échantillon et la plaque de SiC en fonction de la température visée

L'expérience DIADDHEM est dotée d'un détecteur annulaire qui permet d'acquérir les spectres NRA pendant le recuit à un angle de détection de 178°. Un doigt tournant intercepte environ un quart de faisceau et assure la mesure de la charge d'analyse. Sa calibration est réalisée par une cage de Faraday escamotable. La cage de Faraday et le doigt tournant sont équipés d'un repousseur d'électrons polarisé à -400 V. La Figure III-40 illustre ces différents éléments et leur position par rapport au trajet du faisceau. Le dispositif DIADDHEM est totalement automatisé permettant ainsi le pilotage des différents composants pour le vide, le contrôle du faisceau ou encore les conditions expérimentales (température, angles d'échantillons, ...).

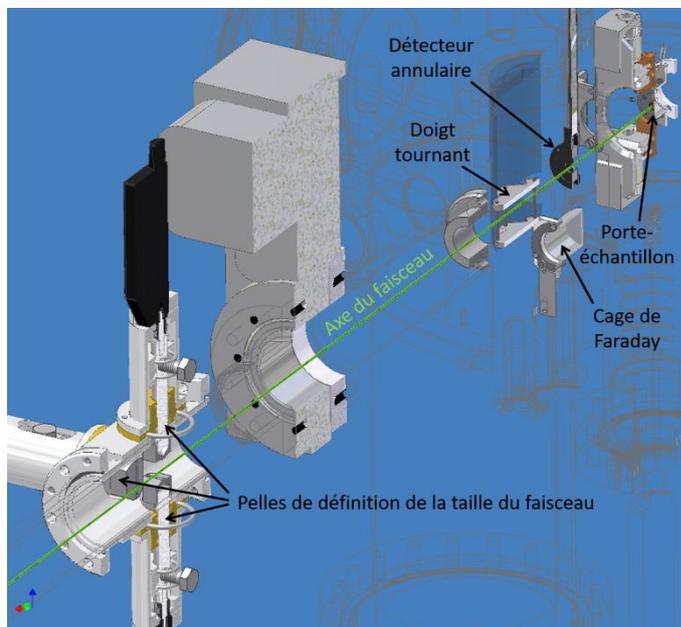


Figure III-40 : Coupe transversale du dispositif DIADDHEM

Concernant l'atmosphère à laquelle est exposée le film getter, l'enceinte DIADDHEM est dotée d'une pompe turbo moléculaire. Les recuits *in situ* sont effectués dans un vide secondaire limite de  $2 \cdot 10^{-7}$  mbar ou dans un vide secondaire dégradé à  $2 \cdot 10^{-6}$  mbar par une fuite d'air atmosphérique.

La pression dans le dispositif DIADDHEM est enregistrée pendant les expériences de NRA *in situ*, au même titre que d'autres paramètres d'environnement dans l'enceinte mais aucune expérience ne nous a permis de voir de variation de pression à l'activation des getters. Cette insensibilité de détection de sorption des espèces gazeuses par le getter est due à sa très faible surface d'échange (de l'ordre du  $\text{cm}^2$ ) par rapport au volume de la chambre DIADDHEM qui est de l'ordre de  $100 \text{ dm}^3$ .

Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé un dispositif déjà existant ne nous permettant pas de contrôler la qualité de l'atmosphère de recuit. L'objectif était avant tout de réaliser des premières mesures en dynamique de la sorption d'espèces gazeuses par nos matériaux getter. Une enceinte dans laquelle la pression et la qualité des gaz seront parfaitement contrôlées est en cours d'étude et de réalisation au CEMHTI pour pouvoir réaliser des mesures IBA *in situ* dans de meilleures conditions. Le faisceau d'analyse traversera une fenêtre très fine permettant la séparation entre l'atmosphère contrôlée et le vide secondaire de l'accélérateur.

### 3.7.2. Conditions expérimentales pour les analyses *ex situ* de films getters

En introduction du sous-chapitre 3.7, nous avons décrit le mode opératoire pour trouver une solution unique N°2 de la composition de la cible permettant de simuler les 4 spectres expérimentaux (RBS 2 MeV, RBS 2,8 MeV, ERDA 2,8 MeV et NRA 0,9 MeV). Dans cette partie, pour justifier le choix des conditions de mesure et illustrer les procédures de calibration et de traitement des mesures, nous présenterons dans la suite les conditions expérimentales d'analyse et montrerons les simulations des spectres IBA obtenus pour le getter  $\text{Y}_{31}\text{Ti}_{69}$  non recuit, avec comme composition du film la solution unique N°2.

#### Analyse RBS $\alpha$ 2 MeV

Les expériences RBS effectuées dans ce travail pour la quantification des métaux composant la couche mince getter sont réalisées dans le domaine Rutherford à l'énergie standard de 2 MeV  $\alpha$  et à un fort angle de détection ( $163^\circ$ ) pour une sélectivité en masse optimale. Un exemple de spectre obtenu pour le film d'alliage  $\text{Y}_{31}\text{Ti}_{69}$  sans traitement thermique est donné Figure III-41.

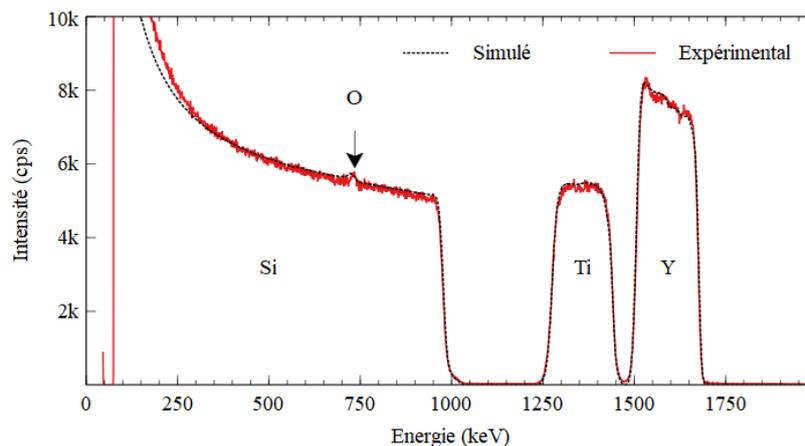


Figure III-41 : Simulation du spectre RBS de l'échantillon  $\text{Y}_{31}\text{Ti}_{69}$  non recuit

La calibration en énergie du détecteur est réalisée à l'aide de quatre échantillons comprenant : un échantillon massif de carbone vitreux, un échantillon massif de silicium, une couche mince de cobalt (élément avec un seul isotope stable) de 100 nm sur substrat de silicium et une couche mince d'or (élément avec aussi un seul isotope stable) de 30 nm sur substrat de silicium afin de couvrir une grande gamme d'énergie rétrodiffusée. Par régression linéaire de la courbe de l'énergie rétrodiffusée de surface de chacun des éléments (C, Si, Co et Au) en fonction du canal incrémenté, nous en déduisons

la courbe linéaire d'équation :  $E = a_1 \times c + a_0$  avec  $c$  le canal du MCA (*Multi Channel Analyzer*),  $a_1$  la pente (en keV/canal) et  $a_0$  l'offset (en keV) de la courbe de calibration en énergie de l'électronique nucléaire.

Les simulations ont été obtenues en utilisant les pouvoirs d'arrêts Ziegler Bierzack [Zie85].

Dans nos conditions expérimentales d'analyse (détaillées dans le Tableau III-9), la résolution en profondeur pour établir les profils de l'yttrium et du titane est de  $80.10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>, ce qui correspond à 18 nm d'une matrice Y<sub>31</sub>Ti<sub>69</sub>.

Technique RBS					
Particule incidente	Energie (MeV)	Angle d'entrée $\alpha$ (°)	Angle de sortie $\beta$ (°)	Angle de détection $\theta$ (°)	Angle solide (msr)
$\alpha$	2,0	0	17	163	5,1
Elément d'intérêt	Réaction utilisée		Objectifs / Commentaire		
Silicium	Si( $\alpha,\alpha$ )Si		Calibration de la charge d'analyse – Sections efficaces de Rutherford		
Métaux	M( $\alpha,\alpha$ )M		Stœchiométrie des métaux – Sections efficaces de Rutherford – Résolution en profondeur = $80.10^{15}$ at/cm <sup>2</sup>		

Tableau III-9 : Conditions expérimentales d'analyse RBS et résolution en profondeur pour les métaux

Nous avons été confrontés à plusieurs difficultés lors de ce travail d'analyse des spectres RBS. Tout d'abord, nous avons tardivement détecté une contamination en aluminium de certains dépôts à base d'yttrium. Nous en avons conclu qu'elle se produit lors de l'évaporation mais pas de façon systématique. Cette contamination n'a pas été détectée par MEB/EDX et a été difficile à déceler sur les spectres RBS en raison de la faible amplitude du signal  $^{27}\text{Al}(\alpha,\alpha)^{27}\text{Al}$  et de sa convolution avec le signal d'empilement de  $^{28}\text{Si}(\alpha,\alpha)^{28}\text{Si}$ . Par ailleurs, les signaux RBS de l'élément  $^{89}\text{Y}$  mono-isotopique et l'isotope  $^{90}\text{Zr}$  d'abondance majoritaire sont difficiles à déconvoluer car leurs masses sont proches. Or, comme expliqué précédemment, au regard du coefficient cinématique d'une collision élastique, la sélectivité en masse de la technique est faible pour les éléments lourds. Les  $\alpha$  rétrodiffusés en surface sur  $^{89}\text{Y}$  et  $^{90}\text{Zr}$  n'ont qu'une différence d'énergie de 3,3 keV alors que la résolution du détecteur utilisé est de l'ordre de 11 à 15 keV. De plus, la multi-isotopie du Zr crée sur le spectre un élargissement important du pic de surface. Enfin, la cible d'évaporation de Zr possède une contamination naturelle en hafnium ( $^{180}\text{Hf}$  est l'isotope le plus abondant), due à la difficulté de séparer ces éléments lors du processus de fabrication de la cible. Ceci génère un pic de faible amplitude à plus haute énergie mais ce signal se superpose, pour des épaisseurs fortes du film getter, aux signaux  $\text{Y}(\alpha,\alpha)\text{Y}$  et  $\text{Zr}(\alpha,\alpha)\text{Zr}$ .

### Analyse NRA d 900 keV

Les expériences NRA réalisées dans ce travail ont pour but de mesurer les quantités globales (et déterminer les profils en profondeur lorsque cela est possible) du carbone et de l'oxygène dans nos films avant et après recuit *ex situ* à différentes températures. Les critères de sélection d'une réaction nucléaire ont été définis au Chapitre III - 3.4.2. L'exemple d'un spectre NRA est donné en Figure III-42. Il est composé d'un spectre des particules rétrodiffusées ( $E_Y < 824$  keV) et de signaux issus des réactions nucléaires recherchées. Ces divers signaux peuvent parfois être pollués par le "pile-up" provenant de particules collectées en doublons par le détecteur, leur énergie sera alors sommée. Cela crée donc un bruit de mesure, visible aux énergies doubles du spectre RBS (ici :  $E < 1648$  keV).

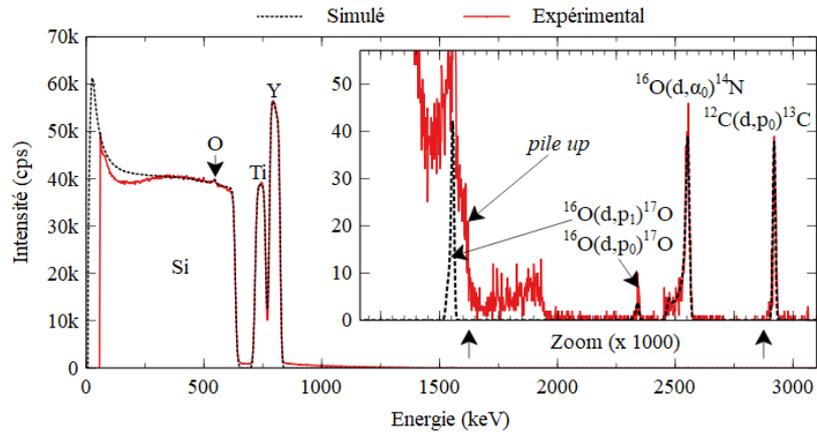


Figure III-42 : Simulation du spectre NRA de l'échantillon  $Y_{31}Ti_{69}$  non recuit

La Figure III-43 montre les cinématiques de réactions nucléaires d'intérêt pour le dosage du carbone, de l'azote et de l'oxygène, jusqu'à une énergie de faisceau de deutons de 1400 keV [Tes95]. L'angle de détection est de  $163^\circ$  et l'épaisseur active du détecteur PIPS (*Passivated Implanted Planar Silicon*) est de 300  $\mu m$ , comme pour les analyses RBS.

Nous relevons que l'énergie de  $p_0$  pour la réaction  $^{14}N(d,p_0)^{15}N$  décroît quand l'énergie  $E_D$  des deutons augmente. Ceci est la signature que  $p_0$  est tellement énergétique qu'il perd uniquement une fraction de son énergie dans le détecteur.

Nous pouvons observer que pour certaines conditions expérimentales, des interférences spectrales peuvent apparaître, en particulier avec les nombreux signaux de l'azote. Pour notre problématique, le choix des conditions d'analyse a été simplifié en raison de l'absence de sorption d'azote par les getters.

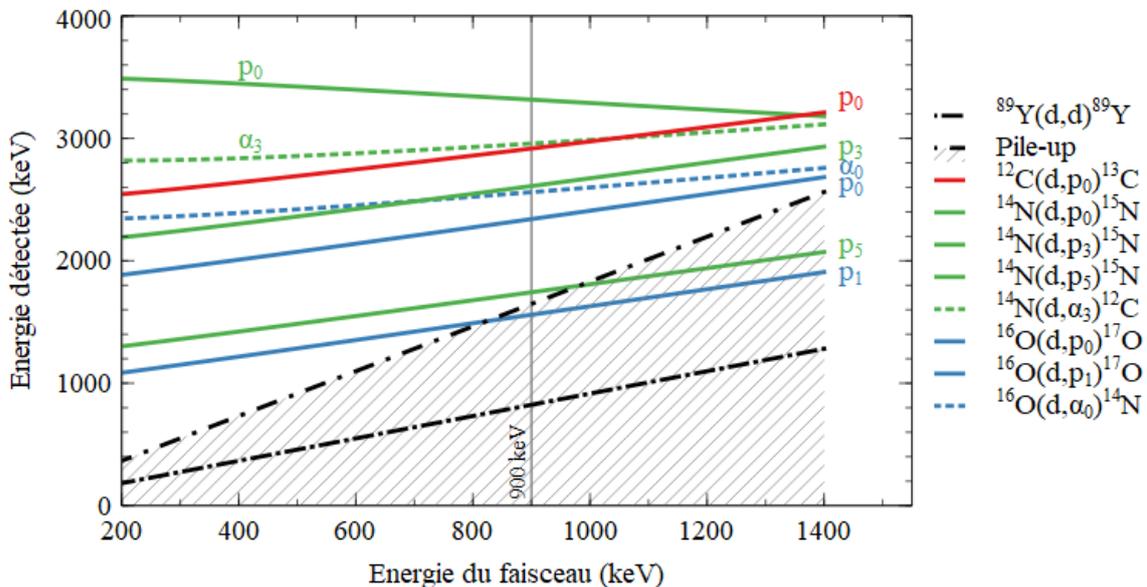


Figure III-43 : Cinématique à  $163^\circ$  des réactions nucléaires d'intérêt pour le dosage des éléments légers des films getters

Pour le dosage de l'oxygène, nous avons sélectionné la réaction  $^{16}O(d,\alpha_0)^{14}N$  pour obtenir une résolution en profondeur optimale. En effet, le pouvoir d'arrêt de la particule  $\alpha$  est plus importante que pour les protons de  $^{16}O(d,p_1)^{17}O$ . De plus, la cinématique montre que le pic  $p_1$  de cette dernière peut être bruité par la *pile-up* de  $^{89}Y(d,d)^{89}Y$ . La cinématique montre aussi que l'énergie  $p_0$  de  $^{16}O(d,p_0)^{17}O$  est d'autant plus près de l'énergie  $\alpha$  de  $^{16}O(d,\alpha_0)^{14}N$  que l'énergie des deutons incidents est importante.

Pour le dosage du carbone, le choix est restreint car il existe une seule réaction nucléaire  $^{12}\text{C}(d,p_0)^{13}\text{C}$ . La cinématique révèle une interférence spectrale avec  $^{14}\text{N}(d,\alpha_3)^{12}\text{C}$  mais cette réaction n'est pas relatée dans la littérature en raison de sa très faible section efficace [Pel04].

Dans le cas de l'azote, de très nombreux signaux de réaction peuvent être détectés. La Figure III-43 ne représente que les plus pertinents dans notre cas. Dans le cadre de cette étude, jamais l'azote n'a pu être détecté dans les films getter, car il n'est pas sorbé, mais la connaissance des réactions possibles est indispensable. Nous pouvons tout d'abord identifier à une énergie d'émission de 3,317 MeV, le signal  $p_0$  de la réaction nucléaire  $^{14}\text{N}(d,p_0)^{15}\text{N}$ . Il n'est pas bruité et ne présente aucune interférence spectrale. Les signaux  $^{14}\text{N}(d,\alpha_3)^{12}\text{C}$  et  $^{14}\text{N}(d,p_3)^{15}\text{N}$  sont en revanche très proches des signaux d'intérêt du carbone et de l'oxygène respectivement. Un autre signal intéressant peut être celui de la réaction  $^{14}\text{N}(d,p_5)^{15}\text{N}$  avec une énergie de  $p_5$  de 1,72 MeV dont le signal est bruité par le signal *pile-up*, mais avec une plus grande section efficace (environ 5 mb/sr). Nous avons analysé une couche de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sur substrat de silicium en tant qu'étalon de la calibration en énergie du détecteur et simulé le spectre des protons  $p_5$  à  $163^\circ$  avec la section efficace de  $^{14}\text{N}(d,p_5)^{15}\text{N}$  mesurée par Pellegrino à  $150^\circ$  [Pel04]. L'utilisation de cette section efficace à  $163^\circ$  ou  $178^\circ$  peut engendrer des erreurs relatives sur la concentration d'azote de l'ordre de 10 %.

Le choix de l'énergie des deutons incidents est orienté par les valeurs des sections efficaces des réactions nucléaires sélectionnées. L'objectif est d'obtenir des conditions d'analyse optimales mais cela ne peut généralement pas être le cas pour toutes les réactions nucléaires prédéfinies. Nous avons privilégié de sélectionner les conditions expérimentales optimales pour la réaction  $^{16}\text{O}(d,\alpha_1)^{14}\text{N}$ . Nous avons opté pour une énergie de deutons à 900 keV (indiquée comme repère sur la Figure III-43) pour plusieurs raisons :

- **pour avoir une section efficace monotone** et non pas une forte variation comme entre 970 et 1000 keV car ceci permet une lecture rapide du profil en profondeur de l'oxygène dans le film (Figure III-44) ;

- **pour privilégier des faibles énergies de deutons** afin d'augmenter le pouvoir d'arrêt de la particule incidente et ainsi améliorer la résolution en profondeur ;

- **pour privilégier des faibles énergies d'émission des  $\alpha$**  de  $^{16}\text{O}(d,\alpha_0)^{14}\text{N}$ , comme nous le montre la cinématique.

Les deux derniers points permettent respectivement d'augmenter les pouvoirs d'arrêt de la particule incidente et de la particule émise  $\alpha$  et ainsi d'améliorer la résolution en profondeur de l'analyse.

A noter que la cinématique montre une émission de protons à 2610 keV via la réaction  $^{14}\text{N}(d,p_3)^{15}\text{N}$ , mais la résolution en énergie de notre détecteur (12 keV) permet de lever l'éventuelle interférence avec les  $\alpha$  de 2540 keV de  $^{16}\text{O}(d,\alpha_0)^{14}\text{N}$ .

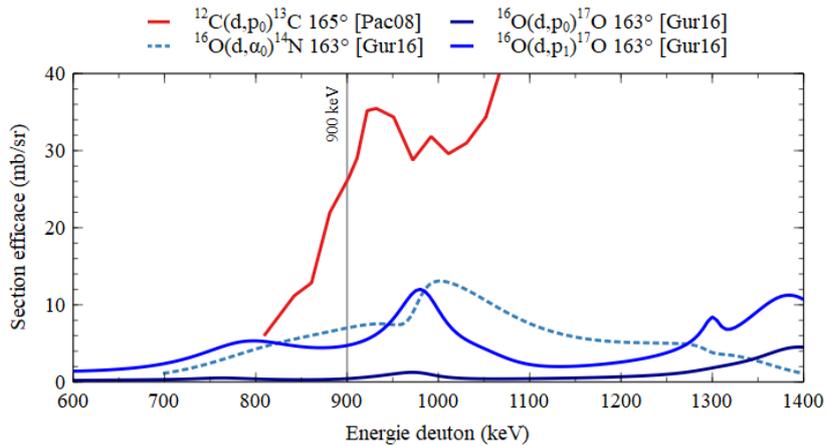


Figure III-44 : Sections efficaces issues des réactions d'intérêt du carbone et de l'oxygène

La véracité des sections efficaces (Figure III-44) des réactions nucléaires  $^{16}\text{O}(d,\alpha)^{14}\text{N}$  et  $^{12}\text{C}(d,p)^{13}\text{C}$  a été vérifiée en mesurant respectivement une couche mince de 213 nm de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  et un échantillon massif de carbone vitreux.

Les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau suivant (Tableau III-10) avec en commentaires les objectifs attendus ainsi que les résolutions en profondeur des différents signaux.

Technique NRA					
Particule incidente	Energie (MeV)	Angle d'entrée $\alpha$ (°)	Angle de sortie $\beta$ (°)	Angle de détection $\theta$ (°)	Angle solide (msr)
d	0,9	0	17	163	5,1
Elément d'intérêt	Réaction utilisée		Objectifs / Commentaire		
Carbone	$^{12}\text{C}(d,p)^{13}\text{C}$		Profil en profondeur C – Section efficace [Pac08] – Résolution en profondeur = $300.10^{15}$ at/cm <sup>2</sup>		
Azote	$^{14}\text{N}(d,\alpha)^{12}\text{C}$		Profil en profondeur N – Section efficace SigmaCalc [Gur16] – Résolution en profondeur = non calculée		
Oxygène	$^{16}\text{O}(d,\alpha)^{14}\text{N}$		Profil en profondeur O – Section efficace SigmaCalc [Gur16] – Résolution en profondeur = $150.10^{15}$ at/cm <sup>2</sup>		
Métaux (Y, Ti)	M(d,d)M		Stœchiométrie des métaux – Sections efficaces de Rutherford – Résolution en profondeur = $300.10^{15}$ at/cm <sup>2</sup>		

Tableau III-10 : Conditions expérimentales d'analyse NRA ex situ et résolutions en profondeur

Dans nos conditions expérimentales d'analyse, les résolutions en profondeur de profils d'oxygène et de carbone sont respectivement de  $150.10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> (soit 30 nm pour une matrice  $\text{Y}_{31}\text{Ti}_{69}$  oxydée à 2 % atomique d'oxygène) et  $300.10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> (soit 60 nm).

### Analyse ERDA $\alpha$ 2,8 MeV

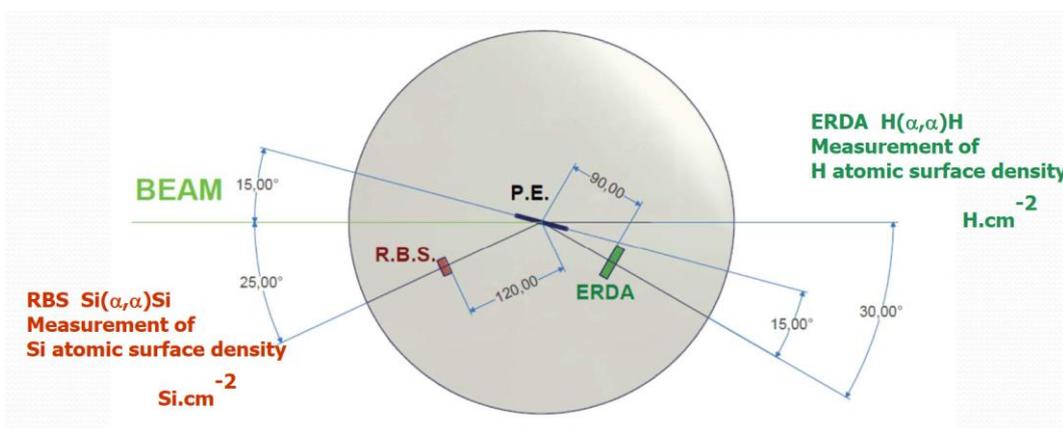


Figure III-45 : Configuration d'une mesure ERDA

Pour les analyses ERDA de films getter (dont les conditions de mesures sont présentées dans le Tableau III-11), nous avons utilisé deux détecteurs : un détecteur pour l'ERDA et un détecteur pour la RBS (Figure III-45). Le détecteur ERDA (avec comme filtre une feuille de Mylar de 13  $\mu\text{m}$ ) pour détecter les noyaux de recul  $^1\text{H}$  est positionné à l'angle de diffusion de  $30^\circ$ . L'angle d'incidence et l'angle de sortie des noyaux de recul  $^1\text{H}$  sont de  $75^\circ$  par rapport à normale de l'échantillon. La surface de détection est définie par un collimateur de dimensions  $12 \times 1 \text{ mm}^2$  placé devant le détecteur. La distance entre le détecteur et l'échantillon est de 84,5 mm.

La charge d'analyse est mesurée sur l'échantillon, mais à cet angle d'incidence rasant de  $15^\circ$  par rapport à la surface de l'échantillon, la mesure de charge est incorrecte. La forte émission d'électrons secondaires induit une surestimation de l'ordre de 20 à 40 % de la charge d'analyse et ceci malgré la présence d'une polarisation de +100 V pour ramener les électrons secondaires sur l'échantillon. Un détecteur RBS ( $25 \text{ mm}^2$ , 120 mm) est donc placé à un angle de diffusion de  $155^\circ$  afin de mesurer la charge d'analyse en simulant le plateau RBS de saturation du substrat de silicium.

Technique ERDA					
Particule incidente	Energie (MeV)	Angle d'entrée $\alpha$ ( $^\circ$ )	Angle de sortie $\beta$ ( $^\circ$ )	Angle de détection $\theta$ ( $^\circ$ )	Angle solide (msr)
$\alpha$	2,8	75	75	30	1,7
Elément d'intérêt	Réaction utilisée		Objectifs / Commentaire		
Hydrogène	$^1\text{H}(^4\text{He}, ^1\text{H})^4\text{He}$		Profil en profondeur H – Section efficace [Bag92] – Résolution en profondeur = $250.10^{15} \text{ at/cm}^2$		
Silicium	$\text{Si}(\alpha, \alpha)\text{Si}$		Stœchiométrie des métaux – Sections efficaces de Rutherford		

Tableau III-11 : Conditions expérimentales d'analyse ERDA et résolution en profondeur de l'hydrogène

En ERDA, la calibration en énergie de l'analyseur multicanaux est moins aisée. Un réglage de la chaîne nucléaire a été réalisé afin d'avoir un *offset*  $a_0$  nul dans la relation  $E = a_0 + a_1c$  où  $c$  est le numéro du canal. Puis pour le calcul de  $a_1$ , nous analysons une feuille de kapton, polymère de type polyamide et de formule  $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2$ . De l'hydrogène étant présent en grande quantité dans le kapton, nous calculons l'énergie d'émission en surface de  $^1\text{H}$  et mesurons expérimentalement le canal correspondant pour obtenir la valeur de  $a_1$ .

Nous présentons en Figure III-46 un exemple des deux spectres RBS (a) et ERDA (b) obtenus après calibration pour l'échantillon  $\text{Y}_{31}\text{Ti}_{69}$  sans traitement thermique.

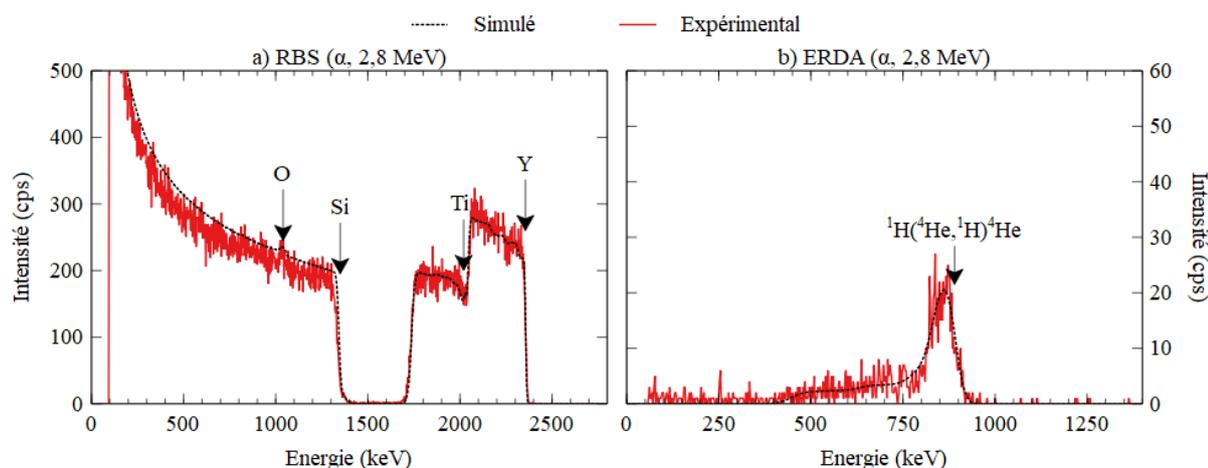


Figure III-46 : Mesure et simulation des spectres RBS et ERDA acquis pendant l'ERDA de l'échantillon  $\text{Y}_{31}\text{Ti}_{69}$  non recuit

Afin de vérifier notre géométrie d'analyse et la section efficace de  $^1\text{H}(^4\text{He}, ^1\text{H})^4\text{He}$  [Gur16], nous avons analysé un standard hydrogène synthétisé par l'université de Namur [Deb19]. Il s'agit de d'un

échantillon de silicium avec une quantité définie d'hydrogène implanté. La valeur de référence de la fluence en hydrogène de ce standard est de  $(2,19 \pm 0,17) \cdot 10^{15} \text{ }^1\text{H}/\text{cm}^2$ . Son analyse pour une des campagnes d'analyse ERDA (mai 2020) révèle une fluence de  $(2,16 \pm 0,11) \cdot 10^{15} \text{ }^1\text{H}/\text{cm}^2$ . Ceci montre la justesse de la mesure de la charge d'analyse par  $^{28}\text{Si}(\alpha, \alpha)^{28}\text{Si}$  et de la section efficace de  $^1\text{H}(^4\text{He}, ^1\text{H})^4\text{He}$ , ainsi que la géométrie de détection.

Systématiquement, trois analyses ERDA successives de charge  $1 \mu\text{C}$  sont réalisées sur le même point de l'échantillon getter. Après avoir effectué la somme des spectres, nous obtenons un spectre équivalent à une mesure de charge  $3 \mu\text{C}$  obtenant ainsi une meilleure statistique de comptage. Cette démarche nous a permis de veiller à l'apparition d'une éventuelle désorption d'hydrogène entre nos trois paliers d'analyse. Des précautions en terme de densité de courant ont également dû être prises avec une limitation du courant à  $2 \text{ nA}$  pour un faisceau de taille  $3 \times 1 \text{ mm}^2$ . Aucune désorption d'hydrogène n'a été observée quelle que soit la nature de l'échantillon analysé.

Dans nos conditions expérimentales d'analyse, la résolution en profondeur du profil d'hydrogène est de  $250 \cdot 10^{15} \text{ at}/\text{cm}^2$  qui correspond à  $50 \text{ nm}$  pour une matrice  $\text{Y}_{31}\text{Ti}_{69}$ .

### **Résultats d'analyse du getter $\text{Y}_{31}\text{Ti}_{69}$ NR avec couplage des techniques RBS, NRA et ERDA**

Dans le cas des analyses *ex situ*, nous couplons les trois techniques RBS, NRA et ERDA afin de parvenir à une solution unique de la composition des films qui permet de simuler par le logiciel SIMNRA les 4 spectres (NRA, RBS 2 MeV, RBS 2,8 MeV et ERDA). Nous rappelons que le film pour la simulation est découpé en sous-couches successives dont l'épaisseur de chaque couche est égale à la résolution en profondeur des techniques. Or, les signaux des métaux en RBS, du carbone, de l'azote et de l'oxygène en NRA, de l'hydrogène en ERDA sont pourvus de résolutions en profondeur différentes. Dans la reconstitution de la composition en profondeur des films, la question de la valeur de l'épaisseur de ces sous-couches se pose alors. Nous considérons que la perte de résolution en profondeur entre la surface du getter et son interface avec le substrat peut être négligée à la vue des faibles épaisseurs de nos couches getter.

L'épaisseur de ces sous-couches doit être égale à la meilleure résolution en profondeur des 4 techniques, soit  $80 \cdot 10^{15} \text{ at}/\text{cm}^2$  (en RBS 2 MeV). En revanche, nous nous autorisons à ne modifier la concentration d'oxygène que toutes les deux sous-couches étant donné que la résolution en profondeur de NRA pour l'oxygène est de l'ordre  $150 \cdot 10^{15} \text{ at}/\text{cm}^2$ . La même démarche est appliquée pour le carbone et l'hydrogène, avec respectivement 4 couches par 4 couches (résolution en profondeur de  $300 \cdot 10^{15} \text{ at}/\text{cm}^2$ ) et 3 couches par 3 couches (résolution en profondeur de  $250 \cdot 10^{15} \text{ at}/\text{cm}^2$ ).

Dans le cas des analyses *in situ*, nous verrons que l'épaisseur des sous-couches est égale à la meilleure résolution en profondeur des éléments scrutés, soit le signal de l'oxygène avec une résolution de  $150 \cdot 10^{15} \text{ at}/\text{cm}^2$  et nous appliquons la même démarche citée précédemment pour le carbone et l'hydrogène.

### **Calcul d'erreur sur les concentrations des éléments sondés**

L'erreur de chaque point de mesure de concentration  $C_{i,j}$  (en % at.), d'un profil en profondeur de l'élément  $i$  dans une sous-couche  $j$  peut être estimée à partir de la relation suivante (Equation III-16). Un point de mesure correspond à une sous-couche  $j$  parmi les  $m$  sous-couches composant la cible pour la simulation du spectre par le logiciel SIMNRA.

$$C_{i,j} = \frac{N_{i,j}}{N_{total}} \quad \text{(III-16)}$$

Avec :

$C_{i,j}$  : la concentration atomique de l'élément  $i$  dans la sous-couche  $j$  (% at.)

Et dans chaque tranche  $j$  :

$$\sum_{i=1}^n C_{i,j} = 1 \quad (\text{III-17})$$

Avec :

$C_{i,j}$  : la concentration atomique de l'élément  $i$  dans la sous-couche  $j$  (% at.)

$N_{i,j}$  : la quantité d'atomes par unité de surface de l'élément  $i$  dans la couche  $j$  ( $10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>)

$N_{total} = \sum_{i=1}^n N_{i,j}$  : le nombre total d'atomes par unité de surface de la couche  $j$  ( $10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>)

Nous rappelons également à partir de l'équation III-11 que :

$$N_{i,j} = \frac{A_{i,j}}{[Q \cdot \Omega \cdot \sigma(E_j)]} \quad (\text{III-18})$$

Cette équation peut être utilisée pour les trois techniques d'IBA que nous utilisons, pour le calcul de  $N_{i,j}$ , tout en sachant, comme dit précédemment, que l'épaisseur  $X_j$  (en at/cm<sup>2</sup>) de chaque sous-couche  $j$  représentée par la relation III-19 doit être égale à la meilleure résolution en profondeur.

$$X_j = \sum_{i=1}^n N_{i,j} \quad (\text{III-19})$$

Le calcul de  $A_{i,j}$  via le calcul de la section efficace de  $\sigma(E_j)$  pour chaque sous-couche  $j$  est réalisé par le logiciel SIMNRA lors de la simulation du spectre, avec pour données d'entrée fixées par l'utilisateur, la valeur de l'épaisseur  $X_j$  et les concentrations relatives  $C_{i,j}$  des différents éléments présents pour chaque sous-couche  $j$ .

Le calcul d'erreur sur  $N_{i,j}$  et indirectement de  $C_{i,j}$  doit être réalisé pour chaque sous-couche  $j$ . Or, lors d'une simulation de quatre spectres sur un même échantillon, une concentration  $C_{i,j}$  des métaux peut être extraite de plusieurs spectres (RBS 2 MeV, RBS 2,8 MeV et NRA). Dans ce cas, l'erreur de mesure se retrouve réduite car plusieurs signaux sont utilisés pour déterminer  $C_{i,j}$  de la solution unique.

Les concentrations de carbone et d'oxygène ainsi que d'hydrogène sont respectivement et exclusivement extraites du spectre NRA pour les deux premiers et du spectre ERDA pour le troisième. Les calculs d'erreur ne sont pas aussi simples pour les concentrations de ces éléments, car la variation d'une concentration d'un élément  $i$  influe sur la simulation des autres éléments. Par exemple, la variation de ces concentrations modifie les pouvoirs d'arrêt ou facteur de section efficace d'arrêt et donc la hauteur du plateau de saturation (Equation III-13) des pics des deutons rétrodiffusés sur les métaux ( $^{89}\text{Y}(d,d)^{89}\text{Y}$  par exemple en NRA) et des  $\alpha$  rétrodiffusés sur les métaux ( $^{89}\text{Y}(\alpha,\alpha)^{89}\text{Y}$  par exemple en RBS).

Par ailleurs, pour chaque sous-couche  $j$ , la somme des concentrations  $C_{i,j}$  doit être égale à 1. Cette corrélation de résultats entre les concentrations d'éléments pour un même spectre ou entre différentes techniques IBA couplées fait que le calcul d'erreur est difficile à retranscrire. Nous proposons la démarche suivante pour ces calculs d'erreur de  $C_{i,j}$ .

A partir de l'Equation III-11, l'erreur sur les concentrations des éléments  $i$  (en at/cm<sup>2</sup>) est estimée à partir de la somme quadratique des erreurs de la surface du pic  $A_{i,j}$  avec  $\sigma_{A_{i,j}} = \sqrt{A_{i,j}}$ , de la section efficace, et de la mesure de charge (erreur relative de 1 %) :

$$\left(\frac{\sigma_{N_{i,j}}}{N_{i,j}}\right)^2 = \left(\frac{\sigma_{A_{i,j}}}{A_{i,j}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_Q}{Q}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\sigma(E_j)}}{\sigma(E_j)}\right)^2 \quad \text{(III-20)}$$

L'erreur sur la concentration  $C_{i,j}$  de l'élément  $i$  (en % at.) dans la sous-couche  $j$  estimée à partir de l'Equation III-16 est :

$$\left(\frac{\sigma_{C_{i,j}}}{C_{i,j}}\right)^2 = \left(\frac{\sigma_{N_{i,j}}}{N_{i,j}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{N_{total,j}}}{N_{total,j}}\right)^2 \quad \text{(III-21)}$$

Pour les métaux, la surface  $A_{i,j}$  est très grande (de l'ordre de quelques 10<sup>5</sup> coups) en raison de la forte concentration en métaux des films getter et ceci quel que soit la sous-couche  $j$  et de la forte section efficace de Rutherford pour ces éléments. Nous considérons que l'erreur sur  $A_{i,j}$  est négligeable. Les sections efficaces  $\sigma$  sont celles de Rutherford, donc aucune erreur est prise en compte. L'erreur relative sur  $A_i$  se résume donc à l'erreur relative sur la charge qui est estimée à 1 %. Ce taux d'erreur de 1 % a été estimée en réalisant un grand nombre de mesures du plateau de rétrodiffusion du substrat de silicium à la même charge  $Q$ .

Réaction nucléaire	Section efficace (mb/sr) [E <sub>incidence</sub> ; angle de détection]	Erreur relative de $\sigma$ (%)	Référence
<sup>1</sup> H( <sup>4</sup> He, <sup>1</sup> H) <sup>4</sup> He	261 [2800 keV ; 30°]	5	[Bag92]
<sup>12</sup> C(d,p <sub>0</sub> ) <sup>13</sup> C	26,1 [900 keV ; 165°]	6	[Pac08]
<sup>16</sup> O(d, $\alpha_0$ ) <sup>14</sup> N	7,1 [900 keV ; 165°]	2	[SIGMACALC] [Gur16]

Tableau III-12 : Erreurs relatives des sections efficaces de <sup>1</sup>H(<sup>4</sup>He,<sup>1</sup>H)<sup>4</sup>He, <sup>12</sup>C(d,p<sub>0</sub>)<sup>13</sup>C et <sup>16</sup>O(d, $\alpha_0$ )<sup>14</sup>N

Pour  $C_{i,j}$ , nous présentons dans le Tableau III-12 l'erreur relative de la section efficace de la réaction <sup>12</sup>C(d,p<sub>0</sub>)<sup>13</sup>C à 900 keV relatée par [Pac08]. L'auteur de Sigmacalc [Gur16] ne donne pas l'erreur sur les sections efficaces estimées via la comparaison de sections efficaces expérimentales de la littérature. Nous avons donc comparé sur le site [SIGMACALC] les données expérimentales de sections efficaces de la réaction <sup>16</sup>O(d, $\alpha_0$ )<sup>14</sup>N mesurées à 165° et <sup>1</sup>H(<sup>4</sup>He,<sup>1</sup>H)<sup>4</sup>He mesurées à 30° [Bag92]. Et nous avons estimé une erreur relative sur la section efficace de ces deux réactions aux énergies incidentes choisies (Tableau III-12). Pour le calcul d'erreurs sur les mesures de concentrations de l'hydrogène, du carbone et de l'oxygène, nous appliquons la relation III-20. Cela donne une précision de l'ordre  $\pm 3$  %<sub>at.</sub> selon l'échantillon pour l'oxygène,  $\pm 7$  %<sub>at.</sub> pour le carbone et  $\pm 6$  %<sub>at.</sub> pour l'hydrogène, en surface.

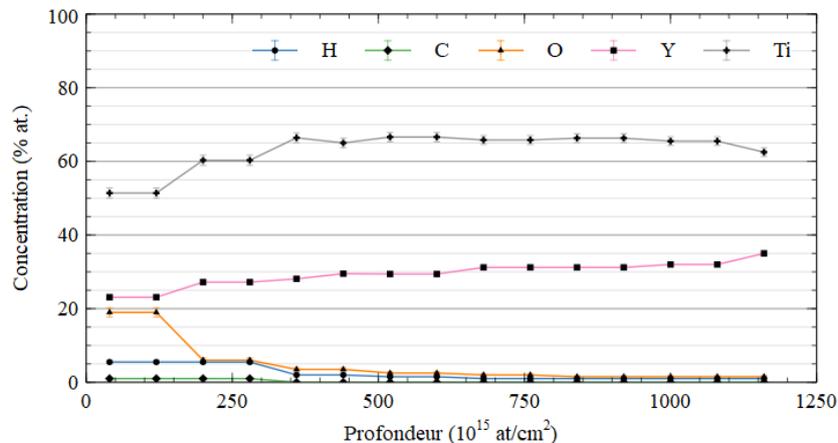


Figure III-47 : Profils en profondeur en yttrium, titane, oxygène et hydrogène de l'échantillon Y<sub>31</sub>Ti<sub>69</sub> non recuit

La Figure III-47 représente le profil en profondeur de concentration des éléments quantifiables dans l'échantillon  $Y_{31}Ti_{69}$  non recuit. Cet ensemble de profils de concentrations atomiques est la solution unique de composition de la cible pour une bonne simulation des 4 spectres montrés précédemment. La faible résolution de  $^{12}C(d,p_0)^{13}C$  ne permet pas de détecter un gradient de concentration du carbone dans cet échantillon.

Les limites de détection, dans nos conditions d'analyse, en terme de concentration de l'hydrogène, du carbone et de l'oxygène pour une sous-couche d'épaisseur égale à la résolution en profondeur définie pour chaque élément sont respectivement de 0,5, 0,1 et 0,5 %<sub>at</sub>.

### 3.7.3. Conditions expérimentales pour les analyses *in situ* de films getters

Le concept de mesures *in situ* par techniques nucléaires constitue l'un des apports majeurs de cette thèse à la compréhension l'étude du phénomène getter. Notre procédé de mesure repose sur le chauffage de l'échantillon avec en simultanément l'acquisition de spectres NRA pour mesurer la quantité d'espèces gazeuses sorbées par le matériau getter pendant son activation et la localisation de ces espèces. Le dispositif DIADDEM dans lequel ont été effectuées les analyses NRA *in situ* de la sorption d'oxygène et de carbone a été décrit dans la partie 3.7.1 de ce chapitre.

Sachant que la sorption d'oxygène par les matériaux getters peut être élevée, nous nous intéressons particulièrement à l'évolution de la quantité de l'oxygène sorbé via la réaction nucléaire  $^{16}O(d,\alpha_0)^{14}N$ . Les sorptions de carbone et d'azote sont mesurées respectivement via les réactions nucléaires  $^{12}C(d,p_0)^{13}C$  et  $^{14}N(d,\alpha_1)^{15}N$ . Le choix de ces réactions nucléaires a été explicité en partie 3.7.2.

#### 3.7.3.1. Conditions d'analyse *in situ* et fréquence de mesures

Les conditions expérimentales sont résumées dans le Tableau III-13 avec en commentaires les objectifs attendus ainsi que les résolutions en profondeur des différents signaux. L'analyse NRA *in situ* est réalisée comme pour les analyses NRA *ex situ* avec un faisceau de deutons d'une énergie de 900 keV. L'angle d'incidence est de 0° et l'angle de détection de 178°. La surface du détecteur est de 72 mm<sup>2</sup>, la distance entre le détecteur et l'échantillon est de 104 mm. Ces conditions sont en partie différentes de celles des analyses *ex situ* car le dispositif DIADDEM ne peut pas autoriser toutes les configurations angulaires.

Technique NRA <i>in situ</i>					
Particule incidente	Energie (MeV)	Angle d'entrée $\alpha$ (°)	Angle de sortie $\beta$ (°)	Angle de détection $\theta$ (°)	Angle solide (msr)
d	0,9	0	2	178	6,7
Elément d'intérêt	Réaction utilisée		Objectifs / Commentaire		
Carbone	$^{12}C(d,p_0)^{13}C$		Profil en profondeur C – Section efficace [Pac08] – Résolution en profondeur = $300 \cdot 10^{15}$ at/cm <sup>2</sup>		
Azote	$^{14}N(d,\alpha_1)^{12}C$		Profil en profondeur N – Section efficace SigmaCalc [Gur16] – Résolution en profondeur = non calculée		
Oxygène	$^{16}O(d,\alpha_0)^{14}N$		Profil en profondeur O – Section efficace SigmaCalc [Gur16] – Résolution en profondeur = $150 \cdot 10^{15}$ at/cm <sup>2</sup>		
Métaux (Y, Ti)	M(d,d)M		Stœchiométrie des métaux – Sections efficaces de Rutherford – Résolution en profondeur = $300 \cdot 10^{15}$ at/cm <sup>2</sup>		

Tableau III-13 : Conditions expérimentales d'analyse NRA *in situ* et résolutions en profondeur

A noter que la section efficace de la réaction  $^{12}C(d,p_0)^{13}C$  utilisée dans ce travail a été mesurée par Pacheco de Carvalho à un angle de 165° et non pas à 178° [Pac08]. Une étude détaillée de la réaction  $^{12}C(d,p_0)^{13}C$  pour la gamme en énergie de 900–2000 keV a été réalisée par Kokkoris *et al.* à plusieurs angles de détection [Kok06]. Les auteurs montrent que la section efficace différentielle présente une

très faible dépendance angulaire entre 135° et 170° et ceci sur toute la gamme d'énergie scrutée, sans conclure à une isotropie d'émission du proton dans le centre de masse. Une analyse d'un échantillon de carbone vitreux massif a permis de conclure que la section efficace de Pacheco de Carvalho [Pac08] permettait de simuler correctement le pic  $^{12}\text{C}(d,p_0)^{13}\text{C}$  pour un angle de détection de 178°.

La quantité d'hydrogène sorbée ne peut pas être mesurée pendant le recuit car la géométrie d'analyse de la technique ERDA ne peut pas être mise en œuvre dans le dispositif DIADDHEM. Elle a été mesurée après analyse pour certains échantillons.

### **Cadence de mesures en NRA *in situ* et résolution en température**

En mode de mesure NRA *in situ*, l'objectif est de "filmer" les phénomènes de diffusion et de sorption des espèces gazeuses par le matériau getter en fonction de la température. La cadence d'image est un compromis entre la qualité de l'image et la dynamique des phénomènes à observer. Afin d'étudier la dynamique de ces phénomènes, nous appliquons une rampe lente de montée en température de l'échantillon de + 5 °C/min.

La section efficace de  $^{16}\text{O}(d,\alpha_0)^{14}\text{N}$  dans nos conditions expérimentales est de 7,3 mb/sr [Gur16] et donc faible par rapport à celle de la section efficace de rétrodiffusion Rutherford  $^{89}\text{Y}(d,d)^{89}\text{Y}$  (2400 mb/sr). Le courant d'analyse est donc limité à 70 nA, afin d'avoir un temps mort d'analyse inférieur à 5 %. Le temps mort est dû à la forte intensité des deutons rétrodiffusés, qui éblouissent pendant un certain temps le détecteur.

Nous nous sommes fixés un temps d'intégration de 2 minutes, afin d'avoir une bonne fréquence de prise d'information des signaux de l'oxygène et du carbone en fonction du temps et donc de la température. La charge d'analyse enregistrée en 2 minutes est de 8 µC. Or, il est d'usage d'utiliser une charge d'analyse de 30 µC pour obtenir une bonne statistique de comptage du pic  $^{16}\text{O}(d,\alpha_0)^{14}\text{N}$ . Afin d'avoir une meilleure précision ou "image" des profils en profondeur, nous avons dû assembler plusieurs spectres, cela permet de cumuler la charge et ainsi de retrouver une bonne statistique de comptage. Cette technique d'optimisation sera développée plus loin.

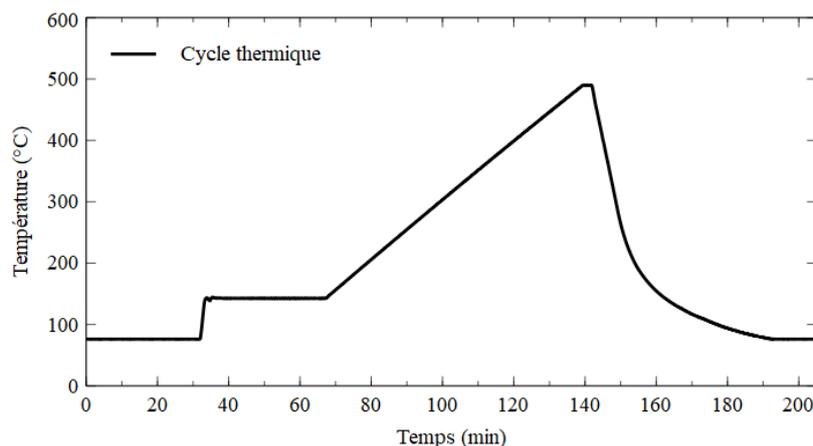


Figure III-48 : Cycle thermique des expériences de recuit *in situ*

Le cycle thermique (représenté Figure III-48) est d'abord composé d'un palier de température pendant 30 minutes permettant la désorption de l'eau et des gaz adsorbés sur les surfaces de l'échantillon et de DIADDHEM proches de l'échantillon. La température visée est de 140 °C, en y appliquant la correction de température calculée précédemment (Chapitre III - 3.7.1), nous en déduisons une température réelle de 142 °C proche de nos attentes. Après ce palier, une rampe de montée en température à 5 °C/min est réalisée jusqu'à 490 °C, puis le chauffage est arrêté, le rythme

de descente en température est fixé à  $-60\text{ °C/min}$ . Cette pente ne peut pas être maintenue jusqu'à obtenir la température ambiante. La diminution de température de l'échantillon s'effectue notamment par perte par rayonnement à l'arrêt de l'élément chauffant. A noter qu'en absence de signal sur le pyromètre, la température enregistrée est la température seuil de détection, soit  $70\text{ °C}$ .

L'acquisition des spectres NRA est réalisée pendant le cycle thermique avec une cadence d'un spectre tous les  $10\text{ °C}$ . Nous pouvons parler d'une mesure NRA en temps réel, avec toutefois un temps d'intégration de 2 minutes.

La réalisation de mesures NRA *in situ* en température est compliquée, car la température du détecteur annulaire ne doit pas dépasser  $35\text{ °C}$ , avec pour conséquence un *shift* du spectre vers les basses énergies. Le détecteur annulaire est doté d'un thermocouple pour alerter l'utilisateur sur l'élévation de température de celui-ci. A la température de l'échantillon de  $470\text{ °C}$ , le détecteur est illuminé par le rayonnement du four par réflexion sur les parois du dispositif ou par l'échantillon lui-même. Il en résulte un courant de fuite important, une dépolarisation du détecteur, un défaut de collection des électrons produits par interaction de la particule détectée dans le cristal du détecteur et enfin un décalage en basse énergie du spectre.

L'optimisation des conditions expérimentales nous permet tout d'abord de mesurer la courbe de sorption de l'espèce gazeuse en intégrant le signal du pic  $\alpha_0$  de  $^{16}\text{O}(d,\alpha_0)^{14}\text{N}$  ou  $p_0$  de  $^{12}\text{C}(d,p_0)^{13}\text{C}$ . Nous pouvons également suivre l'évolution de la distribution en énergie des  $\alpha_0$  détectés pour en extraire un profil en profondeur évolutif de l'oxygène dans le film, i. e. "voir" la diffusion de cette espèce en temps réel.

### 3.7.3.2. *Méthodologie et traitement de données*

Les analyses *in situ* génèrent énormément de données, environs 70 spectres NRA. En amont de ce travail d'analyse, nous avons établi une méthodologie pour non seulement traiter ces données mais aussi les représenter, afin d'extraire des interprétations sur les mécanismes de sorption de l'oxygène, du carbone et de l'hydrogène par les matériaux getters à base d'yttrium.

La méthodologie de traitement de données concerne :

- **la compilation de données** pour une statistique accrue permettant la détermination des taux de sorption et des profils en profondeur de l'oxygène et du carbone ;

- **l'extraction des taux de sorption** de l'oxygène et du carbone pendant le traitement thermique par soustraction des concentrations présentes avant recuit, ainsi que la déduction du carbone introduit lors de l'analyse ;

- **la simulation d'un spectre NRA *in situ* dynamique.**

#### 3.7.3.2.1. *Compilation de données et profils en profondeur*

Afin d'augmenter la statistique de comptage pour une meilleure précision de mesure des taux de sorption et des profils en profondeur de l'oxygène et du carbone au sein du matériau getter, nous avons choisi de compiler les spectres ( $S_k$ ). Pour cette compilation, nous devons faire un compromis entre la résolution temporelle (i. e. la résolution en température) et la précision sur les profils en profondeur.

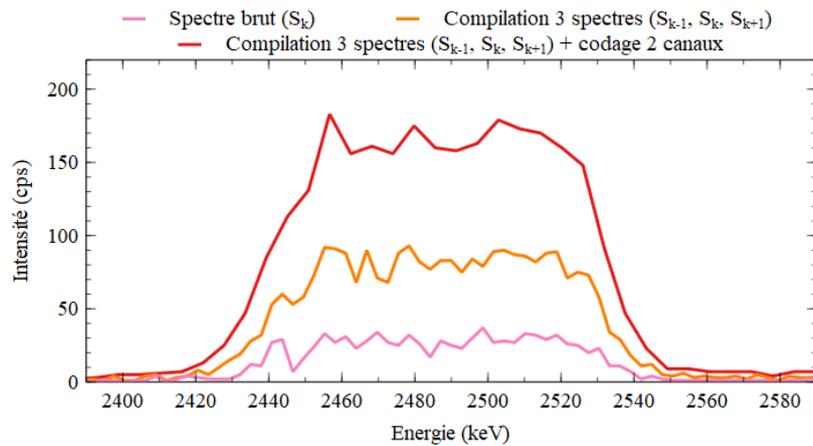


Figure III-49 : Signal  $^{16}\text{O}(d, \alpha)^{14}\text{N}$  avant et après compilation de spectres et codage 2 des canaux pour l'échantillon  $\text{Y}_{31}\text{Ti}_{69}$  recuit à la température de 347 °C

Les spectres ( $S_k$ ) sont compilés trois par trois (Figure III-49) avec une compilation glissante ( $S_1+S_2+S_3$ ,  $S_2+S_3+S_4$ , ...). Chaque spectre compilé correspond à une température moyenne avec un écart de température entre le début et la fin de la mesure de  $\pm 15$  °C avec une cadence de mesure tous les 10 °C. Dans un deuxième temps, les canaux des spectres sont regroupés deux par deux sans perte de résolution en profondeur (Figure III-49). La pente de la calibration en énergie du détecteur passe de 3 à 6 keV/canal alors que la résolution du détecteur est de 12 keV. La résolution en profondeur de l'oxygène dans le matériau  $\text{Y}_{31}\text{Ti}_{69}$  est de  $150 \cdot 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> soit 30 nm dans nos conditions d'analyse.

### 3.7.3.2.2. Extraction des taux de sorption pendant le recuit

#### Calcul des concentrations de carbone et d'oxygène présents dans la couche getter

Rappelons que le nombre  $N_i$  d'atomes  $i$  présents dans le matériau (en at/cm<sup>2</sup>) (donné par l'équation III-18) pour un angle d'incidence du faisceau  $\alpha = 0^\circ$  et avec l'hypothèse que la valeur de la section efficace de la réaction nucléaire utilisée est constante sur toute l'épaisseur du getter vaut :

$$N_{i,j} = \frac{A_{i,j}}{[Q \cdot \Omega \cdot \sigma(E_j)]}$$

Cette formule permet rapidement de déterminer  $N_i$  en calculant simplement l'intégrale du signal d'intérêt sans besoin de simuler le spectre expérimental NRA par le logiciel SIMNRA. Cette mesure quantitative est réalisée sans étalon de référence et n'est pas sensible à un effet de matrice.

La perte d'énergie des deutons 900 keV incidents dans une couche mince de 200 nm d'yttrium pur est de 15 keV. A partir des valeurs de sections efficaces de Sigmacalc et Pacheco de Carvalho [Pac08] pour respectivement les réactions  $^{16}\text{O}(d, \alpha)^{14}\text{N}$  et  $^{12}\text{C}(d, p)^{13}\text{C}$ , nous calculons une erreur relative de la section efficace entre 900 et 885 keV. Les valeurs moyennes de section efficace pour la gamme d'énergie de 885 à 900 keV et l'erreur relative correspondante sont présentées dans le Tableau III-14 pour les deux réactions nucléaires.

Réactions nucléaires	Section efficace (mb/sr)	Ecart relatif (%)
$^{12}\text{C}(d, p)^{13}\text{C}$	$24,5 \pm 1,4$	6
$^{16}\text{O}(d, \alpha)^{14}\text{N}$	$7,1 \pm 0,2$	2

Tableau III-14 : Sections efficaces des réactions d'intérêt du carbone et de l'oxygène et écart relatif entre 900 et 885 keV en NRA in situ (178°)

L'erreur sur les concentrations (en at/cm<sup>2</sup>) de ces espèces est estimée à partir de la somme quadratique des erreurs de l'intégrale du pic  $A_i$  avec  $\sigma_{A_i} = \sqrt{A_i}$ , de la section efficace et de la mesure

de charge avec une erreur relative de 1 %, comme explicité en partie 3.7.2. Nous rappelons ci-dessous l'Equation III-20 :

$$\left(\frac{\sigma_{N_{i,j}}}{N_{i,j}}\right)^2 = \left(\frac{\sigma_{A_{i,j}}}{A_{i,j}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_Q}{Q}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\sigma(E_j)}}{\sigma(E_j)}\right)^2$$

Les concentrations en carbone et oxygène mesurées par l'équation III-20 à un temps t du recuit représentent la somme des concentrations sorbées pendant le recuit et des concentrations présentes avant recuit si cette dernière source n'est pas désorbée pendant le cycle thermique. Pour notre étude, nous cherchons à extraire seulement les concentrations de carbone et d'oxygène sorbées pendant le recuit.

### **Extraction des concentrations de carbone et d'oxygène sorbées pendant le recuit**

Nous définissons les différentes sources de carbone et d'oxygène présentes avant, pendant et après recuit.

#### **- Sources de carbone**

Plusieurs sources de carbone sont identifiées :

#### **■ Introduction de carbone $C_{Synt + Stock}$ dans la couche getter lors de sa synthèse et du stockage à l'air**

Lors du dépôt, la couche getter peut absorber du carbone issu des molécules CO, CO<sub>2</sub> ou des hydrocarbures (CH<sub>4</sub>, ...). Les lopins métalliques (source d'évaporation pour le dépôt de métaux) peuvent être contaminés par du carbone atmosphérique à leur surface. Du carbone peut être ainsi incorporé dans la couche getter. Le stockage à l'air de l'échantillon induit également une certaine pollution en carbone atmosphérique de la surface. Dans notre cas, la pollution du creuset n'a pas pu être détectée par RGA pendant l'évaporation de nos échantillons.

#### **■ Introduction de carbone $C_{Analyse}$ dans la couche getter lors de l'analyse in situ**

Le phénomène de carburation sous faisceau ionique de molécules hydrocarbures issu du système de pompage est bien connu [Blo84]. Ce phénomène existe dans le dispositif DIADDHEM du CEMHTI bien qu'il soit équipé d'un système de pompage sec (primaire et secondaire). Une relation de proportionnalité entre la contamination en carbone pendant une analyse IBA et la fluence d'analyse a été établie par G. Blondiaux *et al.* [Blo84].

#### **■ Sorption de carbone $C_{Sorption}$ lors du chauffage de la couche getter en analyse in situ**

Les principales sources de carbone dans un vide secondaire sont le craquage des molécules CO<sub>x</sub> et CH<sub>x</sub> suivi d'une adsorption des atomes de carbone par le matériau getter.

Les trois sources de carbone se combinent lors d'une analyse NRA *in situ* mais peuvent être quantifiées individuellement. La concentration totale en carbone  $C_{C,total}$  (10<sup>15</sup> at/cm<sup>2</sup>) mesurée à un temps t du recuit est définie par la relation suivante :

$$C_{C,total} = C_{C,Synt+Stock} + C_{C,Analyse} + C_{C,Sorption} \quad (III-22)$$

La source  $C_{C,Analyse}$  est proportionnelle à la fluence F d'analyse ou nombre d'ions incidents par unité de surface impactant l'échantillon pendant son analyse :

$$F = \int_0^t \phi \cdot dt \quad \phi = \frac{I}{e.S} \quad (III-23)$$

Avec :

$\phi$  : le flux d'ions incidents par unité de surface (ions.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>)

$I$  : la concentration atomique de l'élément  $i$  dans la sous-couche  $j$  (% at.)

$e$  : l'unité de charge (nC)

$S$  : la surface d'analyse (2,5x2,5 mm<sup>2</sup> dans notre cas)

Le flux  $\phi$  de particules incidentes est constant pendant toute l'analyse NRA *in situ* et est égal à 6.10<sup>12</sup> ions.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>. Le temps d'acquisition d'un spectre est aussi constant et égal à 120 secondes pour chaque spectre acquis. Nous rappelons que la charge d'acquisition pendant le recuit *in situ* est de 24  $\mu$ C pour 3 spectres compilés, ainsi nous en déduisons la fluence d'ions D<sup>+</sup> :  $F = 2.10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>.

Nous retenons que la contamination  $C_{C,Analyse}$  en surface de la couche getter lors de l'analyse *in situ* est proportionnelle à la fluence  $F$  et donc à la durée d'analyse. La quantification de la contamination  $C_{C,Analyse}$  est réalisée sur les spectres acquis en rafale puis compilés trois par trois pendant le palier d'environ 30 minutes à 142 °C avec l'hypothèse que la sorption de C par la couche getter n'est pas effective à cette température, soit :

$$C_{C,total} = C_{C,Synt+Stock} + C_{C,Analyse} \quad (III-24)$$

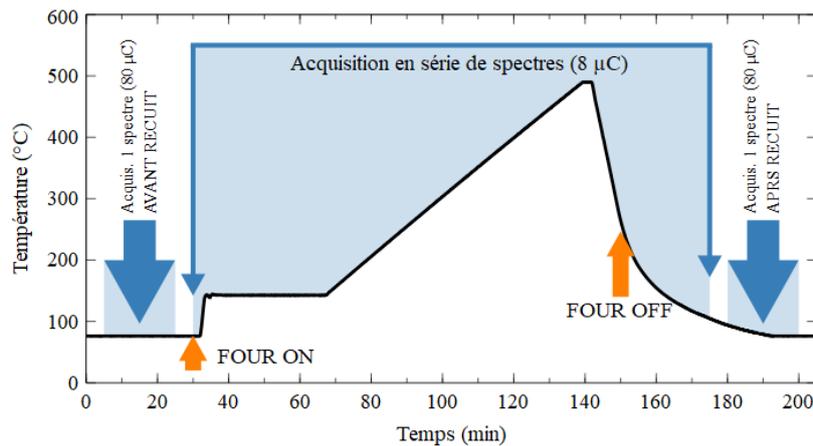


Figure III-50 : Périodes et types d'acquisition des spectre NRA en fonction du cycle de température

Au début de l'analyse, une mesure longue de charge 80  $\mu$ C est réalisée pendant 20 minutes, permettant d'établir précisément l'état de la composition en profondeur de carbone et d'oxygène du film avant recuit (Figure III-50). Le même type d'analyse longue est effectué à la fin du recuit *in situ*, après retour à faible température.

La Figure III-51 représente, pour le matériau Y<sub>31</sub>Ti<sub>69</sub>, le signal  $C_{C,total}$  des spectres compilés trois par trois en fonction de la durée d'expérience pendant le palier à 142 °C.

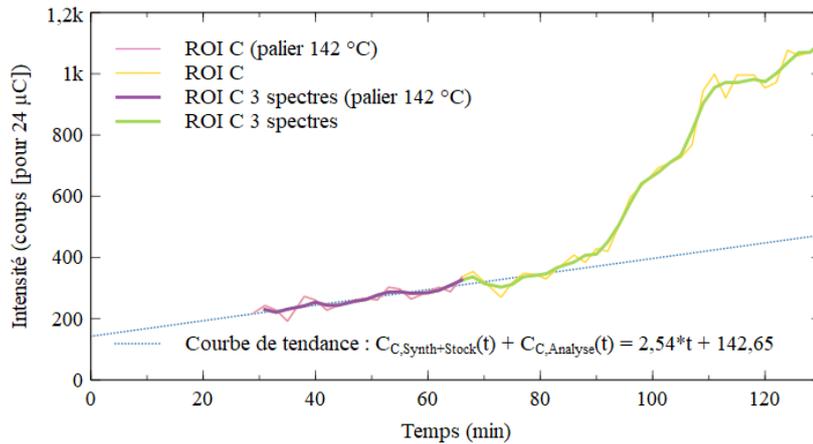


Figure III-51 : Accumulation de carbone d'analyse pendant le palier à 142 °C pour l'alliage  $Y_{31}Ti_{69}$

Le nombre de coups du signal  $C_{C,Analyse}$  par minute dû à l'analyse NRA est représenté par la pente de la courbe de tendance des points expérimentaux de la Figure III-51, soit 2,5 coups par minute d'analyse. Pour une durée d'analyse de 60 minutes, le nombre de coups du signal  $C_{C,Analyse}$  est de 150 coups, soit une concentration de  $6.10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>. Celle-ci est très faible, car équivalente à quatre couches atomiques de graphite. Pour tous les alliages analysés en NRA *in situ*, nous obtenons ce même taux de contamination  $\partial C_{C,Analyse} / \partial t$  due à l'analyse par faisceau d'ions, soit  $2,5 \pm 0,1$  coups par minute d'analyse. Il est important de spécifier que nous considérons que le taux de carburation sous faisceau ionique de molécules d'hydrocarbures issues du système de pompage n'évolue pas en fonction de la température.

Le nombre de coups du signal  $C_{C,Synth+Stock}$  dû à la contamination de la couche getter pendant sa synthèse et son stockage à l'air est de 143 coups (*offset* de la courbe de tendance des points expérimentaux de la Figure III-51), soit une concentration de  $6.10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>. La concentration en métal de la couche getter de l'alliage  $Y_{31}Ti_{69}$  est d'environ  $1100.10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>. Nous ne pouvons pas décorrélérer le carbone introduit dans le volume lors de la synthèse et le carbone de pollution atmosphérique déposé en surface de la couche getter pendant son stockage. Dans l'hypothèse où celle-ci est négligeable devant le carbone introduit lors de la synthèse, la contamination  $C_{C,Synth}$  lors de la synthèse correspondrait à une concentration atomique de 0,5 % dans le volume de la couche.

La concentration  $C_{C,Synth+Stock}$  due à la contamination de la couche getter pendant sa synthèse et son stockage à l'air diffère dans la gamme de concentration de 6 à  $16.10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> selon le matériau getter, avec des valeurs de haut de gamme pour l'alliage  $Y_{89}Al_{11}$  qui a tendance à être fortement réactif à l'air à température ambiante.

- **Sources d'oxygène**

La même démarche est appliquée pour la concentration totale  $C_{O,total}$  (en  $10^{15}$  at.cm<sup>2</sup>) d'oxygène mesurée dans la couche getter. Le signal de concentration  $C_{O,total}$  mesuré pendant le recuit est la somme de la concentration d'oxygène présent dans la couche getter avant recuit  $C_{O,Synth+Stock}$  et de la concentration  $C_{O,Sorption}$  d'oxygène sorbé pendant le recuit. Nous avons supposé, en première approximation, qu'il n'y a pas de sorption d'oxygène pendant le palier à 142 °C.

$$C_{O,total} = C_{O,Synth+Stock} + C_{O,Sorption} \tag{III-25}$$

La concentration  $C_{O,Synth+Stock}$  d'oxygène présent dans la couche getter avant recuit peut avoir plusieurs composantes. Il peut s'agir d'oxydation de la couche getter lors de sa synthèse (oxydation de volume) ou d'oxydation lors de la première exposition à l'air de l'échantillon (oxydation de surface), et

enfin d'une sorption d'oxygène sur un plus long terme, lors du stockage de l'échantillon sous air avant recuit (oxydation de surface).  $C_{O,Synt+Stock}$  est déterminé précisément lors de l'analyse du spectre (Q = 80  $\mu$ C) réalisé avant recuit.

Ayant connaissance des composantes  $C_{C,Analyse}$ ,  $C_{C,Synt+Stock}$  et  $C_{O,Synt+Stock}$ , nous pouvons extraire les concentrations  $C_{C,Sorption}$  et  $C_{O,Sorption}$  sorbées par le matériau getter en fonction de la température (voir Figure V-15 et Figure V-12).

### 3.7.3.2.3. Mesure dynamique des profils en profondeur

Les mesures dynamiques en fonction de la température des profils de carbone et d'oxygène en profondeur du getter  $Y_{31}Ti_{69}$  sont présentés au Chapitre V - 6. Pour faciliter ou éclairer le travail d'analyse des spectres acquis pendant le recuit, nous avons caractérisé l'échantillon getter avant et après le recuit par les techniques *ex situ* comme nous l'avons précisé précédemment. La parfaite connaissance de la composition de l'échantillon avant et après recuit est en effet primordiale pour l'interprétation des spectres obtenus pendant le recuit. Par exemple, la technique NRA *in situ* étant aveugle pour la détection d'hydrogène, il est important après recuit de mesurer la quantité d'hydrogène par ERDA afin d'aiguiller le travail d'analyse.

Nous avons défini une composition précise (solution unique N°2) de la couche getter  $Y_{31}Ti_{69}$  avant recuit (Chapitre III - 3.7.2). Ici, nous appliquons cette solution unique N°2 pour la simulation du spectre NRA *in situ* de l'échantillon  $Y_{31}Ti_{69}$  enregistré dans DIADDEM avant le cycle thermique. Le signal d'oxygène n'est pas parfaitement simulé. Nous devons diminuer la concentration en surface de 19 % à 18 % et augmenter celle dans le volume de 1,5 % à 2 % at. A la Figure III-52, nous comparons les profils d'oxygène obtenus en IBA *ex situ* et en NRA *in situ* avec optimisation de la solution unique N°2. Les deux profils de concentration en oxygène sont en parfaite concordance aux erreurs près. Toutefois, l'analyse NRA *in situ* étant réalisée 9 mois après l'analyse IBA *ex situ*, l'oxygène semble avoir diffusé dans le volume de l'échantillon pendant son stockage à l'air à température ambiante.

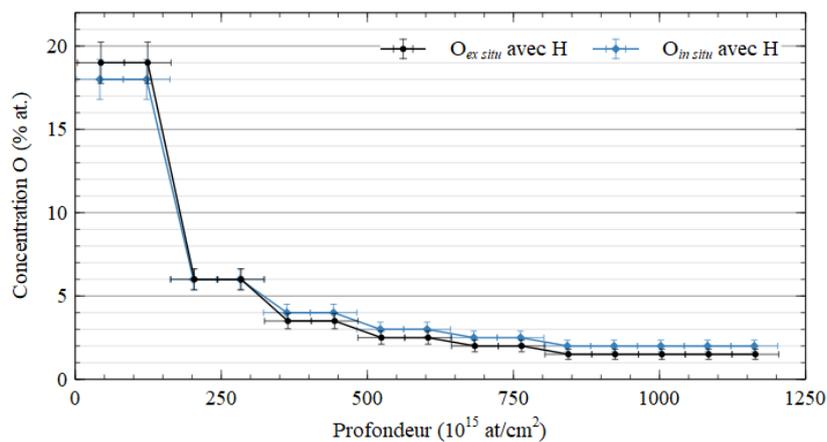


Figure III-52 : Profils d'oxygène obtenus en IBA *ex situ* (mesure *ex situ* avec hydrogène) et en NRA *in situ* avec optimisation de la solution unique N°2 (mesure NRA *in situ* avec hydrogène) pour le getter  $Y_{31}Ti_{69}$  non recuit

Dans un deuxième temps, nous simulons le spectre NRA mesuré à 178° de l'échantillon  $Y_{31}Ti_{69}$  avant recuit mais sans introduire l'hydrogène mesuré par ERDA. Nous rappelons que lors des analyses NRA *in situ* pendant le recuit, nous n'aurons aucune information sur la sorption de H. Notre interrogation porte sur l'impact d'une concentration d'hydrogène sur le profil d'oxygène.

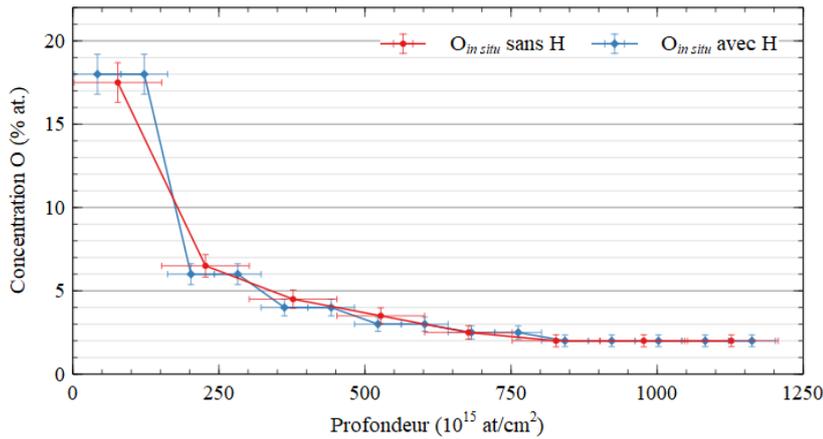


Figure III-53 : Profil en profondeur d'oxygène dans l'échantillon de  $Y_{31}Ti_{69}$  avant recuit, avec et sans introduction d'hydrogène

Comme observé à la Figure III-53, la non introduction de quelques pourcents d'hydrogène n'impacte pas le profil de concentration en oxygène. Nous nous interrogeons quand même de l'effet lors d'une grande quantité d'hydrogène sorbée dans le film. Lors de la simulation par SIMNRA le défaut de concentration d'hydrogène est reporté sur les concentrations des métaux avec en conséquence l'augmentation du plateau de saturation des signaux  $Y(d,d)Y$  et  $Ti(d,d)Ti$ . Nous calculons via la formule III-13 l'écart entre la hauteur du signal  $Y(d,d)Y$  à saturation pour différentes concentrations  $x$  d'hydrogène et celle avec  $x = 0$ . Pour le calcul du facteur  $\epsilon$  de section efficace d'arrêt dans différentes matrices  $Y_mTi_nH_x$  avec  $m + n + x = 1$  et  $m/n = 31/69$ , nous utilisons le logiciel SRIM.

$$H_A = \frac{\sigma_A(E_0, \theta) \cdot Q \cdot \Omega \cdot m \cdot \epsilon}{[\epsilon]_A} \quad \text{et} \quad H_B = \frac{\sigma_B(E_0, \theta) \cdot Q \cdot \Omega \cdot n \cdot \epsilon}{[\epsilon]_B} \quad \text{(III-13)}$$

$$H_{A,m} = \frac{\sigma_A(E_0, \theta) \cdot Q \cdot \Omega \cdot m \cdot \epsilon}{[\epsilon]_{A,m}} = cste \cdot \frac{m}{[\epsilon]_{A,m}} \quad \text{(III-26)}$$

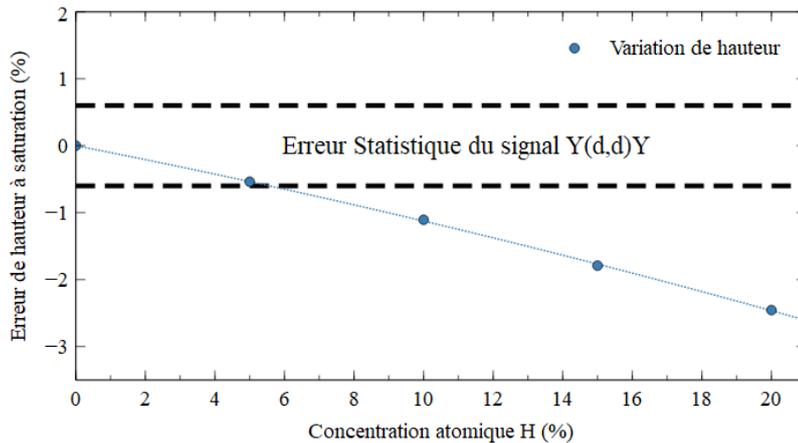


Figure III-54 : Calcul en fonction de la concentration  $x$  d'hydrogène de l'écart entre la hauteur du signal  $Y(d,d)Y$  à saturation obtenue pour  $x$  et celle obtenue pour  $x = 0$  pour le matériau getter  $Y_{31}Ti_{69}$

La hauteur expérimentale du plateau de saturation du pic  $Y(d,d)Y$  du spectre NRA de l'échantillon getter  $Y_{31}Ti_{69}$  avant recuit est de 105 coups. L'erreur (2 écarts types) sur la hauteur de ce signal est de  $\pm 0,6\%$ . Sur la Figure III-54, nous concluons que la technique NRA, même aveugle pour la détection d'hydrogène, peut nous donner une information sur la concentration en hydrogène présente dans l'échantillon getter pendant son recuit, si cette concentration est supérieure à 5 – 6 % at.

Pour l'échantillon getter  $Y_{31}Ti_{69}$  non recuit, la concentration de surface d'hydrogène obtenue par ERDA est de 5,5 % at. sur un quart de l'épaisseur de la couche (Figure III-55).

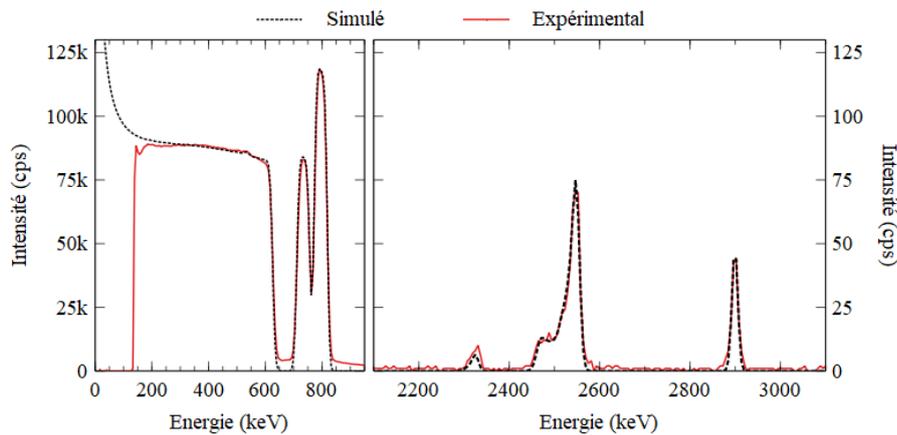


Figure III-55 : Simulation SIMNRA du spectre NRA *in situ* sans introduction d'hydrogène pour le film mince  $Y_{31}Ti_{69}$  non recuit

La Figure III-55 montre la parfaite simulation des signaux de titane, yttrium, carbone et oxygène avec pourtant comme hypothèse une composition de cible exempte d'hydrogène. Cette qualité de simulation ne pourra pas être reproduite sur des spectres NRA *in situ* enregistrés à des températures de recuit supérieures à 367 °C. À partir de cette température, la sorption d'hydrogène est importante.

### 3.7.3.3. Conclusions sur la technique NRA *in situ*

La mise en œuvre de techniques nucléaires pour des mesures *in situ* est très peu répandue car les expériences doivent être menées sous vide. Seuls quelques travaux d'études d'interface solide/liquide sont relatés dans la littérature avec l'utilisation de la techniques RBS *in situ*. La cellule d'exposition du solide au liquide est étanchéifiée avec une fenêtre (couche mince autosupportée) de transmission du faisceau afin de préserver le vide dans la voie de faisceau [Kho19, Hig09].

Les expériences réalisées dans le cadre de ce travail sont exploratoires, car l'atmosphère à laquelle sont soumis les échantillons getter n'est pas maîtrisée. Cette atmosphère résulte de l'efficacité du pompage turbo-moléculaire et de la nature de la fuite lors d'un vide dégradé à  $2 \cdot 10^{-6}$  mbar. Elle est composée de différents espèces gazeuses ( $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ , ...) et ceci à différentes pressions partielles. La sorption d'une espèce par le getter dépend non seulement de sa pression partielle dans l'atmosphère exposée au film, mais aussi de la présence d'autres gaz qui peuvent influencer sur la capacité de sorption de la première espèce. La méconnaissance de l'atmosphère de recuit rend difficile l'interprétation des résultats. Le choix de cette atmosphère permettrait de se rapprocher des conditions de scellement des cavités de MEMS.

## 4. Bâti ultravide de caractérisation des films getter

Au cours de cette thèse, outre les analyses par faisceau d'ions, une autre de mes activités a nécessité une grande attention et beaucoup de travail : la construction d'un bâti ultravide pour la caractérisation de films NEG. La réalisation de ce bâti est aujourd'hui quasiment terminée, sa mise en service est en cours et nécessitera plusieurs longues étapes de calibration et phases de tests. Suite à plusieurs retards et perturbations notamment dus au déménagement du laboratoire et à la crise de la COVID-19, les travaux sur le bâti ont dû être interrompus à plusieurs reprises. Ainsi, au moment de la rédaction de cette thèse, aucune mesure sur nos échantillons n'a pu être réalisée.

Néanmoins, ce travail n'est pas vain puisque le bâti sera très largement utilisé à l'avenir, pour la caractérisation sous ultravide de films minces getter de toutes compositions en fonction de la

température et de nature des gaz avant, pendant et après activation *in situ* par diverses techniques, notamment optiques et d'analyse chimique développées ci-après.

### Présentation

La conception de ce bâti ultravide multichambres a été débuté fin 2014 par Alain Bosseboeuf, Directeur de Recherche CNRS au C2N (et co-encadrant de cette thèse) avec l'aide d'un technicien (Serge Jacob) du bureau d'étude de l'IEF. Sa réalisation a commencé au printemps 2017. Le montage complet, l'installation des lignes de gaz et l'automatisation ont été réalisés tout au long de cette thèse sous la supervision de A. Bosseboeuf avec l'aide des services mécanique de l'IEF et du C2N pour la fabrication de pièces spécifiques. Tous les éléments de structure et de réglages ont été conçus sur mesure, auxquels seuls les éléments de réalisation et contrôle du vide provenant de fabricants industriels ont été ajoutés (pompes, vannes et jauges). Des cartes électroniques pour le contrôle par ordinateur des vannes électropneumatiques et de l'étuvage ont été développées par Fabien Parrain (Maître de Conférence au C2N).

Un logiciel de pilotage a également été conçu et réalisé par Philippe Coste (Maître de Conférence au C2N), permettant la mesure (pressions, températures, caméras, RGA, ...), le contrôle (cordons d'étuvage, vannes, chauffage, canne de transfert, pompes, ...) et la sécurisation de la plupart des éléments du bâti face aux risques de coupure électrique, de coupure d'eau de refroidissement ou de coupure d'air comprimé. Toutes les fonctions sont réalisées par un seul et unique logiciel codé en Python et fonctionnant en multitâches.

Mon rôle dans cette réalisation a été de largement participer à sa construction ainsi qu'aux réflexions sur les améliorations possibles, à la résolution de problèmes, aux tests de chauffage, de pompages, aux détections de fuites, aux montage/démontage des enceintes et de leurs accessoires, et au test du logiciel et des cartes électroniques de contrôle des vannes.

La Figure III-56 présente de façon simplifiée les divers éléments centraux du bâti.

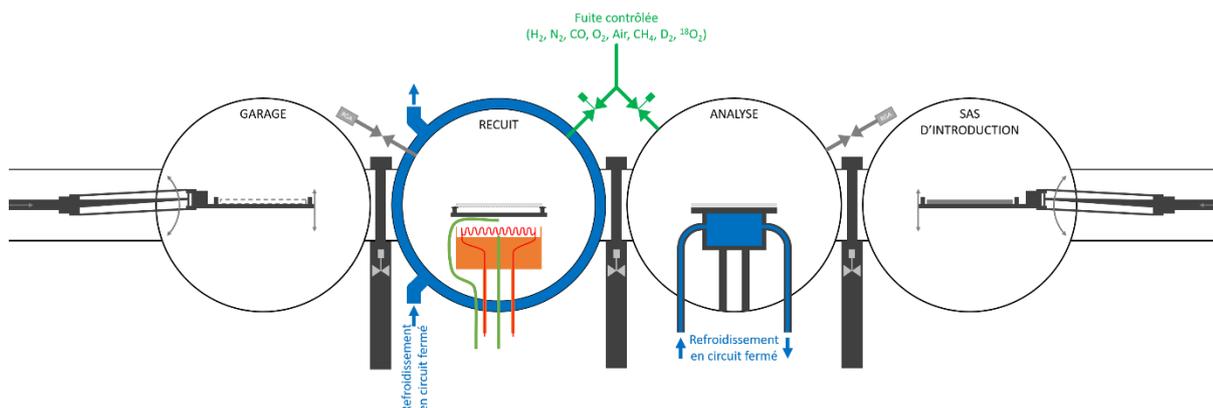


Figure III-56 : Représentation schématique du bâti ultravide de caractérisation des films getter

Le système comporte principalement quatre chambres connectées entre elles par des vannes tiroir : un sas d'introduction, une chambre d'analyse, une chambre de recuit et une enceinte "garage" (de droite à gauche sur la Figure III-56). Une vue d'ensemble de ces éléments est visible dans la Figure III-57.



Figure III-57 : Vue d'ensemble du bâti ultravide de caractérisation des films getter

### **Sas d'introduction**

En partant de la droite du schéma (Figure III-56), le sas d'introduction est destiné à recevoir un wafer en silicium de 100 mm recouvert d'un film mince getter ou un wafer en titane alvéolé permettant d'introduire un ensemble de puces avec film getter (Figure III-58). Le wafer est disposé sur la fourche d'une canne de transfert manuelle.

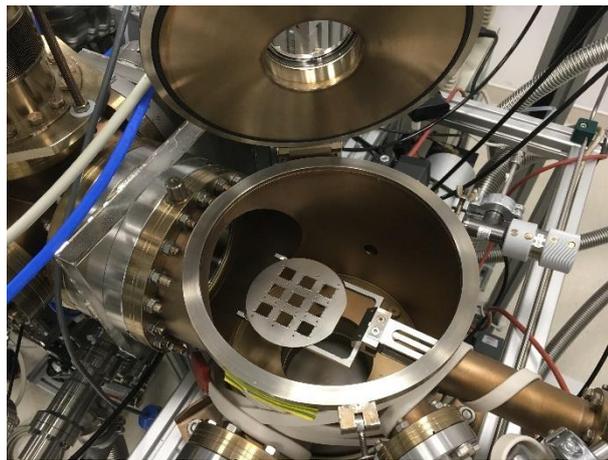


Figure III-58 : Sas d'introduction et wafer support en titane sur la fourche de la canne de transfert permettant l'insertion de 9 puces de films getter

### **Enceinte d'analyse**

Après pompage du sas, l'échantillon peut être transféré dans l'enceinte d'analyse sur un support qui peut être refroidi à l'eau. Elle est destinée à caractériser la composition de surface à différents stades d'activation du film getter et à mesurer la cinétique de sorption de gaz à température ambiante. Elle est équipée d'un spectromètre de masse (RGA) pour analyser le vide résiduel, la pureté des gaz injectés et le cas échéant la sorption de mélanges de gaz., d'une jauge Bayart Alpert de précision et pourra accueillir à terme un spectromètre Auger (AES) pour l'analyse de surface du film. Différents gaz peuvent être introduits de manière contrôlée à partir du panneau de gaz (voir plus loin).

### **Enceinte de recuit**

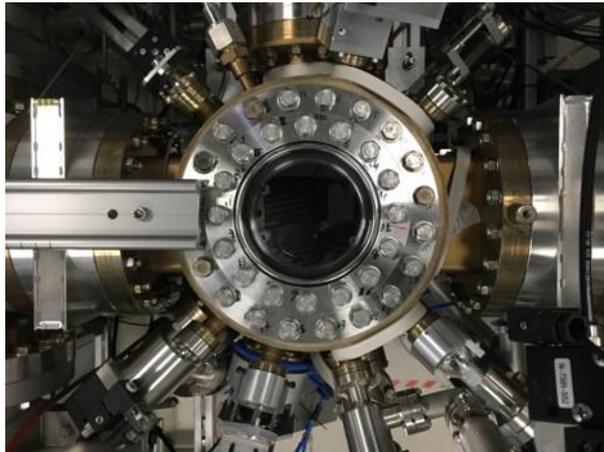


Figure III-59 : Enceinte de recuit du bâti ultravide de caractérisation des films getter

L'activation sous ultravide (pression résiduelle visée  $< 5.10^{-10}$  mbar) de films getter est effectuée dans l'enceinte suivante dite de "recuit" (Figure III-59). Un système de chauffage par rayonnement du wafer permettra cette activation. Une analyse du dégazage de l'échantillon ou des autres surfaces, et une analyse de la sorption de gaz à différentes températures pourront être effectuées. Cette enceinte comporte une double paroi refroidie par eau pour limiter son dégazage lors d'un chauffage. Un spectromètre de masse avec photomultiplicateur a également été installé pour analyser le dégazage de l'enceinte, du système de chauffage et, si possible de réaliser une spectroscopie de désorption thermique de l'échantillon (DTS).

De multiples piquages avec hublots orientés à  $0^\circ$ ,  $60^\circ$  et  $90^\circ$  d'angle d'incidence sur l'échantillon sont prévus pour l'ajout de caractérisations *in situ* par voie optique de la température (pyrométrie IR, thermorélectance), de l'activation (réflectométrie ou ellipsométrie) et des contraintes mécaniques (balayage laser 2D).

### **Garage**

La quatrième et dernière enceinte sert de garage à la seconde canne de transfert (automatisée) du wafer entre les enceintes "Garage", "Recuit" et "Analyse" afin de l'isoler et ainsi d'éliminer sa contribution au dégazage dans l'enceinte de recuit.

### **Panneau de gaz**

Pour l'étude de sorption des getters en fonction de la nature des gaz, une introduction contrôlée de gaz peut être effectuée dans l'enceinte de recuit comme dans l'enceinte d'analyse. Pour y parvenir, un panneau de distribution des gaz est disposé au-dessus du bâti (Figure III-60). Ce panneau est lié à une armoire de gaz contenant les bouteilles de gaz utilisées pour l'étude. Les gaz standards possibles sont :  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ , Air sec et  $N_2$ . Récemment, des lignes de gaz isotopiques ( $D_2$  et  $^{18}O_2$ ) ont été ajoutées. Ceci permettra de distinguer, grâce à des analyses nucléaires (NRA), l'oxydation et l'hydrogénation des films getter pendant leur exposition à l'air après dépôt ou après recuit, de celles liées à la sorption de gaz dans le bâti. L'utilisation de gaz isotopiques permettra également de déterminer si une oxydation se produit à l'interface entre l'oxyde en croissance et le métal sous-jacent (diffusion d'oxygène) ou à la surface du film (diffusion d'ions métalliques).



Figure III-60 : Panneau de distribution des gaz du bâti ultravide de caractérisation des films getter

Ce panneau comporte les éléments pour la caractérisation de la cinétique de sorption de gaz par un film getter par la méthode dite de la "conductance connue". Cette méthode permet la mesure de la vitesse de pompage instantanée en fonction du temps à partir de la variation de pression aux bornes d'une conductance connue. En pratique, pour couvrir une large gamme de vitesse de sorption, 4 fuites réglables peuvent être utilisées comme conductances connues. La calibration de ces conductances sera réalisée à l'aide de fuites calibrées. La pression amont peut être mesurée avec une jauge piezorésistive ou une jauge à bille tournante (*Spin Rotor Gauge*) et la pression aval avec la jauge à bille ou, dans l'enceinte d'analyse, par une jauge Bayart Alpert de précision. Une fuite asservie disposée en amont des conductances permettra d'analyser la sorption à pression constante ou à flux constant. Pour l'analyse de la sorption de mélange de gaz, il est prévu de pouvoir réaliser une analyse des pressions amont et aval par spectrométrie de masse. Les différentes portions du système de distribution de gaz peuvent être purgées avec une pompe turbomoléculaire dédiée

### **Pompage**

Le sas comporte un système de pompage primaire-turbomoléculaire indépendant. Les autres chambres peuvent être remises à pression atmosphérique ou pompée séparément à l'aide d'une pompe primaire commune et de pompes turbomoléculaires individuelles. Pour pouvoir atteindre une pression résiduelle dans la gamme  $10^{-10}$  mbar après étuvage, ces pompes turbomoléculaires sont en configuration tandem (pompage amont réalisé par une autre pompe turbomoléculaire commune).

### **Perspectives**

Le bâti ultravide qui a été construit permettra de réaliser des recuits sous ultravide avec une pression partielle contrôlée de gaz pur y compris de gaz marqués et la caractérisation du dégazage d'hydrogène à basse température (< 400 °C).

Si les performances sont conformes aux prévisions, ce bâti ultravide une fois finalisé et calibré devrait permettre une analyse de la vitesse initiale de sorption et de la capacité de sorption d'un film getter déposé sur un wafer pour une large gamme de gaz et pour des mélanges de gaz à température ambiante et en fonction de la température. Si le dégazage du système de chauffage peut être suffisamment minimisé et si la température maximum de chauffage est suffisante (950 °C), une analyse par spectroscopie de désorption thermique des états de piégeage des espèces piégées sera possible ainsi qu'une mesure de la quantité totale d'hydrogène dans les films. La spectrométrie Auger sera utilisée pour analyser la composition de surface à différents stades de l'activation. Une difficulté non encore résolue de manière satisfaisante est la calibration ou la mesure précise, rapide et sans contact de la température de l'échantillon pour  $T < 400$  °C. Un autre challenge restant est de déterminer une méthode permettant une analyse *in situ* en temps réel de l'activation. La chambre de recuit comporte de nombreux hublots à incidence variable pour tenter de résoudre ce problème par voie optique.

## 5. Conclusion du Chapitre III

A l'aide de ces nombreuses techniques, nous avons réalisé durant cette thèse le dépôt de films minces d'yttrium et d'alliages d'yttrium pour la réalisation de getters non évaporables et leur caractérisation, notamment grâce aux techniques d'analyses par faisceau d'ions. Notre objectif est de progresser dans l'étude de ce matériau nouveau en tant que NEG et d'ouvrir une nouvelle voie de recherche dans le domaine des getters pour l'encapsulation sous vide de MEMS avec des films activables à plus basse température et sensible à un grand nombre de gaz.

Chaque technique employée apporte des informations utiles à la compréhension du phénomène getter. Le Tableau III-15 résume l'apport de chaque technique de mesure.

	Pression	Type de détection	Mode de mesure	Temps réel	Informations	Diffusion	Absorption
<b>MEB</b>	Vide secondaire	Surface	Ex situ	Non	Morphologie	Non	Non
<b>EDX</b>	Vide secondaire	Volume	Ex situ	Non	Composition (métaux)	Non	Oui
<b>DRX</b>	Pression ambiante	Volume	Ex situ	Non	Microstructure (uniquement phases cristallines)	Non	Oui
<b>ERDA</b>	Vide secondaire	Volume	Ex situ	Non	Composition (hydrogène)	Oui	Oui
<b>RBS</b>	Vide secondaire	Multicouches	Ex situ	Non	Profils de composition par couche (éléments lourds)	Oui	Oui
<b>XPS</b>	UHV	Surface	Ex situ & In situ	Non	Composition de surface	Oui	Non
<b>NRA</b>	Vide secondaire	Multicouches	Ex situ & In situ	Oui	Profils de composition par couche (éléments légers)	Oui	Oui
<b>Mesures électriques 4-pointes</b>	UHV, Vide secondaire, Pression ambiante	Volume	Ex situ & In situ	Oui	Tout (non dissociable, non quantifiable)	Oui	Oui

Tableau III-15 : Comparaison des techniques de caractérisation physico-chimiques utilisées pendant ce travail de thèse

La complexité d'étude de ces matériaux très réactifs rend l'usage de ces techniques d'analyse parfois limité. La plupart des mesures doivent être réalisées *ex situ*, *i. e.* après exposition du getter à

l'air. Réalisées sur des films non activés, elles permettent d'étudier son l'état dans des conditions réelles avant encapsulation sous vide pour un *packaging* industriel. En revanche lorsque les mesures sont réalisées *ex situ* après activation, les pollutions extérieures sont également mesurées.

L'utilisation de mesures *in situ* est donc un avantage. L'utilisation de plusieurs pressions de travail est un avantage car elles permettent d'étudier les getters sous plusieurs angles : l'étude de la dissolution de l'oxyde de surface n'est par exemple possible que sous UHV afin d'éviter toute sorption additionnelle (par XPS). L'étude de sorption peut en revanche se faire à plus haute pression (4-pointes, NRA).

Parmi les deux techniques permettant une analyse *in situ* en temps réel, chacune présente des avantages et des inconvénients. La NRA est la technique la plus complexe mise en œuvre dans ce travail de thèse, ce qui la rend forcément difficile à réaliser pour un grand nombre d'échantillons. En revanche, elle a l'avantage de permettre une analyse très fine et certaine de la composition chimique en profondeur du film mince étudié. Dans le cas des mesures électriques, la simplicité de mise en œuvre et la facilité d'accès sont les avantages les plus importants. En revanche, la sensibilité de la mesure face à tous les phénomènes sans pouvoir les identifier précisément est une difficulté. Ainsi, ces mesures électriques ne sont utiles que lorsque les phénomènes observés sont parfaitement connus. Dans le cas des matériaux getter, les travaux réalisés précédemment dans notre équipe ont permis d'identifier le rôle de l'oxydation sur la résistivité et nous permettent donc d'utiliser cette technique. Mais les données sur l'yttrium restent encore rares.

C'est donc en combinant toutes ces méthodes que nous avons réalisé l'étude de films minces d'yttrium et d'alliages à base d'yttrium pour l'encapsulation sous vide de MEMS présentée dans les chapitres suivants.

## ***Chapitre IV - Activation et stockage de gaz par les getters à base d'yttrium***

### ***1. Introduction***

La prochaine génération de matériaux getter pour l'encapsulation de MEMS sous vide devra présenter une basse température d'activation mais aussi être capable d'une sorption de l'ensemble des gaz présents dans la cavité. D'une part ce matériau devra au minimum conserver la capacité de sorption des gaz actifs (O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, ...) des films existants actuellement. D'autre part la sorption de l'hydrogène provenant des gaz tels que H<sub>2</sub> ou CH<sub>4</sub> devra être irréversible pour que cette nouvelle génération trouve un réel intérêt industriel.

A travers cette étude, nous cherchons à explorer de nouvelles solutions pour y parvenir. Nous nous intéressons à l'yttrium, pour ses propriétés de stockage de l'hydrogène et sa grande diffusivité de l'oxygène à basse température. Pour ce faire, nous avons réalisé des mesures électriques et étudié la composition chimique, la structure cristalline et la morphologie de surface de films évaporés.

Dans ce chapitre, nous commencerons par étudier l'yttrium pur déposé en couches minces, en évaluant ses propriétés de sorption à température ambiante et pendant ou après traitements thermiques d'activation. Dans un deuxième temps, nous présenterons le travail réalisé sur des alliages d'yttrium et d'un autre métal de transition connu pour ses propriétés de sorption (titane, vanadium, zirconium ou aluminium).

### ***2. Yttrium pur***

On trouve peu de trace de l'utilisation d'yttrium pour la réalisation de films getter. Bien que ses capacités de sorption aient été observées [Cur78], peu d'intérêt lui a été apporté.

#### ***2.1. Comportement de films minces à température ambiante***

Le matériau est très réactif, donc sensible à la qualité du vide résiduel pendant l'évaporation. Après optimisation des conditions de dépôt et en particulier l'amélioration de la qualité du vide par désorption de l'hydrogène stocké dans la cible (Chapitre III - 2.1), nous avons pu obtenir des films minces présentant une résistivité reproductible de l'ordre de 200  $\mu\Omega$ .cm.

##### ***2.1.1. Contaminations à l'hydrogène lors du dépôt***

L'étude du comportement de l'yttrium à l'évaporation nous a déjà apporté des indices sur sa supposée capacité à stocker l'hydrogène (Chapitre III - 2.1), puisque les charges d'évaporation en contiennent en quantité. En effet le spectromètre intégré dans la chambre d'évaporation a montré un pic de dégazage d'hydrogène très important pendant la fusion des charges. Cette désorption a ainsi pu contaminer le film déposé.

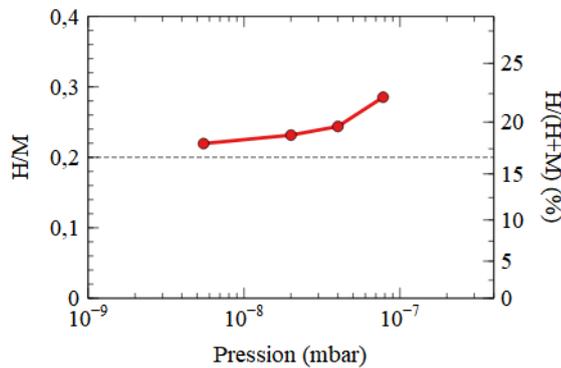


Figure IV-1 : Contenu en hydrogène dans des films d'yttrium après dépôt en fonction de la pression moyenne dans l'enceinte pendant l'évaporation

Nous avons mesuré par IBA (ERDA) la quantité d'hydrogène dans différents films après dépôt (voir Figure IV-1). Nous relevons un rapport H/M compris entre 0,22 et 0,28 (soit 18 à 22 %<sub>at.</sub> environ). En traçant le taux de contamination global en hydrogène par rapport à la pression dans l'enceinte, qui varie peu pendant l'évaporation et est constituée à plus de 99 % d'hydrogène (voir Chapitre III - 2.1.3), nous en déduisons qu'il existe un seuil de contamination des films en hydrogène de l'ordre de H/M = 0,2 (soit 17 %<sub>at.</sub>). En comparant cette quantité à celle annoncée par J. N. Huiberts *et al.* [Hui96] (qui est de 7 %<sub>at.</sub>), nous constatons incorporer plus d'hydrogène mais les conditions de synthèse ne sont pas les mêmes et notre film de contient pas de surcouche de palladium faisant office de barrière à l'oxydation.

Nous constatons que l'hydrogène au-delà du seuil de 17 %<sub>at.</sub> provient de l'hydrogène de contamination pendant le dépôt, sa quantité augmente avec la pression résiduelle dans l'enceinte pendant le dépôt. La quantité d'hydrogène constante de 17 %<sub>at.</sub> contenue même très basse pression d'évaporation pourrait en revanche provenir de l'exposition à l'air ambiant. Tout l'hydrogène se retrouve piégé dans le film lorsque la couche d'oxyde de surface se forme. Cela explique pourquoi la quantité d'hydrogène dans le film est bien plus importante que le contenu en hydrogène des charges d'yttrium utilisées, qui avait été estimé à 0,1 dans le Chapitre III - 2.1.

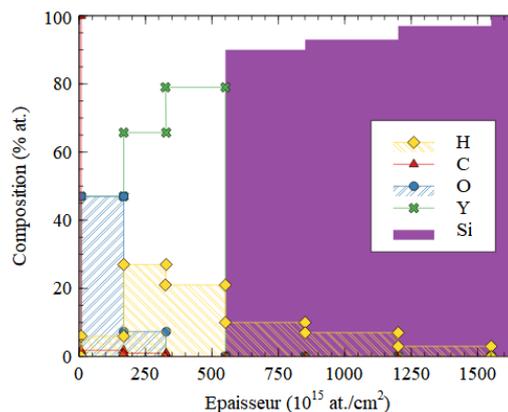


Figure IV-2 : Profil en hydrogène d'un film d'yttrium (1 an et demi après dépôt)

Nous constatons en particulier la présence d'hydrogène dans toute la profondeur du film, jusque dans le silicium (Figure IV-2). En outre, l'hydrogène est un peu présent dans l'oxyde de surface. Cette observation est en accord avec J. N. Huiberts *et al.* [Hui96] qui ont mesuré une déplétion en surface du taux d'hydrogène dans un film de Pd/Y légèrement oxydé en surface lors de son dépôt puis hydrogéné volontairement, prouvant ainsi que l'hydrogène ne s'accumule pas dans un oxyde d'yttrium.

Nous constatons d'autre part que l'yttrium possède une cinétique de diffusion de l'hydrogène à température ambiante beaucoup plus importante que l'épaisseur des films car de l'hydrogène a diffusé dans le silicium jusqu'à  $1000 \cdot 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> en profondeur du substrat de silicium (soit 200 nm). D'autre part, les dépôts d'autres matériaux montrent que l'hydrogène n'est pas incorporé dans le silicium, c'est donc l'yttrium qui joue le rôle de catalyseur pour cette diffusion.

### 2.1.2. Oxydation d'un film mince d'yttrium à température ambiante

A. E. Curzon *et al.* [Cur78] ont mis en évidence l'oxydation très rapide de l'yttrium (Figure III-17), en quelques minutes, à l'aide de mesures électriques. Nous avons réalisé une campagne de mesures de la résistance électrique du même type sur des échantillons d'yttrium venant d'être évaporés, l'objectif étant de surveiller par une méthode simple et sensible les variations de comportement des films pendant 1 mois, exposés à l'air ambiant (de salle blanche ou hors salle blanche), conservé sous azote, conservé sous vide ou bien protégé par une couche d'or. La variation de résistance est en effet une image de la proportion de film oxydé (Chapitre III - 2.3). Le temps entre l'exposition à l'air et le début de la mesure est estimé inférieur à 10 min.

Les mesures sur un même échantillon sous différentes conditions de conservation ont été effectuées en salle blanche et l'échantillon déposé a été clivé en plusieurs parties pour être conservé dans différents environnements et mesuré régulièrement. La mesure sous vide a été réalisée à température ambiante dans une enceinte avec mesure *in situ* de la résistance  $R_{\square}$  en continu à  $10^{-8}$  mbar pendant 46 jours puis à pression ambiante pendant 21 jours. Un autre type d'échantillon a également été étudié, il s'agit d'un échantillon d'yttrium recouvert d'une couche d'or de 10 nm.

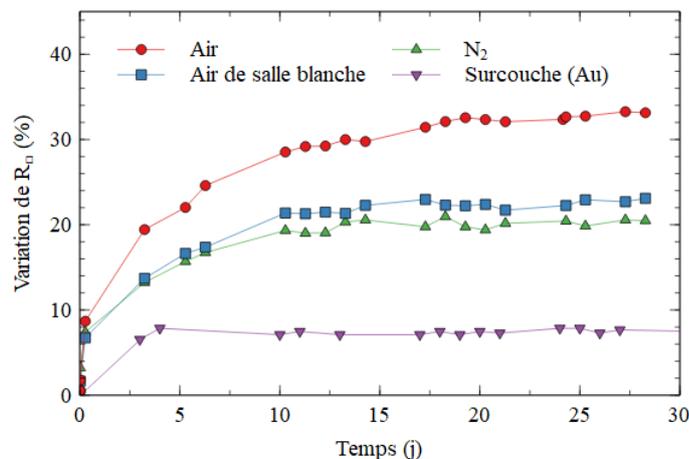


Figure IV-3 : Evolution de la résistance d'un film d'yttrium à température et pression ambiante pendant un mois sous différentes conditions de conservation : à l'air d'une pièce normale, à l'air de la salle blanche, dans une boîte à azote, recouvert d'une surcouche d'or de 10 nm

#### Comportement à l'air

La variation de résistivité de l'yttrium sous air est continument positive sur une très longue période de temps (Figure IV-3). Le film semble s'oxyder pendant plusieurs semaines, c'est le signe que les premières monocouches d'oxyde formées en surface ne sont pas suffisantes pour créer une barrière capable d'arrêter l'oxydation du film. Les analyses par faisceaux d'ions 14 jours et 370 jours après le dépôt confirment une oxydation à long terme (voir Figure IV-4).

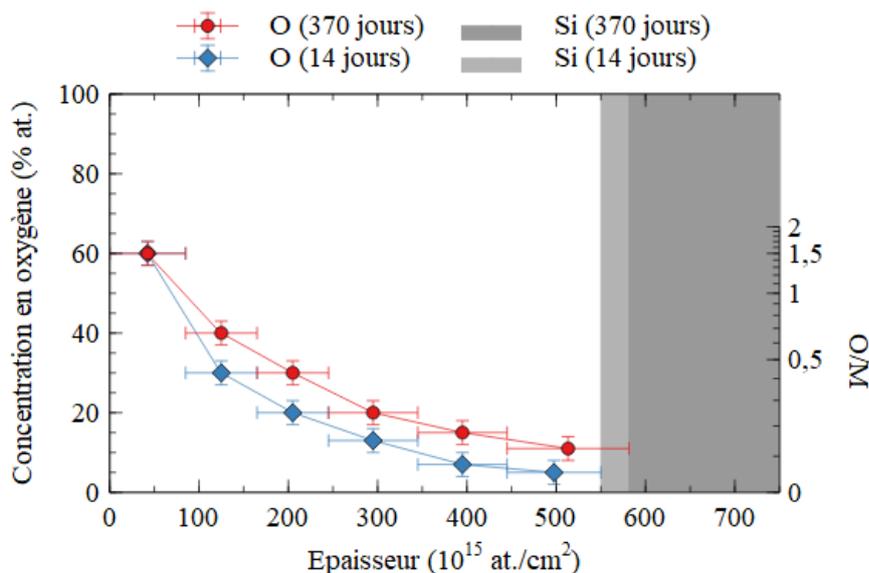


Figure IV-4 : Incorporation naturelle d'oxygène à différents temps d'exposition à l'air, mesurée par IBA

La couche de surface est saturée à 60 % d'oxygène (homogène à une composition  $Y_2O_3$ ) rapidement après le dépôt. Le taux d'oxygène décroît ensuite en profondeur. Dans le film analysé 370 jours après le dépôt, le taux d'oxygène dans le cœur du film a augmenté d'environ 10 %.

Les mesures électriques corroborées par la quantification chimique de l'oxygène nous permettent de conclure à une oxydation de l'yttrium sur un terme très long. Son étude dans des conditions répétables s'en verra affectée.

#### **Comportement à l'air de la salle blanche**

La variation de résistance mesurée est visiblement plus faible lorsque l'échantillon a été conservé en salle blanche. L'explication la plus probable est la différence d'humidité entre les deux environnements. La vapeur d'eau jouerait donc un rôle important dans l'oxydation des films. Malgré tout, le signe d'une oxydation continue est détecté jusqu'à 10 jours après le dépôt. Après 10 jours, la variation de résistance est de 21,4 % pour l'échantillon conservé en salle blanche contre 28,5 % pour l'échantillon conservé hors salle blanche.

#### **Comportement sous $N_2$**

Un troisième échantillon a quant à lui été conservé dans une boîte à azote, en salle blanche. L'évolution de résistance de ce film au cours du temps est assez proche de celle de l'échantillon conservé sous air en salle blanche, bien qu'un peu plus faible. Nous en concluons que l'azote n'a pas joué un grand rôle protecteur pour l'échantillon puisqu'il continue de s'oxyder.

#### **Protection par une surcouche d'or**

Dans le cas du film d'yttrium recouvert d'une couche d'or de 10 nm (Figure IV-3), l'augmentation de résistance  $R_{\square}$  semble s'arrêter 4 jours après le dépôt à un niveau très inférieur à ceux franchis par l'yttrium dans les différentes conditions de conservation (de l'ordre de + 7 %). L'or forme une protection contre l'oxydation.

#### **Comportement sous vide**

En utilisant le bâti de mesure 4-pointes sous vide, nous avons réalisé une mesure longue de l'oxydation d'un échantillon d'yttrium pur sous un vide de  $5 \cdot 10^{-8}$  mbar pendant un mois et demi. Les

fluctuations de résistivité dues aux faibles variations de températures de la pièce ont été retirées par une correction par le facteur TCR (Equation III-3). La mesure de résistivité (à 20 °C) ainsi obtenue est représentée Figure IV-5.

Pour cette mesure, nous avons utilisé un échantillon différent des conditions précédentes, dont l'épaisseur était plus importante. Ainsi, la variation de résistivité est plus faible. Nous nous intéressons ici uniquement à l'effet du vide sur l'oxydation du film, mis en évidence lors de la remise à l'air après 46 jours (Figure IV-5).

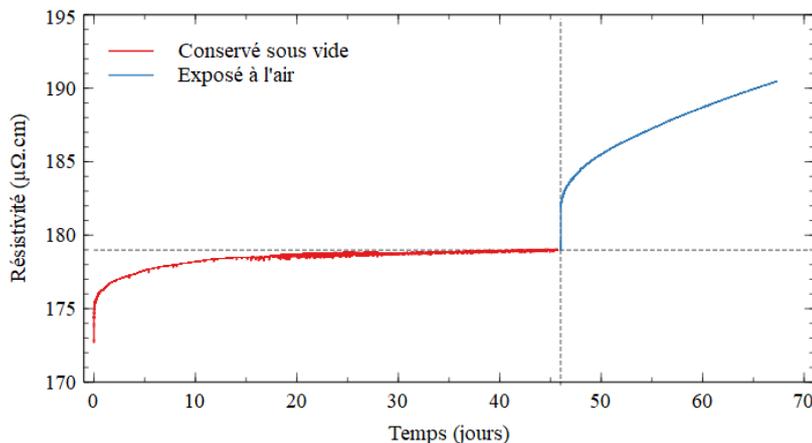


Figure IV-5 : Variation de résistivité d'un film d'yttrium sous vide pendant 46 jours puis exposé à l'air ( $t_0 < 5$  min après dépôt)

Nous réalisons donc une mesure longue en deux étapes. Dans un premier temps, la résistance du film est mesurée en continu alors que l'enceinte est placée sous un vide de  $5 \cdot 10^{-8}$  mbar. Nous constatons que la résistivité évolue principalement dans les premières heures après le dépôt. Ici, seules quelques minutes se sont déroulées entre la sortie de l'échantillon de l'enceinte de dépôt et la mise en route de la mesure de résistivité. Après quelques heures, l'augmentation de résistivité est plus faible. Après une dizaine de jours, elle n'est plus mesurable. L'augmentation de résistivité observé pendant les premiers instants (quelques minutes) peut être attribuée à l'oxydation pendant le court passage à l'air, dans les heures suivantes, elle peut éventuellement être attribuée à l'oxydation du film par la vapeur d'eau en surface du film, enfin, à plus long terme l'évolution peut provenir d'une variation de structure (relaxation des contraintes) par exemple.

Après 46 jours, l'enceinte a été remise à l'air de la salle blanche. Nous constatons une reprise immédiate de l'oxydation du film, qui perdure après 20 jours d'exposition à un rythme à peu près constant.

L'oxydation spontanée, *i.e.* sans activation thermique, à la remise à l'air est le signe d'une grande facilité d'oxydation, ce qui est recherché pour la réalisation de matériaux getter à basse température d'activation. Néanmoins, le fait qu'elle se produise à température ambiante indique que le film se détériore lorsqu'il est stocké à l'air. Cela met en évidence l'obligation de conserver les films minces d'yttrium sous vide.

Cela signifie qu'il est difficile de l'étudier car les multiples techniques de caractérisation ne peuvent se faire sans un certain délai et ses propriétés sont susceptibles de changer entre temps. Par ailleurs, si cette dégradation à conditions ambiantes n'est pas contrôlée, le getter pourrait être inutilisable dans un *packaging* industriel. Des solutions de protection, *e. g.* avec une surcouche d'or ou de palladium, devront être étudiées.

### 2.1.3. Microstructure

Pour garantir un effet getter de haute efficacité, plusieurs caractéristiques doivent être optimisées : la capacité de stockage (principalement déterminée par l'affinité chimique, donc la composition chimique du film), la diffusion. Un film mince d'yttrium a été observé par MEB haute résolution et analysé en DRX.

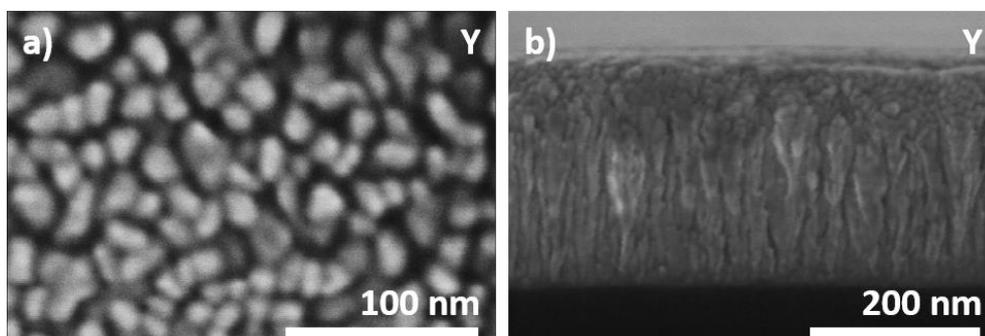


Figure IV-6 : Images MEBHR d'un film mince d'yttrium évaporé de 300 nm  
a) vue de la topologie de surface ; b) vue en coupe d'une tranche de film mince

Les analyses de microscopie électronique nous montrent une texture de surface en grains superposés (Figure IV-6-a). Les grains sont petits et quelque peu allongés. En surface, la taille moyenne des grains dans le plan est d'environ 19 nm.

La vue en coupe (Figure IV-6-b) nous permet d'observer une structure colonnaire sur environ 200 nm à partir du substrat, pour un film de 300 nm d'épaisseur. Nous retrouvons dans la couche de surface les petits grains visibles en image de surface (Figure IV-6-a). Cette structure est favorable à l'effet getter puisque la structure colonnaire d'un matériau nanocristallin permet une diffusion en profondeur à travers les joints de grains.

Pour caractériser l'état cristallin du film d'yttrium, nous avons réalisé une analyse par diffraction des rayons X en mode  $\theta$ - $2\theta$ .

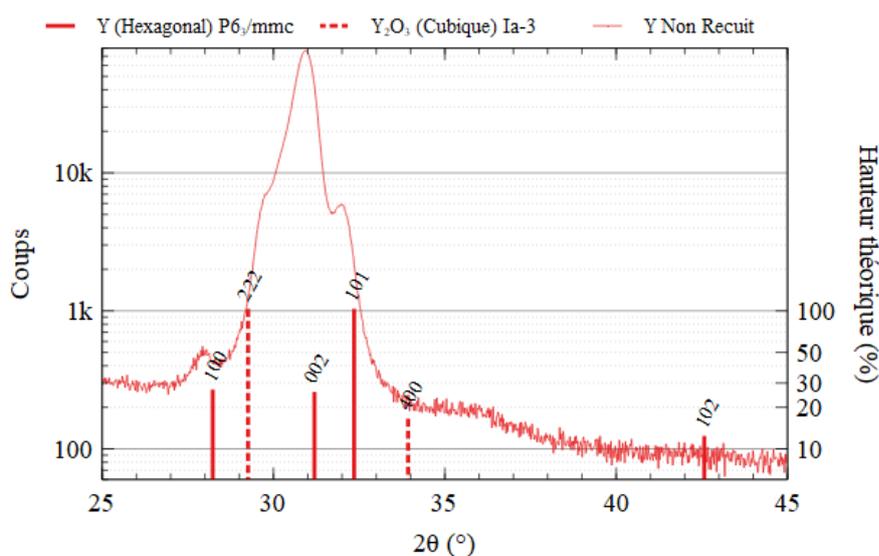


Figure IV-7 : DRX d'un film mince d'yttrium avec indexation des pics

La Figure IV-7 montre le diffractogramme de l'échantillon d'yttrium réalisé à conditions ambiantes. Cette mesure confirme la nature cristallisée des films d'yttrium.

L'indexation des pics nous permet de distinguer deux phases cristallines : Y (hexagonal) et  $Y_2O_3$  (cubique). Les pics sont tous quelque peu décalés vers la gauche pour la phase Y, vers la droite pour la phase  $Y_2O_3$ . Cela peut être interprété comme une variation de la distance interréticulaire hors plan, qui augmente dans la phase métallique et diminue dans la phase d'oxyde. Il est toutefois difficile de lier ces déformations aux contraintes dans le plan tant que la structure des grains et des joints de grains reste méconnue. Les angles de diffraction mesurés et théoriques sont reportés dans le Tableau IV-1 :

	100 Y	222 $Y_2O_3$	002 Y	101 Y
<b>2<math>\theta</math> mesuré [théorique] (°)</b>	28,0 [28,2]	29,7 [29,2]	30,9 [31,2]	31,9 [32,3]

Tableau IV-1 : Indexation des pics du spectre d'une couche mince d'yttrium pur non recuit

Ces positions de pics nous permettent d'en déduire les dimensions de mailles, reportées et comparées aux dimensions théoriques dans le Tableau IV-2 :

	<b>a</b> mesuré [ <b>a</b> théorique] (Å)	<b>b</b> mesuré [ <b>b</b> théorique] (Å)	<b>c</b> mesuré [ <b>c</b> théorique] (Å)
<b>Y hexagonal</b>	3,68 [3,65]	3,68 [3,65]	5,78 [5,73]
<b><math>Y_2O_3</math> cubique</b>	10,41 [10,39]	10,41 [10,39]	10,41 [10,39]

Tableau IV-2 : Indexation des pics du spectre d'une couche mince d'yttrium pur non recuit

La largeur des pics de diffraction de la phase d'yttrium métallique est assez importante, cela indique que le film est composé de cristaux de petites dimensions. En utilisant la formule de Scherrer, la taille moyenne des cristallites hors plan a été estimée à 35 nm pour la phase Y, alors que le diamètre apparent des grains de surface est environ deux fois plus faible (19 nm). Cela conforte l'idée d'une structure colonnaire des grains d'yttrium. Par ailleurs, en comparant la hauteur des pics de diffraction par rapport au diffractogramme théorique de cette phase, nous constatons une surreprésentation du plan (002). Les nanocristaux d'yttrium sont donc préférentiellement orientés selon l'axe c (axe vertical de la phase hexagonale), c'est-à-dire que les cristallites se sont majoritairement alignées par rapport au substrat de silicium.

La deuxième phase est l'oxyde d'yttrium :  $Y_2O_3$ . Sa présence nous indique qu'au moins une partie de l'oxygène absorbé par le matériau détecté par IBA est un oxyde. Par ailleurs, le fait que l'oxyde d'yttrium soit cristallin indique une formation cristalline à température ambiante, or nous nous attendions plutôt à voir l'oxygène dans les joints de grains, *i. e.* un oxyde amorphe. Il semblerait donc que l'oxyde croît de manière latérale (à partir du joint de grain) ou en surface du film. La formule de Scherrer appliquée sur les pics de cette phase nous donne une taille de cristallites de 50 nm environ dans la direction hors-plan pour la phase  $Y_2O_3$ .

Tel qu'évoqué dans le Chapitre III - 2.6.3, une analyse en  $\varphi$  et  $\Psi$  a été effectuée sur le film d'yttrium. Nous ne constatons aucun effet de texture ou de structuration particulière des grains d'yttrium ou d'oxyde d'yttrium, en dehors de l'axe c pour Y (hcp).

## 2.2. Caractéristiques après traitement thermique

Des échantillons d'yttrium issus du même dépôt sur un substrat de silicium 4" sont successivement placés dans un four de recuit sous flux d'argon (*cf* Chapitre III - 2.2). Le traitement thermique a été réalisé environ 1 mois après dépôt. L'aspect des films après traitement thermique est présenté dans la Figure IV-8.

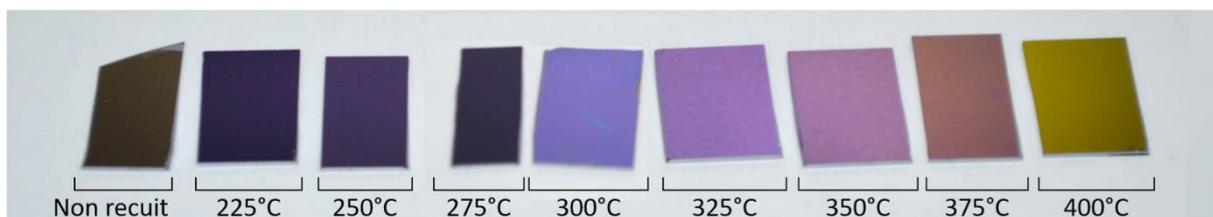


Figure IV-8 : Film getter d'yttrium après recuits ex situ à différentes températures

### 2.2.1. Evolution de la microstructure

Pour tous les échantillons, l'analyse par diffraction des rayons X montre que les phases Y et  $Y_2O_3$  sont présentes (Figure IV-9). Les mesures ont été réalisées environ 2 ans et demi après traitement thermique.

Le décalage vers la gauche des pics d'échantillons recuits, *i. e.* vers des angles plus faibles, peut s'expliquer par une contrainte mécanique compressive dans le plan, faisant augmenter la distance interréticulaire hors plan. Les deux pics majoritaires sont néanmoins identifiés comme étant Y 002 et  $Y_2O_3$  222.

En dessous de 275 °C, seul le pic 002 Y est présent. A 275 et 300 °C, des modifications cristallines sont observées mais ces échantillons présentaient des défauts importants au moment de cette mesure, c'est pourquoi ils ont été exclus de l'analyse (voir partie 2.2.4). Au-delà de 300 °C, le pic 222  $Y_2O_3$  est présent, toujours accompagné du pic 002 Y. Pour l'échantillon recuit à 325 °C, les pics des deux phases cristallines sont en grande quantité. A plus haute température, l'aire du pic d'oxyde diminue et celle du pic métallique augmente. Cela ne peut pas être relié directement à une variation des quantités de phases cristallines car la texturation est très marquée. Néanmoins nous notons qu'il reste une phase d'yttrium métallique à haute température, qui indique que le film n'est pas entièrement oxydé.

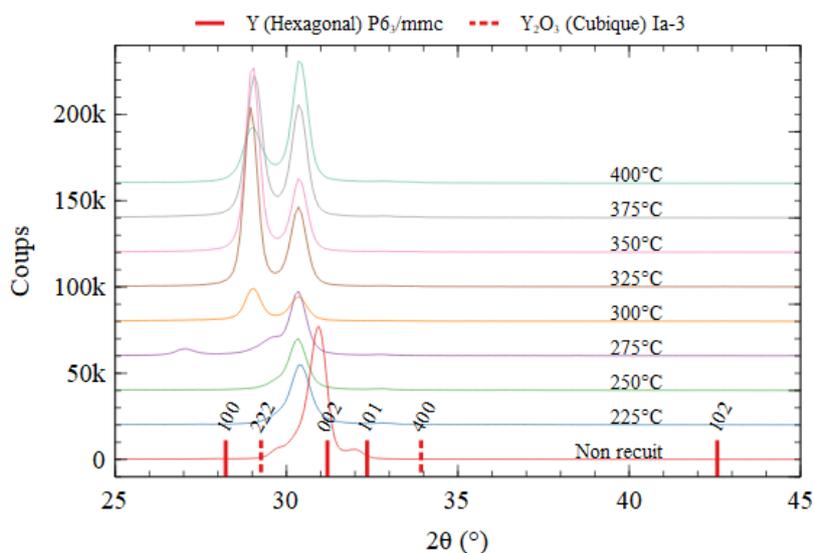


Figure IV-9 : DRX de films minces d'yttrium après traitements thermiques ex situ à différentes températures

A partir des largeurs à mi-hauteur des pics, nous pouvons estimer la taille des cristallites hors plan. Elle vaut en moyenne 21 à 27 nm pour l'yttrium et 21 à 31 nm pour l'oxyde. L'évolution de la taille des cristallites est tracée dans la Figure IV-10 pour les deux phases, dont on remarque qu'elle est toujours croissante pour l'yttrium métallique, en revanche elle atteint un pic pour l'oxyde entre 325 et 350 °C avant de diminuer.

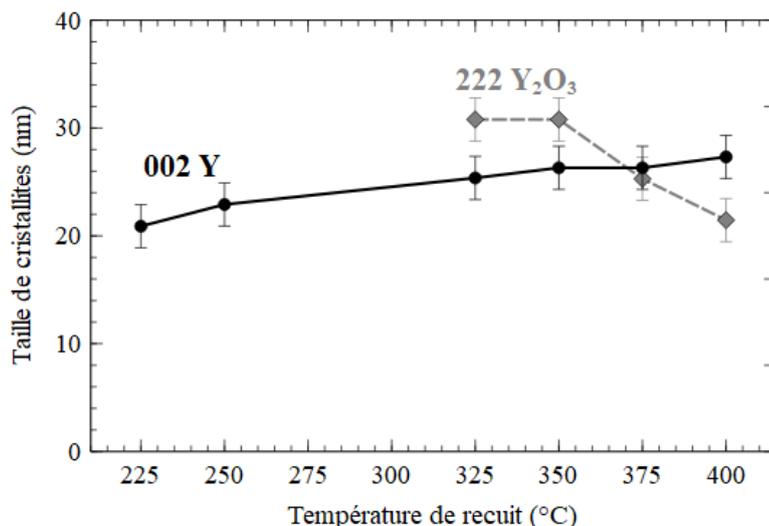


Figure IV-10 : Taille des cristallites calculées sur les pics 002 Y et 222 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction de la température de recuit

L'observation par MEB haute résolution de la topologie de surface nous indique que la taille des grains dans le plan n'a pas variée après recuit.

Pour étudier l'incorporation globale d'oxygène aux différentes températures nous réalisons donc des mesures qualitatives et quantitatives par deux méthodes, qui ont montrés lors de précédentes études au C2N leur complémentarité : les mesures électriques et par analyse par faisceaux d'ions.

### 2.2.2. Mesures électriques ex situ

Après traitement thermique (et ce, peu importe la température) les films sont isolants, il n'est pas possible de mesurer la résistance par la méthode 4 pointes. Cela met en évidence la présence d'un oxyde épais.

### 2.2.3. Mesures ex situ par analyses par faisceaux d'ions

#### 2.2.3.1. Quantification d'éléments légers par NRA

##### Quantification de l'oxygène

Nous déduisons des mesures NRA (en association avec la technique RBS) les profils en profondeur de la concentration d'oxygène dans le film sans traitement thermique puis quelques jours après recuit ex situ à 250, 300 et 350 °C (Figure IV-11).

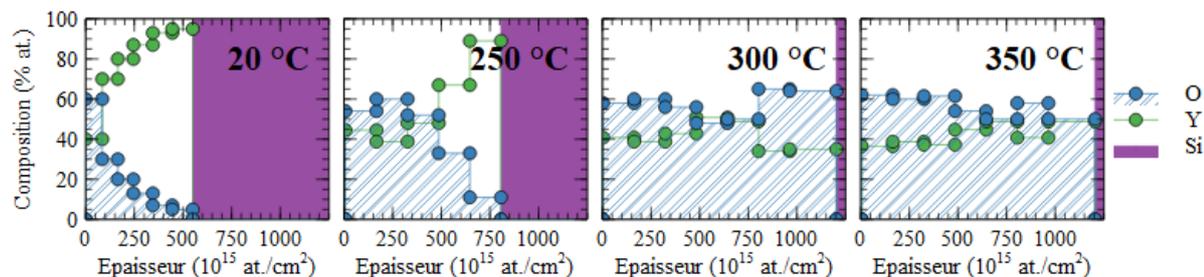


Figure IV-11 : Profils d'oxygène par IBA dans des films d'yttrium après recuit ex situ à différentes températures

Après traitement thermique à 250 °C, une forte quantité d'oxygène a été incorporée dans le film mais celui-ci n'est pas encore saturé dans toute l'épaisseur. A l'interface avec le silicium, l'yttrium est même en grande partie métallique, la dernière couche simulée ne comporte que 11 % d'oxygène

(Figure IV-11). A partir de 300 °C, nous détectons une saturation de 60 % d'oxygène environ, ce qui correspond à la composition de l'oxyde d'yttrium ( $Y_2O_3$ ).

Le tracé de la quantité d'oxygène contenu dans les films en fonction de leur température de recuit est représenté dans la Figure IV-12. La quantité d'atomes d'oxygène mesurée dans l'ensemble de la couche avant recuit est de  $92 \cdot 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>, le nombre d'atomes d'yttrium est de  $453 \cdot 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>.

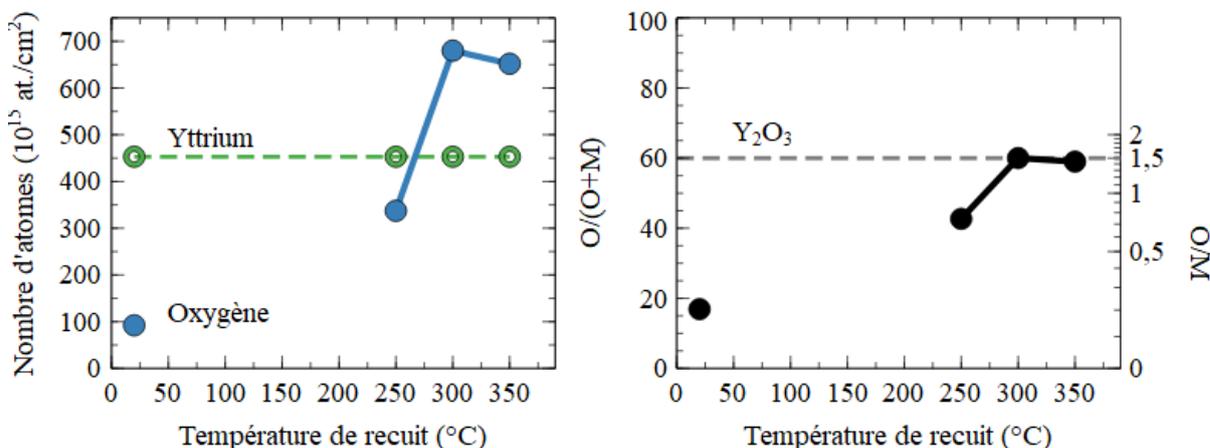


Figure IV-12 : Quantité d'oxygène contenu dans des films d'yttrium après recuit ex situ à différentes températures

Le film comprend environ  $340 \cdot 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> d'oxygène à 250 °C et entre  $650$  et  $680 \cdot 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> au-delà de 300 °C. Cela signifierait d'après la NRA que le film est saturé en oxygène, alors que l'analyse DRX effectuée précédemment indique qu'une phase d'yttrium métallique subsiste à ces températures. Une analyse plus fine de la microstructure, par Microscopie Electronique en Transmission est donc nécessaire.

### Quantification de l'azote et du carbone

Les mesures NRA ne révèlent aucune trace d'azote dans les films. Par ailleurs, le pic  $C^{12}(d,p_0)C^{13}$  du carbone est très faible et ne permet pas de déduire qu'il existe une sorption de cet atome dans ces conditions de recuit. Le carbone détecté est très minoritaire (environ  $5 \cdot 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>), il s'agit en majorité de carbone de contamination lors de l'exposition à l'air ou de contamination issu du faisceau d'analyse.

### 2.2.3.2. Quantification de l'hydrogène par ERDA

Pour déterminer la quantité d'hydrogène sorbé par les films, nous utilisons la technique ERDA. Le film qui n'a pas subi de traitement thermique contient une quantité d'hydrogène relativement importante (comme attendu, cf Chapitre IV - 2.1.1) de  $120 \cdot 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> environ. En outre, la quantité d'hydrogène dans le film augmente dès recuit à 225 °C puis entre 250 et 300 °C (Figure IV-13). Ensuite cette quantité diminue pour retrouver, après recuit à 400 °C, le même niveau que pour le film non recuit. L'incorporation d'hydrogène est donc plutôt favorable dans l'yttrium à basse température de recuit. Le maximum atteint est d'environ  $370 \cdot 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> (soit  $250 \cdot 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> absorbés) d'hydrogène à 300 °C, à comparer à  $680 \cdot 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> (soit  $590 \cdot 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> absorbés) d'oxygène. Toutefois, nous n'avons pas encore pu déterminer si l'hydrogène est localisé dans des sites interstitiels de l'yttrium ou s'il y a formation d'hydrures. De même que pour l'échantillon non recuit, une partie de l'hydrogène a diffusé dans le silicium. Nous considérons ici les quantités totales d'hydrogène absorbées car pour un *packaging* sous vide, c'est le nombre d'atomes ou molécules retiré(e)s du volume qui compte.

Cette sorption importante d'hydrogène à basse température (au regard des températures d'encapsulation de MEMS, *i. e.* pour des températures inférieures à 300 °C) est un signe fort de l'intérêt des getters à base d'yttrium dans le domaine de l'encapsulation de MEMS sous vide pour la sorption de gaz tels que H<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>.

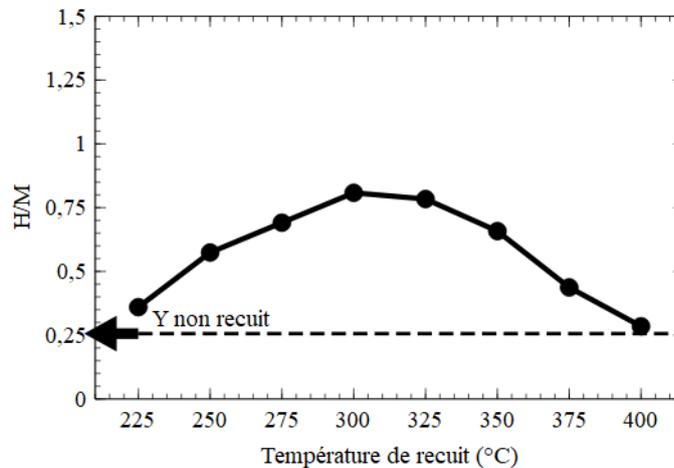


Figure IV-13 : Quantité d'hydrogène contenu dans des films d'yttrium après recuit *ex situ*

Plusieurs hypothèses peuvent être formulées pour expliquer la diminution du nombre d'atomes d'hydrogène sorbés pour des températures de recuit supérieures à 300 °C :

Il y a compétition entre les phénomènes d'absorption et de désorption. La première hypothèse est d'imaginer qu'à partir de 300 °C environ, la désorption d'hydrogène devient plus favorable que son absorption, et ce, sans modification profonde du matériau. Cette hypothèse est la moins probable.

Par ailleurs, nous avons constaté qu'à partir d'une certaine température le matériau commence à changer physiquement par des craquelures : ces modifications peuvent favoriser l'échappement de l'hydrogène alors stocké.

Une autre hypothèse est qu'il y a compétition entre la sorption de l'hydrogène et l'oxydation de l'yttrium, comme l'ont montré J. N. Huiberts *et al.* [Hui96]. Ainsi, lorsque le film est totalement oxydé (à 300 °C), la quantité d'hydrogène ne peut plus augmenter. Pour les températures de recuit supérieures, la saturation interviendrait plus tôt, diminuant la quantité d'hydrogène non pas à cause d'une désorption mais en raison d'une sorption moins importante. Dans le cas où l'oxyde se formerait en surface du film, il formerait une barrière à l'incorporation d'hydrogène. Un autre cas possible est la formation d'oxyde en priorité au niveau des joints de grains qui saturerait le canal de diffusion de l'hydrogène.

Il est possible que les phénomènes agissent en même temps et aient chacun leur rôle dans cette désorption ou absence de sorption à haute température.

Nous avons fait la remarque au début de la partie 2.2 que les échantillons recuits à 275 et 300 °C présentent des cloques importantes. Il est possible (parmi d'autres hypothèses) que ce décollement soit dû à la formation de bulles d'hydrogènes dans le film. Nous remarquons notamment que ces deux échantillons présentant ces marques font partie de ceux qui contiennent le plus d'hydrogène.

Un moyen de distinguer les effets de sorption et de désorption serait de réaliser des mesures RGA sous ultravide ou sous flux constant de gaz hydrogéné dans le bâti ultravide. Par ailleurs, des mesures par DRX *in situ* en temps réel des modifications de structure des films pendant un recuit pourraient être réalisées.

## 2.2.4. Dégradation des échantillons à hautes températures de recuit

Certains d'entre eux présentent des taches visibles à l'œil nu. Elles sont de deux types.

### 1/ Taches macroscopiques

Les premières, présentes uniquement sur les échantillons recuits à 275 et 300 °C (Figure IV-14), sont largement visibles à l'œil nu.

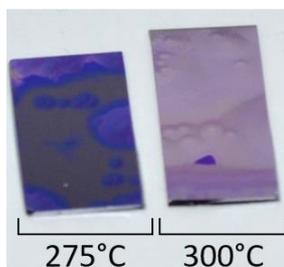


Figure IV-14 : Film getter d'yttrium dégradés après recuits ex situ à 275 et 300 °C

Ce sont vraisemblablement des cloques dues à un décollement du film. Nous n'en connaissons pas la cause mais il pourrait *a priori* s'agir d'une contrainte mécanique importante dans les films ou d'une incorporation importante d'hydrogène ayant pour conséquence la formation de bulles ou des hydrures (voir partie 2.2.3.2).

Des mesures de profilométrie interférométrique montrent que le film est très fortement contraint. En revanche, aucun relief dû aux bulles n'est constaté.

Il est à noter que ces cloques apparaissent plusieurs semaines voire plusieurs mois après le traitement thermique et évoluent sur plusieurs années.

Les analyses présentées précédemment (IBA et mesures électriques) ont été réalisées avant une dégradation trop importante de ces échantillons. En revanche, pour les analyses DRX effectuées, les échantillons recuits à 275 et 300 °C étaient dégradés, un doute subsistait sur leur fiabilité.

### 2/ Taches submillimétriques

D'autres taches, submillimétriques, sont visibles sur toute la surface des échantillons dont la température de recuit a été supérieure à 325 °C. Elles apparaissent après 2 à 3 jours environ et sont évolutives sur plusieurs dizaines de jours.

Ces taches ont été analysées par MEB et EDX. Elles apparaissent sombres sur l'image MEB, entourées d'un halo clair plus ou moins visible selon l'échantillon (Figure IV-15-a). Elles sont larges de 50 à 500 µm environ. En étudiant plus précisément ces taches, nous découvrons en réalité une zone sombre à fort relief au centre et de nombreuses zones claires autour (Figure IV-15-b). L'analyse EDX de ces zones révèle une plus grande quantité d'oxygène que les zones intactes (Figure IV-15-c).

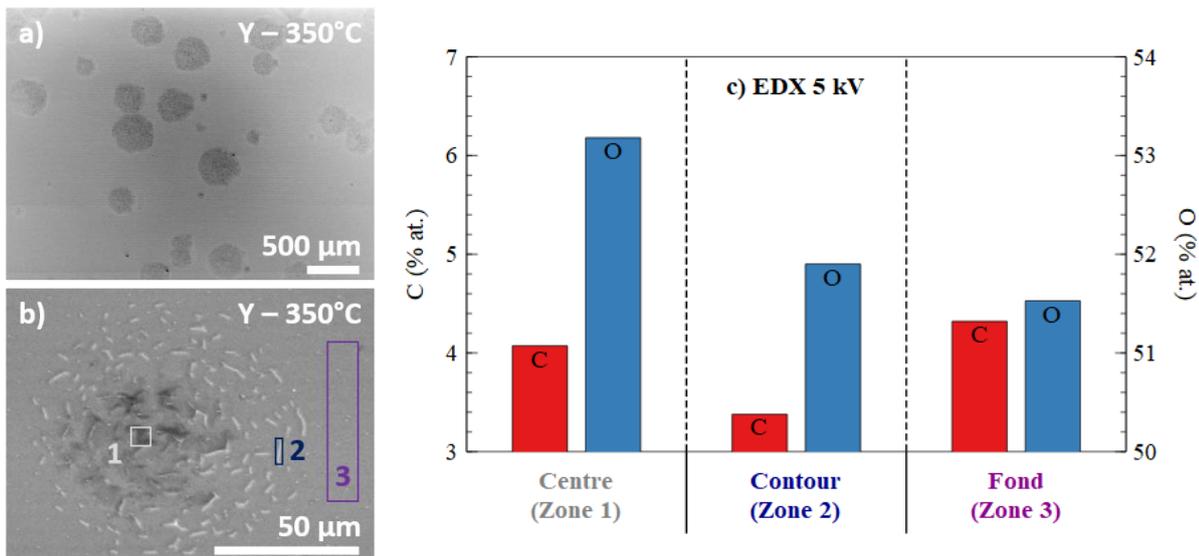


Figure IV-15 : Etat de surface au niveau d'une tâche d'un film d'yttrium après recuit à 350 °C

a) Vue MEB grand champ ; b) Vue MEB avec repérage des zones analysées par EDX ; c) Résultats d'EDX 5 kV dans ces zones

En observant ces taches de plus près à l'aide du MEB Haute Résolution, nous constatons que les taches sont craquelées, ouvertes (Figure IV-16). La largeur moyenne des taches (Figure IV-16-b) est de 3 à 4 µm environ. La largeur moyenne des craquelures est de 40 à 50 nm (Figure IV-16-c).

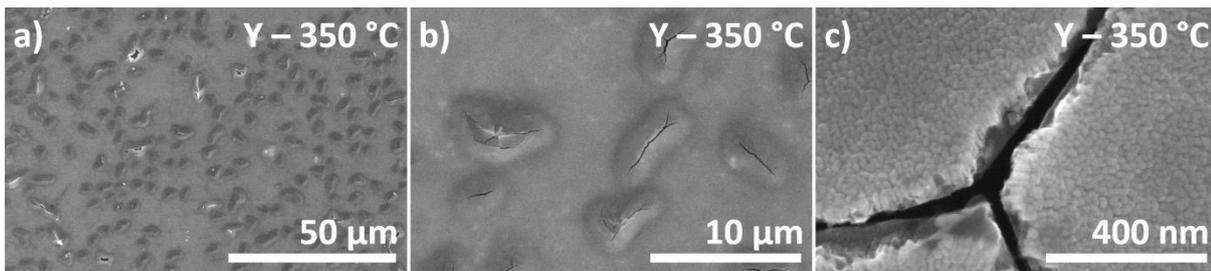


Figure IV-16 : Exemples d'un film d'yttrium pur craquelé après recuit ex situ à 350 °C

Il semble donc que sous l'effet de fortes contraintes le film ait explosé à plusieurs endroits. Ces contraintes peuvent avoir été créées par l'oxyde, déjà observé avant recuit par le décalage des pics de DRX.

### 2.2.5. Bilan des caractérisations ex situ

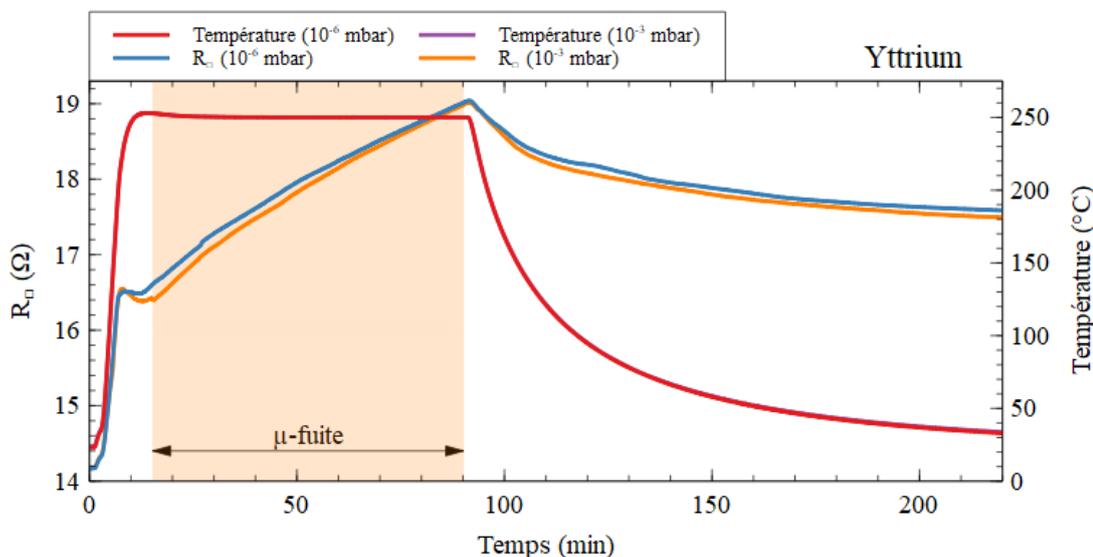
Ainsi, les données accumulées à l'aide des caractérisations après recuits *ex situ* sont autant d'indices du caractère getter des films minces d'yttrium pour l'oxygène comme pour l'hydrogène. En revanche, le caractère mal contrôlé de l'atmosphère gazeuse pendant les traitements thermiques rend difficile les interprétations sur la quantité de gaz sorbés. Nous avons développé un banc de caractérisation en environnement contrôlé sous vide.

## 2.3. Caractérisation in situ de l'activation

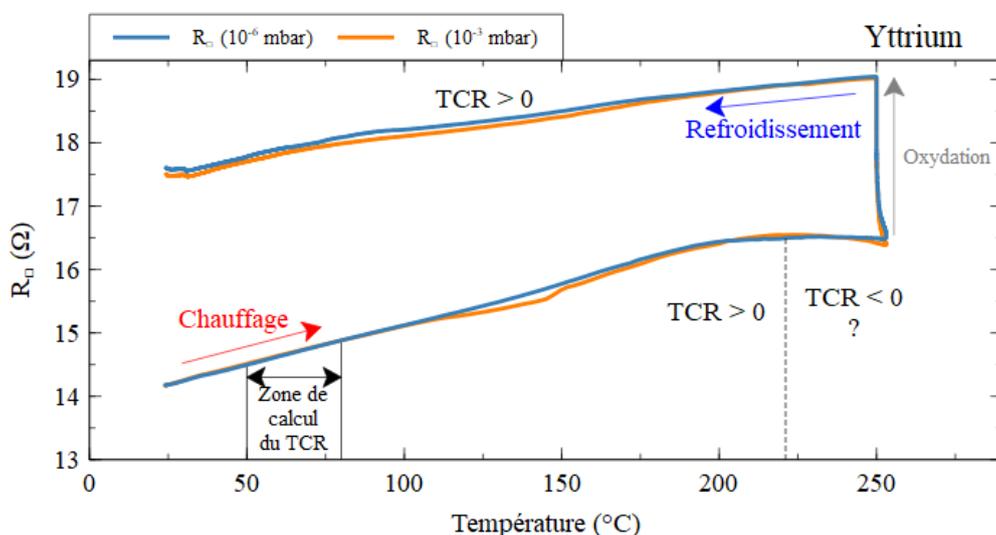
### 2.3.1. Mesures électriques

L'évolution de la résistance  $R_{\square}$  d'un film d'yttrium de 163 nm mesurée par la méthode 4-pointes est représentée sur la Figure IV-17. Elle a été mesurée en continu en fonction de la température lors du traitement thermique, à pression résiduelle de l'enceinte ( $10^{-6}$  mbar) et sous  $10^{-3}$  mbar d'air. La période de mesure avec la micro-fuite ouverte permettant d'atteindre  $10^{-3}$  mbar est indiquée par le fond

orange. La forte augmentation de résistance de 14,2 à 16,5  $\Omega$ , mesurée lors de l'élévation de température de l'échantillon est supposée comme principalement due à l'effet de température sur la résistance. Le TCR mesuré à température ambiante de l'yttrium est de  $+9,0 \cdot 10^{-4} \mu\Omega \cdot \text{cm}$ .



Le tracé de  $R_{\square}$  en fonction de la température (Figure IV-18) montre une augmentation équivalente après une heure à 250 °C, que ce soit à une pression de  $10^{-6}$  mbar ou 3 décades plus élevées. Nous en déduisons que la pression d'air n'est pas le mécanisme limitant l'oxydation du film à 250 °C dans la gamme étudiée et que la sorption d'oxygène a lieu à une pression aussi faible que  $10^{-6}$  mbar.



L'étude de ce graphique montre également un changement de pente de  $R_{\square}$  lors de l'augmentation de température indiquant une modification du film aux alentours des 225 °C. Un TCR négatif indique généralement une structure désordonnée [Gan11], il indiquerait donc ici un changement de structure due à la dissolution de l'oxyde de surface.

Pendant le palier à 250 °C, la résistance augmente constamment. Nous supposons que cette augmentation est le signe de l'oxydation du film. Nous faisons l'interprétation d'une possible activation du film à 250 °C, mais elle ne semble que partielle. En effet, la résistance n'a que très peu évolué par

rapport aux échantillons recuits ex situ qui deviennent isolants du fait de la formation d'une couche importante d'oxyde de surface. Ici les conditions de pression sont différentes.

Lors du refroidissement,  $R_{\square}$  diminue et il semblerait que le TCR mesuré à température ambiante après recuit est de  $+5,4 \cdot 10^{-4} \mu\Omega \cdot \text{cm}$  au lieu de  $+9,0 \cdot 10^{-4} \mu\Omega \cdot \text{cm}$  avant recuit.

Pour savoir si la diffusion de la couche d'oxyde natif interprétée précédemment est possible et valider nos interprétations des mesures électriques, nous réalisons l'analyse chimique de surface d'un film mince d'yttrium sous ultraviolet avant et après activation thermique.

### 2.3.2. XPS sous ultraviolet

Afin de mettre en évidence l'activation du film getter sans sorption de nouvelles espèces, il est nécessaire de procéder à une analyse de l'yttrium lors d'un traitement thermique sous ultraviolet. Pour cela, nous avons réalisé des analyses XPS. Une première analyse a lieu juste après dépôt, alors que le film n'a été exposé à l'air ambiant que le temps du transfert entre les deux bâtis ( $< 10$  min). Une seconde analyse a été réalisée après activation sous ultraviolet. Les spectres de survol des deux analyses sont représentés dans la Figure IV-19.

#### Spectres de survol

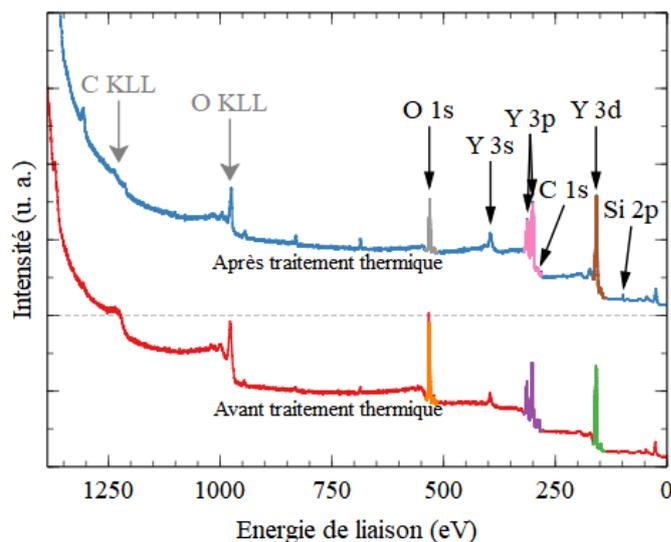


Figure IV-19 : Spectres de survol avant et après traitement thermique d'un film fin d'yttrium par XPS sous ultraviolet avec mise en évidence des régions d'intérêts analysées plus finement : O 1s, Y 3p & C 1s ainsi que Y 3d

Le spectre de survol avant traitement thermique indique la présence en grande quantité d'yttrium, détectable par les pics caractéristiques Y 3s, Y 3p et Y 3d. Nous utiliserons le pic Y 3d pour la quantification de l'yttrium, le plus référencé dans la littérature. Par ailleurs, un pic d'oxygène O 1s est également présent à environ 532 eV, ainsi qu'un pic Auger à environ 975 eV. Pour une analyse précise des pics caractéristiques Y 3d et O 1s, une mesure fine de ces pics a été réalisée. Nous constatons aussi un faible pic de carbone C 1s vers 285 eV, au pied du doublet Y 3p, également détectable par son signal Auger vers 1220 eV.

Après traitement thermique, les aires des pics Auger et XPS de carbone et d'oxygène diminuent fortement, ce qui indique que la quantité de ces atomes en surface est réduite après recuit. Nous détectons la présence des mêmes éléments que précédemment ainsi qu'un ajout de silicium en faible quantité (Si 2p à 99 eV). L'analyse des spectres de survol indique que le carbone a presque disparu, l'oxygène diminue de moitié tandis que la part d'yttrium augmente de 20 points.

### Quantification des régions d'intérêt

Une quantification plus précise des éléments est présentée (Tableau IV-3) à partir des spectres fins réalisées sur les trois régions d'intérêt (Figure IV-20).

	Nom	Position (eV)	Aire (u. a.)	Facteur de sensibilité	Quantification (% <sub>at.</sub> )	Evolution relative des aires après recuit (%)
Avant recuit	Y 3d	158,66	46 871	5,98	27,5	
	C 1s	286,12	6 562	1,00	23,0	
	O 1s	532,82	41 225	2,93	49,4	
Après recuit	Y 3d	158,04	61 873	5,98	48,1	+ 32,0 %
	C 1s	289,62	2 983	1,00	13,9	- 59,9 %
	O 1s	530,54	23 990	2,93	38,1	- 41,8 %

Tableau IV-3 : Quantités de Y et Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mesurées par XPS autour de l'activation getter d'un film mince d'yttrium pur

La comparaison des spectres permet de distinguer l'effet du traitement thermique sur la composition de surface du film d'yttrium. Sur le signal O 1s (Figure IV-20-a), une forte diminution des liaisons de haute énergie (> 532 eV) est détectée, la quantité globale d'oxygène a fortement diminuée. Sur le spectre fin des pics Y 3p et C 1s (Figure IV-20-b, c), nous constatons un décalage vers les basses énergies pour Y 3p et une forte diminution des pics de haute énergie de liaison et d'énergie intermédiaire, accompagnée de l'apparition d'un pic à plus basse énergie pour C 1s. Pour le signal Y 3d (Figure IV-20-d), nous distinguons après traitement thermique une augmentation de contribution des basses énergies de liaison ainsi qu'une légère diminution des liaisons de plus haute énergie.

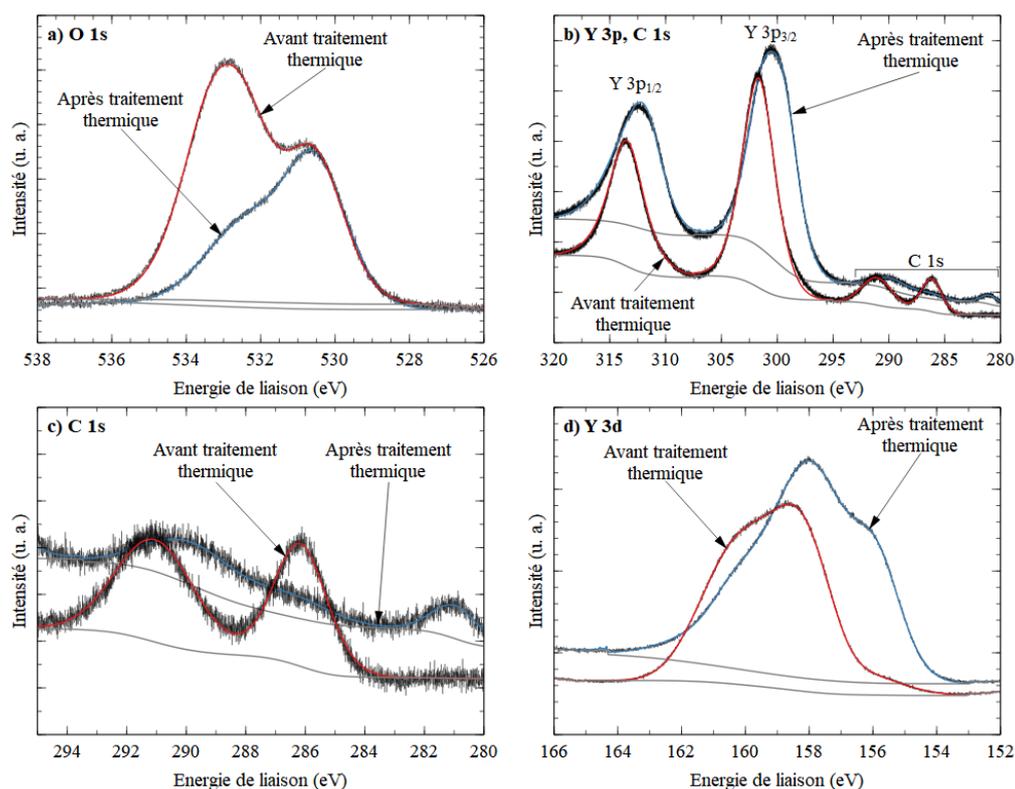


Figure IV-20 : Comparaison des spectres O 1s, Y 3p, C 1s et Y 3d avant et après traitement thermique

### Déconvolution des spectres

Le traitement des spectres nous renseigne sur le type de liaisons chimiques en surface du film et sur la diffusion des espèces de surface générée par l'activation.

Les spectres de l'oxygène O 1s avant et après recuit (Figure IV-21-a et Figure IV-21-b respectivement) présentent tous deux un pic de l'oxyde d'yttrium à basse énergie de liaison (530,55

eV), un pic d'oxygène de contamination de surface (O-H, O-O) ainsi qu'un pic d'oxygène lié au carbone, il peut s'agir d'un contaminant de surface ou de carbonate d'yttrium. L'analyse n'étant sensible qu'en surface, il est normal d'avoir des taux de contamination extrêmement élevés. Cela ne signifie en rien que le film est pollué en profondeur, comme le confirment les mesures NRA. Les analyses de ces spectres sont présentées dans le Tableau IV-4.

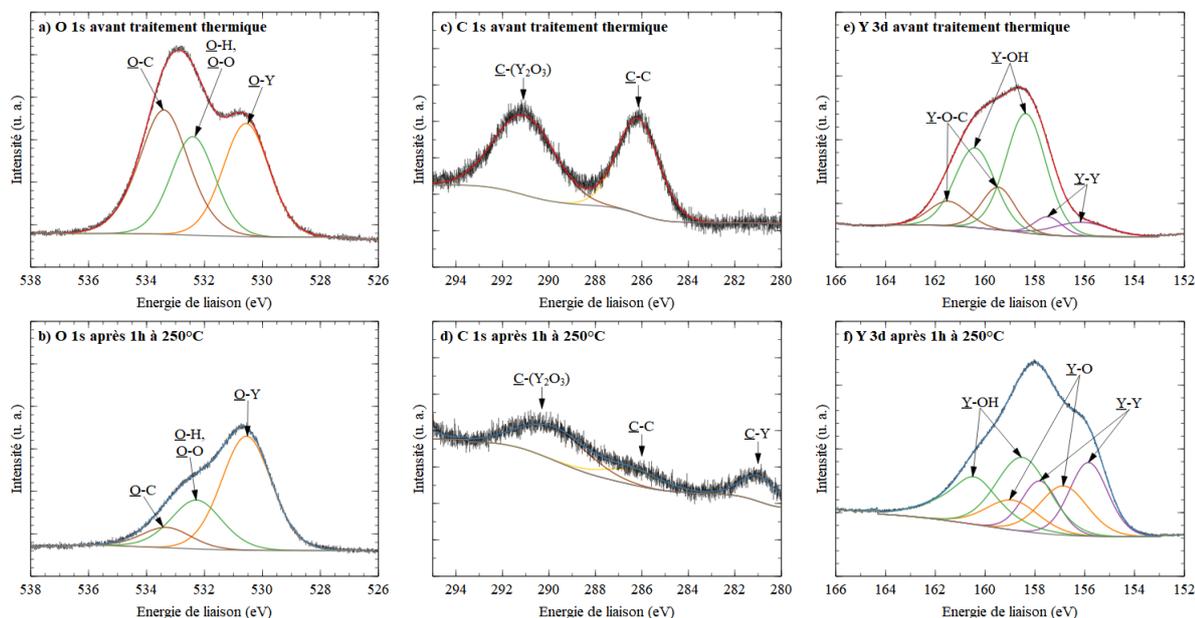


Figure IV-21 : Déconvolution des spectres XPS O 1s, C 1s et Y 3d avant et après traitement thermique

O 1s	Liaison	Position (eV)	Aire (u. a.)	Facteur de sensibilité	Quantification (% <sub>at.</sub> )	Evolution relative des aires après recuit (%)
Avant recuit	O-Y	530,56	13 581,38	2,93	33,05	
	O-H, O-O	532,40	11 268,85	2,93	27,42	
	O-C	533,40	16 244,32	2,93	39,53	
Après recuit	O-Y	530,55	14 783,19	2,93	61,82	+ 8,8 %
	O-H, O-O	532,28	6 525,45	2,93	27,29	- 42,1 %
	O-C	533,32	2 604,65	2,93	10,89	- 84,0 %

Tableau IV-4 : Déconvolution des pics O 1s identifiées par XPS avant et après traitement thermique

Après activation du film, la quantité d'oxyde d'yttrium n'évolue que très peu mais la quantité d'oxygène associée à la contamination de surface sont divisées d'environ un facteur 2 pour O-H et O-O, d'un facteur 6 pour O-C.

L'analyse des spectres du carbone C 1s avant (Figure IV-21-c) et après recuit (Figure IV-21-d) montre également une très forte diminution de la contamination de surface ainsi que l'apparition d'un pic à 281 eV (Tableau IV-5).

C 1s	Liaison	Position (eV)	Aire (u. a.)	Facteur de sensibilité	Quantification (% <sub>at.</sub> )	Evolution relative des aires après recuit (%)
Avant recuit	C-(Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	291,05	3 609,27	1,00	54,51	
	C-C	286,17	3 012,37	1,00	45,49	
Après recuit	C-(Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	289,80	1 702,45	1,00	55,23	- 52,8 %
	C-C	286,31	674,50	1,00	21,88	- 77,6 %
	C-Y	280,97	705,80	1,00	22,90	Apparition

Tableau IV-5 : Déconvolution des pics C 1s identifiées par XPS avant et après traitement thermique

Le pic à 291 eV est identifié comme du carbone incorporé dans de l'oxyde d'yttrium [Dur04]. Ce carbone de contamination est réduit de moitié après traitement thermique. Cette disparition peut être expliquée par une recombinaison puis une désorption de gaz carbonés ou par une diffusion du carbone

dans la couche. En raison de l'apparition du pic à 281 eV, attribué à la liaison C-Y, nous privilégions l'hypothèse de la diffusion du carbone.

Concernant le pic Y 3d de l'yttrium, qui nous sert de référence à l'interprétation des liaisons impliquant l'yttrium, la littérature est bien moins fournie. Nous basons l'identification des pics sur le travail de M. Krawczyk *et al.* sur l'oxyde d'yttrium [Kra18], et de C. Durand *et al.* sur l'oxyde d'yttrium formé à partir d'un précurseur carboné : Y(tmhd)<sub>3</sub> [Dur04].

Le travail de C. Durand *et al.* met en évidence un décalage vers les hautes énergies de liaison lorsque du carbone est présent dans l'oxyde d'yttrium, comme ce que nous avons obtenu. M. Krawczyk *et al.* [Kra18] identifient les différentes liaisons dans lesquelles l'atome d'yttrium peut être impliqué.

A partir de ces informations nous identifions les contributions résumée dans le Tableau IV-6. Elles forment un doublet de pics 3d<sub>3/2</sub> et 3d<sub>5/2</sub> dont le pic principal Y 3d<sub>5/2</sub> sert à l'identification de la liaison.

Y 3d	Liaison	Position (eV)	Aire (u. a.)	Facteur de sensibilité	Quantification (% <sub>oat.</sub> )	Evolution relative des aires après recuit (%)
Avant recuit	Y-Y (3d <sub>3/2</sub> )	156,14	5 097,29	2,44	10,86	
	Y-Y (3d <sub>5/2</sub> )	157,47		3,54		
	Y-O-H (3d <sub>3/2</sub> )	158,36	32 271,23	2,44	68,74	
	Y-O-H (3d <sub>5/2</sub> )	160,41		3,54		
	Y-O-C (3d <sub>3/2</sub> )	159,47	9 579,56	2,44	20,41	
	Y-O-C (3d <sub>5/2</sub> )	161,49		3,54		
Après recuit	Y-Y (3d <sub>3/2</sub> )	155,85	19 167,07	2,44	31,29	+ 276,0 %
	Y-Y (3d <sub>5/2</sub> )	157,80		3,54		
	Y-O (3d <sub>3/2</sub> )	156,85	15 837,80	2,44	25,85	Apparition
	Y-O (3d <sub>5/2</sub> )	158,90		3,54		
	Y-O-H (3d <sub>3/2</sub> )	158,50	26 247,89	2,44	42,85	- 18,7 %
	Y-O-H (3d <sub>5/2</sub> )	160,44		3,54		

Tableau IV-6 : Déconvolution des pics Y 3d identifiées par XPS avant et après traitement thermique

Il est à noter que la superposition des pics rend l'analyse difficile et ne permet d'identifier que des liaisons probables. Ainsi, il est tout à fait possible de simuler le spectre avant traitement thermique avec la contribution Y-O, mais le mélange de nombreux pics génèrerait une surinterprétation du spectre. Après traitement thermique il nous est possible de l'introduire car la forte diminution de la quantité de carbone dans la couche nous autorise à le supposer comme négligeable désormais. Cette liaison semble hautement probable au vu de la composition du film mais nous supposons qu'il peut exister une légère contribution Y-O-Si, notamment en raison de l'apparition du pic Si 2p sur le spectre de survol à 99 eV (Figure IV-19). Cela peut être le signe d'une contamination externe provenant de l'enceinte de recuit dans laquelle des silanes sont parfois utilisés ou d'un craquèlement du film (moins probable à cette faible température). De plus, l'apparition d'un pic C-Y sur le spectre C 1s laisse présager d'un signal Y-C dans le spectre Y 3d, mais au vu de la faible hauteur des différents pics du carbone, il ne nous est pas possible de quantifier cette liaison ici.

Pour conclure, l'oxyde d'yttrium s'efface en partie après traitement thermique au profit d'yttrium métallique, signe de l'activation de la couche. L'oxygène non lié ou de contamination de surface est désorbé ou absorbé dans le film. L'oxygène lié à l'yttrium sous la forme Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ne semble pas affecté, ce qui nous laisse penser que l'activation du film n'est que partielle à 250 °C pendant une heure ou qu'elle est nulle et qu'il n'y a que de la désorption. Mais la libération de nombreux atomes d'yttrium de surface laisse penser qu'à plus haute pression ils seraient immédiatement oxydés. Le film incorporerait ainsi de l'oxygène. Une faible quantité de Si est également détectée, probablement issu d'une contamination.

### **2.3.3. Bilan des mesures in situ de l'activation sous vide**

Ainsi, au travers des mesures XPS in situ et des mesures électriques *in situ* en temps réel, nous avons pu, tout en conservant un environnement contrôlé, confirmer une activation partielle de l'yttrium à 250 °C.

Sous ultravide, en s'affranchissant au maximum de tout risque d'oxydation, nous avons mis en évidence le retrait d'une partie de l'oxygène de surface. Nous voyons en revanche qu'elle n'est pas complète et qu'elle est réalisée exclusivement par l'oxygène non lié à l'yttrium. La disparition d'une grande partie de l'oxygène et du carbone peut être due à une absorption par le film mince (ce qui est recherché) ou à une désorption. Il semble qu'au moins une partie du carbone soit réassocié en surface à l'yttrium via un carbure d'yttrium lors de l'activation. Cela pourrait générer un effet poison dont il faudra se préoccuper lors d'essais sous gaz carbonés.

### **2.4. Bilan de l'étude des films minces d'yttrium pur**

En conclusion de cette étude sur les films minces d'yttrium, nous constatons une forte capacité de sorption de l'oxygène et de l'hydrogène lors des recuits *ex situ* sous flux d'argon. Les taux d'incorporation maximaux d'oxygène et d'hydrogène sont établis vers 300 °C, mais dans des conditions qui ne reflètent pas l'encapsulation sous vide de dispositifs industriels. A l'aide de mesures *in situ* sous vide, nous avons déterminé que la sorption de gaz par l'yttrium était effective dès 250 °C pendant 1 h, ce qui constitue une température d'activation très basse pour les systèmes actuels. De plus l'yttrium présente des caractéristiques de microstructures en accord avec les modèles qui prédisent une diffusion favorisée : structure colonnaire et grains de taille nanométrique.

Malgré cela, nous avons mis en évidence une instabilité du matériau à température ambiante qui pourrait détériorer les propriétés de sorption après un long temps de stockage. Nous avons donc orienté nos recherches sur des alliages à base d'yttrium et d'autres métaux de transition. L'étude de ces alliages présente principalement deux objectifs :

#### **1/ L'amélioration des capacités de sorption**

L'alliage Ti-Zr-V, utilisé par le CERN est un getter adapté à la réalisation d'un vide extrême ( $10^{-11}$  mbar). Il semble donc opportun de vouloir associer l'yttrium à ces matériaux afin d'obtenir un NEG aux capacités décuplées ; associant ainsi des meilleures propriétés de chacun : longueur de diffusion, capacité de sorption, taux de solubilité, sorption de l'hydrogène, ...

#### **2/ L'amélioration de la stabilité à température ambiante de l'yttrium**

Nous ne connaissons pas *a priori* d'instabilité à température ambiante pour les alliages à base d'éléments de transitions (Ti, Zr, V). Il est donc envisageable de penser qu'allier l'yttrium à ces métaux permettra, à partir d'une certaine concentration d'élément de transition, de stabiliser l'yttrium tout en conservant une partie de ses effets getter.

## **3. Alliages à base d'yttrium**

Dans un deuxième temps de cette étude, notre travail s'est concentré sur l'étude d'alliages à base d'yttrium et de titane, de zirconium et de vanadium. Pour des raisons logistiques, chaque type d'alliage n'a été étudié que dans trois compositions : une première pour laquelle l'élément de transition (M) et l'yttrium (Y) sont en quantité équivalentes :  $Y_{50}M_{50}$  ; une deuxième composition riche en yttrium :  $Y_{80}M_{20}$  ; et enfin une troisième pauvre en yttrium :  $Y_{20}M_{80}$ .

Les compositions respectives des différents échantillons après dépôts ont été évaluées dans un premier temps par EDX, puis affinées à l'aide d'analyses RBS. Ces analyses ont permis de constater d'une part des décalages entre les compositions visées et les compositions réellement obtenues mais également une contamination de certains échantillons par de l'aluminium, de façon homogène dans l'épaisseur du film. Les raisons de ces deux phénomènes, dues à des difficultés d'évaporation de l'yttrium, ont été développées dans le chapitre précédent (Chapitre III - 2.1).

Les compositions échantillons ainsi obtenus et étudiés dans ce travail de thèse sont les suivants :

Métaux purs	Alliages		
Y	Y <sub>89</sub> Al <sub>11</sub>		
Zr	Y <sub>17</sub> Zr <sub>78</sub> Al <sub>5</sub>	Y <sub>44</sub> Zr <sub>47</sub> Al <sub>8</sub>	Y <sub>71</sub> Zr <sub>22</sub> Al <sub>7</sub>
V	Y <sub>20</sub> V <sub>75</sub> Al <sub>5</sub>	Y <sub>43</sub> V <sub>57</sub>	Y <sub>64</sub> V <sub>21</sub> Al <sub>15</sub>
Ti	Y <sub>9</sub> Ti <sub>91</sub>	Y <sub>31</sub> Ti <sub>69</sub>	Y <sub>67</sub> Ti <sub>33</sub>

Tableau IV-7 : Liste des échantillons

### 3.1. Microstructure

Dans un premier temps, des observations MEB haute résolution et de diffraction des rayons X ont permis d'étudier la morphologie, la taille apparente de grains et les éventuelles phases cristallines en fonction de l'alliage et de sa composition en yttrium.

#### 3.1.1. Taille de grains

##### Y-Al

L'alliage Y<sub>89</sub>Al<sub>11</sub>, qui sera utilisé largement dans le Chapitre V, est l'échantillon d'alliage le plus proche de l'yttrium pur étudié précédemment. Sa réalisation provient d'une contamination en aluminium non contrôlée.

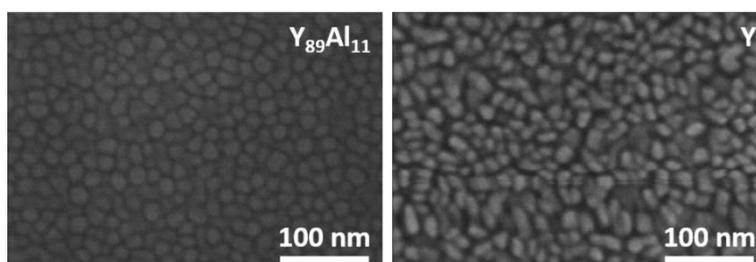


Figure IV-22 : Grains d'un film d'alliage Y-Al comparés à l'état de surface d'un film d'yttrium pur, par MEB haute résolution

Du point de vu de l'état de surface, les grains du Y<sub>89</sub>Al<sub>11</sub> semblent mieux arrangés et définis (Figure IV-22). La taille moyenne des grains en surface et dans le plan du film est d'environ 19 nm, *i. e.* comme pour l'yttrium pur.

##### Y-Zr

Dans le cas des alliages d'yttrium-zirconium, les différentes compositions réalisées montrent toujours des grains de faible dimension (Figure IV-23), comme pour la plupart des alliages à base d'yttrium.

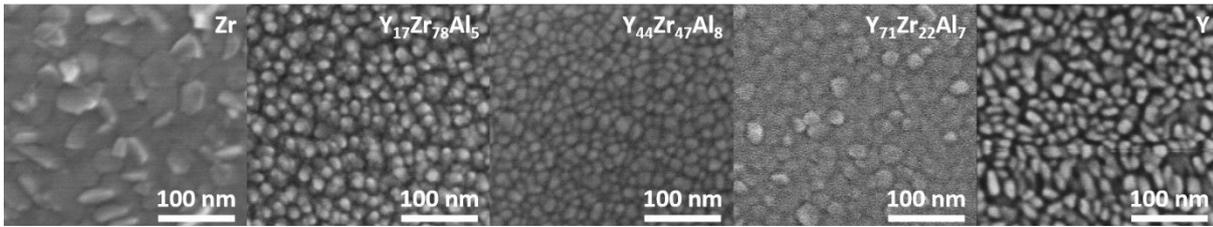


Figure IV-23 : Grains de films de zirconium, d'alliage Y-Zr et d'yttrium vus par MEB haute résolution

Les grains apparents sont inférieurs à 20 nm (Figure IV-24). Seul le zirconium pur possède des grains de plus grande taille (31 nm). Les grains semblent facettés, ce qui est cohérent avec la structure cristalline hexagonale du zirconium. Le matériau semble dense alors que les alliages semblent présenter une certaine porosité (Figure IV-23). L'alliage à faible taux d'yttrium semble plus texturé, sa surface est exaltée, il pourrait donc avoir formé plus d'oxyde lors de son exposition à l'air après dépôt.

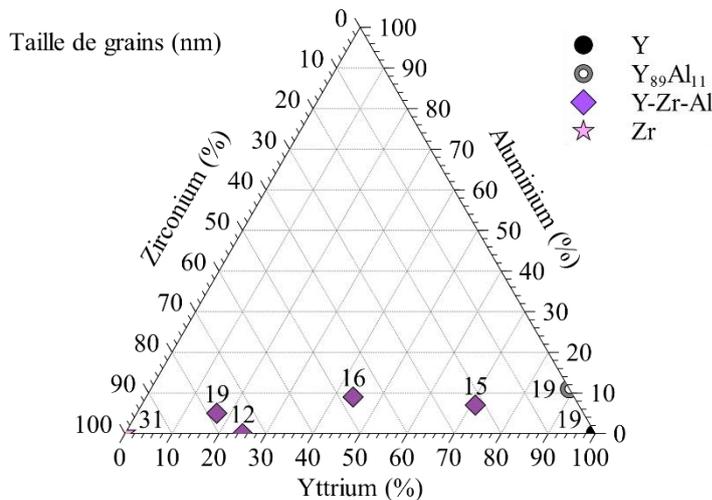


Figure IV-24 : Taille de grains mesurée par MEB en fonction de la composition dans des alliages Y-Zr

### Y-V

Pour les alliages à base d'yttrium et de vanadium, le constat est un peu le même mais les grains semblent beaucoup plus compacts (Figure IV-25), notamment  $Y_{43}V_{57}$ . Le vanadium possède une phase cubique, de même que l'aluminium.

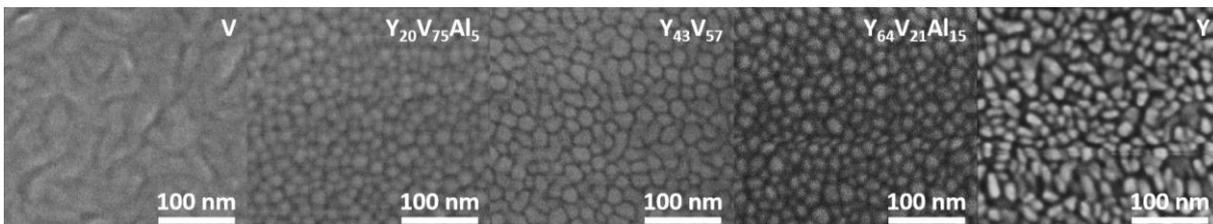


Figure IV-25 : Grains de films de vanadium, d'alliage Y-V et d'yttrium vus par MEB haute résolution

Nous constatons par ailleurs, que le vanadium pur ne forme pas des grains sphériques, mais que les grains sont de forme allongée. La taille de grain est donc plutôt difficile à définir car le grain est très anisotrope, sa largeur moyenne est de 32 nm. La taille moyenne des grains dans le plan mesurée pour les alliages en surface est entre 19 et 22 nm (Figure IV-26).

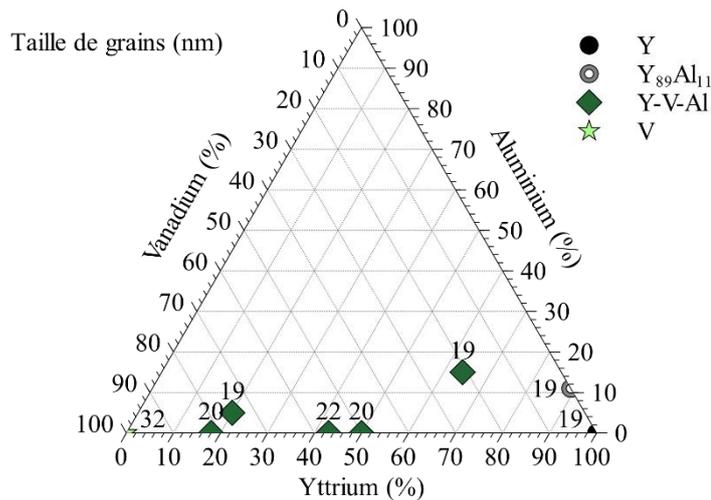


Figure IV-26 : Taille de grains mesurée par MEB en fonction de la composition dans des alliages Y-V

### Y-Ti

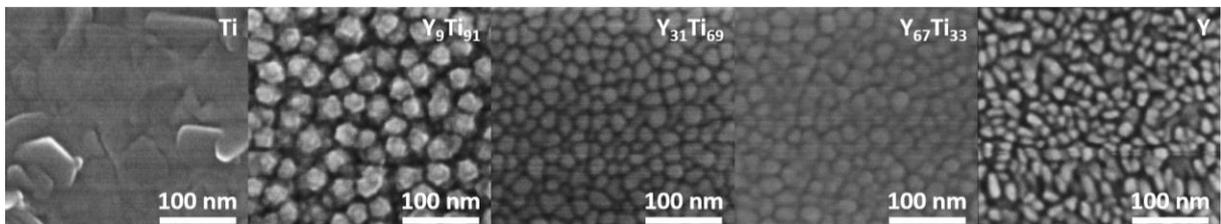


Figure IV-27 : Grains de films de titane, d'alliage Y-Ti et d'yttrium vus par MEB haute résolution

Pour le titane pur, les grains semblent être en écailles, très spécifiques de la structure hexagonale du titane, et le matériau est dense (Figure IV-27). Le diamètre moyen mesuré de ces plaques est de 39 ( $\pm 12$ ) nm. La taille moyenne des grains dans le plan est donnée dans la Figure IV-28 en fonction de la quantité d'yttrium dans l'alliage.

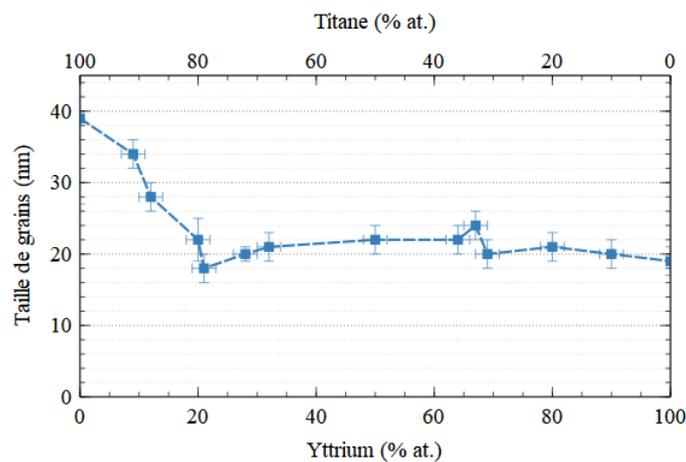


Figure IV-28 : Taille de grains mesurée par MEB en fonction de la composition en yttrium dans des alliages Y-Ti

Dans le cas de l'échantillon  $Y_9Ti_{91}$ , nous constatons de gros grains (34 nm environs) très facettés, très bien définis et séparés les uns des autres. Cette structure qui semble poreuse présente une surface effective plus importante et permet donc une adsorption plus importante des molécules de gaz. Néanmoins, nous le verrons par la suite, le getter est en grande partie saturé dès la première exposition à l'air et son activation sous vide ainsi que son utilisation en tant que matériau getter est donc compromise.

Les alliages Y-Ti comportant plus de 20 % d'yttrium présentent des tailles de grains faibles et relativement proches allant de 18 à 24 nm.

L'observation de la surface ne suffit pas pour déterminer la microstructure. Nous avons donc initié une collaboration avec l'IM2NP pour réaliser des analyses de diffraction des rayons X sur les différents échantillons présentés.

### 3.1.2. Diffraction des Rayons X

L'ensemble des analyses de diffraction de rayons X ont été réalisées sur les échantillons à température ambiante et environ 3 ans après dépôt. Les résultats pour les échantillons non recuits sont présentés dans la Figure IV-29. La plupart des échantillons ont une épaisseur de 180 – 200 nm, sauf l'yttrium pur (160 nm environ),  $Y_{31}Ti_{69}$  (250 nm environ) et  $Y_9Ti_{91}$  (300 nm environ).

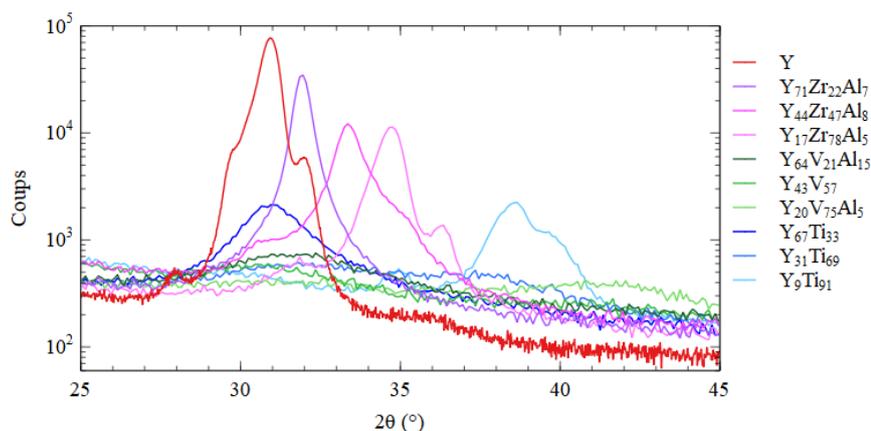


Figure IV-29 : Diffraction par rayons X de films minces d'yttrium et alliages d'yttrium non recuits

Par comparaison avec l'échantillon d'yttrium pur, seuls les alliages Y-Zr présentent une phase cristalline importante (> 10 000 coups). Les alliages Y-Ti possèdent une phase cristalline modérée (~ 2 000 coups) sauf pour la composition proche de la composition intermédiaire, qui semble amorphe. Enfin, les alliages Y-V semblent amorphes pour les trois compositions étudiées.

En étudiant de plus près chaque ensemble d'alliages, nous constatons que chacun évolue différemment en fonction de la stœchiométrie.

#### Alliages Y-Zr

Nous étudions dans un premier temps le diffractogramme de l'alliage  $Y_{17}Zr_{78}Al_5$  (Figure IV-30). Le film est à majorité constitué de zirconium dont nous identifions les deux pics à  $34,7^\circ$  et  $36,3^\circ$  respectivement attribués à 002 Zr et 101 Zr. Un léger décalage vers les angles plus faible est constaté par rapport aux pics de référence (positionnés à  $34,8^\circ$  et  $36,5^\circ$  respectivement). Cela peut être le signe de l'insertion d'atomes d'yttrium dans la phase de zirconium cristallin ou d'une contrainte. La taille de cristallite est estimée par la formule de Scherrer (Equation III-6) à environ 18 nm.

Dans le cas du film mince riche en yttrium ( $Y_{71}Zr_{22}Al_7$ ), un pic de diffraction particulièrement intense apparaît à  $31,9^\circ$ . D'après sa position il pourrait s'agir du pic 100 Zr mais cette phase étant minoritaire et les pics 002 de phases hexagonales étant exaltées dans le cas de films minces, nous indexons ce pic comme étant intermédiaire entre 002 Y à  $30,2^\circ$  et 002 Zr à  $34,8^\circ$ . Le décalage vers la droite du pic de référence 002 Y indique une diminution de la distance interatomique dans l'axe c, produit par l'insertion d'atomes de zirconium ou une contrainte en compression intense. La largeur à mi-hauteur du pic indique une taille de cristallite hors plan de 27 nm environ.

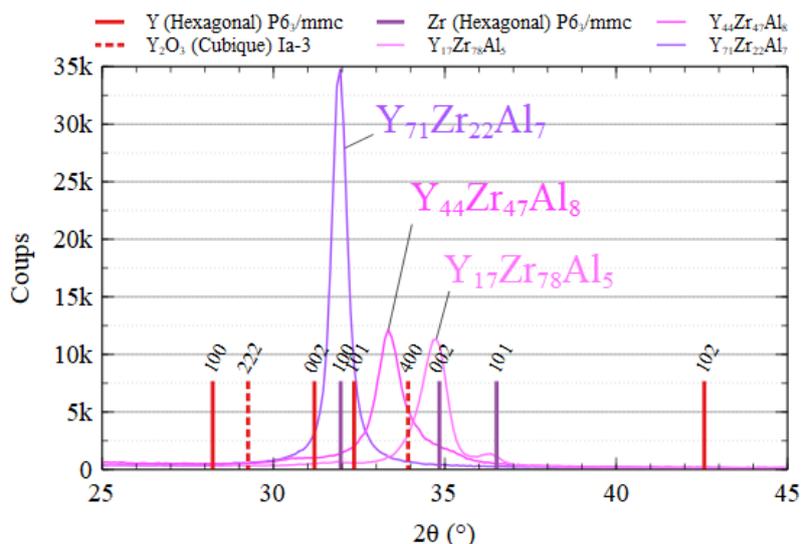


Figure IV-30 : DRX de films minces d'alliages Y-Zr de différentes compositions

Enfin, pour l'échantillon de composition intermédiaire, il n'est pas possible d'attribuer le pic diffracté à 33,4° à l'une ou l'autre des phases précédemment utilisées mais le pic se situe entre les deux pics 002 de l'yttrium et du zirconium. Nous faisons donc l'hypothèse, à la manière de ce qui a été constaté pour les échantillons précédents, qu'il existe une solution solide par substitution entre les deux matériaux, tous deux de phase cristalline hexagonale et de diamètre atomique proche. Ainsi le paramètre de maille c varie en fonction du taux d'yttrium dans le film. La taille de cristallite est ici évaluée à environ 18 nm.

### Alliages Y-V

Dans le cas des alliages Y-V, les phases cristallines sont discernables sur la Figure IV-31 mais extrêmement minoritaires. Nous pouvons néanmoins distinguer des pics très larges et peu marqués de 002 Y (hexagonal) et 110 V (cubique) en fonction de l'abondance de ces deux éléments dans le film.

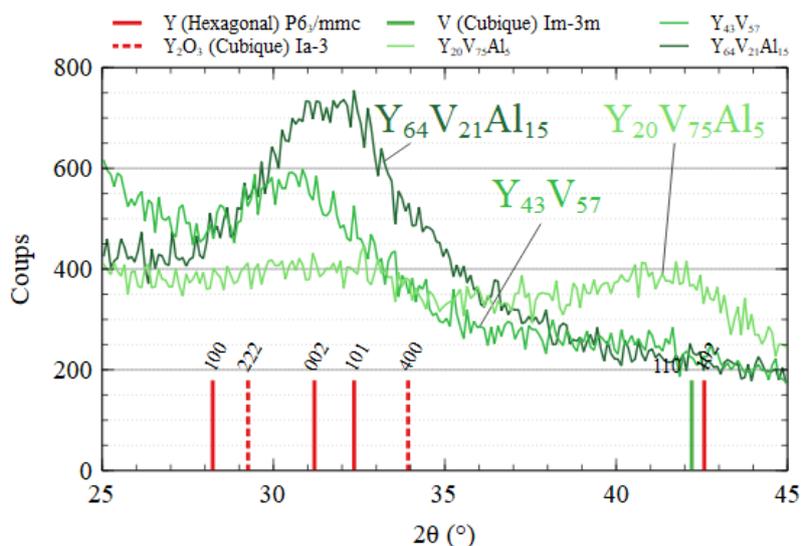


Figure IV-31 : DRX de films minces d'alliages Y-V de différentes compositions

A supposer qu'il existe bien une phase cristalline, l'analyse de la largeur à mi-hauteur indique des tailles de cristallites inférieures à 5 nm. A la vue de cet élément, nous considérons plutôt ces

échantillons comme amorphes car pour l'effet getter, la cristallisation ne compte que si un effet de canalisation de la diffusion est généré. Or, ici ça ne peut pas être le cas.

### Alliages Y-Ti

Dans le cas des alliages Y-Ti, seuls les pics 002 Y d'une part ; 100 Ti, 002 Ti et 101 Ti d'autre part, sont exprimés en fonction de la teneur en yttrium et titane dans l'alliage (Figure IV-32), comme pour les alliages Y-V.

Pour l'alliage à forte teneur en yttrium ( $Y_{67}Ti_{33}$ ), seul le pic 002 Y à  $31,2^\circ$  est exprimé. Pour l'alliage à forte teneur en titane, le pic d'yttrium est effacé alors que les pics du métal pur sont représentés. Enfin, pour l'alliage  $Y_{31}Ti_{69}$  un signal plus haut que le bruit de fond est discernable sans que l'on puisse pour autant y distinguer de pics particuliers. Pour ce troisième échantillon, nous considérons les phases cristallines comme absentes, l'échantillon est donc amorphe après dépôt. Il semblerait donc qu'il n'y ait pas de solution solide entre l'yttrium et le titane : pour un fort taux d'yttrium le matériau est constitué de grains d'yttrium d'une part et de titane amorphe d'autre part, et inversement pour un faible taux d'yttrium.

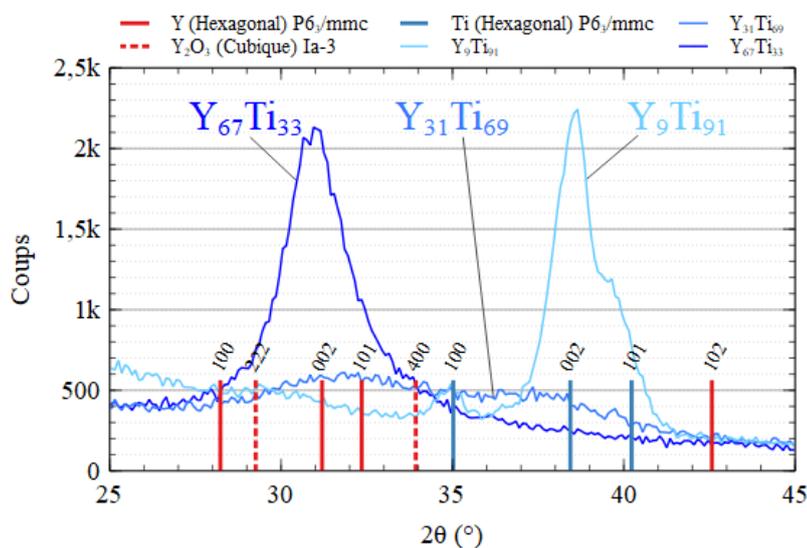


Figure IV-32 : DRX de films minces d'alliages Y-Ti de différentes compositions

Les pics extrêmement larges indiquent des phases cristallines de très petites tailles. Nous évaluons la taille des domaines cristallins à 11 nm pour le pic 002 Ti du  $Y_9Ti_{91}$  et 7 nm pour le pic 002 Y du  $Y_{67}Ti_{33}$ .

## 3.2. Caractéristiques à température ambiante

### 3.2.1. Résistance $R_{\square}$ en fonction du temps

La résistance  $R_{\square}$  des échantillons a été mesurée sur une longue période pour s'assurer de leur stabilité à pression et température ambiantes. Alors que l'yttrium s'oxyde facilement à conditions ambiantes (tel qu'observé au début du chapitre), les alliages, semblent plus stables. La Figure IV-33 représente l'évolution de la résistance  $R_{\square}$  mesurée sur les alliages de composition intermédiaire en yttrium. En supposant que la variation de résistance d'un film renseigne directement sur l'oxydation à conditions ambiantes, nous sommes donc capables d'anticiper la dégradation du film au cours du temps.

Nous constatons qu'alors que la résistance  $R_{\square}$  de l'yttrium augmente de 50 % en une vingtaine de jours seulement, les alliages sont beaucoup plus stables. Le  $Y_{31}Ti_{69}$  et le  $Y_{44}Zr_{47}Al_8$  sont en particulier très stables sur une très longue période (> 1 an). Dans le cas de  $Y_{43}V_{57}$ , la variation semble linéaire et de moins de 25 % sur 460 jours.

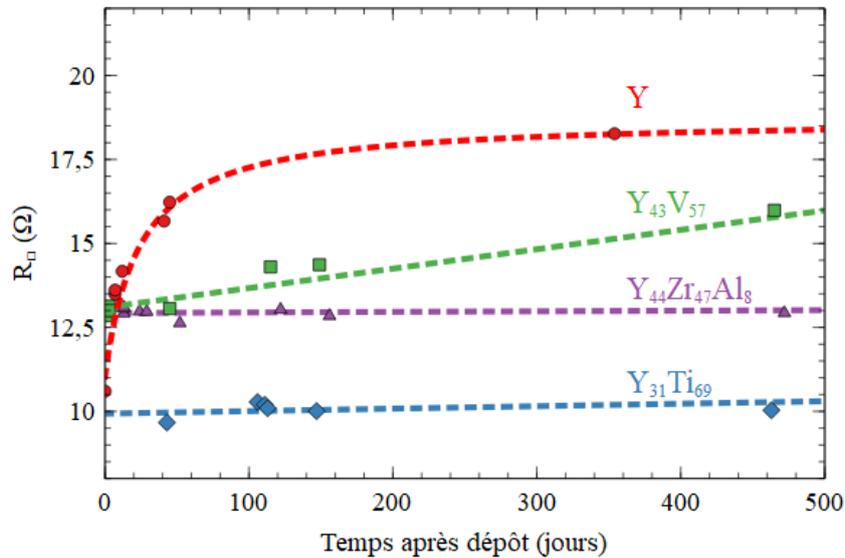


Figure IV-33 : Variation de  $R_{\square}$  de trois films d'alliages comparés à l'yttrium pur, à l'air libre pendant près d'un an

Ainsi, le fait d'allier l'yttrium à un autre métal permet de le stabiliser et donc de protéger le film de la corrosion avant son utilisation pour l'encapsulation sous vide d'un MEMS.

### 3.2.2. Oxydation à température ambiante

La quantité d'oxygène dans les films a été déterminée par RBS et NRA 4 à 5 mois après dépôt.

#### Alliage Y-Al

Après dépôt, le film  $Y_{89}Al_{11}$  ne contient que 10,5 %at. d'oxygène contre 17,9 %at. pour le film d'yttrium pur. L'aluminium est connu pour former extrêmement rapidement une couche d'oxyde  $Al_2O_3$  très fine et très stable, le protégeant de la corrosion et sa présence dans l'alliage, semble avoir permis d'en protéger en partie l'yttrium.

#### Alliages Y-Zr

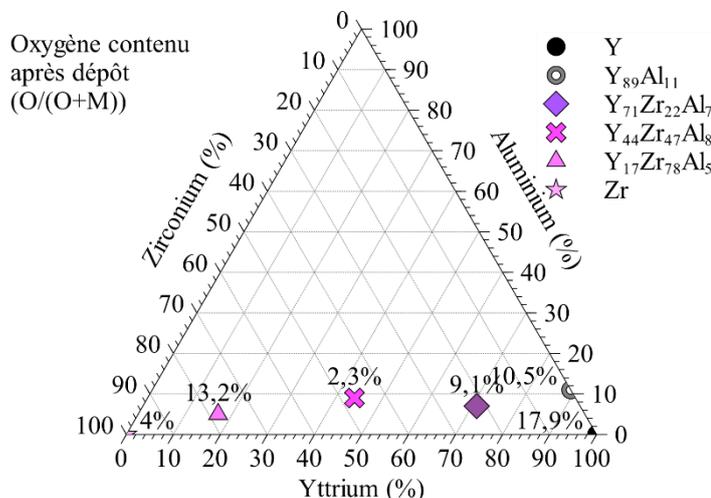


Figure IV-34 : Composition en oxygène d'alliages Y-Zr non recuits

Pour les échantillons d'yttrium-zirconium, nous constatons une oxydation plus faible que pour l'yttrium pur (Figure IV-34).

L'alliage contenant le moins d'oxygène (2 %<sub>at.</sub>) est l'échantillon de composition intermédiaire ( $Y_{44}Zr_{47}Al_8$ ). L'alliage riche en yttrium contient 9 %<sub>at.</sub> d'oxygène. L'alliage avec un faible taux d'yttrium contient beaucoup d'oxygène (13 %<sub>at.</sub> environ), par rapport au zirconium pur (4 %<sub>at.</sub>). Cela pourrait s'expliquer par l'aspect plus structuré du film observé par MEB (Figure IV-23). Mais de manière globale, il est difficile de conclure car la quantité d'aluminium est relativement importante et son rôle est inconnu.

**Alliages Y-V**

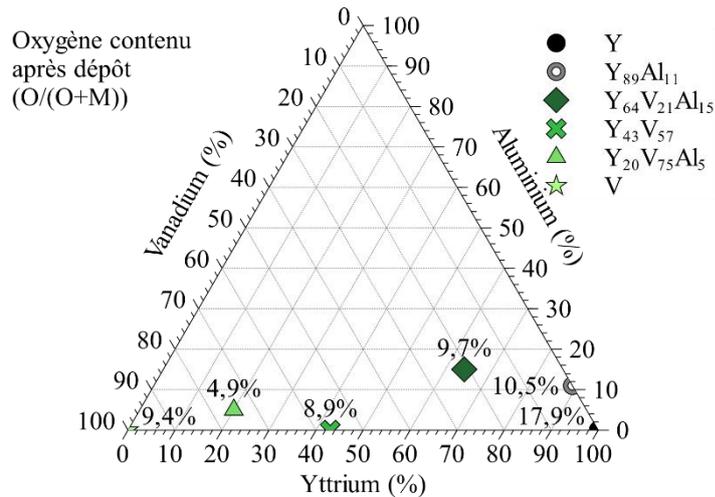


Figure IV-35 : Composition en oxygène d'alliages Y-V non recuits

Dans le cas des alliages d'yttrium-vanadium, nous constatons une oxydation plutôt faible. Elle reste inférieure à 10 % pour tous les alliages (Figure IV-35).

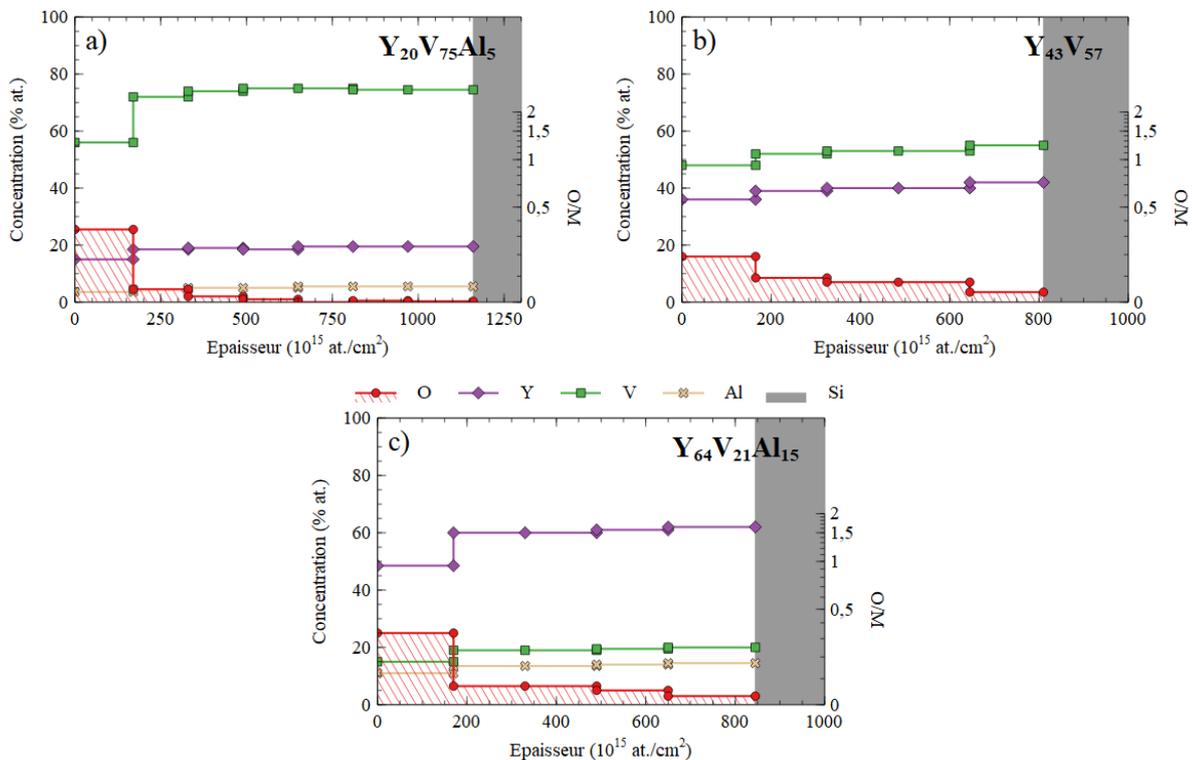


Figure IV-36 : Profils d'oxygène des alliages Y-V non recuits

L'alliage  $Y_{20}V_{75}Al_5$  est celui qui contient le moins d'oxygène, c'est aussi celui qui présente la plus forte barrière d'oxydation (Figure IV-36-a). La première couche contient un taux d'oxygène de l'ordre de 25 % tandis qu'il est < 5 % dans la seconde et quasi nul dans les suivantes.

L'alliage  $Y_{43}V_{57}$  (Figure IV-36-b) possède au contraire un gradient plus faible et une quantité d'oxygène globalement plus élevée : de l'ordre 16 % dans la première couche, de 9 à 4 % dans les suivantes et une faible épaisseur de  $SiO_2$  à l'interface du substrat (quelques  $10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>, non représentés sur la figure).

Dans le cas de l'alliage riche en yttrium (Figure IV-36-c), la tendance est intermédiaire. Une quantité de 5 à 2 % d'oxygène se retrouve dans le volume tandis que la première couche est composée de 25 % d'oxygène. Nous retrouvons aussi une faible épaisseur de  $SiO_2$  à l'interface avec le substrat (quelques  $10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>).

### Alliages Y-Ti

Dans le cas des alliages Y-Ti, nous constatons une oxydation importante du film  $Y_9Ti_{91}$  et bien plus faible pour les deux autres alliages étudiés (Figure IV-37). Les observations MEB réalisées (Figure IV-27) montrent des grains de surface plus gros et un fort relief de surface créant une surface effective importante.

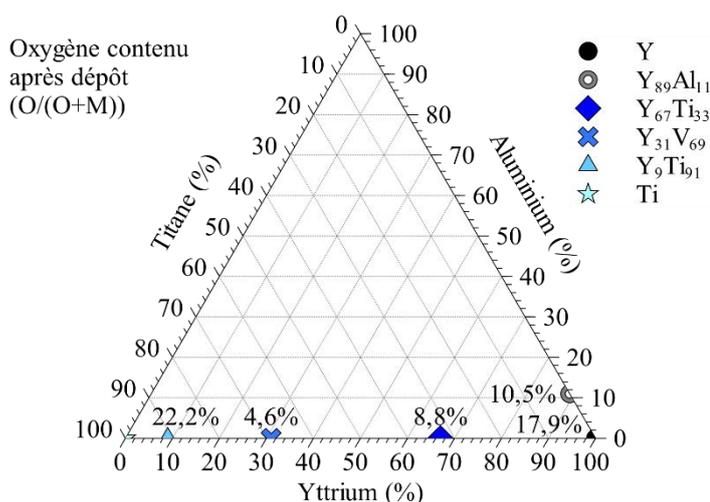


Figure IV-37 : Composition en oxygène d'alliages Y-Ti après dépôt

Pour déterminer si cette structure engendre une porosité dans le film, nous avons associé les mesures d'épaisseur par profilométrie mécanique réalisées juste après évaporation et les mesures IBA qui donnent une épaisseur en nombre d'atomes. La première observation est que l'épaisseur des films varie (Tableau IV-8). Cela est probablement dû au creusement variable et non maîtrisé de la cible lorsque le faisceau d'électron est trop concentré (tout en évitant la contamination en aluminium), ce qui rend complexe la maîtrise de l'épaisseur du film.

Composition	$Y_9Ti_{91}$	$Y_{31}Ti_{69}$	$Y_{67}Ti_{33}$	Y
Épaisseur (nm)	306	253	186	163
Épaisseur ( $10^{15}$ atM/cm <sup>2</sup> )	1689	1109	720	422
Densité ( $10^{15}$ at.cm <sup>-2</sup> .nm <sup>-1</sup> ou $10^{22}$ at.cm <sup>-3</sup> )	5,52	4,38	3,87	2,59
Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	4,73	4,41	4,84	3,82

Tableau IV-8 : Calcul de la densité des films Y-Ti à partir des mesures d'épaisseur par profilométrie et RBS

Néanmoins, l'épaisseur mesurée par IBA (en atomes par cm<sup>2</sup>) n'évolue pas dans les mêmes proportions, ce qui nous permet d'évaluer la variation de densité des alliages (Figure IV-38). Pour ce calcul, les atomes légers sont ignorés car supposés ne pas intervenir dans la variation d'épaisseur avant

recuit, car en trop faible quantité. Les densités sont exprimées en densité atomique ( $\text{at}/\text{cm}^3$ ) et massique ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) et comparées aux valeurs attendues à partir d'une loi de mélange linéaire pour la densité massique. Les densités massiques et masses molaires utilisées pour le calcul proviennent du Tableau II-2.

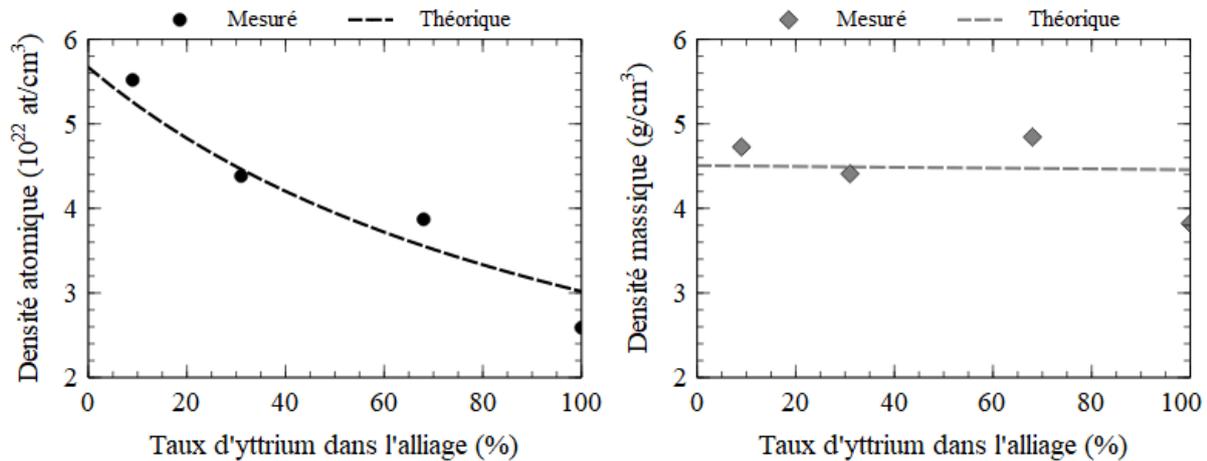


Figure IV-38 : Variation de densité atomique et massique des films Y-Ti mesurée et comparaison à une loi de mélange entre les deux composés purs Ti et Y

La densité mesurée est à chaque fois assez proche de celle attendue, en particulier pour la densité du film  $\text{Y}_9\text{Ti}_{91}$ , ce qui indique que le film n'est pas poreux mais juste très texturé en surface. C'est donc à la fois la surface plus importante de ce film, la structure colonnaire et la composition spécifique des joints de grains et des grains qui favorise la sorption d'oxygène en très grande profondeur, et donc en très grande quantité.

Les profils de concentration sont déterminés par NRA pour ces trois alliages (Figure IV-39).

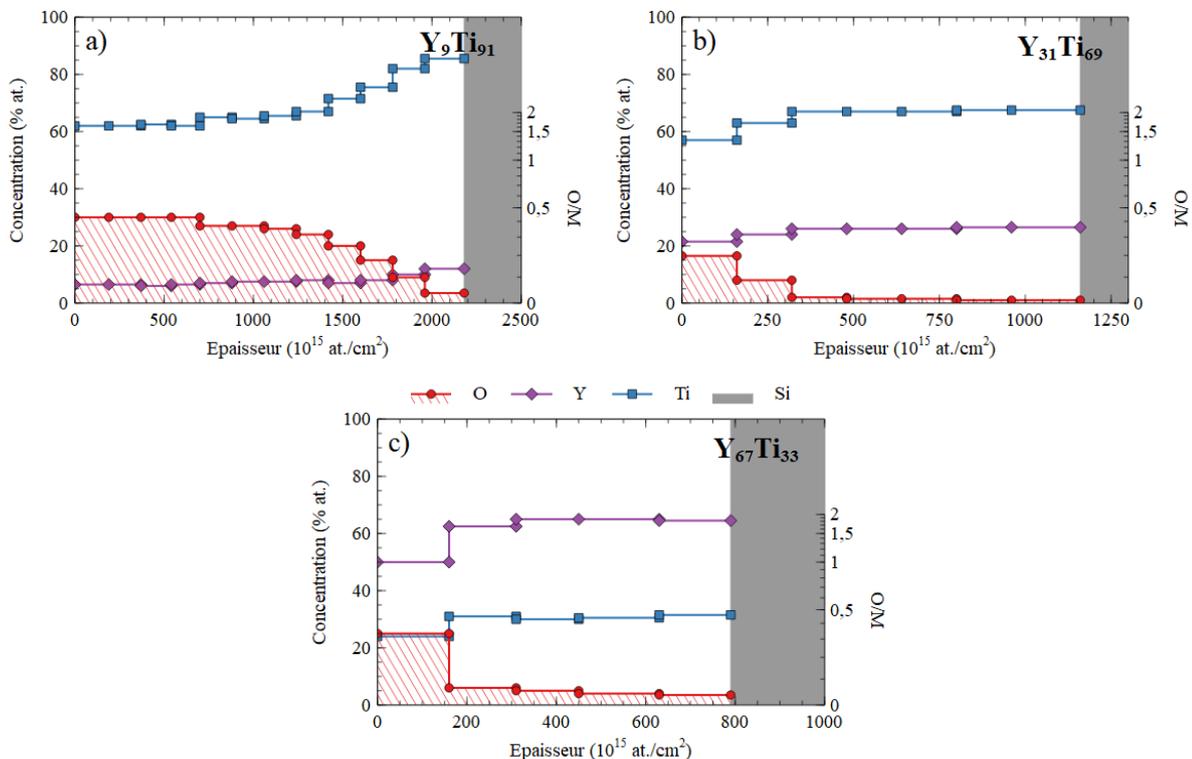


Figure IV-39 : Profils en profondeur des films minces d'alliages Y-Ti avant traitement thermique

Nous constatons qu'en raison de cette structure, avant même l'étape d'activation thermique le film contient beaucoup d'oxygène (20 à 30 %<sub>at.</sub>) jusqu'à environ  $1500 \cdot 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> de profondeur (Figure IV-39-a). Cette quantité d'oxyde extrêmement importante lui retire une grande partie de sa capacité de sorption.

Dans le cas des deux autres composés d'alliages (Figure IV-39-b, c), nous constatons une couche d'oxyde en surface seulement. La résolution de la technique étant d'environ  $150 \cdot 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> dans les premières couches, s'il existe une couche d'oxyde pur dans les premiers nanomètres il n'est pas possible de quantifier exactement son épaisseur. Néanmoins, nous constatons que la quantité globale d'oxygène est plus importante lorsque la proportion d'yttrium est plus importante dans l'alliage.

### ***3.3. Etudes de l'activation et de la sorption de films recuits ex situ***

#### ***3.3.1. Présentation des films***

Un très grand nombre d'échantillons ont été recuit en four tubulaire sous flux d'argon contenant des impuretés résiduelles (voir Chapitre III). Les recuits ont été réalisés 150 ( $\pm$  5) jours après dépôts pour les films d'alliages, 7 jours après dépôt dans le cas de l'yttrium. L'aspect des films après traitement thermique est montré dans la Figure IV-40. Nous avons observé que certains des films recuits à haute température ( $\geq$  350 °C) ont été dégradés à l'échelle microscopique, notamment ceux portant les compositions d'alliage Y-Zr. En conséquence, les analyses RBS et NRA ont montré pour certains une perte de matière métallique jusqu'à 50 % atomique. Ainsi, nous avons choisi de les retirer de l'étude.



Figure IV-40 : Films getter d'alliages après recuit ex situ à différentes températures

### 3.3.2. Mesures électriques et par faisceau d'ions de la sorption d'atomes légers

Les différents échantillons peuvent posséder des épaisseurs variables en raison de densités différentes ou de variations du flux d'évaporation par creusement du matériau. Ainsi, afin de comparer les échantillons entre eux, le nombre de d'atomes d'oxygène contenu dans chaque film est normalisé par le nombre d'atomes métalliques. Les mesures électriques ont été réalisées dès la sortie de four. Les mesures par IBA ont été réalisées environ 130 jours après traitement thermique.

#### 3.3.2.1. Alliage Y-Al

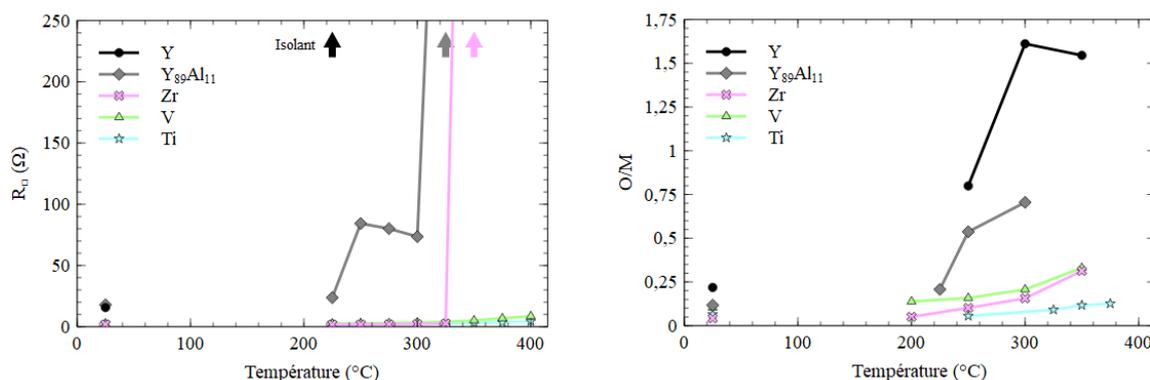


Figure IV-41 : Caractéristiques électriques et de sorption des films de métaux purs et d'alliage Y-Al après recuit ex situ

Une seule composition de cet alliage est disponible car il a été réalisé par contamination à l'aluminium lors de l'évaporation.

Contrairement au film d'yttrium pur, la résistance  $R_{\square}$  reste mesurable après traitement thermique, pour les températures inférieures ou égales à 300 °C (Figure IV-41). Nous constatons que la résistance  $R_{\square}$  n'évolue pratiquement pas après traitement thermique à 225 °C ( $R_{\square \text{ initial}} = 18 \Omega$  ;  $R_{\square 225^{\circ}\text{C}} = 24 \Omega$ ) puis augmente ( $R_{\square 250^{\circ}\text{C}} = 84 \Omega$ ) et semble se maintenir jusqu'à 300 °C, puis tous les échantillons sont isolants.

Les échantillons qui ont pu être caractérisés par NRA proviennent de ces travaux de thèse (Y, Y-Al) ou d'études précédentes (Zr, V). Globalement tous les films présentent une quantité globale d'oxygène plus faible que pour le film d'yttrium pur. A 225 °C, seuls  $52.10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> d'oxygène ont été absorbés dans le film  $Y_{89}Al_{11}$ , soit 17 %<sub>at.</sub> dans le film. En revanche, à 250 °C une forte incorporation d'oxygène a eu lieu ( $241.10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>) équivalente à celle absorbé par le film d'yttrium pur ( $238.10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>). Nous constatons en revanche une absorption peu importante entre 250 et 300 °C avec seulement  $337.10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> d'oxygène absorbés à cette température, *i. e.* bien inférieure à la concentration d'oxygène dans le film mince d'yttrium pur ( $654.10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>). Ce palier entre 250 et 300 °C est en accord avec les mesures de  $R_{\square}$  précédemment décrites.

Pour cet échantillon, des mesures ERDA ont également été réalisées (Figure IV-42).

L'analyse ERDA permet d'identifier une sorption d'hydrogène par le film  $Y_{89}Al_{11}$  plus importante que dans le film d'yttrium pur. C'est un exemple de sérendipité, l'aluminium considéré jusqu'alors comme une pollution aurait permis d'augmenter la quantité d'hydrogène absorbé par le film getter. Cela peut être dû à une meilleure sorption de l'hydrogène, comme à une moins bonne sorption de l'oxygène, agissant comme barrière pour l'hydrogène ou encore à un effet de structure. A ce stade de nos études, nous ne pouvons pas privilégier l'une ou l'autre de ces hypothèses. Par ailleurs, comme pour l'yttrium pur, une partie de l'hydrogène est détecté dans le silicium.

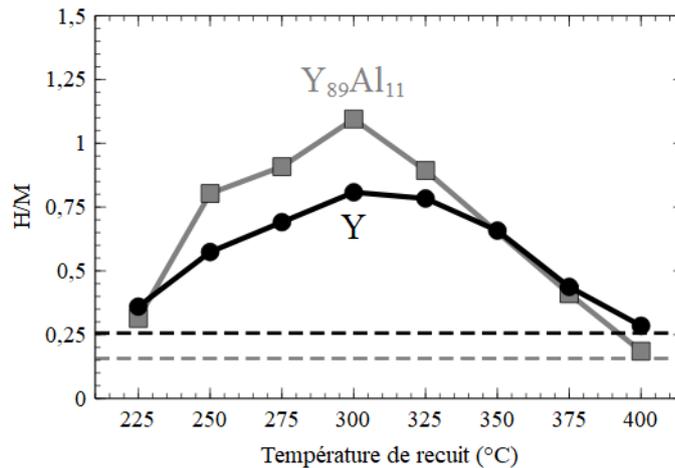


Figure IV-42 : Quantité d'hydrogène normalisée contenue dans des films d'yttrium et  $Y_{89}Al_{11}$  après recuit *ex situ*

Une grande quantité d'hydrogène a été piégée dans le film après un recuit à 250 °C. Nous constatons une fois encore un maximum de sorption vers 300 °C. Après cette température, la quantité d'hydrogène est de moins en moins importante. A 400 °C, elle est à peu près équivalente à la quantité avant recuit.

### 3.3.2.2. Alliages Y-Zr

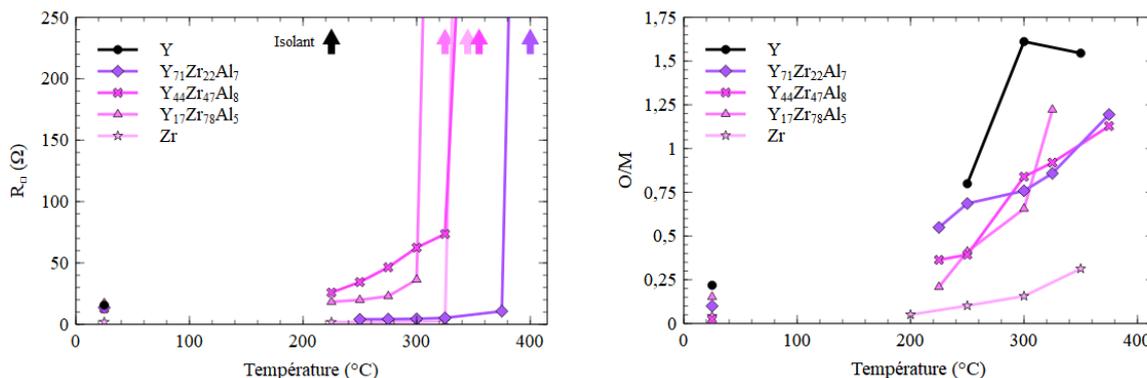


Figure IV-43 : Caractéristiques électriques et sorption d'oxygène des films d'alliages Y-Zr après recuit *ex situ*

La résistance  $R_{\square}$  des films augmente avec la température de recuit (Figure IV-43). Tous deviennent isolants à une température donnée. De manière globale, plus l'alliage contient de l'yttrium, plus la résistance augmente avant que l'échantillon ne devienne isolant, sauf pour  $Y_{71}Zr_{22}Al_7$  qui possède les plus basses valeurs de résistance  $R_{\square}$  après recuit. La structure particulière des alliages Y-Zr (solution solide) et la présence d'aluminium rend difficile l'interprétation de leur comportement électrique.

A l'aide de l'analyse *ex situ* des films par NRA (Figure IV-43) nous observons que le rapport O/M dans les films est de l'ordre de 0,75 après traitement thermique à 300 °C pour l'ensemble des compositions, moins que l'yttrium pur (> 1,5). Nous notons aussi qu'à basse température (225 °C) c'est l'alliage riche en yttrium qui présente la plus forte quantité d'oxygène avec un rapport O/M = 0,55 dans le volume contre 0,35 et 0,20 respectivement pour  $Y_{44}Zr_{47}Al_8$  et  $Y_{71}Zr_{22}Al_7$ . Par ailleurs, aucun échantillon ne contient plus de 55 % d'oxygène (O/M = 1,25) à haute température.

### 3.3.2.3. Alliages Y-V

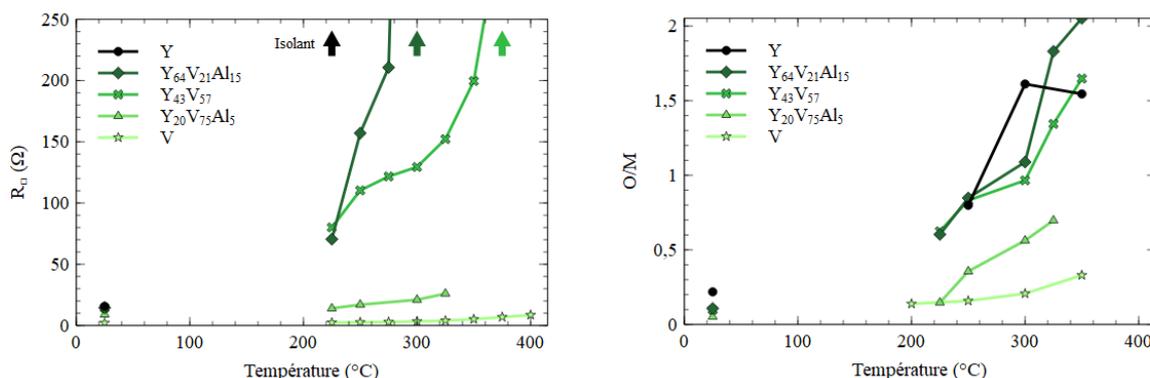


Figure IV-44 : Caractéristiques électriques et sorption d'oxygène des films d'alliages Y-V après recuit ex situ

Dans le cas d'alliages Y-V, les mesures électriques et NRA sont en concordance et indiquent une incorporation d'oxygène de plus en plus importante en fonction de la température et à mesure que le taux d'yttrium dans le film augmente (Figure IV-44).

Pour plusieurs échantillons, et cela est particulièrement visible pour  $Y_{43}V_{57}$  à la fois en mesure de  $R_{\square}$  et en NRA, nous constatons une inflexion de croissance entre 250 et 300 °C. Nous pensons que la sorption d'oxygène est particulièrement forte avant 250 °C puis qu'elle est stable sur ce palier, avant de reprendre au-delà de 300 °C. Il est donc possible qu'il existe une double activation, comme nous le discuterons dans le Chapitre V.

Nous constatons que le taux d'oxygène dans le film dépasse celui de l'yttrium et atteint un niveau de 67 % à 350 °C pour l'alliage  $Y_{64}V_{21}Al_{15}$ , soit  $O/M = 2$ , dépassant la composition limite théorique de  $Y_2O_3$  alors même que le vanadium est minoritaire. Une phase mixte est donc probablement formée ou bien l'oxygène est solubilisé dans le film. Pour les échantillons contenant de l'aluminium, aucune trace de celui-ci n'est visible en DRX. Par ailleurs, nous rappelons que son rôle sur la sorption ou la structure n'est pas connu.

Les mesures d'ERDA réalisées sur l'alliage  $Y_{43}V_{57}$  après recuit à différentes températures montrent une incorporation d'hydrogène dans le film maximale de  $140.10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> environ à 225 °C (Figure IV-45), ce qui reste faible par rapport à l'yttrium. Nous constatons également que pour les recuits au-delà de 325 °C, le film contient moins d'hydrogène qu'avant recuit.

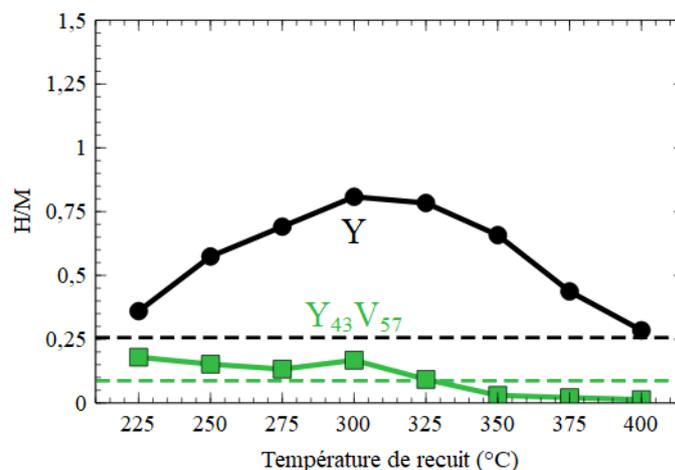


Figure IV-45 : Quantité d'hydrogène normalisée contenue dans des films d'yttrium et  $Y_{43}V_{57}$  après recuit ex situ

Ainsi, à 250 °C au moins deux alliages Y-V dépassent les très bonnes performances de sorption d'oxygène réalisées par l'yttrium. En revanche la sorption d'hydrogène reste faible sur le seul alliage testé. Des mesures ERDA complémentaires sur les autres alliages doivent être réalisées.

Par ailleurs, nous constatons que plus la quantité d'yttrium est grande dans l'alliage, meilleure est la capacité de sorption de l'oxygène, permettant de dépasser très largement les performances du vanadium seul. Aussi, allier l'yttrium à ce métal a permis de stabiliser son état à conditions ambiantes sans dégrader sa capacité de sorption de l'oxygène, voire même de l'améliorer.

### 3.3.2.4. Alliages Y-Ti

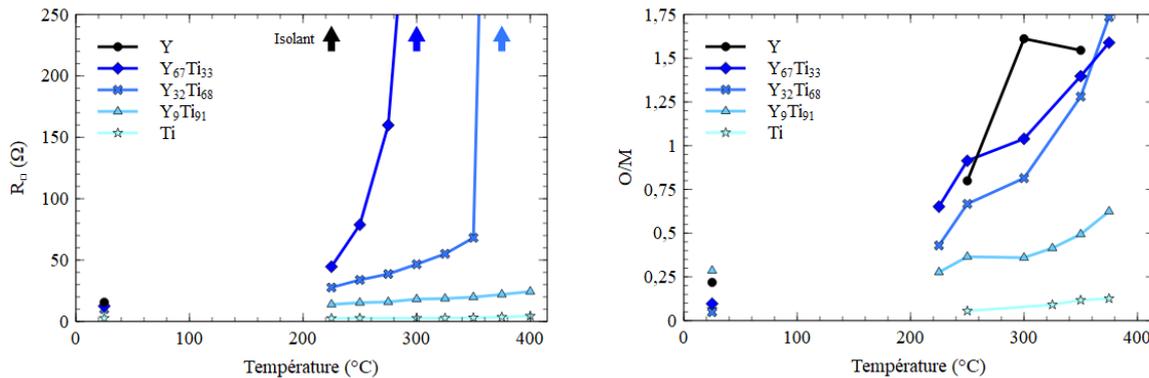


Figure IV-46 : Caractéristiques électriques et sorption d'oxygène des films d'alliages Y-Ti après recuit ex situ

Dans le cadre de l'étude de films d'alliages Y-Ti, nous n'avons pas pu réaliser de mesures NRA de films de titane pur, mais nous savons que la sorption d'oxygène est quasi nulle à basse température (< 300 °C). En revanche, les analyses NRA de films d'alliages ont été réalisées et sont présentées Figure IV-46.

Du fait d'une saturation en oxygène de la surface à température ambiante, l'alliage  $Y_9Ti_{91}$  présente une faible capacité de sorption après recuit. Le titane étant prédominant, la sorption à basse température est difficile.

Comme pour les autres alliages, nous constatons que plus l'alliage contient d'yttrium, plus la sorption d'oxygène est facilitée. Cela est en concordance avec les mesures électriques :  $R_□$  augmente avec le taux d'yttrium et la température à laquelle le film devient isolant diminue avec ce taux.

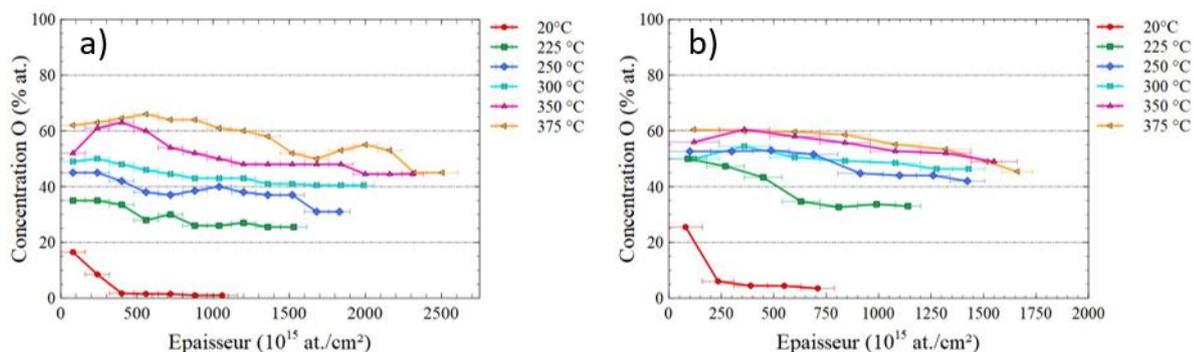


Figure IV-47 : Profils évolutifs de la quantité d'oxygène dans les films minces d'alliage Y-Ti après recuits ex situ a)  $Y_{31}Ti_{69}$  ; b)  $Y_{67}Ti_{33}$

En étudiant plus finement la manière dont s'incorpore l'oxygène, par l'extraction des profils de concentration selon l'épaisseur (Figure IV-47), nous constatons que l'oxygène est absorbé dans toute

l'épaisseur du film et pas seulement en surface. Le gradient de concentration d'oxygène est relativement faible pour l'ensemble des températures de recuit.

A 225 °C, le film  $Y_{31}Ti_{69}$  contient 25 à 35 % d'oxygène par rapport à la quantité d'atomes métalliques. L'absence de fort gradient nous laisse penser que la diffusion de l'oxygène a lieu en profondeur. A 375 °C, il contient 60 à 65 % d'oxygène en surface et 45 à 55 % en profondeur. Le film est proche d'une saturation complète. Après ce traitement thermique, le film  $Y_{31}Ti_{69}$  est passé d'une épaisseur de 1150 à 2600 at/cm<sup>2</sup>.

Dans le cas du film  $Y_{67}Ti_{33}$ , nous constatons une incorporation beaucoup plus importante à 225 °C : de l'ordre de 45 % dans la première moitié du film (50 % dans la première couche de surface), et 35 % dans la seconde partie. Dès 250 °C, l'intégralité du film contient plus de 40 % d'oxygène alors que ce seuil n'est franchi qu'à 300 °C avec l'autre alliage.

L'oxygène est introduit dès 225 °C dans toutes les couches du matériau. Pourtant les mesures électriques n'indiquent pas que l'échantillon devient isolant. Cela signifie que malgré la formation d'oxyde, le passage des électrons est encore possible. Nous pensons donc qu'il existe une oxydation préférentielle des grains d'yttrium vis-à-vis des grains de titane. La visualisation de phase d'oxyde d'yttrium et de  $YTiO_3$  sur des mesures préliminaires de DRX, mais sans trace d'oxyde de titane vont également dans ce sens. Nous verrons par la suite (Chapitre V - 6) que les mesures effectuées en NRA *in situ* sur  $Y_{31}Ti_{69}$  corroborent cette hypothèse.

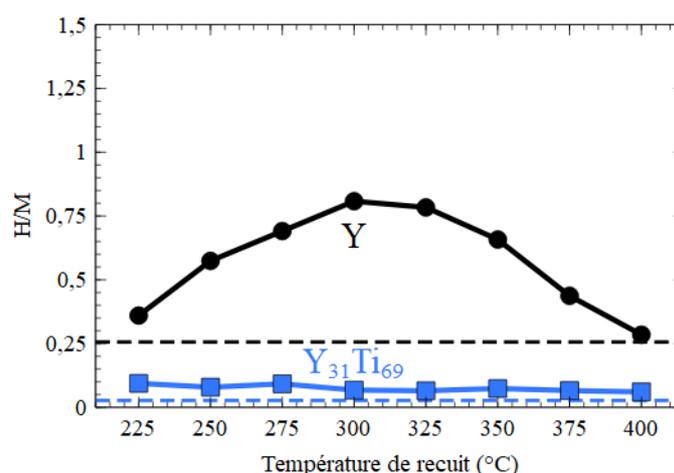


Figure IV-48 : Quantité d'hydrogène contenu dans des films d'yttrium et  $Y_{31}Ti_{69}$  après recuit *ex situ*

L'analyse du taux d'hydrogène contenu dans l'alliage  $Y_{31}Ti_{69}$  après recuit *ex situ* montre, comme pour  $Y_{43}V_{57}$ , une quantité d'hydrogène très inférieure à celle absorbée par l'yttrium. Nous ne distinguons pas d'évolution particulière en fonction de la température.

Des analyses de la composition d'hydrogène en fonction de la température doivent être menées sur d'autres compositions d'alliages pour compléter cette analyse.

### 3.4. Mesures électriques *in situ*

Les différents films ont également été étudiés en conditions de mesures *in situ*, *i. e.* dans une atmosphère contrôlée lors de la montée en température. Deux techniques d'analyse en temps réel ont été utilisées : les mesures électriques et les analyses par faisceau d'ions. Les analyses *in situ* par IBA feront l'objet à elles seules du prochain chapitre du fait de leur spécificité. Comme pour l'yttrium, les

échantillons ont été caractérisés dans un vide secondaire de  $10^{-6}$  mbar puis, pour certains, avec un vide dégradé par une microfuite d'air à  $10^{-3}$  mbar.

### 3.4.1. Analyses électriques in situ en temps réel de l'activation

#### 3.4.1.1. Alliage Y-Al

Nous comparons les résistances des différents alliages en nous basant sur la mesure de  $R_{\square}$  avant recuit, au début du palier à 250 °C, à la fin de ce palier et après recuit. Nous comparerons en particulier la variation de résistance pendant la mesure et pendant le palier. Ces variations sont exprimées dans le Tableau IV-9.

Pour l'alliage  $Y_{89}Al_{11}$  (Figure IV-49), nous constatons une diminution importante de la résistance  $R_{\square}$  au début du palier puis une augmentation constante jusqu'à la fin du recuit. A l'arrêt du chauffage la résistance  $R_{\square}$  augmente avec la température, par l'effet du TCR.

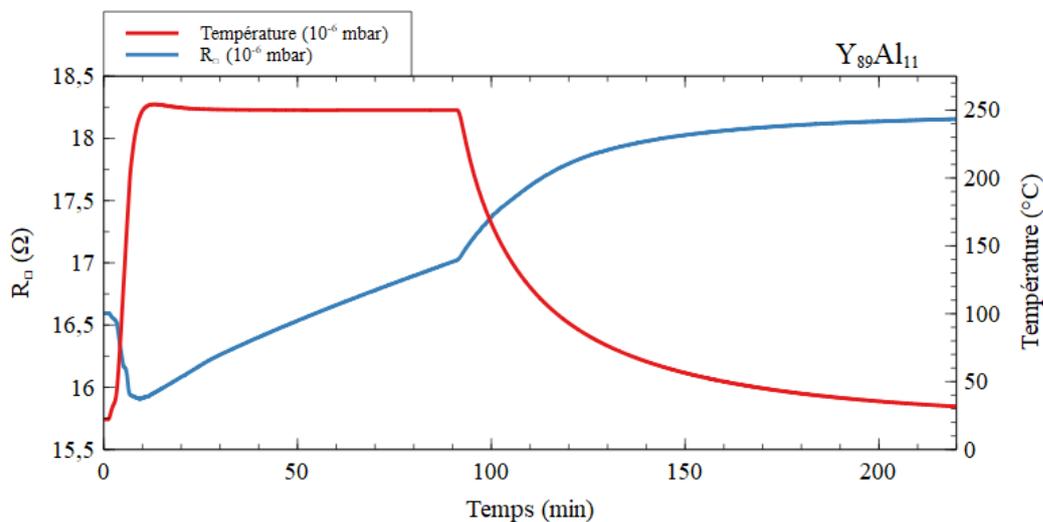


Figure IV-49 :  $R_{\square}$  de  $Y_{89}Al_{11}$  en fonction du temps lors un recuit à 250 °C sous  $10^{-6}$  mbar d'air

L'étude de la résistance mesurée en fonction de la température (Figure IV-50) nous indique que la variation de résistance pendant le chauffage jusqu'à 250 °C a lieu avec des changements de pentes, ce qui montre qu'il y a des modifications du matériau (chimiques ou structurales).

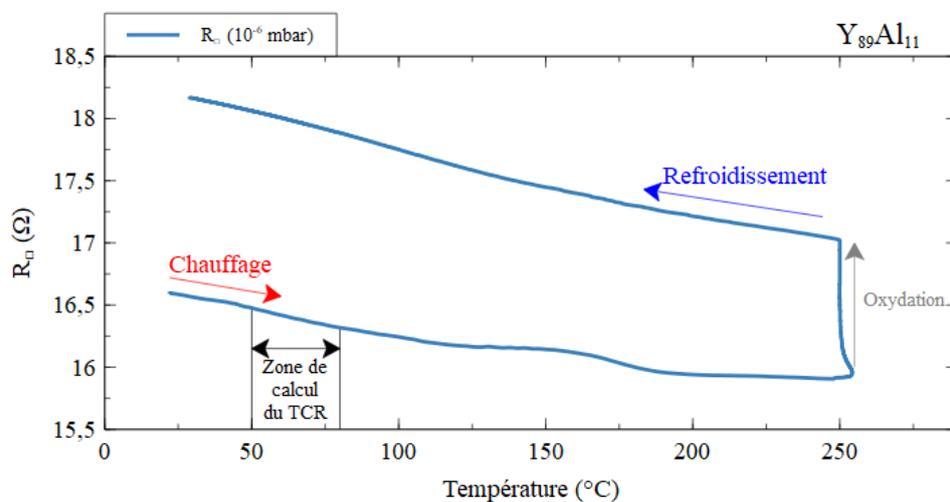


Figure IV-50 :  $R_{\square}$  de  $Y_{89}Al_{11}$  en fonction de la température pendant un recuit à 250 °C sous  $10^{-6}$  mbar d'air

Les observations comparables qui peuvent être effectuées sont les valeurs du TCR à température ambiante avant et après le recuit (dans la gamme 50 – 80 °C). Concernant l'alliage  $Y_{89}Al_{11}$ , la valeur de TCR calculée à basse température est de  $-3,2 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , elle a peu varié après recuit :  $-3,4 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .

Le Tableau IV-9 permet de comparer l'échantillon d' $Y_{89}Al_{11}$  à l'yttrium pur par comparaison de la variation de résistance pendant le palier et pendant toute la durée de la mesure. Entre les deux échantillons, ce qui interpelle le plus est l'inversion de TCR. L'insertion d'aluminium permet d'atteindre un TCR négatif, ce qui indique un désordre plus important dans l'échantillon. La variation de résistance est plus grande pour l'échantillon d'yttrium pur mais cela ne constitue pas une différence très importante.

Alliage	Variation pendant le palier (%)	Variation totale (%)	TCR avant recuit ( $^\circ\text{C}^{-1}$ )	TCR après recuit ( $^\circ\text{C}^{-1}$ )
<b>à <math>10^{-6}</math> mbar</b>				
$Y_{89}Al_{11}$	+ 6,9	+ 9,5	$-3,2 \cdot 10^{-4}$	$-3,4 \cdot 10^{-4}$
$Y_{100}$	+ 15,5	+ 24,2	$+9,0 \cdot 10^{-4}$	$+5,4 \cdot 10^{-4}$

Tableau IV-9 : Grandeurs caractéristiques extraites des mesures  $R_{\square}$  in situ pour  $Y_{100}$  et  $Y_{89}Al_{11}$

### 3.4.1.2. Alliages Y-Zr

Dans le cas des films d'alliages formés avec le zirconium, nous constatons une tendance très marquée entre la quantité d'yttrium dans le film et la variation de résistance  $R_{\square}$ . Les tendances sont décrites dans la suite, échantillon par échantillon.

#### $Y_{17}Zr_{78}Al_5$

Pour l'échantillon d'alliage Y-Zr avec une faible teneur en yttrium (Figure IV-51), la résistance  $R_{\square}$  évolue faiblement entre le début et la fin du recuit (environ 0,3  $\Omega$ ). Néanmoins, pendant l'augmentation de température ainsi qu'au refroidissement, des variations sont observables la pente de la résistance. Pour mieux les distinguer nous traçons  $R_{\square}$  en fonction de la température (Figure IV-52).

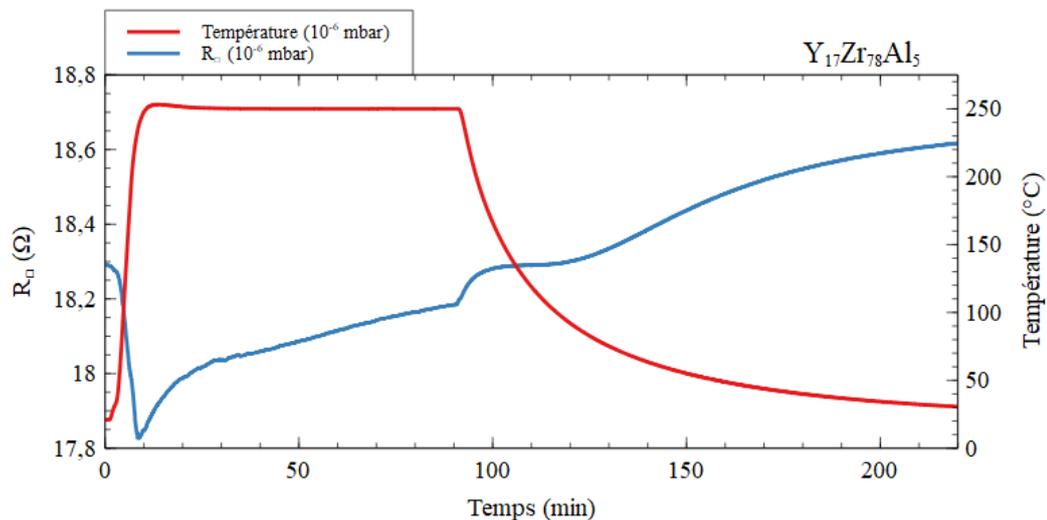


Figure IV-51 :  $R_{\square}$  de  $Y_{17}Zr_{78}Al_5$  en fonction du temps lors un recuit à 250 °C sous  $10^{-6}$  mbar d'air

Nous détectons une variation importante de la pente entre 200 et 250 °C lors du chauffage. Il y a d'abord une chute de résistance puis une inversion du signe de la pente entre 235 et 250 °C environ. Lorsque le palier de 250 °C est atteint, la résistance du film augmente légèrement. On peut supposer qu'il s'agit de l'activation du film mais elle reste contenue. L'augmentation de résistance à partir de 235 °C serait donc probablement due au même phénomène, commençant juste avant d'atteindre la température de palier fixée.

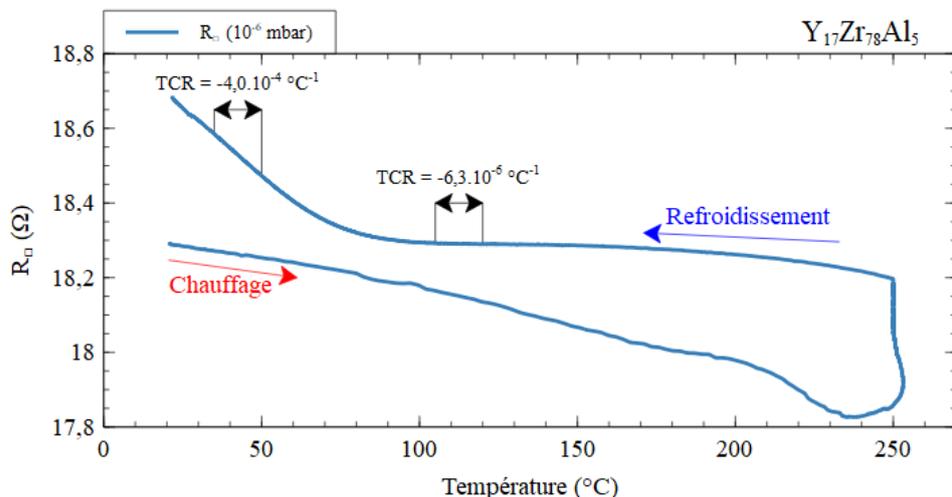


Figure IV-52 :  $R_{\square}$  de  $Y_{17}Zr_{78}Al_5$  en fonction de la température pendant un recuit à 250 °C sous  $10^{-6}$  mbar d'air

Lors du refroidissement, le TCR change de manière très importante entre 90 et 60 °C. Il est évalué à  $-6,3 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$  entre 120 et 105 °C (soit quasi-nul) tandis qu'il est de  $-4,0 \cdot 10^{-4} \text{ °C}^{-1}$  entre 50 et 35 °C (Figure IV-52). Ce changement de TCR au refroidissement est observé pour presque tous les échantillons d'alliages Y-Zr, Y-V et Y-Ti. Il est en général plus prononcé pour les alliages à faible et moyenne teneur en yttrium, souvent entre 100 et 80 °C. Nous supposons qu'il peut s'agir d'un changement de phase du matériau, que nous n'avons pas pu identifier pour le moment.

#### $Y_{44}Zr_{47}Al_8$ et $Y_{71}Zr_{22}Al_7$

Pour les deux autres compositions d'alliages, nous retrouvons un comportement plus typique, avec une augmentation de résistance constante pendant le palier de température. Pour ces deux autres échantillons, des mesures sous micro-fuite d'air à  $10^{-3}$  mbar ont été également effectuées. Cette insertion de gaz a permis une augmentation d'un facteur 2 de  $R_{\square}$  pour l'alliage de composition intermédiaire. Cela n'a en revanche pas eu d'effet notable sur l'alliage riche en yttrium dont la résistance avait déjà beaucoup augmenté à  $10^{-6}$  mbar (voir Tableau IV-10).

Alliage	Variation pendant le palier (%)	Variation totale (%)	TCR avant recuit ( $\text{°C}^{-1}$ )	TCR après recuit ( $\text{°C}^{-1}$ )
<b>à <math>10^{-6}</math> mbar</b>				
$Y_{17}Zr_{78}Al_5$	+ 1,9	+ 2,1	$-7,5 \cdot 10^{-5}$	$-4,0 \cdot 10^{-4}$
$Y_{44}Zr_{47}Al_8$	+38,9	+ 50,8	$-2,1 \cdot 10^{-4}$	$-5,6 \cdot 10^{-4}$
$Y_{71}Zr_{22}Al_7$	+ 70,1	+ 91,0	$-6,0 \cdot 10^{-5}$	$-5,0 \cdot 10^{-4}$
$Y_{100}$	+ 15,5	+ 24,2	$+9,0 \cdot 10^{-4}$	$+5,4 \cdot 10^{-4}$
<b>à <math>10^{-3}</math> mbar</b>				
$Y_{17}Zr_{78}Al_5$	-	-	-	-
$Y_{44}Zr_{47}Al_8$	+ 71,6	+ 96,1	$-2,1 \cdot 10^{-4}$	$-6,2 \cdot 10^{-4}$
$Y_{71}Zr_{22}Al_7$	+ 62,6	+ 82,7	$-6,0 \cdot 10^{-5}$	$-4,8 \cdot 10^{-4}$
$Y_{100}$	+ 15,9	+ 23,4	$+9,0 \cdot 10^{-4}$	$+5,4 \cdot 10^{-4}$

Tableau IV-10 : Grandeurs caractéristiques extraites des mesures  $R_{\square}$  in situ pour l'yttrium et les alliages Y-Zr

De manière globale, à  $10^{-6}$  mbar, nous constatons que l'augmentation de  $R_{\square}$  est plus importante pour les alliages riches en yttrium. Cette augmentation de résistance est attribuée en première instance à l'oxyde formé pendant le palier à 250 °C. Le rôle de l'aluminium dans les alliages ternaires reste difficile à établir mais en supposant qu'il reste mineur, nous en déduisons que l'utilisation d'alliages riches en yttrium permet non seulement d'augmenter l'oxydation par rapport au zirconium seul mais aussi par rapport à l'yttrium seul.

Nous en concluons pour chaque échantillon ce qui suit : l'échantillon  $Y_{44}Zr_{47}Al_8$  est manifestement assez réactif mais son oxydation est limitée par la pression ; au contraire l'échantillon  $Y_{71}Zr_{22}Al_7$  est déjà hautement réactif à  $10^{-6}$  mbar, la réaction n'est pas limitée par l'arrivée de nouvelles espèces.

La Figure IV-53 donne la variation de résistance  $R_{\square}$  des alliages après recuit à  $10^{-6}$  mbar.

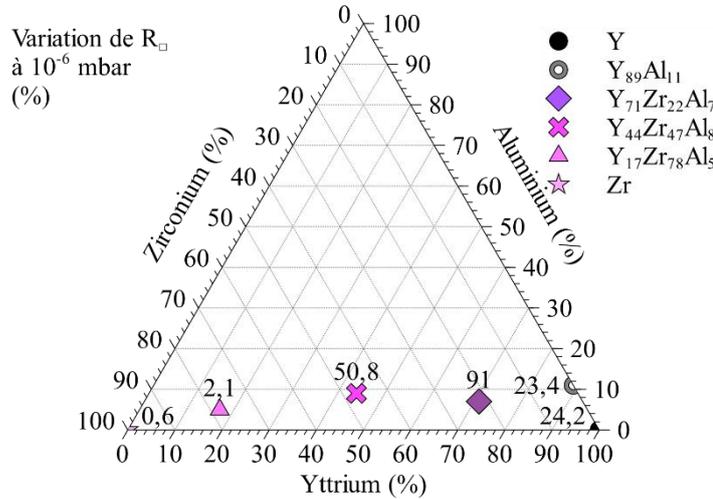


Figure IV-53 : Variation de  $R_{\square}$  des alliages ternaires Y-Zr-Al en fonction de la composition à  $10^{-6}$  mbar

### 3.4.1.3. Alliages Y-V

Dans le cas des échantillons d'alliage Y-V, une tendance de comportement électrique en fonction de la quantité d'yttrium est difficile à dégager à  $10^{-6}$  mbar. Par ailleurs, seul un échantillon a pu être étudié à  $10^{-3}$  mbar, il sera détaillé en dernier.

#### $Y_{20}V_{75}Al_5$ et $Y_{64}V_{21}Al_{15}$

Pour l'échantillon à faible contenu en yttrium, nous retrouvons un comportement typique avec une augmentation de résistance durant le palier (Figure IV-54). La pente diminue légèrement au fur et à mesure du traitement thermique, tendant vers un plateau de saturation mais celui-ci semble encore loin d'être atteint à la fin des 60 minutes à 250 °C. Nous n'avons pas pu réaliser l'expérience avec une fuite d'air de  $10^{-3}$  mbar mais nous pensons au vu de la tendance que la pression est le facteur limitant de la sorption.

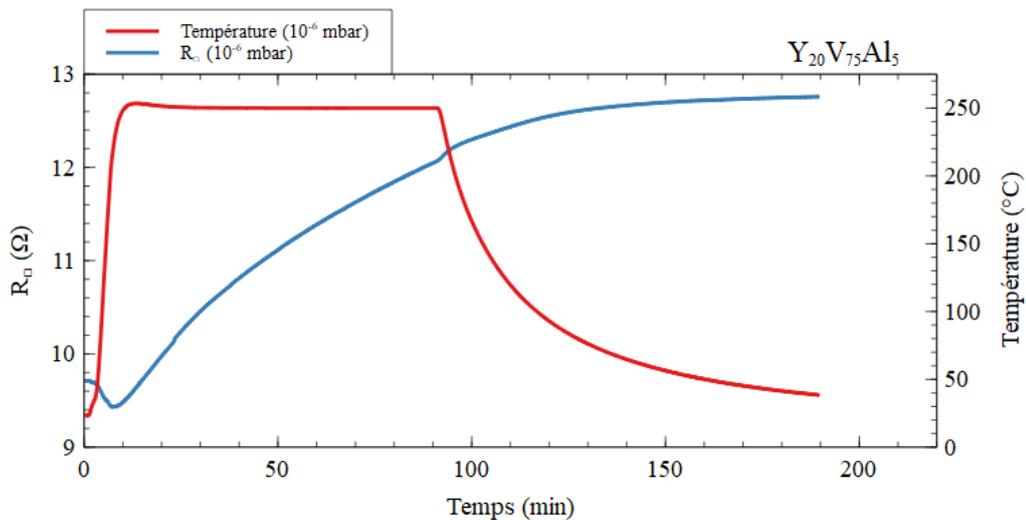


Figure IV-54 :  $R_{\square}$  de  $Y_{20}V_{75}Al_5$  en fonction du temps lors d'un recuit à 250 °C sous  $10^{-6}$  mbar

Pour l'échantillon riche en yttrium, c'est la même tendance mais l'augmentation de résistance est plus importante, sûrement due à une plus grande quantité d'yttrium.

**Y<sub>43</sub>V<sub>57</sub>**

Dans le cas de l'alliage de composition intermédiaire en revanche, la tendance est très différente. A 10<sup>-6</sup> mbar, la variation de résistance durant le recuit est assez faible. La résistance R<sub>□</sub> augmente à partir de 210 °C environ et pendant quelques minutes au début du palier puis fluctue mais reste stationnaire. Il est possible les changements de résistance soient dus à plusieurs changements de structure et/ou à la dissolution de l'oxyde mais elle n'est suivie d'aucune sorption, d'où une stagnation de la résistance. Nous remarquons ensuite deux modifications successives du TCR lors du refroidissement autour de 100 et 80 °C (Figure IV-55).

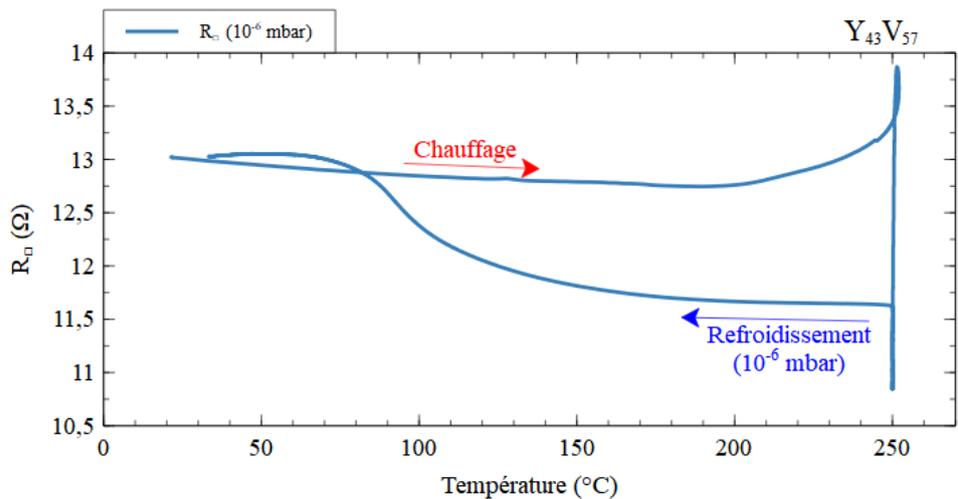


Figure IV-55 : R<sub>□</sub> de Y<sub>43</sub>V<sub>57</sub> en fonction du temps lors d'un recuit à 250 °C sous 10<sup>-6</sup> mbar

Le Tableau IV-11 donne les variations de résistance R<sub>□</sub> pendant le palier et totale à 10<sup>-6</sup> mbar ainsi que les TCR mesurés au début et à la fin du recuit.

Alliage	Variation pendant le palier (%)	Variation totale (%)	TCR avant recuit (°C <sup>-1</sup> )	TCR après recuit (°C <sup>-1</sup> )
<b>à 10<sup>-6</sup> mbar</b>				
Y <sub>20</sub> V <sub>75</sub> Al <sub>5</sub>	+ 27,1	+ 31,4	- 2,0.10 <sup>-4</sup>	- 3,0.10 <sup>-4</sup>
Y <sub>43</sub> V <sub>57</sub>	- 12,7	0	- 4,4.10 <sup>-4</sup>	- 5,4.10 <sup>-5</sup>
Y <sub>64</sub> V <sub>21</sub> Al <sub>15</sub>	+ 61,0	+ 80,7	- 2,0.10 <sup>-4</sup>	- 5,8.10 <sup>-4</sup>
Y <sub>100</sub>	+ 15,5	+ 24,2	+ 9,0.10 <sup>-4</sup>	+ 5,4.10 <sup>-4</sup>

Tableau IV-11 : Grandeurs caractéristiques extraites des mesures R<sub>□</sub> in situ pour l'yttrium et les alliages Y-Ti

La Figure IV-56 donne la variation de résistance R<sub>□</sub> des alliages à 10<sup>-6</sup> mbar. Il est difficile de conclure sur le rôle de l'yttrium dans l'alliage car des comportements très différents sont observés. Un plus grand nombre d'alliages différents doivent être étudiés. Par ailleurs, une étude à 10<sup>-3</sup> mbar doit également être menée, car la pression semble jouer un rôle pour ces alliages.

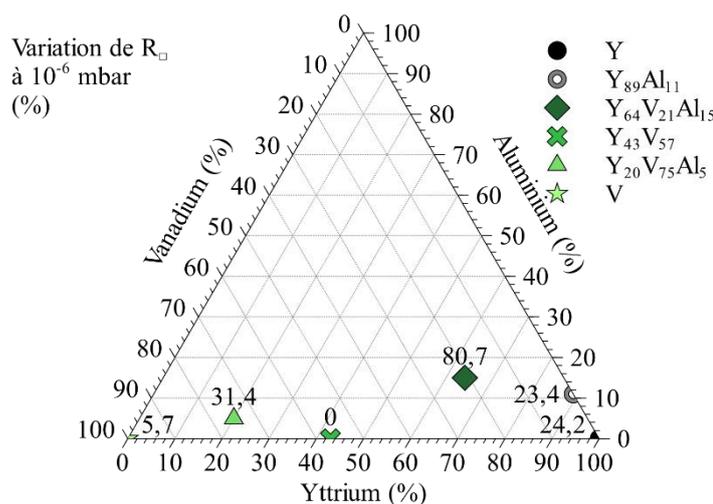


Figure IV-56 : Variation de  $R_{\square}$  des alliages ternaires Y-V-Al en fonction de la composition à  $10^{-6}$  mbar

### 3.4.1.4. Alliages Y-Ti

Dans le cas des alliages Y-Ti, il est particulièrement difficile d'interpréter les mesures électriques car les caractéristiques sont très différentes. Néanmoins l'étude globale de la variation totale pendant l'analyse reste valable pour établir une comparaison des comportements d'alliages.

#### $Y_9Ti_{91}$

Cet échantillon est très oxydé dès le départ, ainsi sa variation de résistance pendant un recuit à  $250^{\circ}\text{C}$  est faible à  $10^{-6}$  mbar. Nous constatons également que l'ajout d'une fuite d'air à  $10^{-3}$  mbar ne change pas la mesure.

Le TCR mesuré à basse température durant le chauffage est positif et vaut  $3,6 \cdot 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ , ce qui est en adéquation avec la microstructure du film (très ordonnée). La résistance diminue fortement au début du palier de température puis augmente lentement.

Au refroidissement, le TCR est toujours positif et à peu près constant jusqu'à  $80^{\circ}\text{C}$  environ puis s'annule.

De manière globale, nous pouvons quand même considérer que la résistance  $R_{\square}$  n'a que très peu évoluée, en raison d'une saturation évidente du film, notamment par comparaison avec les deux autres films d'alliages Y-Ti présentés par la suite.

#### $Y_{31}Ti_{69}$

Dans le cas de l'alliage de composition intermédiaire, nous constatons pendant le plateau une augmentation constante de la résistance  $R_{\square}$  à  $10^{-6}$  mbar, laissant penser à une limitation de la sorption par la quantité d'espèces se présentant à la surface du film. Cela est facilement confirmé par l'expérience réalisée sous  $10^{-3}$  mbar d'air où nous constatons une augmentation de la résistance très importante dans les premières minutes. Puis elle devient de moins en moins importante, tendant vers un plateau. Le TCR est relativement stable pendant le chauffage et le refroidissement, même s'il devient un peu plus négatif entre  $100$  et  $80^{\circ}\text{C}$  lors du refroidissement.

#### $Y_{67}Ti_{33}$

Enfin, pour l'alliage le plus riche en yttrium, le comportement est semblable à celui décrit auparavant mais de façon plus prononcée. L'augmentation de résistance est plus importante à  $10^{-6}$

mbar (Figure IV-57). Le comportement à  $10^{-3}$  mbar s'en voit également affecté car la résistance atteint un maximum et diminue pendant le palier à 250 °C. Ceci montre sûrement une modification de structure ou de composition chimique consécutive à l'oxydation en profondeur du film. Des analyses chimiques de surface *in situ* et/ou de DRX *in situ* doivent être réalisées pour le confirmer. Ceci nous permettrait de déduire des modèles pouvant nous conduire à une interprétation plus précise de ces comportements électriques.

Le Tableau IV-12 résume les mesures électriques *in situ* réalisées sur les alliages Y-Ti.

Alliage	Variation pendant le palier (%)	Variation totale (%)	TCR avant recuit (°C <sup>-1</sup> )	TCR après recuit (°C <sup>-1</sup> )
<b>à 10<sup>-6</sup> mbar</b>				
Ti	0	0	+ 3,0.10 <sup>-3</sup>	+ 3,0.10 <sup>-3</sup>
Y <sub>9</sub> Ti <sub>91</sub>	- 1,6	- 0,7	+ 3,3.10 <sup>-4</sup>	~ 0
Y <sub>31</sub> Ti <sub>69</sub>	+ 52,7	+ 68,1	- 3,1.10 <sup>-4</sup>	- 4,8.10 <sup>-4</sup>
Y <sub>67</sub> Ti <sub>33</sub>	+ 60,6	+ 70,7	- 1,3.10 <sup>-4</sup>	- 2,2.10 <sup>-4</sup>
Y <sub>100</sub>	+ 15,5	+ 24,2	+ 9,0.10 <sup>-4</sup>	+ 5,4.10 <sup>-4</sup>
<b>à 10<sup>-3</sup> mbar</b>				
Ti	0	0	+ 3,0.10 <sup>-3</sup>	+ 3,0.10 <sup>-3</sup>
Y <sub>9</sub> Ti <sub>91</sub>	- 1,0	- 0,9	+ 3,3.10 <sup>-4</sup>	~ 0
Y <sub>31</sub> Ti <sub>69</sub>	+ 98,5	+ 109,8	- 3,1.10 <sup>-4</sup>	- 5,3.10 <sup>-4</sup>
Y <sub>67</sub> Ti <sub>33</sub>	+ 91,8	+ 85,7	- 1,3.10 <sup>-4</sup>	- 1,1.10 <sup>-4</sup>
Y <sub>100</sub>	+ 15,9	+ 23,4	+ 9,0.10 <sup>-4</sup>	+ 5,4.10 <sup>-4</sup>

Tableau IV-12 : Grandeurs caractéristiques extraites des mesures  $R_{\square}$  *in situ* pour l'yttrium, le titane et les alliages Y-Ti

La Figure IV-57 donne la variation de résistance  $R_{\square}$  des alliages aux deux pressions étudiées.

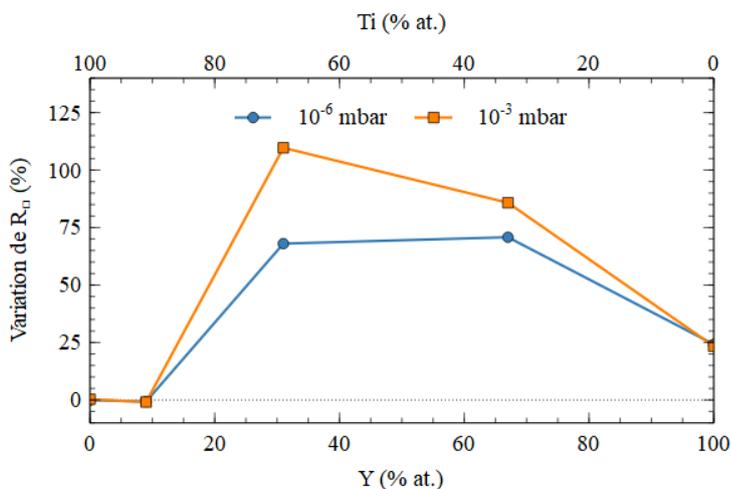


Figure IV-57 : Variation de  $R_{\square}$  des alliages Y-Ti en fonction du contenu en yttrium

### 3.4.2. Coefficient de température pour la résistance (TCR)

A l'aide des mesures électriques effectuées pendant l'augmentation de température des recuits *in situ*, nous avons évalué le TCR des films minces à température ambiante avant traitement thermique. Nous traçons dans la Figure IV-58 le rapport du nombre d'atomes d'oxygène absorbés après recuit à 250 °C par rapport au nombre d'atomes métalliques du film ( $O_{\text{abs}}/M$ ) obtenu par NRA en fonction du TCR mesuré. Ce type de tracé a montré, dans de précédentes études de notre équipe, que les films possédant un TCR négatif ou nul présentent les meilleures capacités de sorption de l'oxygène. Nous confirmons ici cette tendance.

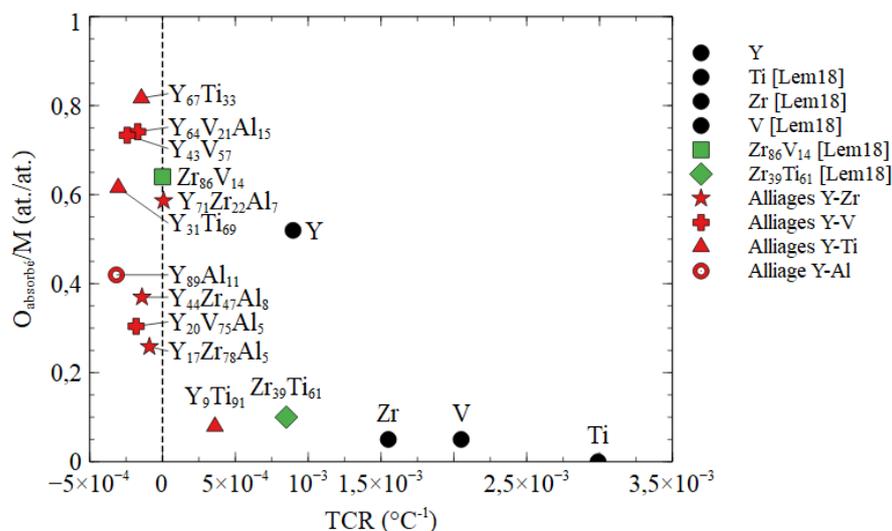


Figure IV-58 : Quantité d'oxygène absorbé après traitement thermique à 250 °C en fonction du TCR

Les films dont la structure est globalement ordonnée (grains de grande taille, cristallisés) présentent un TCR positif et n'absorbe que très peu l'oxygène à basse température (250 °C). Par ailleurs, les films possédant la meilleure sorption de l'oxygène ( $0,6 \leq O_{\text{abs}}/M \leq 0,82$ ) sont ceux possédant un TCR faiblement négatif ou nul. En revanche la réciproque n'est pas vraie, certains échantillons à faible TCR ne possèdent qu'un rapport  $O_{\text{abs}}/M$  de 0,25 ( $Y_{17}Zr_{78}Al_5$ ).

La Figure IV-58 montre également les valeurs obtenues pour les métaux purs et pour quelques alliages getter issus d'études précédentes. Nous relevons que les métaux purs ont un TCR plus important caractéristique de matériaux plus organisés, avec des grains de plus grande taille. Seul l'yttrium diffère de cette tendance. Son TCR est grand et positif, et pourtant il a pu absorber beaucoup d'oxygène. Les autres métaux ont un rapport  $O_{\text{abs}}/M \leq 0,05$ .

#### 4. Conclusion du Chapitre IV

En conclusion de ce chapitre, nous avons montré l'intérêt d'allier l'yttrium à d'autres métaux pour modifier le comportement du film mince à température ambiante. Il a été montré que les films getter présentant le plus d'intérêt sont ceux comprenant généralement la plus grande quantité d'yttrium.

Dans le cadre de mesures électriques *in situ* en temps réel, nous sommes parvenus à activer de nombreux films à la température que nous nous étions fixés pour cette étude de 250 °C et pendant 1 heure.

Nous avons également observé que la sorption d'hydrogène peut être importante, notamment dans l'yttrium et dans  $Y_{89}Al_{11}$ , mais un plus grand nombre de compositions doivent également être caractérisées.

Par ailleurs, quelques matériaux (comme  $Y_{67}Ti_{33}$ ,  $Y_{64}V_{21}Al_{15}$  ou  $Y_{43}V_{57}$ ) ont montré une sorption importante de l'oxygène à faible température d'activation (250 °C).

## Chapitre V - Etude du phénomène de diffusion

### 1. Introduction

Dans le chapitre précédent, les analyses par faisceaux d'ions ont été utilisées pour déterminer les concentrations d'oxygène, d'hydrogène, d'azote et de carbone dans les films après traitement thermique *ex situ*. Dans les faits, l'azote n'a pas été détecté ; par ailleurs, dans le cas du carbone, seule une contamination de surface ou due au faisceau d'analyse, indépendante des divers recuits effectués, a été détectée et donc non considérée.

Dans ce chapitre, nous traiterons les analyses *in situ* temps réel réalisées sur divers échantillons de films minces getter. Ces analyses, réalisées dans le dispositif DIADDEM du CEMHTI, permettent de réaliser une série d'analyses NRA donnant la composition en éléments légers en fonction de la profondeur du film et du temps. De ce fait, la migration d'espèces dans la profondeur ainsi que leur incorporation peuvent être détectées. Les modes de préparation et de réalisation des analyses *in situ* en temps réel ont été expliqués en détail dans le Chapitre III - 3.7.3.

Nous verrons par l'extraction des profils de l'oxygène (principalement), mais aussi du carbone et de l'hydrogène dans un cas, qu'il est possible de déduire des cinétiques de diffusion dans les matériaux getter. L'objectif de ces mesures est de comparer le comportement de différents matériaux en terme de sorption.

Nous commencerons par l'étude du film  $Y_{89}Al_{11}$ , qui est l'échantillon étudié par cette technique se rapprochant le plus de l'yttrium pur. Puis nous nous intéresserons aux métaux purs et leur alliage avec l'yttrium (Zr, V, Ti,  $Y_{44}Zr_{47}Al_8$ ,  $Y_{43}V_{57}$  et  $Y_{31}Ti_{69}$ ). Nous terminerons ce chapitre avec les profils en profondeur de l'oxygène, du carbone et de l'hydrogène pour l'échantillon  $Y_{31}Ti_{69}$  qui a pu être étudié de manière plus conséquente durant cette thèse. Nous tenterons de comprendre les cinétiques de diffusion et de sorption des matériaux getter à travers l'exemple de cet alliage.

### 2. Conditions de mesures

#### **Echantillons analysés**

Les mesures NRA *in situ* en temps réel sont des mesures longues à réaliser et complexes à analyser. Le temps de faisceau disponible ne nous permettait pas de caractériser tous les échantillons de la thèse, il a donc été fait le choix de réaliser ces expériences pour les compositions intermédiaires de chaque alliage ( $Y_{44}Zr_{47}Al_8$ ,  $Y_{43}V_{57}$ ,  $Y_{31}Ti_{69}$ ) ainsi qu'un échantillon de chaque métal pur (Y, Ti, Zr, V). L'échantillon d'yttrium choisi s'est avéré par la suite être de composition  $Y_{89}Al_{11}$ . Ainsi, il n'a pas encore été possible de réaliser cette mesure pour l'yttrium pur. La mesure de l'yttrium pur par NRA temps réel est un objectif prioritaire dans un futur proche.

#### **Composition et pression de l'atmosphère dans l'enceinte de mesure**

La capacité et la vitesse de sorption des getters étant sensible à la nature et la pression des gaz, la qualification de l'atmosphère se révèle nécessaire pour déterminer les paramètres intrinsèques de sorption des getters. Les expériences réalisées dans le cadre de ce travail sont exploratoires, elles n'avaient jamais été réalisées auparavant. Ainsi, l'atmosphère environnant l'échantillon n'est pas parfaitement contrôlée. Deux conditions expérimentales ont été choisies : le vide limite de l'enceinte

DIADDHEM ( $2.10^{-7}$  mbar) ou un vide dégradé à  $2.10^{-6}$  mbar généré par une fuite d'air. L'enceinte DIADDHEM ne dispose pas de spectromètre de masse RGA permettant l'analyse de l'atmosphère dans les deux cas mais elle est supposée reproductible pour les échantillons recuits dans les mêmes conditions.

L'étude de la capacité de sorption des matériaux getter et de leur sélectivité en espèces gazeuses est prévue pour la suite. Une enceinte d'analyse NRA *in situ* sous atmosphère contrôlée en pression et en nature d'espèces gazeuses présentes est en cours d'étude. Elle permettra l'utilisation de marqueurs isotopiques tels que  $^{18}\text{O}$ ,  $^{14}\text{C}$  ou  $^2\text{D}$ , afin d'identifier *in situ* et en temps réel la sorption d'oxygène, de carbone et d'hydrogène, dissociées de la diffusion/désorption des contaminations de surface.

### **Mode d'analyse**

Pour les mesures NRA, la charge d'analyse est généralement de  $30\ \mu\text{C}$ , permettant une résolution suffisante pour extraire un profil en profondeur. Mais ce type d'analyse est long (20 – 30 min). Pour caractériser l'activation, la résolution temporelle doit être très nettement inférieure sans quoi la mesure n'est pas "en temps réel". Ainsi, les analyses *in situ* sont réalisées en mode dégradé ( $3\ \mu\text{C}$ ) permettant un séquençage temporel réduit mais une résolution en profondeur réduite également. En revanche, par association de 3 spectres successifs  $\{S_{k-1}; S_k; S_{k+1}\}$  et combinaison des canaux 2 à 2 il nous est possible d'améliorer la sensibilité (méthode expliquée en détail Chapitre III - 3.7.3.2.1).

### **Traitement thermique**

Les échantillons analysés par NRA *in situ* en temps réel n'ont pas subi le même type de traitement thermique que les échantillons analysés par mesures électriques *in situ* en temps réel. En effet, les difficultés d'accès aux techniques IBA rendent ce type de mesures rares et difficiles, mais le mode de mesure *in situ* est encore plus difficile à mettre en œuvre. Les mesures durent en moyenne 3 à 4 heures en comptant le temps de refroidissement après recuit et une analyse longue de  $30\ \mu\text{C}$  à température ambiante sous vide. Ainsi il n'est possible de passer que 2 à 3 échantillons par jour. Il n'est matériellement pas envisageable de réaliser des recuits à plusieurs températures fixes d'un même échantillon sans quoi le nombre d'échantillons étudiés aurait été très limité.

Le choix a donc été fait de réaliser une rampe de température constante de  $+5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$  et de mesurer la sorption d'oxygène, de carbone et d'azote régulièrement en fonction de la température. Le choix de la rampe de température est important car une vitesse de chauffage trop importante laisserait les effets cinétiques prédominants et ferait croire à une température d'activation plus élevée. A l'inverse, une variation de température trop lente rendrait l'analyse trop longue et complexe à analyser. Le choix de cette rampe est également lié au temps d'analyse pour un spectre (environ 2 minutes) et à la résolution en température souhaitée pour chaque analyse effectuée (voir Chapitre III - 3.7.3.1).

### **Echantillon sans film getter**

Afin de s'assurer de la validité des effets observés, un échantillon de silicium pur sans dépôt NEG a été testé pour s'assurer de la non-participation du silicium en termes d'absorption ou de désorption. La technique est sensible à l'oxygène à une monocouche près. Aucune formation de  $\text{SiO}_2$  n'est détectée sur le silicium nu.

La calibration de la température du système est également effectuée sur cet échantillon, en mesurant la température par pyrométrie IR d'un substrat de Si dopé (d'émissivité connue), comparé à la même mesure sur le porte-échantillon de SiC du four *in situ* (Chapitre III - 3.7.1). L'écart de température mesuré est inférieur à  $5\ ^\circ\text{C}$  à  $400\ ^\circ\text{C}$  et inférieur à  $10\ ^\circ\text{C}$  à  $500\ ^\circ\text{C}$ .

### 3. Echantillon $Y_{89}Al_{11}$

#### 3.1. Mesure préliminaire du choix de la pression

Nous avons procédé à l'analyse de l'échantillon  $Y_{89}Al_{11}$  par NRA *in situ* à la pression limite de l'enceinte puis à pression plus élevée (x10) pour en étudier l'influence en tant que facteur limitant. L'aire de la région d'intérêt du pic  $^{16}O(d,\alpha_0)^{14}N$  pour chaque spectre acquis est représenté en fonction de la température moyenne pour une mesure à  $2.10^{-7}$  mbar et une autre à  $2.10^{-6}$  mbar (Figure V-1).

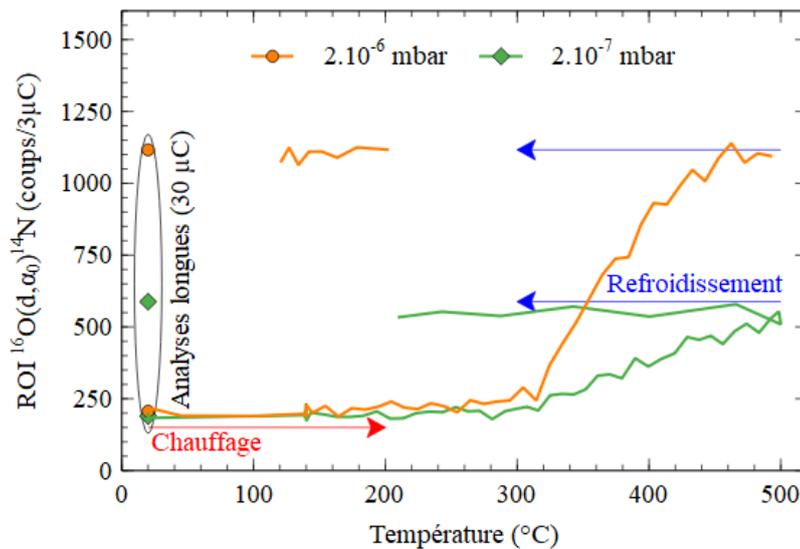


Figure V-1 : Evolution de l'aire du pic  $^{16}O(d,\alpha_0)^{14}N$  dans un film  $Y_{89}Al_{11}$  en fonction de la température et de la pression (les mesures amont et aval sont faites pour une charge de 30 µC, les autres mesures sont réalisées pour 3 µC)

L'influence de la pression est manifeste. Dans une configuration de vide dégradé, la limitation due à la diffusion est donc importante que dans la configuration classique de l'accélérateur, pour laquelle le vide limite est de  $2.10^{-7}$  mbar. Nous pouvons facilement identifier la rupture de pente de la courbe, qui marque l'activation. La vitesse de sorption passe de 1,4 coups/°C à 7,0 coups/°C, donc 5 fois plus importante alors que la pression a été multipliée par 10. Nous observons aussi un début de saturation en oxygène entre 450 et 500 °C. Au refroidissement, nous ne constatons pas de modification du taux d'oxygène.

A basse pression, la saturation n'est pas visible. L'incorporation totale d'oxygène à la fin du traitement thermique est deux fois plus faible que pour l'échantillon recuit à  $2.10^{-6}$  mbar : avec 588 coups/3µC sans fuite contre 1116 coups/3µC avec micro-fuite d'air (Figure V-1).

Par ailleurs, une analyse NRA de 30 µC sur l'échantillon ayant été recuit sous  $2.10^{-7}$  mbar et réalisée un jour après traitement thermique sans remise à l'air puis 4h après avoir été exposé à l'air montre que l'oxydation sous vide est faible mais que l'exposition à l'air augmente le contenu en oxygène de la couche de surface (Figure V-2, partie droite du spectre). Le maximum passe d'environ 370 coups à 520 coups. Le getter était donc toujours actif après activation sous vide de  $2.10^{-7}$  mbar.

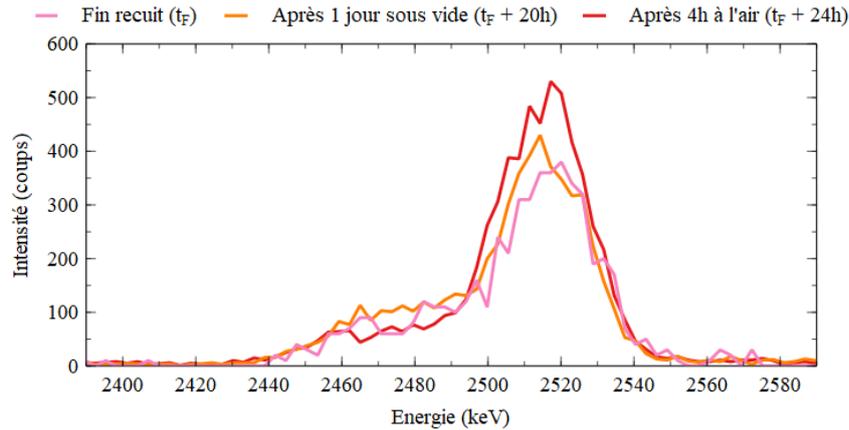


Figure V-2 : Spectres NRA (30  $\mu\text{C}$ ) après recuit in situ à  $10^{-7}$  mbar après des temps de repos sous vide et sous air

Nous avons choisi pour la suite de réaliser les expériences avec une pression de  $2.10^{-6}$  mbar.

### 3.2. Incorporation d'oxygène en fonction de la température

Après avoir présenté plus finement les données acquises au cours d'analyses NRA *in situ* en temps réel, nous présenterons les résultats extraits durant le traitement thermique effectué à  $2.10^{-6}$  mbar (Figure V-3). Dans le cadre de ces analyses, nous devons définir les termes de "température de diffusion" et "température d'activation". La température de diffusion, notée  $T_d$ , est définie comme la température à partir de laquelle l'expérience met en évidence la diffusion de l'oxyde de surface. De même, la température d'activation  $T_a$  est définie comme la température à partir de laquelle l'expérience met en évidence l'absorption d'oxygène.

#### Présentation des résultats de NRA *in situ* en temps réel

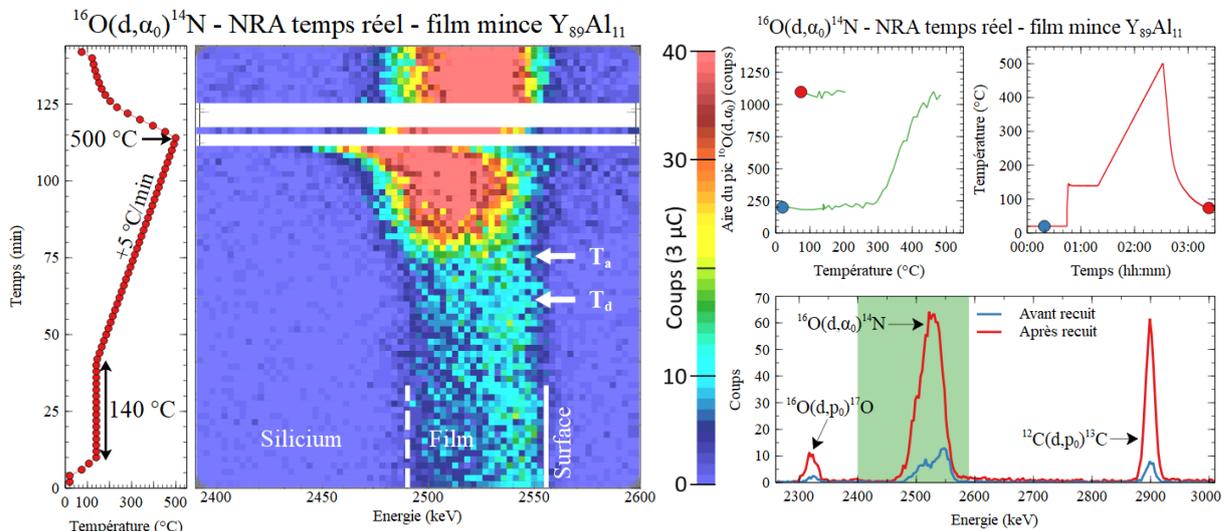


Figure V-3 : Evolution du pic  $^{16}\text{O}(d,\alpha_0)^{14}\text{N}$  par NRA *in situ* temps réel ( $3 \mu\text{C}$ ) pendant l'activation du film  $\text{Y}_{89}\text{Al}_{11}$

Nous nous intéressons notamment à la variation du pic d'oxygène entre 2400 et 2590 keV pendant le traitement thermique et au spectre NRA avant et après traitement thermique.

La moitié gauche de la figure représente en échelle de couleur le spectre brut entre 2400 et 2590 keV obtenu à chaque étape afin d'avoir un aperçu de l'évolution en fonction du temps et de la température de la quantité d'oxygène dans le film. Chaque ligne horizontale correspond à une mesure NRA *in situ* temps réel. La première ligne (en bas) ainsi que la dernière ligne (en haut) sont les mesures

longues (30  $\mu\text{C}$ ) réalisées à température ambiante. Le graphique établissant la correspondance avec la température moyenne pendant la mesure se trouve à gauche.

Les repères  $T_d$  et  $T_a$  identifient respectivement : le moment approximatif correspondant au début de la dissolution de l'oxyde de surface et le moment où l'absorption d'oxygène commence en surface.

Dans le bas de la moitié droite de la figure, les spectres longs avant et après recuits entre 2250 et 3000 keV sont reportés afin d'apprécier plus spécifiquement les variations sur les ROI (*Region Of Interest* : région d'intérêt) de l'oxygène et du carbone. Dans les encarts supérieurs se trouvent les graphiques représentant la variation d'aire de la ROI de l'oxygène (à gauche) et le cycle de température (à droite), avec des points bleu et rouge identifiant respectivement l'aire du pic  $^{16}\text{O}(d,\alpha_0)^{14}\text{N}$  et la température lors des mesures avant et après recuit.

Par ailleurs, il sera souvent observé un décalage du spectre vers les basses énergies, en s'approchant des 500 °C (comme dans la Figure V-3). Il s'agit d'un effet dû à l'éblouissement du détecteur à haute température, le décalage n'est pas à prendre en compte. En ne considérant que l'aire du pic dans la ROI, il reste possible (lorsque le décalage est faible) de déterminer le nombre d'atomes global dans le film. En revanche, lorsque le décalage est trop important, *i. e.* si le signal franchit la limite des 2400 keV, nous devons retirer ces mesures (faisant apparaître des lignes blanches sur le graphique). Le spectre redevient normal lors d'un retour à basse température.

#### **Résultats pour le film $\text{Y}_{89}\text{Al}_{11}$**

Dans le cas du film mince d'yttrium-aluminium, nous constatons tout d'abord à température ambiante avant recuit une concentration d'oxygène plus importante en surface (vers 2550 keV). Nous retrouverons cette couche d'oxyde natif de surface dans tous les films étudiés. Pour cet échantillon, le fond du film se trouve vers 2500 keV et nous observons la présence d'oxygène, en quantités relativement importantes pour un échantillon non recuit, jusqu'en profondeur. C'est le signe d'une grande diffusion ou d'une grande solubilité de l'oxygène.

Lors du palier à 143 °C servant au dégazage du dispositif avant l'activation du film, nous ne détectons pas d'incorporation d'oxygène ni de diffusion du pic de surface (2540 – 2550 keV). La dissolution de l'oxyde surfacique intervient avant l'incorporation d'oxygène dans le film et est estimée aux alentours de  $T_d = 235$  °C. Elle est difficilement observable sur le graphique de gauche de la Figure V-3. Pour la repérer, nous avons dû créer un film (une animation) de l'évolution du pic en fonction du temps, moyenné sur 3 spectres successifs (dont la séquence est montrée dans la Figure V-4).

Il faut atteindre 290 °C environ pour détecter une augmentation du contenu en oxygène dans le film ( $T_a$ ). L'incorporation d'oxygène est ensuite progressive jusqu'à 450 °C environ, où un début de saturation semble apparaître (Figure V-3 : Aire du pic  $^{16}\text{O}(d,\alpha_0)$  en fonction de la température). L'incorporation a lieu dans l'ensemble du volume en même temps, et pas uniquement en surface. Aucun gradient ne semble apparaître (Figure V-4). Cela est probablement dû à la diffusion facilitée dans l'yttrium.

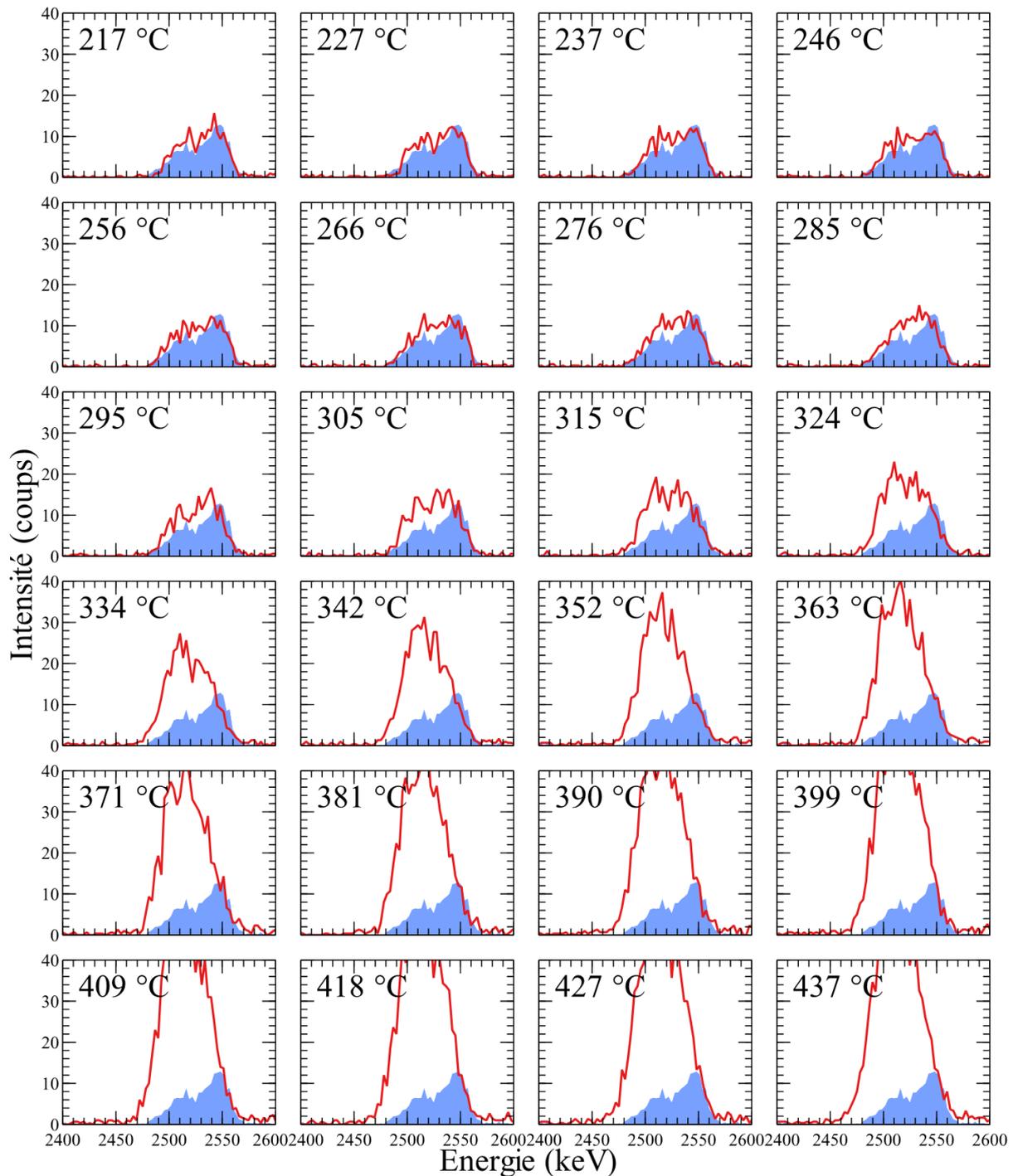


Figure V-4 : Spectres successifs du pic  $^{16}\text{O}(d, \alpha)^{14}\text{N}$  entre 217 et 437 °C du film  $\text{Y}_{89}\text{Al}_{11}$  comparés au spectre avant recuit (fond bleu)

A la fin du traitement thermique, la quantité globale d'oxygène est de  $472 \cdot 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>, soit  $405 \cdot 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> absorbés. Le rapport O/M final est de 0,83, ce qui indique que la saturation en oxygène du film n'est pas atteinte.

## 4. Métaux de transitions & alliages

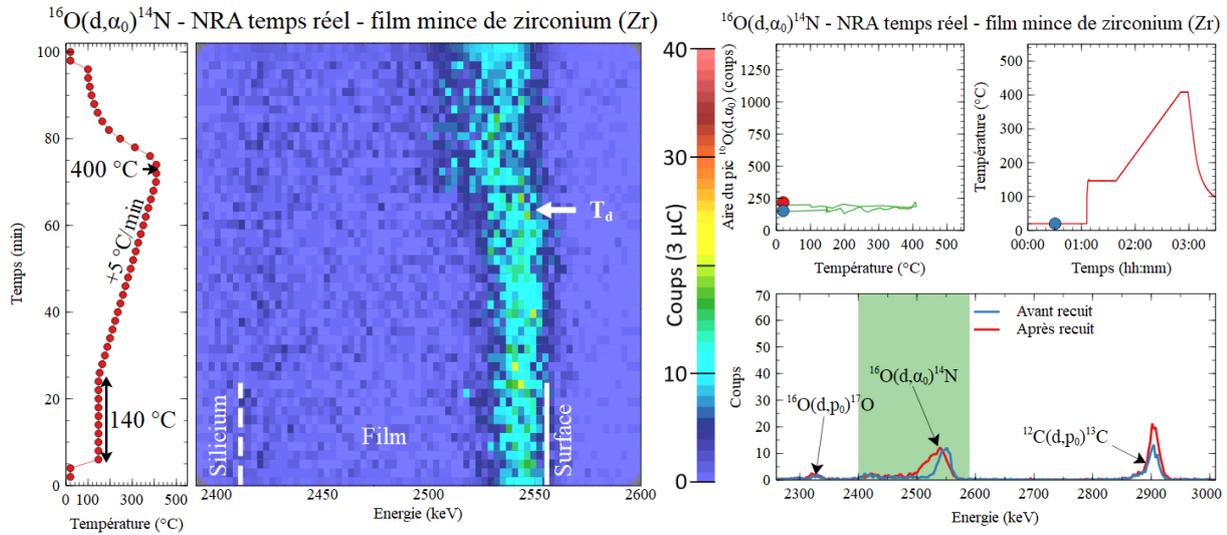


Figure V-5 : Evolution du pic  $^{16}\text{O}(d, \alpha_0)^{14}\text{N}$  par NRA in situ temps réel ( $3 \mu\text{C}$ ) pendant l'activation du film Zr

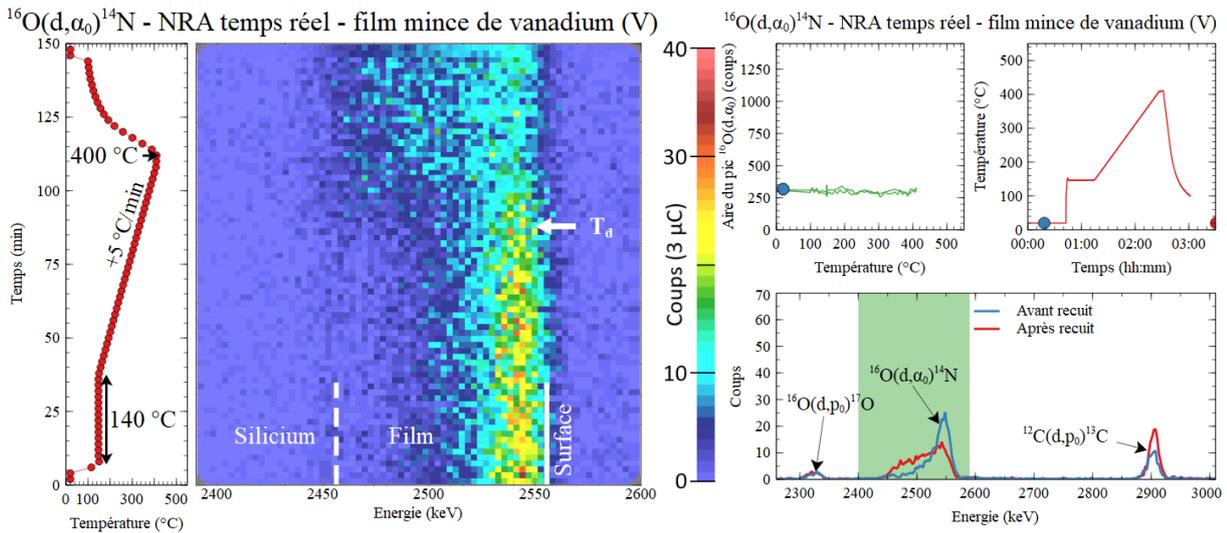


Figure V-6 : Evolution du pic  $^{16}\text{O}(d, \alpha_0)^{14}\text{N}$  par NRA in situ temps réel ( $3 \mu\text{C}$ ) pendant l'activation du film V

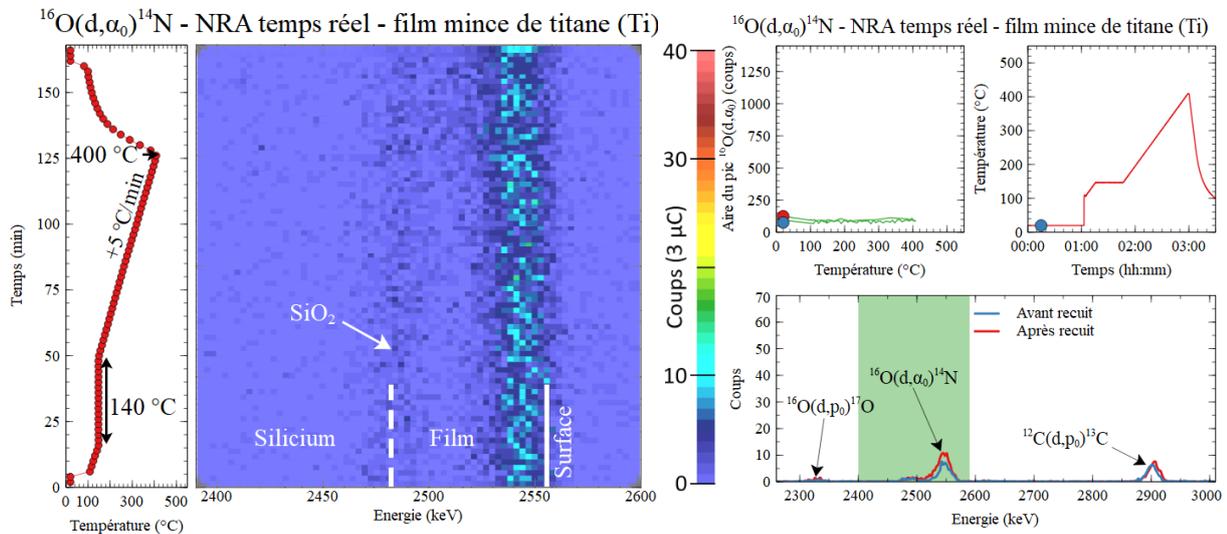


Figure V-7 : Evolution du pic  $^{16}\text{O}(d, \alpha_0)^{14}\text{N}$  par NRA in situ temps réel ( $3 \mu\text{C}$ ) pendant l'activation du film Ti

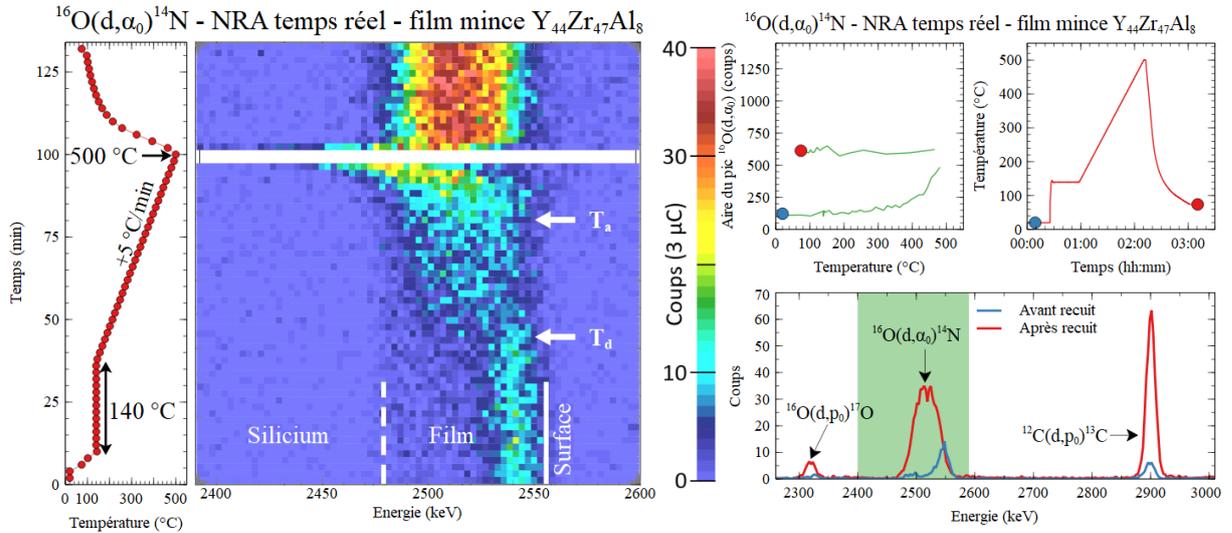


Figure V-8 : Evolution du pic  $^{16}\text{O}(d,\alpha_0)^{14}\text{N}$  par NRA in situ temps réel ( $3 \mu\text{C}$ ) pendant l'activation du film  $\text{Y}_{44}\text{Zr}_{47}\text{Al}_8$

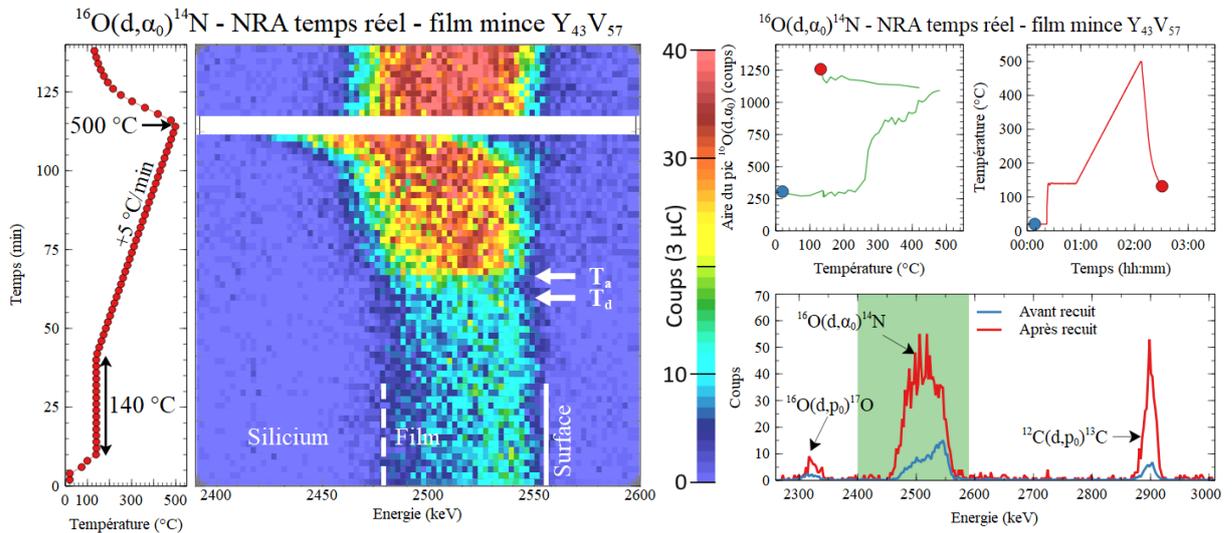


Figure V-9 : Evolution du pic  $^{16}\text{O}(d,\alpha_0)^{14}\text{N}$  par NRA in situ temps réel ( $3 \mu\text{C}$ ) pendant l'activation du film  $\text{Y}_{43}\text{V}_{57}$

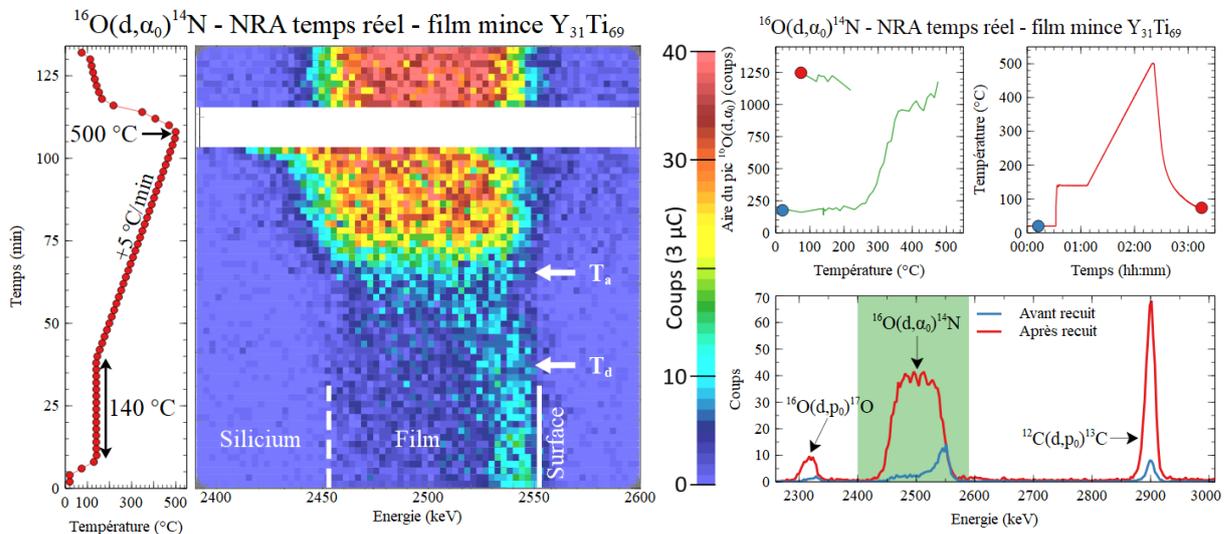


Figure V-10 : Evolution du pic  $^{16}\text{O}(d,\alpha_0)^{14}\text{N}$  par NRA in situ temps réel ( $3 \mu\text{C}$ ) pendant l'activation du film  $\text{Y}_{31}\text{Ti}_{69}$

En raison d'un problème de mesure sur le pyromètre, les échantillons Zr, V et Ti n'ont pas été recuits jusqu'à 500 °C mais environ 410 °C seulement. La comparaison avec les alliages reste donc possible pendant le chauffage jusqu'à 400 °C.

### Métaux purs

De manière générale, nous constatons que les métaux purs n'absorbent pas ou très peu d'oxygène après recuit sous  $2.10^{-6}$  mbar d'air à 400 °C. Par ailleurs, nous pouvons constater la dissolution de la couche d'oxyde natif de surface pour le zirconium et le vanadium (voir repère  $T_d$ ), pas pour le titane.

### Zirconium

La diffusion de l'oxygène dans le zirconium intervient tardivement, autour de 400 °C (Figure V-5), soit à la fin du recuit. Pour cette raison, la dissolution de l'oxyde natif est très faible. Une légère incorporation est également détectée, elle intervient en continu pendant l'analyse. Le film contient environ  $51.10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> d'oxygène au début de l'analyse et  $73.10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> après recuit.

### Vanadium

Pour le vanadium (Figure V-6), la quantité d'oxygène est strictement identique au début et à la fin de l'expérience et est plus élevée que dans les autres métaux :  $106.10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>. Par ailleurs, l'oxygène diffuse en profondeur du film dans la gamme 340 – 390 °C (Figure V-11).

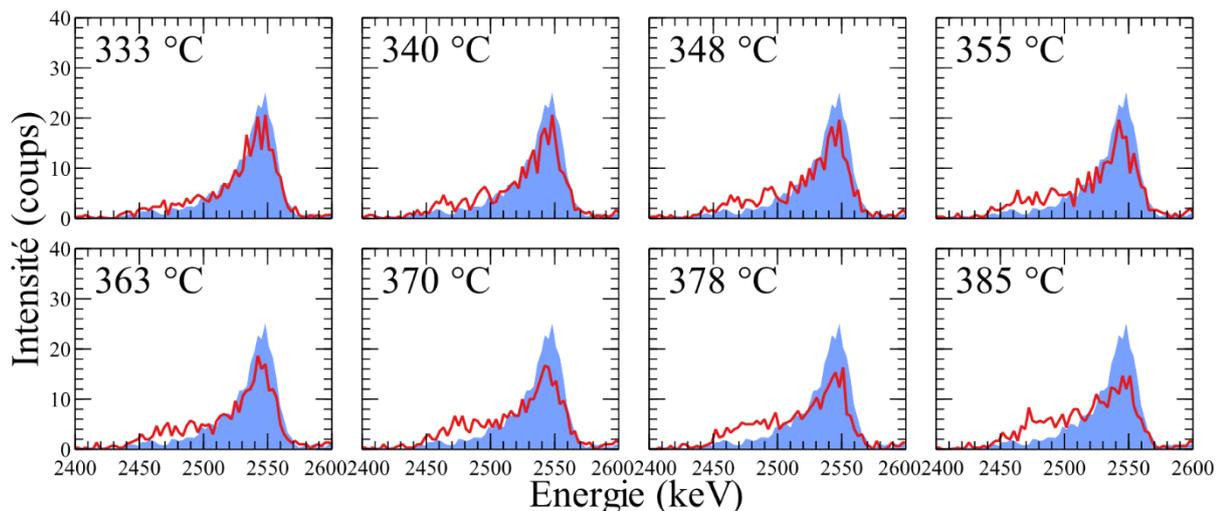


Figure V-11 : Spectres successifs du pic  $^{16}\text{O}(d, \alpha)^{14}\text{N}$  entre 333 et 385 °C du film de vanadium montrant l'activation de la diffusion de l'oxygène de surface, comparés au spectre avant recuit (fond bleu)

### Titane

Pour le titane (Figure V-7), la quantité d'oxygène avant traitement thermique est la plus faible comparée aux autres métaux et alliages : seulement  $22.10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>. Seul un léger pic d'oxyde de surface est discernable ainsi qu'une très légère concentration d'oxygène dans le fond du film, à l'interface avec le silicium pouvant correspondre à une formation de  $\text{SiO}_2$  de quelques monocouches. Après refroidissement, la quantité d'oxygène augmente légèrement ( $43.10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> au total) mais reste localisé en surface.

Le comportement face au carbone est plus difficile à interpréter. L'augmentation de la quantité de carbone semble surtout due à la contamination par le faisceau, d'où une variation globalement indépendante de la température et restant localisée en surface.

**Alliages**

Pour les alliages, les allures des spectres de sorption de l'oxygène sont très différentes selon l'alliage étudié et les phénomènes de diffusion de la couche de surface et d'absorption de nouvelles espèces peuvent être dissociés. La sorption de carbone est également beaucoup plus importante que pour les métaux purs mais reste modérée.

A partir de l'évolution de la quantité d'oxygène absorbée, nous pouvons estimer en première approche une température d'activation pour chaque film d'alliage (Figure V-12).

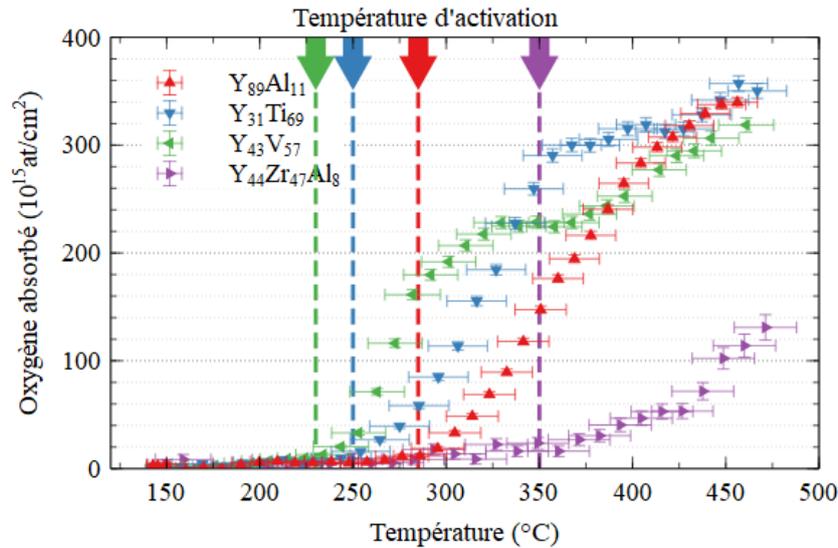


Figure V-12 : Nombres d'atomes d'oxygène absorbés et estimation des températures d'activation selon l'alliage Y-M par NRA in situ temps réel

**$Y_{44}Zr_{47}Al_8$**

Dans le cas de l'échantillon d'alliage  $Y_{44}Zr_{47}Al_8$  (Figure V-8), la quantité finale d'oxygène après le cycle de recuit, *i. e.* après retour à température ambiante, est assez faible : de l'ordre de  $225 \cdot 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>, soit un rapport O/M de 0,34. De plus, la sorption a lieu au-delà de 400 °C, ce qui est bien trop élevé pour les applications recherchées. En revanche, dans l'analyse du comportement du film, il est intéressant de noter la diffusion de l'oxygène de surface à basse température, sans sorption.

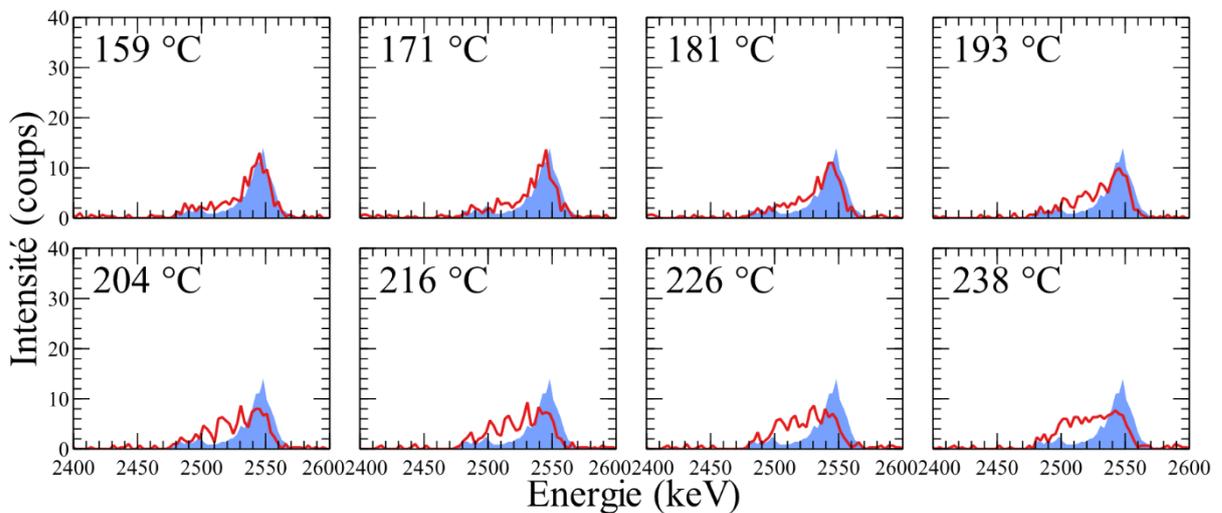


Figure V-13 : Spectres successifs du pic  $^{16}O(d, \alpha)^{14}N$  entre 159 et 238 °C du film  $Y_{44}Zr_{47}Al_8$  montrant l'activation de la diffusion de l'oxygène de surface, comparés au spectre avant recuit (fond bleu)

En effet, l'intégrale du pic de réaction nucléaire de l'oxygène n'évolue pas mais la forte concentration d'oxygène visible en surface du film (à 2550 keV) se répartit dans toute l'épaisseur du film entre environ 180 et 220 °C (Figure V-13). Du fait de la faible capacité de sorption et la difficulté de déconvoluer les pics d'yttrium et de zirconium en RBS, cet alliage a été moins étudié. Nous estimons que la faible sorption peut être due à l'état cristallin important du film au départ.

#### **Y<sub>43</sub>V<sub>57</sub>**

Dans le cas de l'alliage Y<sub>43</sub>V<sub>57</sub> sélectionné pour les analyses NRA *in situ*, nous constatons une forte quantité d'oxygène avant recuit et sur une grande profondeur de film (Figure V-9). Cela signifie que sa capacité de sorption à l'activation pourrait être réduite. Pourtant, nous visualisons une très forte sorption de l'oxygène, particulièrement abrupte, qui commence autour de 230 °C. Nous constatons, de plus, une diffusion du pic de surface environ 10 °C avant cette incorporation. De plus, nous pouvons constater que la quantité d'oxygène continue d'augmenter légèrement pendant le refroidissement à température ambiante. Nous mesurons après recuit une très forte incorporation d'oxygène, avec 479.10<sup>15</sup> at/cm<sup>2</sup> d'oxygène au total, soit 404.10<sup>15</sup> at/cm<sup>2</sup> absorbés. Rapporté au nombre d'atomes métalliques M contenus dans le film, nous mesurons un rapport O/M de 0,61.

#### **Y<sub>31</sub>Ti<sub>69</sub>**

Nous avons enfin étudié un échantillon d'alliage Y-Ti (Figure V-10). Cet échantillon sera étudié de manière beaucoup plus détaillée dans la suite de ce chapitre. Il est particulièrement adapté à l'analyse car il réunit divers avantages telles qu'une forte sorption de l'oxygène, une diffusion importante et une vitesse de diffusion du pic de surface d'oxygène adaptées à l'étude temps réel. Par ailleurs, ce film était plus épais, permettant d'étudier plus facilement la diffusion de l'oxygène à longue distance. En fin de recuit, la quantité totale d'oxygène absorbée est évaluée à 488.10<sup>15</sup> at/cm<sup>2</sup>, soit un rapport O/M de 0,46.

#### **Bilan**

En première approche, nous avons donc pu estimer quelques tendances de sorption pour des métaux (Zr, V, Ti) et alliages à base d'yttrium. Nous résumons les températures de diffusion et d'activation en condition de recuit *in situ* à 2.10<sup>-6</sup> mbar dans le Tableau V-1, ainsi que les quantités d'oxygène avant recuit et absorbées pendant l'analyse.

	Y <sub>43</sub> V <sub>57</sub>	Y <sub>31</sub> Ti <sub>69</sub>	Y <sub>89</sub> Al <sub>11</sub>	Y <sub>44</sub> Zr <sub>47</sub> Al <sub>8</sub>	V	Zr	Ti
<b>Quantité d'oxygène natif initial (10<sup>15</sup> at/cm<sup>2</sup>)</b>	75	65	67	41	106	51	22
<b>(T<sub>d</sub>) Température de début de diffusion (°C)</b>	220	140	235	180	340	390	-
<b>(T<sub>a</sub>) Température de début d'absorption (°C)</b>	230	250	290	350	-	-	-
<b>Quantité d'oxygène absorbé/total après recuit (10<sup>15</sup> at/cm<sup>2</sup>)</b>	404/479	423/488	405/472	184/225	0/106	22/73	21/43
<b>Rapport O/M après recuit à 500 °C (10<sup>15</sup> at/cm<sup>2</sup>)</b>	0,61	0,46	0,83	0,34	0,09	0,05	0,05
<b>Nombre d'atomes métalliques (10<sup>15</sup> at/cm<sup>2</sup>)</b>	790	1070	570	670	1170	1400	850

Tableau V-1 : Grandeurs caractéristiques extraites à partir de l'analyse NRA *in situ* temps réel

Nous constatons que la réalisation d'alliages permet d'augmenter considérablement les effets de diffusion et de sorption à basse température par rapport aux métaux purs souvent utilisés pour les NEG (Zr, V, Ti). Néanmoins, aucun alliage n'arrive à saturation d'oxygène (O/M = 1,5 pour Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par exemple). Pour la suite, nous nous intéresserons donc uniquement aux alliages à base d'yttrium.

## 5. Phases de sorption

### 5.1. Sorption d'oxygène

A partir de ces observations, nous pouvons distinguer 4 phases de sorption durant l'activation. Tous ne sont pas toujours exprimés en fonction des matériaux, tout du moins dans la gamme de température utilisée.

#### **Phase 1 : diffusion de l'oxygène**

Dans la première phase, aucune incorporation d'espèces dans le film getter n'est détectée. Elle comprend une diffusion lente des impuretés de l'oxyde natif, mais insuffisante pour libérer les sites de surface et initier la sorption de gaz.

#### **Phase 2 : forte sorption d'oxygène**

Après la libération d'un nombre suffisants de sites, de nouvelles espèces sont rapidement sorbées et incorporées dans le volume du film. Dans cette phase, la vitesse de sorption est maximale.

#### **Phase 3 : faible sorption d'oxygène**

Après cette forte incorporation, une saturation semble apparaître. La sorption est stoppée. A la température correspondante, aucun film n'a été caractérisé comme arrivé à un taux d'oxygène indiquant une phase unique d'oxyde dans le matériau. Cela peut être dû au franchissement de la limite de solubilité de l'oxygène dans le matériau, à l'oxydation complète d'une partie seulement des composés, à une modification du coefficient de diffusion (qui dépend de la température mais aussi de la concentration d'espèces dans le matériau).

#### **Phase 4 : reprise de la sorption d'oxygène**

La Phase 4 correspond à une reprise de la sorption de l'oxygène. Elle peut être expliquée par le début de l'oxydation du matériau (dans le cas où l'oxygène absorbé précédemment est uniquement dissous), par l'oxydation d'une deuxième phase du matériau ou bien par exemple par une modification du coefficient de diffusion.

Selon les alliages, plus ou moins de phases sont observées. Nous pouvons résumer leur apparition pour les échantillons étudiés par le Tableau V-2 ci-dessous :

T (°C)	200	250	300	350	400	450	500
<b>Film</b>							
<b>Y<sub>44</sub>Zr<sub>47</sub>Al<sub>8</sub></b>		Phase 1			Phase 2		
<b>Y<sub>89</sub>Al<sub>11</sub></b>		Phase 1		Phase 2			Phase 3
<b>Y<sub>31</sub>Ti<sub>69</sub></b>	<	Phase 1	Phase 2		Phase 3		Phase 4
<b>Y<sub>43</sub>V<sub>57</sub></b>		1	Phase 2		Phase 3	Phase 4	

Tableau V-2 : Phases de sorption de l'oxygène pour les différents alliages analysés en fonction de la température

Dans les tendances de sorption de l'oxygène constatées pour chaque alliage (Figure V-12), certaines semblent être liées. Dans le cas de l'alliage Y<sub>43</sub>V<sub>57</sub> : après une activation très rapide et à basse température, un plateau de saturation apparaît vers 325 °C. Mais une reprise de sorption semble intervenir vers 370 °C (Phase 4). De même pour l'alliage Y<sub>31</sub>Ti<sub>69</sub>, où la reprise de sorption intervient vers 430 °C telle une deuxième activation du getter à haute température.

Il est donc possible que les films d'alliages soient composés de plusieurs phases getter réagissant différemment, une première d'alliage Y<sub>a</sub>-M<sub>b</sub> s'activant à basse température pour les films Y<sub>43</sub>V<sub>57</sub> et

$Y_{31}Ti_{69}$  étudiés ici, et une seconde Y ou  $\alpha Y$ , *i. e.* de maille cristalline Y avec insertion d'atomes M de l'autre métal, s'activant à haute température. Au vu des résultats de diffraction des rayons X sur les échantillons recuits *ex situ*, nous pouvons raisonnablement penser que la première phase d'oxyde formée est  $YMO_3$  ( $YVO_3$  ou  $YTiO_3$ ) et que la seconde est  $Y_2O_3$ .

Concernant  $Y_{89}Al_{11}$ , le rôle de l'aluminium reste à ce stade inconnu. Nous ne remarquons pas de comportements multiples de sorption. A haute température, nous remarquons simplement une saturation de l'absorption. Pour  $Y_{44}Zr_{47}Al_8$ , il est difficile de savoir si la sorption d'oxygène se fait en plusieurs étapes ou non car elle reste faible.

### Vitesse de sorption

La vitesse de sorption de l'oxygène dans les films est tracée dans la Figure V-14. La vitesse maximale de sorption est indiquée dans le Tableau V-3 ainsi que la température qui lui est associée.

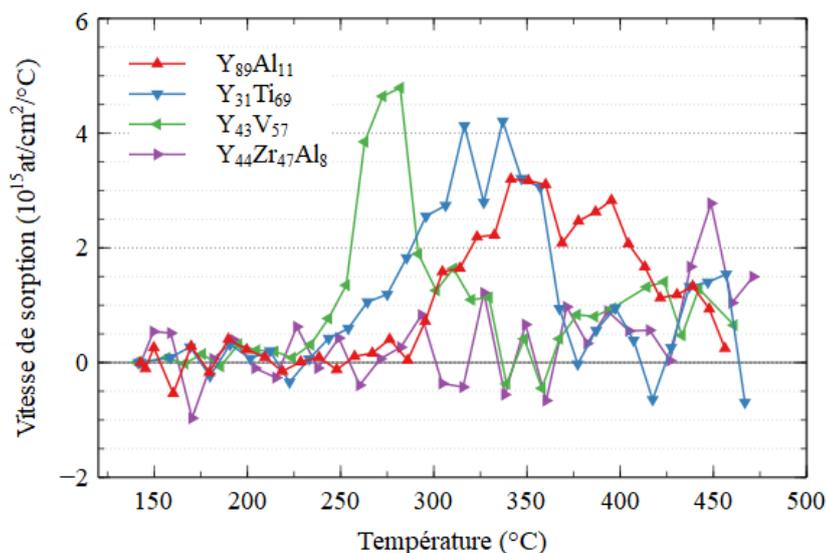


Figure V-14 : Vitesse de sorption de l'oxygène dans les alliages Y-M en fonction de la température par NRA in situ temps réel

	Yttrium-Vanadium ( $Y_{43}V_{57}$ )	Yttrium-Titane ( $Y_{31}Ti_{69}$ )	Yttrium-Aluminium ( $Y_{89}Al_{11}$ )	Yttrium-Zirconium ( $Y_{44}Zr_{47}Al_8$ )
<b>Vitesse de sorption maximale (<math>10^{15}</math> at/cm<sup>2</sup>/°C) [température associée (°C)]</b>	4,8 [282]	4,2 [337]	3,2 [341]	2,8 [449]

Tableau V-3 : Vitesses de sorption maximales de l'oxygène des films d'alliages à partir de l'analyse NRA in situ temps réel

Pour l'alliage  $Y_{43}V_{57}$ , la zone dans laquelle la sorption est la plus grande se situe entre 253 et 292 °C. C'est l'alliage dont la vitesse de sorption est la plus grande à basse température (< 300 °C), un maximum de vitesse de sorption est atteint vers 282 °C, alors  $4,8 \cdot 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>/°C d'oxygène sont absorbés par le getter. La vitesse de sorption du getter est supérieure ou égale à  $4 \cdot 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>/°C sur une gamme de 30 °C environ pendant le recuit, soit supérieure ou égale à  $20 \cdot 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>/min pendant 6 min environ, ce qui est très important.

Pour  $Y_{31}Ti_{69}$ , une vitesse de sorption supérieure ou égale à  $2 \cdot 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>/°C est atteinte entre 285 et 357 °C. Le maximum de vitesse de sorption est atteint entre 316 et 337 °C et est relativement proche de celui du  $Y_{43}V_{57}$ .

Pour  $Y_{89}Al_{11}$ , les plus grandes vitesses de sorption sont acquises à des températures élevées : entre 339 et 432 °C. Bien qu'elles soient plus faibles que pour les deux alliages précédents, elles sont

étendues sur une large gamme de température, permettant une sorption importante sur un temps long.

L'alliage  $Y_{44}Zr_{47}Al_8$  en revanche, n'absorbe que peu d'oxygène. Sa vitesse maximale de sorption se trouve à trop haute température et sur un temps trop court pour que cet alliage ne présente un intérêt pour l'encapsulation sous vide de MEMS.

Parmi les alliages étudiés, l'alliage  $Y_{44}Zr_{47}Al_8$  n'est pas satisfaisant pour l'application visée. Sa température d'activation comme sa vitesse de sorption et la quantité d'oxygène absorbé sont très en deçà de performances atteintes par les autres matériaux. L'alliage  $Y_{89}Al_{11}$  possède une bonne capacité de sorption mais sa température d'activation est élevée. Enfin,  $Y_{31}Ti_{69}$  et  $Y_{43}V_{57}$  semblent être les deux alliages les plus prometteurs pour être intégrés dans des encapsulations commerciales. Il semble que l'alliage  $Y_{43}V_{57}$  soit particulièrement adapté car il dispose de la plus faible température d'activation déterminée par cette technique, une grande quantité d'oxygène peut y être absorbée et la vitesse de sorption y est très importante vers 280 °C.

Ces résultats doivent être complétés par l'analyse d'autres compositions par NRA *in situ*.

### 5.2. Sorption de carbone

La Figure V-15 fait état du nombre d'atomes de carbone absorbés dans le film en fonction de la température pendant l'analyse pour les 4 alliages étudiés. L'entrée dans la Phase 2 de sorption du carbone est indiqué par les flèches.

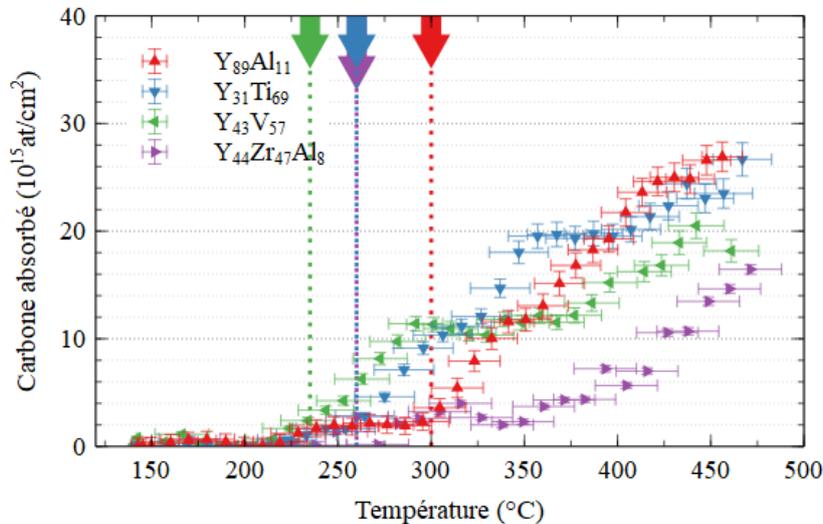


Figure V-15 : Nombres d'atomes de carbone absorbés et estimation des températures d'activation selon l'alliage Y-X par NRA *in situ* temps réel

Selon les alliages étudiés, nous pouvons résumer l'apparition des diverses phases de sorption du carbone par le tableau ci-dessous :

T (°C)	200	250	300	350	400	450	500
<b>Film</b>							
<b><math>Y_{44}Zr_{47}Al_8</math></b>	Phase 1 ?		Phase 2	Phase 3		Phase 4	
<b><math>Y_{89}Al_{11}</math></b>	Phase 1 ?			Phase 2			Phase 3
<b><math>Y_{31}Ti_{69}</math></b>	Phase 1 ?		Phase 2	Phase 3	Phase 4		
<b><math>Y_{43}V_{57}</math></b>	Phase 1 ?	Phase 2	Phase 3		Phase 4		

Tableau V-4 : Phases de sorption de carbone pour les différents alliages analysés en fonction de la température

A partir de l'évolution de la quantité de carbone absorbée, nous pouvons estimer de la même manière que précédemment pour l'oxygène, le démarrage du Phase 2 de sorption du carbone pour chaque film d'alliage. Notons néanmoins que la sorption de carbone est extrêmement faible. Par ailleurs, au vu de la mauvaise résolution en profondeur du pic de réaction nucléaire du carbone, il n'est pas possible de dire si une diffusion du carbone a lieu avant la sorption.

Nous constatons pour la plupart des alliages une augmentation de la quantité de carbone absorbé entre 250 et 300 °C environ, plus ou moins importante selon l'échantillon. Pour  $Y_{31}Ti_{69}$ ,  $Y_{43}V_{57}$  et  $Y_{44}Zr_{47}Al_8$  nous constatons ensuite un plateau de saturation qui peut être assez long. Dans le cas de  $Y_{89}Al_{11}$ , la sorption de carbone commence vers 300 °C et est continue jusqu'à 450 °C environ.

De manière générale, nous constatons une certaine similarité avec les courbes de sorption de l'oxygène. Nous pouvons supposer que l'activation de la sorption du carbone et celle de l'oxygène sont liées et dues à la libération des sites de surface. Si la source d'oxygène est connue (fuite d'air à  $2.10^{-6}$  mbar), en revanche, celle du carbone pourrait provenir de contaminations de l'enceinte ou du faisceau.

## 6. Etude approfondie de l'alliage $Y_{31}Ti_{69}$

Durant cette thèse, la quantité importante de données extraites en NRA *in situ* nous a contraint à n'étudier qu'un seul alliage par simulation des profils en profondeur en fonction de la température. Ce travail a été réalisé sur l'alliage  $Y_{31}Ti_{69}$  par Charaf Bejjit (stagiaire de M2) et Thierry Sauvage, au CEMHTI. Dans la suite, nous prévoyons de reproduire ce travail sur les autres échantillons passés en NRA *in situ*.

L'exploitation des analyses NRA opérées sur l'échantillon  $Y_{31}Ti_{69}$  sera découpé selon les quatre phases de sorption définies précédemment et représentés dans la Figure V-16.

A noter qu'à partir de 370 °C, la simulation des signaux d'yttrium et de titane nécessite l'introduction d'hydrogène.

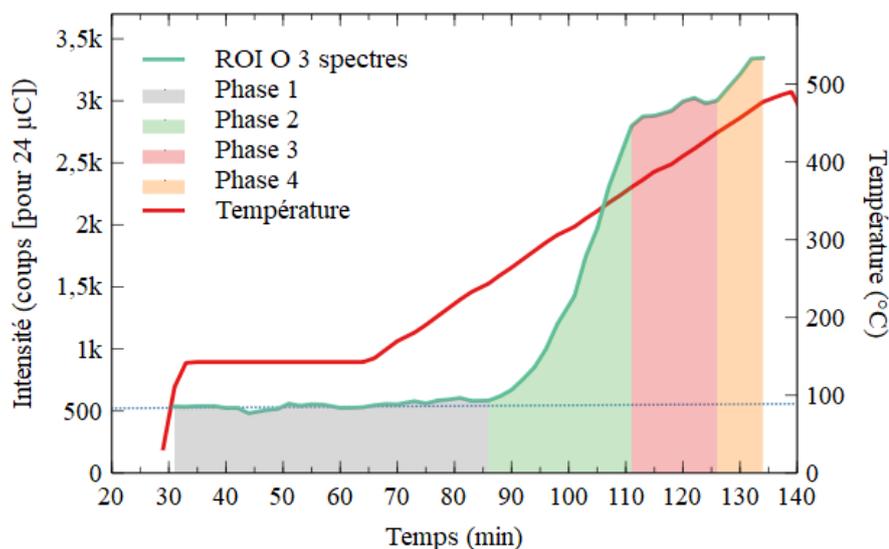


Figure V-16 : Evolution de l'aire du pic  $^{16}O(d, \alpha)^{14}N$  pendant le recuit *in situ* du film  $Y_{31}Ti_{69}$

### 6.1. Profils de concentration avant/après recuit *in situ* à 500 °C

Nous étudions en premier lieu les profils de concentration en oxygène, carbone et hydrogène dans les films avant et après recuits par NRA et ERDA (Figure V-17).

Notons que le profil en profondeur du carbone avant recuit ne peut pas être déterminé en raison de la faible résolution en profondeur de la technique pour cet élément et la faible quantité détectée dans le film, en revanche nous sommes en mesure de déterminer le nombre d'atomes dans le volume, qui est estimé à  $5.10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>.

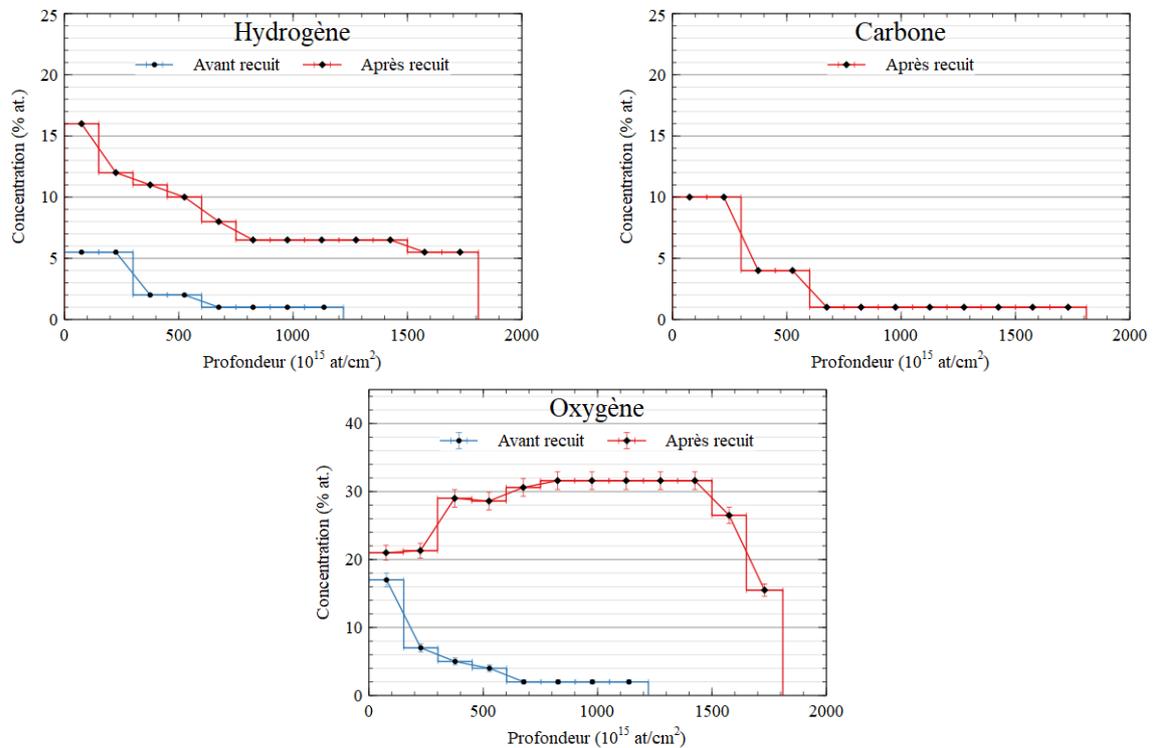


Figure V-17 : Profils de concentration d'oxygène, de carbone et d'hydrogène en fonction de la profondeur, dans le film  $Y_{31}Ti_{69}$  avant et après analyse *in situ* à 500 °C

De manière générale, une forte sorption de tous les éléments légers est détectée, sans atteindre la saturation en oxygène. Le Tableau V-5 donne les quantités globales de chaque élément dans le volume.

Elément	Concentration avant recuit ( $10^{15}$ at.cm <sup>2</sup> )	Concentration après recuit ( $10^{15}$ at.cm <sup>2</sup> )
Y	351	343
Ti	776	765
O	65	497
C	5	54
H	29	171

Tableau V-5 : Concentrations atomiques avant et après recuit *in situ* de l'échantillon  $Y_{31}Ti_{69}$

Après recuit, la concentration d'hydrogène augmente de 29 à  $171.10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> avec 16 % à la surface et environ 6 % dans le volume (Figure V-17). Le film absorbe donc de l'hydrogène pendant le recuit. Néanmoins, il est impossible à ce stade de déterminer une cinétique de sorption de l'hydrogène puisque la technique ERDA ne peut pas être réalisée en recuit *in situ* au pelletron du laboratoire CEMHTI.

Par ailleurs, nous constatons après recuit un contenu en oxygène plus faible en surface que dans le cœur, contrairement au film non recuit. Il se pourrait que cela soit dû à la présence de carbone et d'hydrogène donc une compétition entre les éléments et la formation d'hydrures, de carbures et/ou l'empoisonnement des sites de sorption par le carbone et l'hydrogène.

Aussi, nous constatons une baisse de concentration d'oxygène à l'interface entre le film getter et le substrat. La raison de ce gradient n'est pas très claire, il se pourrait que la microstructure du film

soit plus dense dans cette zone, qui représente les premiers instants de dépôt de l'alliage et donc un coefficient de diffusion de l'oxygène plus faible.

## 6.2. Phase 1, de 143 à 233 °C : diffusion d'oxygène et de carbone

### Palier à 143 °C

Durant le palier de température à 143 °C réalisé avant le recuit dynamique, une série de mesures à 3  $\mu\text{C}$  est effectuée. Cette opération a pour premier objectif de faire dégazer le système avant activation des films getter.

Si aucune sorption d'oxygène n'est détectée avant 233 °C, les 3 profils en profondeur de l'oxygène extraits pendant le palier à 143 °C révèlent que la diffusion de l'oxygène est effective à très basse température (Figure V-18).

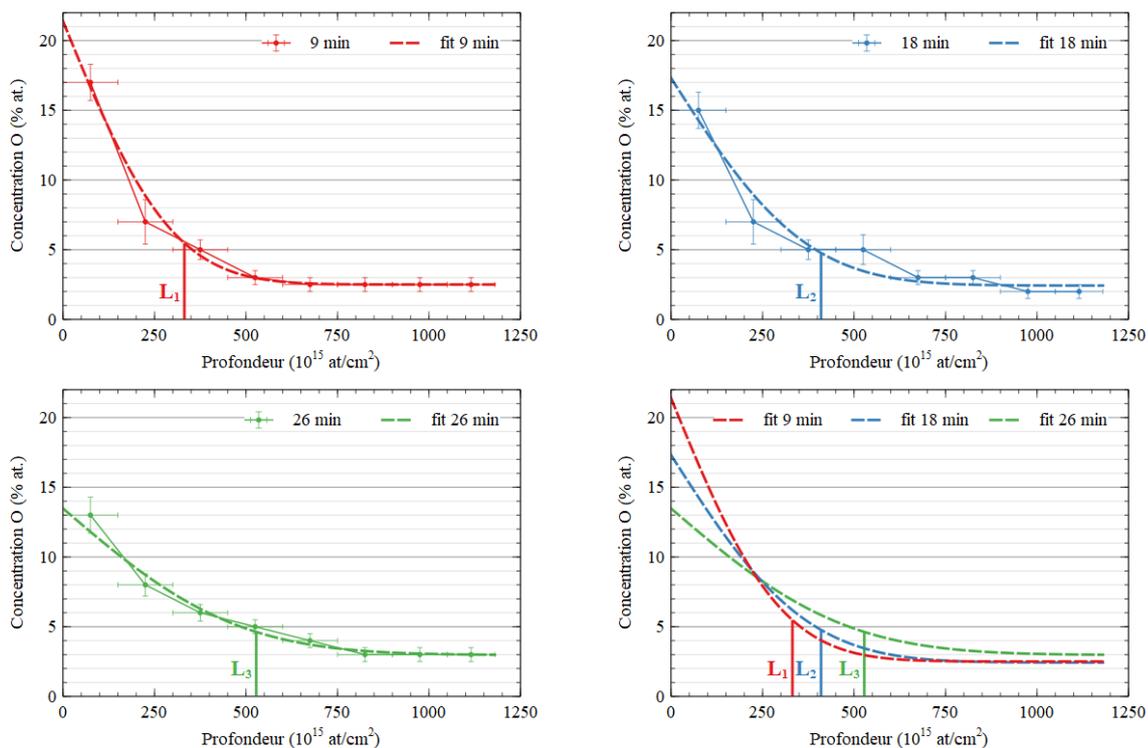


Figure V-18 : Ajustement des profils de diffusion de l'oxygène à trois temps de mesure par la fonction erreur complémentaire pendant l'isotherme à 143 °C

A partir des équations de diffusion de la loi de Fick exprimées dans le Chapitre II, nous ajustons les profils de concentration de l'oxygène à ces trois temps de mesures par la fonction erreur complémentaire  $erfc(x, D, t)$ . Nous en déduisons la longueur de diffusion  $L$  pour chaque temps  $t$  à température fixée. La pente de la courbe de tendance des points expérimentaux  $L^2$  en fonction de  $t$  nous permet d'en déduire le coefficient de diffusion  $D$  (Figure V-19).

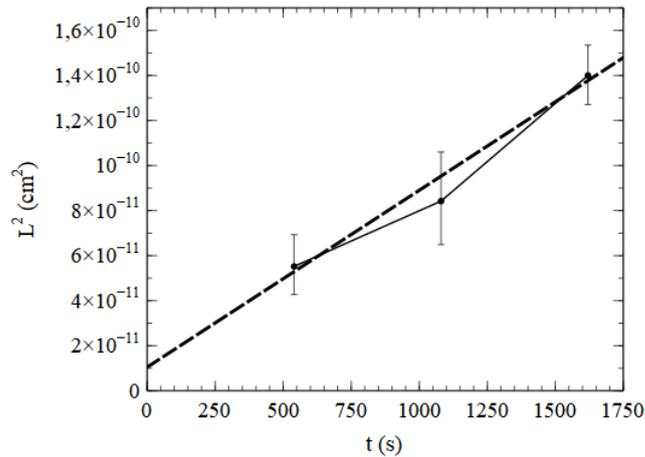


Figure V-19 : Longueur de diffusion de l'oxygène en fonction du temps pendant une isotherme à 143 °C

La valeur du coefficient de diffusion de l'oxygène pour l'alliage  $Y_{31}Ti_{69}$  à la température de 143 °C mesuré expérimentalement est de  $8,5 \cdot 10^{-14} (\pm 1,5) \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Dans la littérature, il y a peu de données de coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'yttrium et les mesures disponibles ont été réalisées à des températures élevées ( $\geq 900 \text{ °C}$ ) [Car66, Bor64, Kur97] (Figure V-20). La bibliographie est plus riche concernant la diffusion de l'oxygène dans le titane, e. g. les mesures de diffusion par F. L. Bregolin *et al.* [Bre07] sur le titane polycristallin ou encore V. B. Vykhodets *et al.* [Vykh89]. Une comparaison (Figure V-20) entre ces exemples de la littérature et notre évaluation du coefficient de diffusion de  $Y_{31}Ti_{69}$  montre que le coefficient mesuré est très supérieur à ceux mesurés par F. L. Bregolin *et al.* dans le titane, mais le rôle des joints de grains et de la matrice reste difficile à établir. La comparaison avec l'yttrium est plus difficile à établir vu le manque de données à basse température mais le point correspondant à notre étude se rapproche de la valeur extrapolée à partir des autres études à haute température sur l'yttrium.

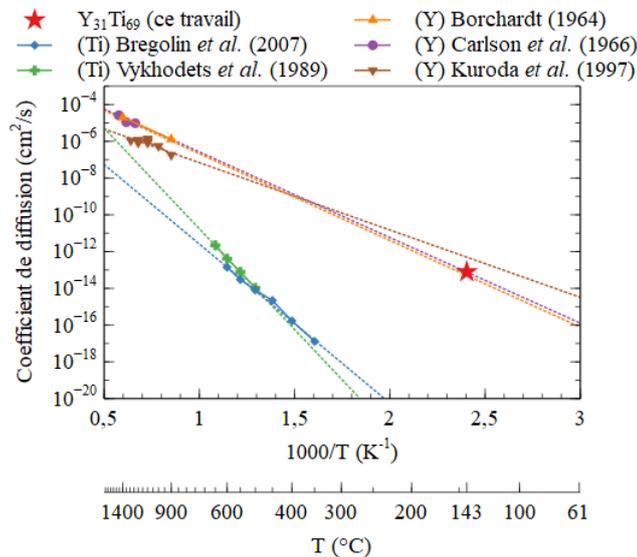


Figure V-20 : Comparaison du coefficient de diffusion de  $Y_{31}Ti_{69}$  trouvé dans cette étude avec les tendances de coefficients de diffusion en fonction de  $1000/T$  pour le titane et l'yttrium

A la suite du travail exploratoire de cette thèse, la réalisation d'isothermes à différentes températures est envisagée afin de mieux comprendre les mécanismes de sorption et de diffusion de l'oxygène dans les getters à base d'yttrium.

**Chauffage de 143 à 233 °C**

Après le palier à 143 °C, où nous avons montré le début de diffusion de l’oxygène, le phénomène de diffusion se poursuit (Figure V-21). Jusqu’à 233 °C, nous ne constatons toujours pas d’incorporation d’oxygène. Alors qu’au début de l’expérience la première couche de surface contient 15 % d’oxygène et seulement 3 % dans le volume, la diffusion a entraîné une diminution de ce gradient de telle sorte qu’à 233 °C la première couche ne contient plus que 8 % d’oxygène et environ 4 % dans la dernière couche.

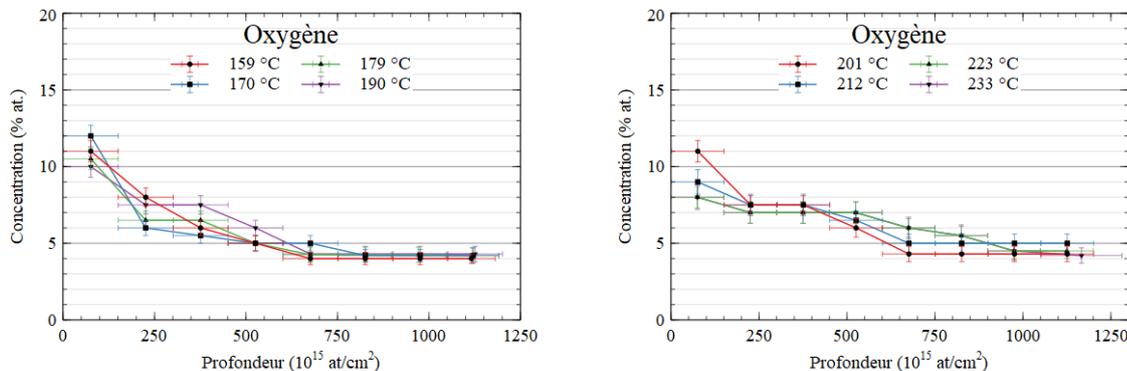


Figure V-21 : Profils en profondeur d’oxygène en fonction de la température, dans le film  $Y_{31}Ti_{69}$  pendant la Phase 1

L’étude des profils de concentration du carbone (Figure V-22) nous amène aux mêmes conclusions. Une diminution du gradient de concentration est constatée, *i. e.* une diminution de la concentration dans les couches de surface et une augmentation dans le volume. Une fois encore, la quantité de carbone absorbé reste stable, *i. e.* après retrait du carbone de contamination du faisceau. Nous rappelons que la faible résolution en profondeur de la réaction  $^{12}C(d,p_0)^{13}C$  ne permet pas de simuler avec la même épaisseur de couche que pour l’oxygène. Ainsi le carbone est simulé par lot de deux couches identiques.

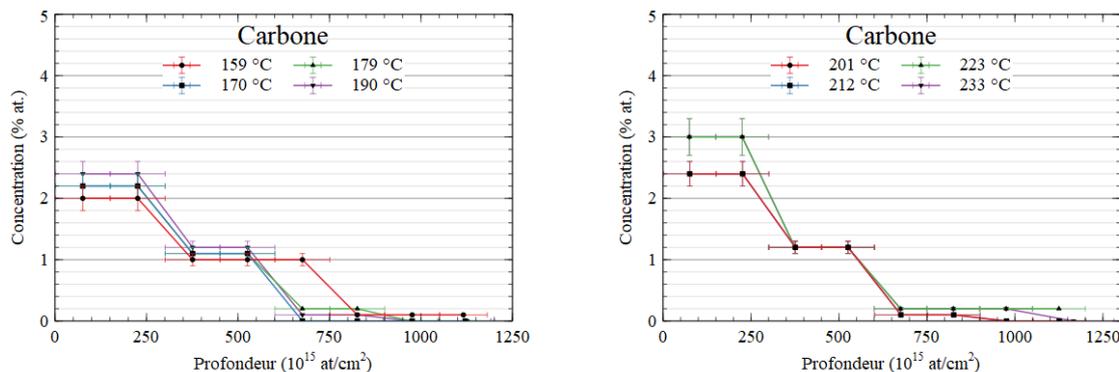


Figure V-22 : Profils en profondeur de carbone en fonction de la température, dans le film  $Y_{31}Ti_{69}$  pendant la Phase 1

**6.3. Phase 2, de 233 à 357 °C : forte sorption d’oxygène et de carbone**

A partir de 233 °C, il n’y a plus seulement diffusion de l’oxygène et du carbone dans le volume mais également une augmentation de la quantité de ces atomes. Nous pouvons le constater notamment dans le cas de l’oxygène où la concentration en surface reste à peu près constante entre 233 et 253 °C, tandis qu’elle augmente en profondeur. En conséquence, le gradient de concentration diminue jusqu’à s’annuler à 253 °C (Figure V-23). Cela qui indique que la diffusion est très rapide.

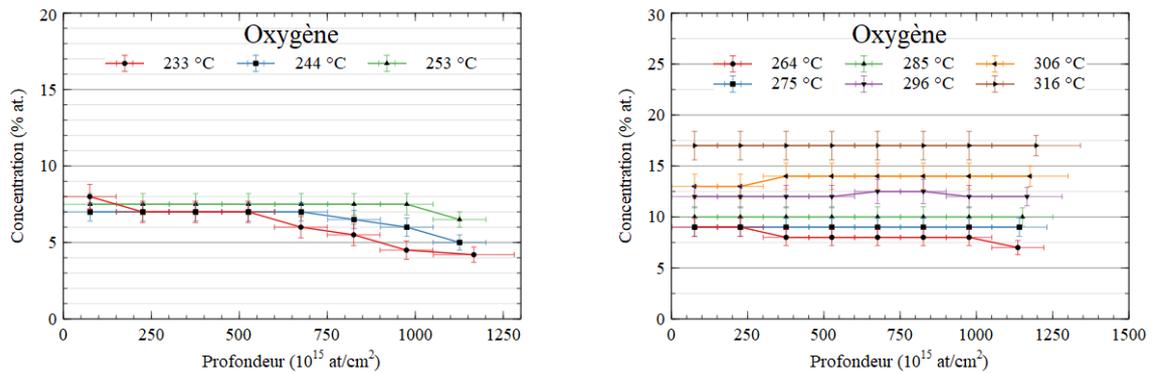


Figure V-23 : Profils en profondeur d'oxygène en fonction de la température, dans le film  $Y_{31}Ti_{69}$  pendant la Phase 2

A partir de 264 °C, le film continue à absorber de l'oxygène. La concentration en oxygène augmente de manière homogène dans toute la profondeur du film. Nous constatons par ailleurs que malgré une incorporation en surface rapide, le gradient de concentration reste nul. Nous proposons deux hypothèses qui permettraient d'expliquer ce phénomène :

- Sorption de surface : le coefficient de diffusion de l'oxygène est suffisamment élevé pour annuler le gradient de concentration malgré une forte sorption de l'oxygène. Toute molécule absorbée en surface migre immédiatement dans le volume.

- Sorption de volume : la sorption est effective partout dans le volume via des porosités ouvertes, des craquelures de la microstructure colonnaire du film (cette hypothèse nous paraît moins probable).

Dans le cas du carbone en revanche, le gradient de concentration ne s'annule pas (Figure V-24). Cela n'empêche pas néanmoins une large sorption du carbone. Elle se fait principalement dans la première couche de surface (de résolution  $300 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$ , soit environ 45 nm), entre 264 et 316 °C.

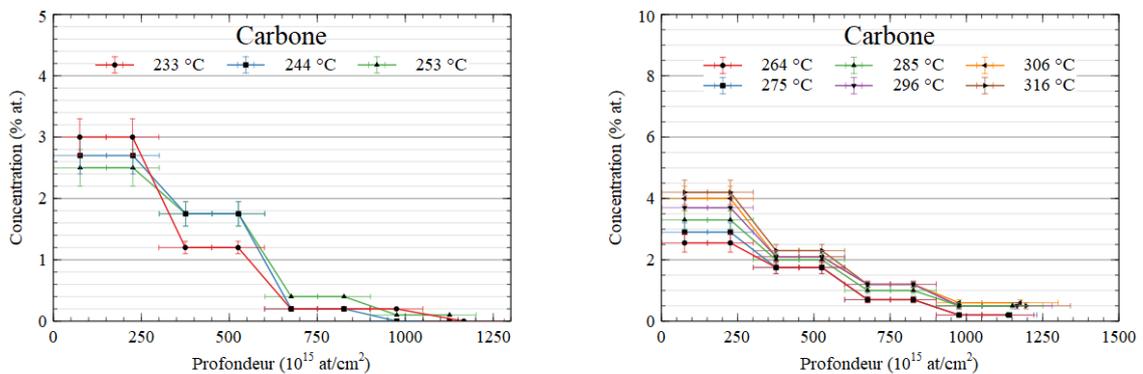


Figure V-24 : Profils en profondeur de carbone en fonction de la température, dans le film  $Y_{31}Ti_{69}$  pendant la Phase 2

Ceci montre que la diffusion du carbone dans le matériau est effective mais plus faible que pour l'oxygène. La sorption massive d'oxygène nous incite également à nous poser la question de l'effet poison entre les espèces, c'est-à-dire que la diffusion et la sorption de carbone pourrait être différente si la source d'oxygène était absente.

A plus haute température, à partir de 327 °C, nous constatons un léger gradient d'oxygène en surface (Figure V-25). Ce gradient disparaît à 357 °C. Or le maximum de vitesse de sorption a été observé entre 316 et 337 °C. Ainsi, à cet instant l'oxygène s'accumule dans les 30 premiers nanomètres car la vitesse de sorption est supérieure à la vitesse de migration de l'oxygène dans le volume. Ceci nous conduit à penser que l'incorporation se fait principalement en surface et non en volume, comme discuté précédemment.

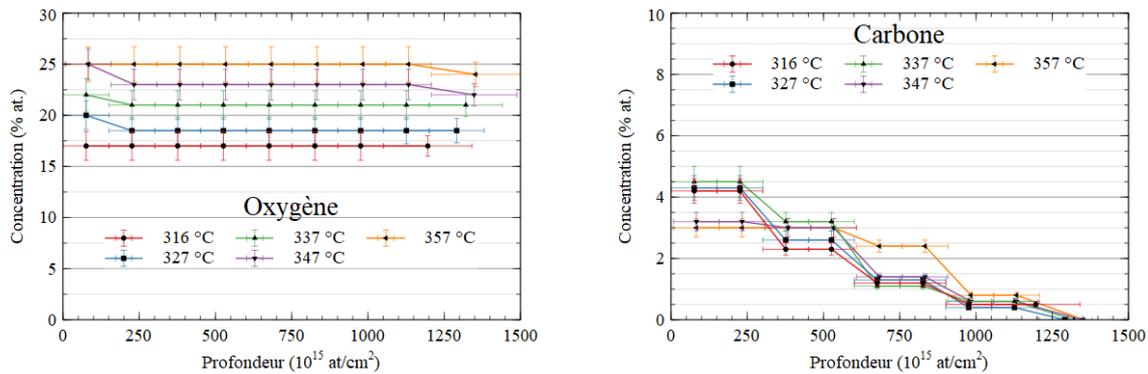


Figure V-25 : Profils en profondeur d'oxygène et carbone, dans le film  $Y_{31}Ti_{69}$  pendant la Phase 2 entre 316 et 357 °C

La comparaison des profils en profondeur du carbone obtenus entre 316 et 357 °C montre une incorporation et une diffusion plus marquée qu'auparavant. Néanmoins, l'incorporation est difficile et le carbone ne diffuse pas jusqu'au fond du film avant 357 °C.

#### 6.4. Phase 3, de 357 à 427 °C : très faible sorption d'oxygène et de carbone

Entre 357 et 427 °C, la quantité d'oxygène dans le film atteint un plateau (Figure V-26). De même, la quantité de carbone dans le film est relativement stable, malgré une dispersion quelque peu chaotique qui empêche de déduire une véritable tendance en fonction de la température et du temps.

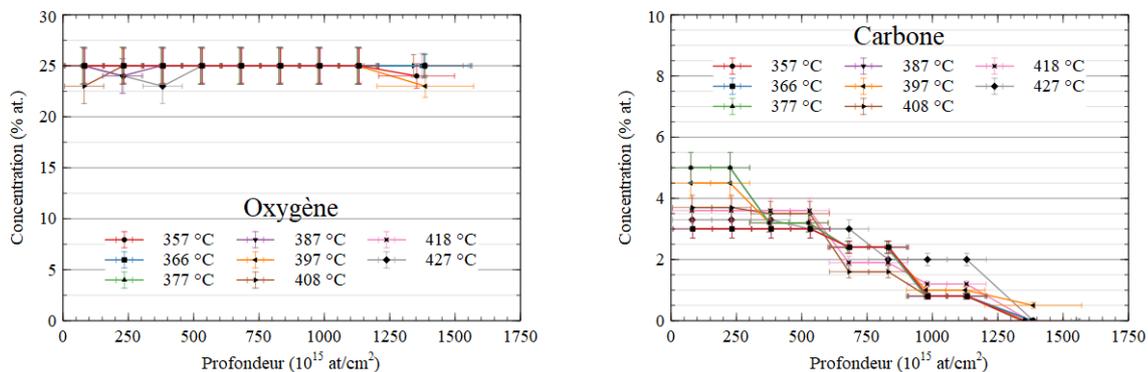


Figure V-26 : Profils en profondeur d'oxygène et carbone, dans le film  $Y_{31}Ti_{69}$  pendant la Phase 3 entre 357 et 427 °C

Cette phase de sorption intervient alors que le film est encore loin de la limite théorique de saturation, notamment en comparaison avec les niveaux d'oxygène détectés dans ces mêmes films après recuits *ex situ* sous flux d'argon.

Plusieurs hypothèses sont proposées pour expliquer cette saturation :

##### 1/ Equilibre thermodynamique entre le film et l'atmosphère de recuit

Le matériau est saturé en oxygène avec un maximum de concentration à 25 %. Autrement dit, un équilibre thermodynamique se crée entre le solide et le gaz, plus précisément les espèces gazeuses oxygénées. Le profil en profondeur d'oxygène sur un échantillon identique recuit *ex situ* à une température de 350 °C pendant une heure révélait une concentration en oxygène de 50 %. Dans le cas de ce recuit *ex situ*, un autre équilibre thermodynamique entre le solide et le gaz était atteint lors du recuit avec certainement une pression partielle d'oxygène plus importante. A noter que le plateau de saturation en oxygène est accompagné par un plateau de saturation en carbone, ce qui voudrait dire

que les équilibres thermodynamiques de chaque élément seraient atteints à la même température, ce qui est peu probable.

Cette valeur de 25 % d'oxygène peut ainsi représenter une limite de solubilité de l'oxygène dans la matrice  $Y_{31}Ti_{69}$  dans nos conditions de recuit. Pour déterminer si l'oxygène est dissous ou forme un oxyde (plutôt avec l'yttrium, le titane ou hybride) nous envisageons dans l'avenir de procéder à des analyses XPS *in situ* et DRX *in situ*.

## **2/ Formation et/ou croissance d'un film d'oxyde protecteur ou couche de passivation**

La deuxième raison de cette chute de la dynamique de sorption peut être la croissance en épaisseur du film d'oxyde natif agissant comme une couche de passivation, *i. e.* une barrière hermétique à toute sorption. En effet, à faible température la diffusion engagée est celle d'oxygène (ou de carbone) dans un métal (grains d'yttrium, de titane ou d'alliage). Tandis qu'à haute température, après une incorporation déjà massive d'oxygène, la diffusion engagée est celle d'oxygène (ou de carbone) dans un oxyde homogène, vraisemblablement plus difficile.

Encore une fois, les analyses XPS *in situ* permettraient d'en savoir plus en établissant la chimie de surface du matériau getter en fonction de la température, pour différentes atmosphères contrôlées. Des analyses de DRX *in situ* pourraient aussi nous renseigner sur l'oxyde formé en surface.

## **3/ Effet poison de H**

La question de l'effet poison de l'hydrogène sur la sorption de l'oxygène se pose, car à 500 °C la concentration en hydrogène est de 16 % atomique en surface (Figure V-17) pour une concentration en oxygène de 21 %. Cet effet poison serait effectif également pour le carbone car la Phase 3 de quasi-saturation en oxygène est accompagné par une saturation en carbone dans le film.

## **4/ Activation multiple**

La quantité d'oxygène limite de 25 % pourrait venir de l'oxydation de l'une des phases métalliques ( $YTiO_3$  d'après la DRX). La ou les phase(s) métalliques restantes non oxydées pourraient ainsi s'activer à plus haute température car elles seraient d'une autre composition (Y en  $Y_2O_3$  ou Ti en  $TiO_2$  par exemple).

La réalisation de DRX *in situ* semble indispensable pour connaître les phases d'oxydes formés et leur ordre d'apparition pendant l'analyse. Cela permettra de voir si l'on pourrait établir un lien entre la formation d'oxydes cristallins et la succession des phases de sorption. Aussi, pour identifier la localisation de l'oxygène sur les grains, nous envisageons de réaliser des mesures TEM. Cela permettra d'identifier la structure 2D des grains et joints de grains et connaître la distribution des métaux dans la matière.

## **6.5. Phase 4, au-delà de 427 °C : reprise de sorption d'oxygène et de carbone**

Durant la Phase 4, l'éblouissement du détecteur par le rayonnement du four ne permet pas d'établir les profils de concentration. En effet, cette luminescence occasionne un fort bruit se traduisant par un décalage du spectre de plus en plus important vers les basses énergies. Le spectre étant ainsi glissant pendant l'acquisition, il est impossible de rectifier la position des énergies des particules détectées et donc d'extraire un profil de concentration des éléments légers dans le film. Néanmoins, le nombre de coups dans la zone d'intérêt reste valide pour déterminer la sorption du film à haute température.

Ainsi, pour cette interprétation, nous devons nous baser sur les seules courbes de sorption (Figure V-16). Plusieurs interprétations peuvent être développées pour expliquer la reprise de sorption, nous discutons également les hypothèses précédentes proposées pour la Phase 3 :

### **1/ Equilibre thermodynamique entre le film et l'atmosphère de recuit**

Une reprise de sorption serait le signe d'une modification de l'environnement chimique gazeux à la surface du NEG, *i. e.* une augmentation des pressions partielles des espèces gazeuses contenant de l'oxygène et/ou du carbone qui serait liée à la désorption des parois ou des éléments proches de la surface de l'échantillon. Cette hypothèse peut être remise en cause, car la Phase 4 n'est pas observée aux mêmes températures pour chaque échantillon, voire non observée pour l'alliage  $Y_{89}Al_{11}$  (Figure V-12).

### **2/ Formation et/ou croissance d'un film d'oxyde protecteur ou couche de passivation**

A haute température, le rôle protecteur de la couche d'oxyde peut être partiellement perdu par la perte de la cohésion de la couche d'oxyde à son interface avec le métal, due à la dilatation différentielle du métal et de l'oxyde ainsi qu'aux contraintes du film. Cela conduirait donc à un craquèlement permettant une deuxième sorption. A 500 °C, la concentration maximale en oxygène est de 32 %, ceci corroborerait la perte progressive du rôle protecteur de la couche d'oxyde.

### **3/ Effet poison de H**

Nous n'avons pas d'information sur la sorption d'hydrogène entre 427 °C et 500 °C car le détecteur devient aveugle pour la mesure de profils de Y, Ti, O et C et donc aveugle pour la quantification de la sorption d'hydrogène. Cette hypothèse nous paraît peu probable, car la sorption d'hydrogène est amorcée vers 370 °C, *i. e.* au milieu de la Phase 3 (de 357 à 427 °C) et non pas à 427 °C.

### **4/ Activation multiple**

Une activation multiple reste l'une des hypothèses privilégiées. Elle expliquerait notamment pourquoi ce phénomène n'est pas visible pour  $Y_{89}Al_{11}$ , car la DRX n'identifie aucun oxyde d'aluminium ou d'yttrium-aluminium. En revanche, il discerne des phases de  $YVO_3$  ou  $YTiO_3$  d'une part et de  $Y_2O_3$  d'autre part pour les deux matériaux présentant des Phases 3 et 4 de sorption.

### **5/ Effet de la microstructure**

Enfin, nous émettons l'hypothèse d'une modification de la microstructure expliquant la formation de cette phase de sorption. La diffusion se manifestant différemment au niveau des joints de grains ou dans les grains, une modification de la microstructure pourrait réenclencher la sorption. Par ailleurs, deux cinétiques de diffusion peuvent également coexister, l'une relative à la diffusion inter-granulaire responsable de la Phase 2, l'autre par diffusion dans les grains (intra-granulaire) occasionnant la Phase 4 de reprise de sorption à haute température. Mais cela ne serait possible que pour une cinétique de diffusion de Harrison de type B ou C (voir Chapitre II - 4.1.2).

Les analyses DRX effectuées précédemment sur les recuits *ex situ* ne nous permettent pas d'identifier précisément ni de comprendre pour l'instant ces modifications en fonction de la température puisque les conditions du traitement thermique sont très différentes des conditions standards d'activation des getters. Mais les analyses de diffraction des rayons X *in situ* envisagées pour la suite permettraient au même titre que les IBA *in situ* d'identifier les cinétiques de formation et modification des phases cristallines métalliques et oxydées.

## 7. Microstructure après recuit *in situ*

Après analyse par NRA *in situ* en temps réel, certains échantillons d'alliages ont été étudiés par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes de ces échantillons sont exposés en Figure V-27.

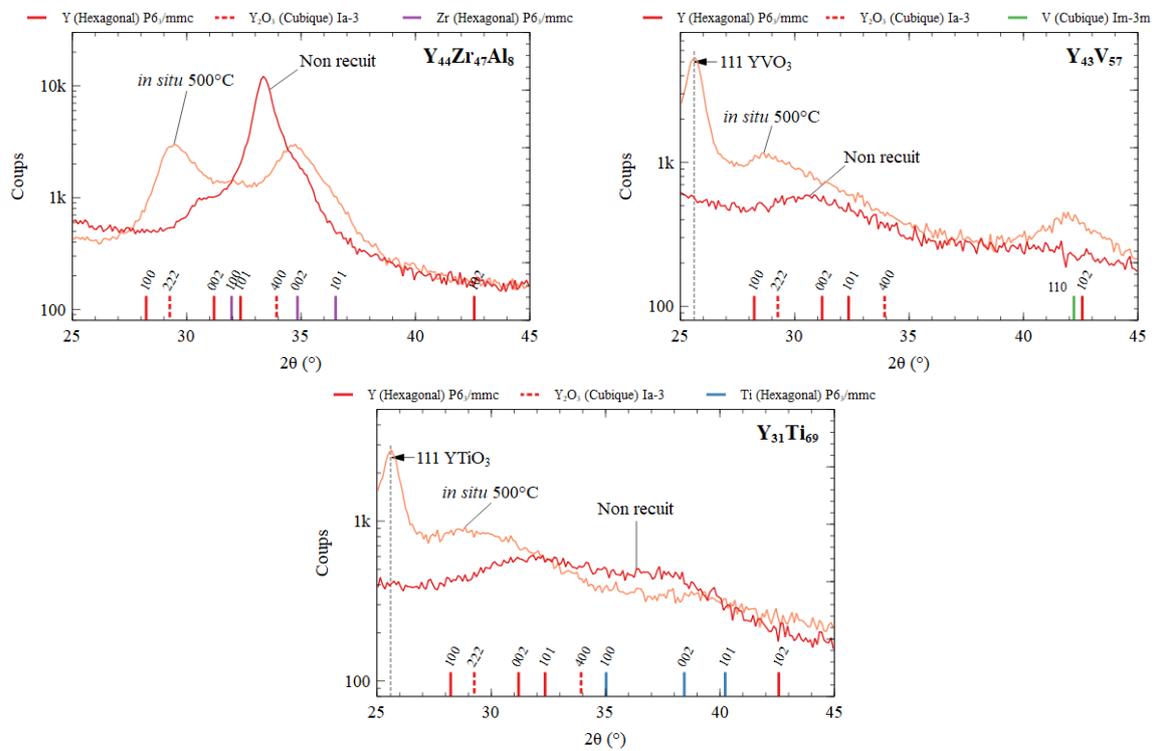


Figure V-27 : DRX avant et après recuit *in situ*, des films  $Y_{44}Zr_{47}Al_8$ ,  $Y_{43}V_{57}$  et  $Y_{31}Ti_{69}$

Nous observons pour tous les échantillons l'apparition du pic 222  $Y_2O_3$  prouvant la formation d'un oxyde pendant le recuit. La largeur de ce pic et son intensité indique que cette phase existe sous forme de nanocristaux de faibles dimensions et orientés selon l'axe c vertical. Par ailleurs, pour les alliages  $Y_{43}V_{57}$  et  $Y_{31}Ti_{69}$ , la phase d'oxyde hybride cristallin ( $YVO_3$  et  $YTiO_3$  respectivement) a été détectée en quantités plus importantes.

En revanche, on ne trouve aucune phase d'hydrure cristallisée n'est détectée. Il semble donc très probable que l'hydrogène soit présent dans le film par incursion dans les sites interstitiels.

Nous pouvons aussi remarquer la présence de pics métalliques (002 Zr et 110 V), ce qui montre que c'est l'oxydation de l'yttrium qui est privilégiée et que les métaux associés à l'yttrium cristallisent. Cette distribution en grains métalliques d'oxyde d'une part et de métal d'autre part tend à expliquer l'apparition des Phases 3 et 4 de sorption par l'existence de plusieurs activations liées chacune à un composé dans le film.

## 8. Conclusion du Chapitre V

Ainsi, les analyses *in situ* en temps réel ont apporté à ce travail de nombreuses informations complémentaires. En effet, par les mesures électriques *in situ*, nous pouvons évaluer de façon rapide et qualitative une tendance de sorption à l'oxygène mais ce sont de mesures globales, dépendant de nombreux paramètres : température, microstructure, oxydation, diffusion, hydrogénation, contact électrique, résistivité initiale des métaux, épaisseur du film, contaminations, etc.

En revanche, les analyses par faisceau d'ions permettent d'avoir une information relativement précise sur la composition chimique du film et leur utilisation de façon dynamique nous a permis d'identifier des tendances de sorption au cours de la montée en température. Ce travail sera complété par des analyses d'isothermes réalisées aux températures d'intérêt, proches de la température d'activation. Ce travail doit également être complété par l'analyse d'autres alliages qui ont présenté des comportements de sorption intéressants après recuit *ex situ*.

## Conclusion générale et perspectives

Dans ce travail de recherche, nous nous sommes intéressés à un nouveau matériau pour la réalisation de films getter pour l'encapsulation de MEMS sous vide : l'yttrium. Des couches minces de cette terre rare et d'alliages d'yttrium (Y-Al, Y-Zr, Y-V, Y-Ti) déposées par co-évaporation sous ultravide ( $< 10^{-8}$  mbar) ont été étudiées. L'ensemble de ce travail est très exploratoire, car l'yttrium est méconnu dans ce domaine d'application. Dans un premier temps, il nous a fallu donc réaliser une étude du vieillissement et de la stabilité de ces nouveaux matériaux. Puis des analyses physico-chimiques ont été réalisées après un traitement thermique à différentes températures simulant l'étape de soudure de l'encapsulation. Enfin, des études permettant une meilleure compréhension des phénomènes de diffusion, adsorption, absorption pendant l'activation des films ont été entreprises.

Nous avons pu constater en premier lieu que l'yttrium est un excellent matériau getter (Tableau C-1). Sa température d'activation pour un traitement thermique d'une heure semble comparable aux matériaux getter actuels ( $< 300$  °C) et sa capacité de sorption est importante : O/M = 1,5 à 300 °C, signe d'une oxydation complète du film après recuit *ex situ*. Néanmoins, l'oxyde d'yttrium ( $Y_2O_3$ ) formé à la surface du film à température ambiante ne joue pas de rôle de barrière d'oxydation. Ainsi, le film continue à s'oxyder sur une grande épaisseur pendant plusieurs semaines s'il n'est pas rapidement placé dans des conditions de conservation strictes. Les mesures de suivi de la résistance à l'air d'un film d'yttrium ont montré une variation de résistance de l'ordre de 25 % en une semaine, 33 % en un mois et 100 % au bout d'un an. Allier l'yttrium avec des métaux de transition a permis d'augmenter la stabilité du film à l'air ambiant (Tableau C-1). La variation de résistance est quasi nulle pour  $Y_{44}Zr_{47}Al_8$  et  $Y_{31}Ti_{69}$  et de l'ordre de 2 % pour  $Y_{44}V_{57}$  en un mois, inférieure à 25 % au bout d'un an. De plus, la capacité de sorption de l'oxygène a été maintenue constante par rapport à l'yttrium. L'étude de la microstructure a permis de montrer que les alliages  $Y_{17}Zr_{78}Al_5$ ,  $Y_{44}Zr_{47}Al_8$  et  $Y_{71}Zr_{22}Al_7$  forment des solutions solides cristallines par substitution. Au contraire, les alliages d'yttrium avec le vanadium et le titane forment des grains amorphes ou aux domaines cristallins très petits de l'un des métaux. Dans tous les cas la structure est colonnaire et texturée et la taille des grains est inférieure à 50 nm. L'existence de domaines nanocristallins permet une meilleure diffusion de l'oxygène à basse température. La sorption d'oxygène, à basse température, semble globalement plus favorable lorsque le taux d'yttrium dans le film est plus important.

	Y	Y-Al	Y-V	Y-Ti	Y-Zr
<b>Stabilité</b>	---	+	+	+++	+++
<b>Température d'activation</b>	++	+	++	++	+
<b>Ex situ Sorption O</b>	+++	-	++	++	+
<b>Sorption H</b>	++	+++	--	-	+++
<b>In situ Température d'activation</b>		-	+++	++	---
<b>Sorption O</b>		++	++	++	-
<b>Structure</b>	Cristallisée : Y (hcp)	Cristallisée : Y (hcp)	Biphase : Y (hcp) + V (cfc)	Biphase : Y (hcp) + Ti (hcp)	Cristallisée : Y-Zr (hcp)

Tableau C-1 : Comparaison globale des caractéristiques des films d'yttrium et d'alliages étudiés pendant la thèse

Parmi les alliages étudiés, notre travail s'est concentré sur les alliages Y-Ti. L'un d'eux ( $Y_{31}Ti_{69}$ ) a notamment été étudié de manière plus détaillée par NRA *in situ* en temps réel. Cette analyse a permis de mettre en évidence 4 phases : 1) diffusion, 2) sorption, 3) arrêt de sorption, 4) reprise de sorption. Cette double température d'activation a pu être observée à l'aide de plusieurs techniques dans

différentes conditions de mesures, indiquant une microstructure caractérisée par des grains d'yttrium et de titane. Par ailleurs, durant la Phase 1, de diffusion à température constante, un coefficient de diffusion effectif a pu être calculé, indiquant une diffusion particulièrement importante pour une température aussi faible ( $\sim 140$  °C) : de l'ordre de  $8.10^{-14}$  cm<sup>2</sup>/s. Cet alliage possède, dans les conditions de cette technique, une température d'activation de l'ordre de 250 °C, soit plus basse que les getters actuels ( $\sim 300$  °C). Un autre alliage a également attiré notre attention durant cette étude : Y<sub>43</sub>V<sub>57</sub>. Ce matériau aurait, d'après la NRA *in situ*, une température d'activation de 230 °C environ, ce qui constitue un résultat très prometteur pour l'encapsulation à basse température d'activation.

Des résultats préliminaires obtenus par ERDA montrent que de grandes quantités d'hydrogène sont contenues dans l'yttrium et Y<sub>89</sub>Al<sub>11</sub> après un traitement thermique. Le maximum de sorption en hydrogène est obtenu à 300 °C et est d'environ  $560.10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> d'hydrogène absorbés pour Y<sub>89</sub>Al<sub>11</sub>, soit H/M = 1,4 environ. Cette capacité de sorption est donc supérieure de plusieurs ordres de grandeur aux quantités qu'il est possible de retrouver dans une cavité à une pression initiale inférieure au millibar. La quantité d'hydrogène dans les alliages Y<sub>31</sub>Ti<sub>69</sub> et Y<sub>43</sub>V<sub>57</sub> après traitement thermique a également été étudiée mais elle est très faible, voire inférieure à la quantité dans le film avant recuit.

### **Perspectives**

L'étude réalisée ici ne constitue qu'une première approche sur les matériaux getter à base d'yttrium. Il faut notamment améliorer la compréhension de la diffusion de l'oxygène et de l'hydrogène dans ces films nanostructurés. Plusieurs axes de recherche méritent des approfondissements ou de études complémentaires. Nous tentons ici d'en extraire les principaux, sans toutefois leur attribuer un ordre d'importance ou en réaliser une liste exhaustive :

#### **1/ Modélisation**

Nous souhaitons par la suite extraire les coefficients de diffusion de l'oxygène dans les alliages d'yttrium déposés en film mince et rapprocher les mesures expérimentales de modélisations 2D de la diffusion par les grains et joints de grains. La taille des grains pourrait être contrôlée expérimentalement par chauffage pendant le dépôt.

#### **2/ Matériaux**

Les compositions étudiées jusqu'ici montrent toutes un intérêt mais seuls quelques alliages ont pu être étudiés, il faut élargir le spectre de ces compositions pour mieux appréhender l'influence de l'élément allié à l'yttrium.

Par ailleurs, nous souhaitons réaliser par co-évaporation l'alliage Ti-Zr-V, un alliage étudié pour ses applications dans les accélérateurs, puis comparer ses propriétés dans nos conditions de synthèse aux NEG d'yttrium et à base d'yttrium.

A plus long terme, après maîtrise du rôle de chaque élément, il serait intéressant de réaliser des alliages ternaires à base d'yttrium (Y-Ti-V, Y-Ti-Zr, Y-Zr-V). Aussi, l'utilisation de nouveaux éléments en faible quantité pourrait être envisagée dans les NEG à base d'yttrium (Hf ou Sc par exemple).

#### **3/ Gaz**

La dépendance de la sorption en fonction de l'atmosphère est l'un des éléments essentiels dans l'étude des getters. Nous utiliserons le bâti ultravide de caractérisation des getters pour une étude complète de sorption sous différents gaz des matériaux réalisés (sous H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Air sec).

Par ailleurs, nous prévoyons de réaliser l'étude de sorption sous gaz marqués isotopiques par IBA *in situ* en temps réel. L'utilisation de ces gaz permettrait de dissocier la sorption de nouvelles espèces et la diffusion des impuretés de la couche d'oxyde de surface (utilisation de  $^{18}\text{O}_2$  et  $\text{D}_2$ ).

#### **4/ Structure**

Enfin, des études plus poussées pour la compréhension des phénomènes de modification structurale pendant l'activation des films doivent être réalisées telle que la réalisation de mesures de diffraction des rayons X *in situ* en temps réel. Enfin, d'autres analyses pourraient être envisagées comme la Microscopie Electronique en Transmission ou encore l'analyse thermogravimétrique qui permettrait de mesurer la variation de masse d'un échantillon pendant son activation.

#### **5/ Intégration**

Par ailleurs, en marge du travail réalisé pour la thèse, des intégrations de films minces d'alliage d'yttrium et de titane ont eu lieu dans des produits industriels. Les résultats préliminaires de ces mesures, réalisées sur les microdispositifs après scellement, ont montré l'efficacité de ces films lors d'encapsulations à 250 °C et 300 °C. Des pressions résiduelles après scellement inférieures à  $10^{-2}$  mbar ont été obtenues. Cela confirme que les films getters à base d'yttrium sont bien fonctionnels en conditions réelles d'encapsulation et montre leur intérêt industriel. A l'avenir, des essais avec d'autres compositions d'alliages seront réalisés.



# Références

- [Abb10] H. F. Abbas et W. M. A. Wan Daub, *Hydrogen production by methane decomposition: A review*, *Int. J. Hydrogen Energy*, **Vol. 35**, n° 3, 2010, pp. 1160-1190. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.11.036.
- [Abb17] Z. Abboud et O. Moutanabbir, *Temperature-Dependant in Situ Studies of Volatile Molecule Trapping in Low-Temperature Activated Zr Alloy-Based Getters*, *J. Phys. Chem. C*, **Vol. 121**, n° 6, 2017, pp. 3381-3396. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b11426.
- [Abr90] J. Abrefah, D. R. Olander et M. Balooch, *Hydrogen dissolution in and release from nonmetals. II. Crystalline silicon*, *J. Appl. Phys.*, **Vol. 67**, 1990, p. 3302. DOI: 10.1063/1.345365.
- [Ack77] R. J. Ackermann, S. P. Garg et E. G. Rauh, *High-Temperature Phase Diagram for the System Zr-O*, *J. Am. Cer. Soc.*, **Vol. 60**, n° 7-8, 1977, pp. 341-345. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1977.tb15557.x.
- [Ahm09] S. Ahmed, A. Aitani, F. Rahman, A. Al-Dawood et F. Al-Muhaish, *Decomposition of hydrocarbons to hydrogen and carbon*, *Appl. Catalysis A*, **Vol. 359**, n° 1-2, 2009, pp. 1-24. DOI: 10.1016/j.apcata.2009.02.038.
- [AlF18] M. S. Al Farisi, H. Hirano et S. Tanaka, *Low-temperature hermetic thermo-compression bonding using electroplated copper sealing frame planarized by fly-cutting for wafer-level MEMS packaging*, *Sensor. Actuat. A: Phys.*, **Vol. 279**, 2018, pp. 671-679. DOI: 10.1016/j.sna.2018.06.021.
- [Ang83] M. A. Angadi, *The effect of substrate temperature, deposition rate and annealing on the electrical resistivity of thin yttrium films*, *Journal of Materials Science*, **Vol. 18**, n° 11, 1983, pp. 3177-3182. DOI: 10.1007/BF00544140.
- [Ash20] P. Ashok, Y. S. Chauhan et A. Verma, *Vanadium dioxide thin films synthesized using low thermal budget atmospheric oxidation*, *Thin Solid Films*, **Vol. 706**, 2020, p. 138003. DOI: 10.1016/j.tsf.2020.138003.
- [Ash80] P. V. Ashrit et A. M. A., *The Temperature coefficient of resistance of thin yttrium films*, *Journal of the Less-Common Metals*, **Vol. 75**, n° 1, 1980, pp. 147-149. DOI: 10.1016/0022-5088(80)90380-X.
- [Ash84] P. V. Ashrit, F. E. Girouard et V.-V. Truong, *Temperature coefficient of resistance and annealing characteristics of yttrium films*, *Journal of the Less-Common Metals*, **Vol. 102**, 1984, pp. 15-18. DOI: 10.1016/0022-5088(84)90402-8.
- [ASTM] ASTM Standard F798-97 (reapproved 2002), *Standard practice for determining gettering rate, sorption capacity, and gas content of nonevaporable getters in the molecular flow region*, 2002, pp. 1-11. DOI: 10.1520/F0798-97R02.

- [Ay08] M. Ay, O. Hellwig, H. W. Becker, B. Hjörvarsson et H. Zabel, *Oxidation of epitaxial Y(0001) films*, Appl. Surf. Sci., **Vol. 254**, n° 10, 2008, pp. 3184-3190. DOI: 10.1016/j.apsusc.2007.10.093.
- [Bag92] J. E. E. Baglin, A. J. Kellock, M. A. Crockett et S. A. H., *Absolute cross section for hydrogen forward scattering*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **Vol. 64**, n° 1-4, 1992, pp. 469-474. DOI: 10.1016/0168-583X(92)95518-V.
- [Bar08] N. P. Barradas et C. Jeynes, *Advanced physics and algorithms in the IBA DataFurnace*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, **Vol. 266**, n° 8, 2008, pp. 1875-1879. DOI: 10.1016/j.nimb.2007.10.044.
- [Bar98a] P. B. Barna et M. Adamik, *Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models*, Thin Solid Films, **Vol. 317**, n° 1-2, 1998, pp. 27-33. DOI: 10.1016/S0040-6090(97)00503-8.
- [Bar98b] P. Barna et M. Adamik, *Protective coatings and thin films : synthesis, characterization, and applications*, Kluwer Academic Publishers, 1998, pp. 279-297.
- [Bei13] V. Beix, *Etudes des procédés d'encapsulation hermétique au niveau du substrat par la technologie de transfert de films (Thèse, Université Paris-Sud)*, 2013.
- [Bel07] I. V. Belova, G. E. Murch, T. Fiedler et A. Ochsner, *The Lattice Monte Carlo Method for Solving Phenomenological Mass and Heat Transport Problems*, Diffusion Fundamentals, **Vol. 4**, 2007, pp. 15.1-15.23.
- [Bel08] M. Belov, N. J. Quitoriano, S. Sharma, W. K. Hiebert, T. I. Kamins et S. Evoy, *Mechanical resonance of clamped silicon nanowires measured by optical interferometry*, J. Appl. Phys., **Vol. 103**, 2008, p. 074304. DOI: 10.1063/1.2891002.
- [Bel11] I. V. Belova, G. E. Murch et T. Fiedler, *The Harrison Diffusion Kinetics Regimes in Grain Boundary Diffusion: Lattice Monte Carlo Modelling of the Effect of Segregation*, Defect and Diffusion Forum, **Vol. 309-310**, 2011, pp. 9-18. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.309-310.9.
- [Bel12] I. V. Belova, T. Fieder, N. Kulkarni et G. E. Murch, *The Harrison diffusion kinetics regimes in solute grain boundary diffusion*, Phil. Mag., **Vol. 92**, n° 14, 2012, pp. 1748-1763. DOI: 10.1080/14786435.2012.657710.
- [Ben01] C. Benvenuti, P. Chiggiato, P. Costa Pinto, A. Escudeiro Santana, T. Hedley, A. Mongelluzzo, V. Ruzinov et I. Wevers, *Vacuum properties of TiZrV non-evaporable getter films*, Vacuum, **Vol. 60**, n° 1-2, 2001, pp. 57-65. DOI: 10.1016/S0042-207X(00)00246-3.
- [Ben03] C. Benvenuti, P. Chiggiato, P. Costa Pinto, A. Prodromides et V. Ruzinov, *Influence of the substrate coating temperature on the vacuum properties of Ti-Zr-V non-evaporable getter films*, Vacuum, **Vol. 71**, n° 1-2, 2003, pp. 307-315. DOI: 10.1016/S0042-207X(02)00755-8.

- [Ben85] G. G. Bentini, R. Nipoti, A. Armigliato, M. Berti, A. V. Drigo et C. Cohen, *Growth and structure of titanium silicide phases formed by thin Ti films on Si crystals*, J. Appl. Phys., **Vol. 57**, 1985, pp. 270-275. DOI: 10.1063/1.334799.
- [Ben96] C. Benvenuti et P. Chiggiato, *Pumping characteristics of the St 707 nonevaporable getter (Zr 70 V 24.6-Fe 5.4 wt%)*, J. Vac. Sci. Technol. A, **Vol. 14**, n° 6, 1996, pp. 3278-3282. DOI: 10.1116/1.580226.
- [Ber13] H. Bertin, *Etude de matrices de filtres Fabry Pérot accordables en technologie MOEMS intégré 3D : Application à l'imagerie multispectrale (Thèse, Université Paris-Sud)*, 2013.
- [Bet33] H. Bethe, *Handbuch der Physik*, **Vol. 24**, 1933, p. 491.
- [Bie68] J. P. Bierzack, *Range of recoil atoms in isotropic stopping materials*, Z. Phys. A-Hadron Nucl., **Vol. 211**, 1968, pp. 495-501. DOI: 10.1007/BF01404563.
- [Ble82] I. Blech et U. Cohen, *Effects of humidity on stress in thin silicon dioxide films*, J. Appl. Phys., **Vol. 53**, 1982, p. 5202. DOI: 10.1063/1.331244.
- [Blo84] G. Blondiaux, M. Valladon, L. Quaglia, G. Robaye, G. Weber et J. L. Debrun, *Study of the growth of carbon on targets during ion bombardment \**, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, **Vol. 227**, n° 1, 1984, pp. 19-23. DOI: 10.1016/0168-9002(84)90095-0.
- [Bon82] J. E. Bonnet, C. Juckum et A. Lucasson, *Solid solutions of H and D in yttrium metal*, J. Phys. F: Met. Phys., **Vol. 12**, n° 4, 1982, pp. 699-711. DOI: 10.1088/0305-4608/12/4/012.
- [Bor04] A. Borgschulte, R. J. Westerwaal, J. H. Rector, B. Dam, R. Griessen et J. Schoenes, *Effect of the strong metal-support interaction on hydrogen sorption kinetics of Pd-capped switchable mirrors*, Phys. Rev. B, **Vol. 70**, n° 15, 2004, p. 155414. DOI: 10.1103/PhysRevB.70.155414.
- [Bor64] H. J. Borchardt, *On the oxidation of yttrium*, J. Inorg. Nucl. Chem., **Vol. 26**, n° 5, 1964, pp. 711-719. DOI: 10.1016/0022-1902(64)80314-6.
- [Bos19] A. Bosseboeuf, S. Lemette, M. Wu, J. Moulin, P. Coste, C. Bessouet, S. Hammami, C. Renard et L. Vincent, *Effect of Environment on Activation and Sorption of Getter Alloys and Multilayers for Hybrid Wafer-level Vacuum Packaging*, Sens. & Mater., **Vol. 31**, n° 9, 2019, pp. 2825-2849. DOI: 10.18494/SAM.2019.2312.
- [Bre07] F. L. Bregolin, M. Behar et F. Dyment, *Diffusion study of  $^{18}O$  implanted into  $\alpha$ -Ti using the nuclear resonance technique*, Appl. Phys. A, **Vol. 86**, 2007, pp. 481-484. DOI: 10.1007/s00339-006-3782-y.
- [Bro76] G. Broden, T. N. Rhodin, C. Brucker, R. Benbow et Z. Hurych, *Synchrotron radiation study of chemisorption bonding of CO on transition metals-Polarization effect on Ir(100)*, Surf. Sci., **Vol. 59**, n° 2, 1976, pp. 593-611. DOI: 10.1016/0039-6028(76)90038-8.

- [Bu12] J. G. Bu, C. H. Mao, Y. Zhang, X. Y. Wei et J. Du, *Preparation and sorption characteristics of Zr–Co–RE getter films*, *J. Alloys and Compounds*, **Vol. 529**, 2012, pp. 69-72. DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.01.030.
- [Bur87] A. K. Burnham et G. T. Jameson, *Oxidation kinetics for thin rare-earth metal films*, *J. Vac. Sc. Technol. A*, **Vol. 5**, n° 4, 1987, pp. 1713-1716. DOI: 10.1116/1.574515.
- [Cab49] N. Cabrera et N. F. Mott, *Theory of the Oxidation of Metals*, *Rep. Prog. Phys.*, **Vol. 12**, n° 1, 1949, pp. 163-184. DOI: 10.1088/0034-4885/12/1/308.
- [Cap03] S. Caplet, N. Sillon, M.-T. Delaye et P. Berruyer, *Vacuum wafer-level packaging for MEMS applications*, *Proc. SPIE 4979, Micromachining and Microfabrication Process Technology VIII*, 2003, pp. 271-278. DOI: 10.1117/12.478249.
- [Car59] H. S. Carslaw et J. C. Jaeger, *Conduction of heat in solids, 2nd Edition*, Oxford University press, 1959.
- [Car60] O. N. Carlson, F. A. Schmidt et R. L. Wells, *A study of the high-temperature air oxidation of yttrium metal*, *Ames Laboratory Technical Reports*, **Vol. 16**, 1960.
- [Car66] O. N. Carlson, F. A. Schmidt et D. T. Peterson, *Electrotransport of interstitial atoms in yttrium*, *J. Less-Common Metals*, **Vol. 10**, n° 1, 1966, pp. 1-11. DOI: 10.1016/0022-5088(66)90038-5.
- [Car90] A. F. Carley, J. C. Roberts et M. W. Roberts, *Dissociative chemisorption and localized oxidation states at titanium surfaces*, *Surf. Sci. Lett.*, **Vol. 225**, n° 3, 1990, pp. L39-L41. DOI: 10.1016/0039-6028(90)90441-A.
- [CERN] «CERN» [En ligne]. <https://home.cern/>.
- [Cha10] F. Chamssedine, T. Sauvage et S. Peugeot, *DIADHEM set-up: New IBA facility for studying the helium behavior in nuclear glasses*, *Nucl. Instr. and Meth. B*, **Vol. 268**, 2010, p. 1862–1866. DOI: 10.1016/j.nimb.2010.02.031.
- [Cha13] P.-L. Charvet, P. Nicolas, D. Bloch et B. Savornin, *MEMS packaging reliability assessment: Residual Gas Analysis of gaseous species trapped inside MEMS cavities*, *Microelectron. Reliab.*, **Vol. 53**, n° 9-11, 2013, p. 1622. DOI: 10.1016/j.microrel.2013.07.021.
- [Cha89] C.-A. Chang, *Effects of Ambients on Thin Film Interaction in Diffusion Phenomena in Thin Films Microelectronic Materials*, Noyce publication, Park Ridge, 1989, p. 323.
- [Che13] T. P. Chernyayeva et A. V. Ostapov, *Hydrogen in zirconium Part1*, *Problems of Atoms Science and Technology*, **Vol. 5**, n° 87, 2013, p. 16.
- [Che99] P. J. Chen et R. M. Wallace, *Deuterium transport through device structures*, *J. Appl. Phys.*, **Vol. 86**, 1999, p. 2237. DOI: 10.1063/1.371036.
- [Chi07] S. Y. Chiam, W. K. Chim, A. C. H. Huan, J. Zhang et J. S. Pan, *Coverage dependent reaction of yttrium on silicon and the oxidation of yttrium silicide investigated by x-*

- ray photoelectron spectroscopy*, J. Vac. Sci. Technol. A, **Vol. 25**, n° 3, 2007, pp. 500-507. DOI: 10.1116/1.2720849.
- [Chi13] V. Chidambaram, X. Ling et C. Bangtao, *Titanium-Based Getter Solution for Wafer-Level MEMS Vacuum Packaging*, J. Electron. Mater., **Vol. 42**, n° 3, 2013, pp. 485-491. DOI: 10.1007/s11664-012-2350-9.
- [Chi19] V. Chidambaram, L. Bu et K. L. Chiang, *Hermetic sealant materials Possibilities for IR Sensor Packaging*, J. Electron. Mater., **Vol. 48**, n° 10, 2019, pp. 6470-6479. DOI: 10.1007/s11664-019-07427-9.
- [Cho05] S.-H. Choa, *Reliability of MEMS packaging: vacuum maintenance and packaging*, Microsyst. Technol., **Vol. 11**, 2005, pp. 1187-1196. DOI: 10.1007/s00542-005-0603-8.
- [Chr18] K. Christmann, *Some Basic Processes at Surfaces Exemplified by Means of Hydrogen Interaction With Transition Metals*, Encyclopedia of interfacial chemistry, surface science and electrochemistry, 2018, pp. 213-220. DOI: 10.1016/B978-0-12-409547-2.12837-9.
- [Chu16] K. Chuntanov et J. Setina, *Reactive getters for MEMS applications*, Vacuum, **Vol. 123**, 2016, pp. 42-48. DOI: 10.1016/j.vacuum.2015.10.012.
- [Col15] J. L. Colaux, G. Terwagne et C. Jeynes, *On the traceably accurate voltage calibration of electrostatic accelerators*, Nucl. Instrum. Meth. B, **Vol. 349**, 2015, pp. 173-183. DOI: 10.1016/j.nimb.2015.02.048.
- [Con07] A. Conte et M. Moraja, «Multilayer getter structure and methods for making the same». Brevet US7745014B2, 2007.
- [Cox68] B. Cox et J. P. Pemsler, *Diffusion of oxygen in growing zirconia films*, J. Nuclear Materials, **Vol. 28**, n° 1, 1968, pp. 73-78. DOI: 10.1016/0022-3115(68)90058-5.
- [Cra75] J. Crank, *The mathematics of diffusion, 2nd edition*, Clarendon Press-Oxford, 1975.
- [Cuo77] J. J. Cuomo et R. J. Gambino, *Incorporation of rare gases in sputtered amorphous metal films*, Journal of Vacuum Science and Technology, **Vol. 14**, n° 1, 1977, pp. 152-157. DOI: 10.1116/1.569109.
- [Cur78] A. E. Curzon et O. Singh, *Thin film studies of yttrium, yttrium hydrides and yttrium oxide*, J. Phys. F: Metal Phys., **Vol. 8**, n° 8, 1978, pp. 1619-1625. DOI: 10.1088/0305-4608/8/8/003.
- [Cur79] A. E. Curzon et O. Singh, *Electrical Resistance Studies Of Yttrium And The Yttrium Hydrogen System*, Thin Solid Films, **Vol. 57**, n° 1, 1979, pp. 157-161. DOI: 10.1016/0040-6090(79)90422-X.
- [Dan02] K. Danaie, A. Bosseboeuf, C. Clerc, C. Gousset et G. Julie, *Fabrication of UV-transparent SixOyNz membranes with a low frequency PECVD reactor*, Sensors and

- Actuators A: Physical, **Vol. 99**, n° 1-2, 2002, pp. 78-81. DOI: 10.1016/S0924-4247(01)00899-8.
- [Dea99] J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry (MacGraw-Hill, New-York, 1999) 4.6*, 1999.
- [Deb19] P.-L. Debarsy, Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B, **Vol. 442**, 2019, pp. 17-52.
- [Dia16] A. Diaz, J. M. Alegre et I. I. Cuesta, *A review on diffusion modelling in hydrogen related failures of metals*, Engineering Failure Analysis, **Vol. 66**, 2016, pp. 577-595. DOI: 10.1016/j.engfailanal.2016.05.019.
- [Don03] C. Dong, P. Mehrota et G. R. Mynemi, *Methods for reducing Hydrogen outgassing*, AIP Conference Proc., **Vol. 671**, 2003, p. 243.
- [Don99] M. D. Donohue et G. L. Aranovich, *A new classification of isotherms for Gibbs adsorption of gases on solids*, Fluid Phase Equilibria, **Vol. 158–160**, 1999, pp. 557-563. DOI: 10.1016/S0378-3812(99)00074-6.
- [Dor11] M. Dornheim, *Thermodynamics of Metal Hydrides: Tailoring Reaction Enthalpies of Hydrogen Storage Materials*, Thermodynamics - Interaction Studies - Solids, Liquids and Gases, Juan Carlos Moreno-Pirajan, IntechOpen, 2011, pp. 891-918. DOI: 10.5772/21662.
- [Dra14] V. Dragoi et E. Pabo, *Wafer Bonding for MEMS Vacuum Packaging*, ECS Transactions, **Vol. 64**, n° 11, 2014, pp. 221-229.
- [Dur04] C. Durand, C. Dubourdieu, C. Vallée, V. Loup, M. Bonvalot, O. Joubert, H. Roussel et O. Renault, *Microstructure and electrical characterizations of yttrium oxide and yttrium silicate thin films deposited by pulsed liquid-injection plasma-enhanced metal-organic chemical vapor deposition*, Journal of Applied Physics, **Vol. 96**, n° 3, 2004, pp. 1719-1729.
- [Elm20] E. Elmukashfi, E. Tarleton et A. C. F. Cocks, *A modelling framework for coupled hydrogen diffusion and mechanical behaviour of engineering components*, Computational Mechanics, **Vol. 66**, 2020, pp. 189-220. DOI: 10.1007/s00466-020-01847-9.
- [Els75] R. J. Elsey, *Outgassing of vacuum materials - I: A paper in our education series: The theory and practice of vacuum science and technology in schools and colleges*, Vacuum, **Vol. 25**, n° 7, 1975, pp. 299-306. DOI: 10.1016/0042-207X(75)90730-7.
- [Eng17] J. Engels, A. Houben, M. Rasinski et C. Linsmeier, *Hydrogen saturation and permeation barrier performance of yttrium oxide coatings*, Fusion Engineering and Design, **Vol. 124**, 2017, pp. 1140-1143. DOI: 10.1016/j.fusengdes.2017.01.058.
- [Eng18] J. Engels, A. Houben, P. Hansen, M. Rasinski et C. Linsmeier, *Influence of the grain structure of yttria thin films on the hydrogen isotope permeation*, Int. J. Hydrogen

- Energy, **Vol. 43**, n° 51, 2018, pp. 22976-22985. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.09.191.
- [Far16] S. A. K. M. Faruque, S. R. Bhattachryya, A. K. Sinha et S. Chakraborty, *Study of temperature dependent zirconium silicide phases in Zr/Si structure by differential scanning calorimetry*, J. Phys. D: Appl. Phys., **Vol. 49**, n° 6, 2016, p. 065102. DOI: 10.1088/0022-3727/49/6/065102.
- [Fir57a] O. B. Firsov, Zh. Eksp. Teor. Fiz., **Vol. 32**, 1957, p. 1464.
- [Fir57b] O. B. Firsov, Zh. Eksp. Teor. Fiz., **Vol. 33**, 1957, p. 696.
- [Fir58a] O. B. Firsov, Zh. Eksp. Teor. Fiz., **Vol. 34**, 1958, p. 447.
- [Fir58b] O. B. Firsov, JETP, **Vol. 7**, 1958, p. 308.
- [Fis98] D. J. Fisher, *Diffusion in silicon : 10 years of research*, Scitec publications, 1998.
- [Foo80] J. S. Foord, P. J. Goddard et R. M. Lambert, *Adsorption and absorption of diatomic gases by zirconium: Studies of the dissociation and diffusion of CO, NO, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, and D<sub>2</sub>*, Surf. Sci., **Vol. 94**, n° 2-3, 1980, pp. 339-354. DOI: 10.1016/0039-6028(80)90011-4.
- [Fra03] H. G. Francois-Saint-Cyr, F. A. Stevie, J. M. McKinley, K. Elshot, L. Chow et K. A. Richardson, *Diffusion of 18 elements implanted into thermally grown SiO<sub>2</sub>*, J. Appl. Phys., **Vol. 94**, n° 12, 2003, pp. 7433-7439. DOI: 10.1063/1.1624487.
- [Fro80] E. Fromm et G. Hörz, Int. Met. Rev., **Vol. 25**, 1980, p. 269. DOI: 10.1179/imtr.1980.2.
- [Fuk85] Y. Fukai et H. Sugimoto, *Diffusion of hydrogen in metals*, Adv. In Phys., **Vol. 34**, n° 2, 1985, pp. 263-326. DOI: 10.1080/00018738500101751.
- [Gan08] Z. Gan, D. Huang, X. Wang, D. Lin et S. Liu, *Measurement of leak rate for MEMS vacuum packaging*, Proc. 10th IEEE Electronic Packaging Technology Conference (EPTC 2008), 2008, pp. 755-760. DOI: 10.1109/EPTC.2008.4763523.
- [Gan11] V. F. Gantmakher, *Mooij Rule and Weak Localization*, JETP Lett., **Vol. 94**, 2011, pp. 626-628. DOI: 10.1134/S0021364011200033.
- [Ge20] X. Ge, Y. Wang, J. Shao, W. Wei, B. Zhang, S. Wang, Y. Zhang, W. Li et Y. Wang, *Testing the activation temperature of non-evaporable Ti-Zr-Hf-V getter films*, Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, A, **Vol. 967**, 2020. DOI: 10.1016/j.nima.2020.163864.
- [Gil76a] G. H. Gilmer et H. H. Farell, *Grain-boundary diffusion in thin films: I. The isolated grain boundary*, J. Appl. Phys., **Vol. 47**, n° 9, 1976, pp. 3792-3798. DOI: 10.1063/1.323264.

- [Gil76b] G. H. Gilmer et H. H. Farell, *Grain-boundary diffusion in thin films. II. Multiple grain boundaries and surface diffusion*, J. Appl. Phys., **Vol. 47**, n° 10, 1976, pp. 4373-4380. DOI: 10.1063/1.322441.
- [Glo] «Practical electron microscopy and data base, an online book.» [En ligne]. <https://www.globalsino.com/EM/page2223.html>.
- [Gok87] H. Gokan, A. Morimoto et M. Murahata, *Stability of plasma deposited SiO<sub>2</sub> films evaluated using stress and IR measurements*, Thin Solid Films, **Vol. 149**, n° 1, 1987, pp. 85-94. DOI: 10.1016/0040-6090(87)90251-3.
- [Gra90] V. Grajewski, H. H. Uchida et E. Fromm, *Oxygen contamination of metal films produced by vacuum deposition*, Thin Solid films, **Vol. 193-194**, n° 2, 1990, pp. 990-998. DOI: 10.1016/0040-6090(90)90254-B.
- [Gre11] H. Greenhouse, R. Lowry et B. Romenesko, *Hermeticity of Electronic Packages*, Elsevier, 2011.
- [Gri17] R. Grinham et A. Chew, *A Review of Outgassing and Methods for its Reduction*, Appl. Sci. Converg. Technol., **Vol. 26**, n° 5, 2017, pp. 95-109. DOI: 10.5757/ASCT.2017.26.5.95.
- [Gri84] I. V. Grigorov, *Apparent and real values of common gas sticking coefficients on titanium films and application to getter pump devices with periodic active film renovation*, Vacuum, **Vol. 34**, n° 5, 1984, pp. 513-517. DOI: 10.1016/0042-207X(84)90368-3.
- [Gro12] K. J. Gross, K. R. Carrington, S. Barcelo, A. Karkambar, J. Purewal, S. MA, H.-C. Zhou, P. Dantzer, K. Ott, T. Burrell, T. Semeslberger, Y. Pivak, B. Dam et D. Chanfra, *Recommended Best Practices for the Characterization of Storage Properties of Hydrogen Storage Materials*, Report National Renewable Energy Laboratory, 2012.
- [Gup88] D. Gupta, *Diffusion Phenomena in thin films and microelectronic materials*, 1988.
- [Gup89] D. Gupta, *Some Formal Aspects of Diffusion: Bulk Solids and Thin Films in Diffusion Phenomena in Thin Films Microelectronic Materials*, Noyce publication, Park Ridge, 1989, p. 1.
- [Gur16] A. F. Gurbich, *SigmaCalc recent development and present status of the evaluated cross-sections for IBA*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, **Vol. 371**, 2016, pp. 27-32. DOI: 10.1016/j.nimb.2015.09.035.
- [Gur87] M. Gurvitch, L. Manchanda et J. M. Gibson, *Study of thermally oxidized yttrium films on silicon*, Appl. Phys. Lett., **Vol. 51**, n° 12, 1987, pp. 919-921. DOI: 10.1063/1.98801.
- [Had18] E. Hadjixenophontos, L. Michalek, M. Roussel, M. Hirscher et G. Schmitz, *The role of surface oxides on hydrogen sorption kinetics in titanium thin films*, Applied Surface Science, **Vol. 441**, 2018, pp. 324-330. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.02.044.

- [Han17] T. Hanna, H. Hiramatsu, S. I. et H. Hosono, *Highly-hydrogen-sensitive thermal desorption system for quantitative analysis of low hydrogen concentration ( $\sim 1 \times 10^{16}$  atoms/cm<sup>2</sup>) in thin-film samples*, Rev. Sci. Instrum., **Vol. 88**, 2017, p. 053103. DOI: 10.1063/1.4982255.
- [Han89] C. A. Handwerker, *Diffusion-induced Grain Boundary Migration in Thin Film in Diffusion Phenomena in Thin Films Microelectronic Materials*, Noyce publication, Park Ridge, 1989, p. 245.
- [Har61] L. G. Harrison, *Influence of dislocations on diffusion kinetics in solids with particular reference to the alkali halides*, Trans. Faraday Soc., **Vol. 57**, 1961, pp. 1191-1199. DOI: 10.1039/tf9615701191.
- [Har76] D. J. Harra, *Review of sticking coefficients and sorption capacities of gases on titanium films*, J. Vac. Sci. Technol., **Vol. 13**, n° 1, 1976, pp. 471-474. DOI: 10.1116/1.568900.
- [Has13] M. Hasegawa, R. K. Chutani, R. Boudot, L. Mauri, C. Gorecki, X. Lin et N. Passily, *Effects of getters on hermetically sealed micromachined cesium-neon cells for atomic clocks*, J. Micromech. Microeng., **Vol. 23**, n° 5, 2013, p. 5022. DOI: 10.1088/0960-1317/23/5/055022.
- [Haw07] M. M. Hawkeye et M. J. Brett, *Glancing angle deposition: Fabrication, properties, and applications of micro- and nanostructured thin films*, J. Vac. Sci. Technol. A, **Vol. 25**, n° 5, 2007, p. 1317. DOI: 10.1116/1.2764082.
- [Hen84] H. T. G. Hentzell, C. R. M. Grovenor et D. A. Smith., *Grain structure variation with temperature for evaporated metal films*, J. Vac. Sci. Technol. A : Vacuum, Surfaces, and Films, **Vol. 2**, n° 2, 1984, pp. 218-219. DOI: 10.1116/1.572727.
- [Heu92] T. Heumann et H. Mehrer, *Diffusion in Reinmetallen*, 1992, p. 103. DOI: 10.1007/978-3-642-86413-1\_6.
- [Hig09] A. Hightower, *Electrochimica Acta* 54, 2009, pp. 1777-1783.
- [Hof80] D. W. Hoffman et J. A. Thornton, *Compressive stress and inert gas in Mo films sputtered from a cylindrical-postmagnetron with Ne, Ar, Kr, and Xe*, J. Vac. Sci. Technol., **Vol. 17**, 1980, pp. 380-383. DOI: 10.1116/1.570394.
- [Hua08] W. Huang, G.-P. Ru, C. Detavernier, R. L. V. Meirhaeghe, Y.-L. Jiang, X.-P. Qu et B.-Z. Li, *Yttrium silicide formation and its contact properties on Si(100)*, Microelectronic Engineering, **Vol. 85**, n° 1, 2008, pp. 131-135. DOI: 10.1016/j.mee.2007.04.144.
- [Hui96] J. N. Huiberts, J. H. Rector, R. J. Wijngaarden, S. Jetten, D. de Groot, B. Dam, N. J. Koeman, R. Griessen, B. Hjörvarsson, S. Olafsson et Y. S. Cho, *Synthesis of yttriumtrihydride films for ex-situ measurements*, Journal of Alloys and Compounds, **Vol. 239**, n° 2, 1996, pp. 158-171. DOI: 10.1016/0925-8388(96)02286-4.

- [Ian99] N. J. Ianno et T. J. Mackovicka, *Measurement of the permeability of thin Films*, Rev. Sci. Instrum., **Vol. 70**, 1999, pp. 2072-2073. DOI: 10.1063/1.1149714.
- [IBANDL] «iBandL» [En ligne]. <https://www-nds.iaea.org/exfor/ibandl.htm>.
- [Ind08] A. Indarto, J.-W. Choi, H. Lee et H. K. Song, *A review of C1 chemistry synthesis using yttrium-stabilized zirconia catalyst*, J. Rare Earth, **Vol. 26**, 2008, pp. 1-6. DOI: 10.1016/S1002-0721(08)60026-5.
- [Ism15] A. F. Ismail, K. Khulbe et T. Matsuura, *Gas Separation Membranes*, 2015. DOI: 10.1007/978-3-319-01095-3.
- [Iso08] T. Isogai, H. Tanaka, T. Goto, A. Teramoto, S. Sugawa et T. Ohmi, *Formation and Property of Yttrium and Yttrium Silicide Films as Low Schottky Barrier material for n-Type Silicon*, Jap. J. Appl. Phys., **Vol. 47**, n° 4S, 2008, pp. 3138-3141. DOI: 10.1143/JJAP.47.3138.
- [Iwa13] T. Iwai, T. Yajima, T. Nishimura, K. Nagashio et A. Toriumi, *A New Ar Desorption Peak in Thermal Desorption Spectroscopy Measurement of Sputtered HfO2 Accompanied by its Structural Phase Transformation*, 2013 International Conference on Solid State Devices and Materials, 2013, pp. 12-13. DOI: <https://doi.org/10.7567/SSDM.2013.PS-1-3>.
- [Jas20] J. Jaseliunaite et A. Galdikas, *Kinetic modeling of grain boundary diffusion : the influence of grain size and surface processes*, Materials, **Vol. 13**, n° 5, 2020, pp. 1051-1067. DOI: 10.3390/ma13051051.
- [Jen97] P. J. Jennings, J. C. L. Cornish, B. W. Clare, G. T. Hefter et D. J. Santjojo, *A study of the effects of annealing and outgassing on hydrogenated amorphous silicon*, Thin Solid Films, **Vol. 310**, 1997, pp. 156-160. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00396-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00396-9).
- [Jia91] S.-J. Jiang, C.-B. Ye, M. S. R. Khan et C.-G. Granqvist, *Evolution of thermochromism during oxidation of evaporated vanadium films*, Appl. Opt., **Vol. 30**, n° 7, 1991, pp. 847-851. DOI: 10.1364/AO.30.000847.
- [Kat03] H. Katzke, P. Tolédano et W. Depmeier, *Theory of morphotropic transformations in vanadium oxides, 68 p.024109 (2003)*, Phys. Rev. B., **Vol. 68**, 2003, p. 024109. DOI: 10.1103/PhysRevB.68.024109.
- [Kha88] D. Khatamian, *The H-Y (Hydrogen-Yttrium) System*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, **Vol. 9**, n° 3, 1988, pp. 252-253.
- [Kho14] K. Khodja, L. Seddik et Y. Bouhadda, *Solid-State Structures and Properties of Yttrium Hydride, Rd international seminar on new and renewable energies*, 2014.
- [Kho19] N. B. e. a. Khojasteh, Rev. Sci. Instrum., 90 (2019), 085107.
- [Kok06] M. Kokkoris, P. Misaelides, S. Kossionides, C. Zarkadas, A. Lagoyannis, R. Vlastou, C. T. Papadopoulos et A. Kontos, *A detailed study of the 12C(d,p)13C reaction at*

- detector angles between 135° and 170°, for the energy range  $E_{d,lab} = 900\text{--}2000$  keV, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **Vol. 249**, 2006, pp. 77-80.
- [Kos15] A. Kosinova, O. Kovalenko, K. L. et E. Rabkin, *Mechanisms of solid-state dewetting of thin Au films in different annealing atmospheres*, Acta Mater., **Vol. 83**, 2015, p. 91. DOI: 10.1016/j.actamat.2014.09.049.
- [Kra18] M. Krawczyk, W. Lisowski, M. Pisarek, K. Nikiforow et A. Jablonski, *Surface characterization of low-temperature grown yttrium oxide*, Applied Surface Science, **Vol. 437**, 2018, pp. 347-356. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.12.121.
- [Kul08] R. Kullberg et D. Rossiter, *Measuring mass flows in hermetically sealed MEMS and MOEMS to ensure device reliability*, Reliability, Packaging, Testing, and Characterization of MEMS/MOEMS VII, **Vol. 6884**, 2008. DOI: 10.1117/12.760823.
- [Kül17] E. Külah, L. Marot, R. Steiner, A. Romanyuk, T. A. Jung et A. Wäckerlin, *Surface chemistry of rare-earth oxide surfaces at ambient conditions: reactions with water and hydrocarbons*, Scientific Reports, **Vol. 7**, 2017. DOI: 10.1038/srep43369.
- [Kur97] K. Kuroda, T. Yoshida, T. Fujisawa et C. Yamauchi, *Solid State Electrotransport of Oxygen in Yttrium*, Shigen-to-Sozai, **Vol. 113**, n° 3, 1997, pp. 179-184. DOI: 10.2473/shigentosoza.113.179.
- [Lai12] L. Lain Amador, P. Chiggiato, L. M. A. Ferreira, V. Nistor, A. T. P. Fontenla, M. Taborelli et W. Vollenberg, *Development of copper electroformed vacuum chambers with integrated non-evaporable getter thin film coatings*, J. Vac. Sci. Technol. A, **Vol. 36**, n° 2, 2012, p. 021601. DOI: 10.1116/1.4999539.
- [Lan07] S. Lani, *Etude de procédés d'encapsulation sur tranche sous vide ou quasihermétique pour les microsystèmes (opto)électromécaniques (Thèse, Université Paris-Sud)*, 2007.
- [Lat06] M. Latroche, *Etudes structurales de composés intermétalliques et leurs hydrures par diffraction des neutrons et rayonnement X*, Rencontres LLB-Soleil, 2006.
- [Leg13] E. Legrand, *Numerical approach of the scale transitions applied to the diffusion and the trapping of hydrogen in metals with heterogeneous structures (Thèse, Université de la Rochelle)*, 2013.
- [Leh15] G. Lehee, *Capteur de pression à nanojauges pour application aéronautique (Thèse, Université Paris-Sud)*, 2015.
- [Lem17] S. Lemette, *Encapsulation sous vide de micro-bolomètres à basse température (Thèse, Université Paris-Saclay)*, 2017.
- [Lem18] S. Lemette, C. Bessouet, A. Bosseboeuf et J. Moulin, *ECS, In-situ Electrical Characterization of Low Temperature Getter Thin Films Activation*, 2018.
- [Lem19] S. Lemette, S. Hammami, A. Bosseboeuf, P. Coste et J. Moulin, *In-situ electrical characterization of co-evaporated Zr-Ti, Zr-V and Zr-Co thin getter films during*

- thermal activation*, Microsystem Technologies, 2019. DOI: 10.1007/s00542-019-04412-4.
- [Lev11] Y. V. Levinsky, Y. B. Patrikeev et Y. M. Filyand, *Kinetics of Hydrogen Absorption by Yttrium Dihydride Powder*, Russ. J. Non-ferrous Metals, **Vol. 52**, n° 1, 2011, pp. 125-127. DOI: 10.3103/S1067821211010123.
- [Li03] Y. Li et S. Ho, *Vacuum pumping study of titanium-zirconium-vanadium thin films*, Proceedings of the 2003 Particle Accelerator Conference, Portland, OR, **Vol. 1**, 2003, pp. 620-622. DOI: 10.1109/PAC.2003.1288992.
- [Li09] Q. Li, J. F. L. Goosen, J. T. M. van Beek, F. van Keulen et G. Q. Zhang, *Outgassing of Materials Used for Thin Film Vacuum Packages*, International Conference on Electronic Packaging Technology & High Density Packaging (ICEPT-HDP), 2009, pp. 802-806.
- [Li20] X. Li, X. Ma, J. Zhang, E. Akiyama, Y. Wang et X. Song, *Review of Hydrogen Embrittlement in Metals: Hydrogen Diffusion, Hydrogen Characterization, Hydrogen Embrittlement Mechanism and Prevention*, Acta Metallurgica Sinica, **Vol. 33**, 2020, pp. 759-773. DOI: 10.1007/s40195-020-01039-7.
- [Lid09] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, **Vol. 90**, 2009, p. 2804.
- [Lin06] R. Lindström, V. Maurice, S. Zanna, L. Klein, H. Groult, L. Perrigaud, C. Cohen et P. Marcus, *Thin films of vanadium oxide grown on vanadium metal: oxidation conditions to produce V2O5 films for Li-intercalation applications and characterisation by XPS, AFM, RBS/NRA*, Surf. Interface Anal., **Vol. 38**, n° 1, 2006, pp. 6-18. DOI: 10.1002/sia.2141.
- [Liu05] X. Liu, M. Adam, H. Y. et Y. Li, *Vacuum Pumping Performance Comparison of Non-Evaporable Getter Thin Films Deposited Using Argon and Krypton as Sputtering Gases*, Proc. IEEE Particle Accelerator Conf. (PAC 2005), 2005, pp. 2860-2862. DOI: 10.1109/PAC.2005.1591294.
- [Liu16] Y. Liu, Y. Li, P. Huang, H. Song et G. Zhang, *Modeling of hydrogen atom diffusion and response behavior of hydrogen sensors in Pd-Y alloy nanofilm*, Sci. Rep., **Vol. 6**, 2016, p. 37043. DOI: 10.1038/srep37043.
- [Liu18] X. Liu, L. Sun et W. Q. Deng, *Theoretical Investigation of CO2 Adsorption and Dissociation on Low Index Surfaces of Transition Metals*, J. Phys. Chem. C, **Vol. 122**, n° 15, 2018, pp. 8306-8314. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b12660.
- [Liv49] H. K. Livingston, *The cross section are of molecules adsorbed on solid surfaces*, Journal of Colloid Science, **Vol. 4**, n° 5, 1949, pp. 447-458. DOI: 10.1016/0095-8522(49)90043-4.
- [Loc85] C. F. Lochow et D. B. Kovacs, «Hydrocarbon cracking with yttrium exchanged zeolite Y catalyst». Brevet US4664780A, 1985.

- [Lon06] G. Longoni, A. Conte, M. Moraja et A. Fourrier, *Stable and Reliable Q-Factor in Resonant MEMS with Getter Film*, Proc. IEEE Int. Reliability Physics Symposium, 2006, pp. 416-420. DOI: 10.1109/RELPHY.2006.251254.
- [Lop01] L. Lopez, *L'implantation par recul d'ions radioactifs appliquées à l'étude de l'usure et/ou de la corrosion de matériaux : potentialités de la simulation pour la quantification de perte de matière (Thèse)*, 2001.
- [Lu00] G. Lu, S. L. Bernasek et J. Schwartz, *Oxidation of a polycrystalline titanium surface by oxygen and water*, Surface Science, **Vol. 458**, n° 1-3, 2000, pp. 80-90. DOI: 10.1016/S0039-6028(00)00420-9.
- [Lut18] K. Lutton et J. R. Scully, *Kinetics of oxide growth of passive films on transition metals*, Encyclopedia of Interfacial Chemistry, Surface Science and Electrochemistry, 2018, pp. 284-290. DOI: 10.1016/B978-0-12-409547-2.13576-0.
- [Lya05] A. Lyapin, L. P. H. Jeurgens et E. J. Mittemeijer, *Effect of temperature on the initial, thermal oxidation of zirconium*, Acta Mater., **Vol. 53**, n° 10, 2005, pp. 2925-2935. DOI: 10.1016/j.actamat.2005.03.009.
- [Mac97] S. Mack, H. Baumann, U. Gösele, W. H. et R. Schlögl, *Analysis of Bonding-Related Gas Enclosure in Micromachined Cavities Sealed by Silicon Wafer Bonding*, J. Electrochem. Soc., **Vol. 144**, n° 3, 1997, pp. 1106-1111. DOI: 10.1149/1.1837540.
- [Mal09] O. B. Malyshev, R. Valizadeh, J. S. Colligon, A. Hannah, K. J. Middleman, S. Patel et V. M. Vishnyakov, *Influence of deposition pressure and pulsed dc sputtering on pumping properties of Ti-Zr-V nonevaporable getter films*, J. Vac. Sci. Technol. A, **Vol. 27**, n° 3, 2009, p. 521. DOI: 10.1116/1.3112623.
- [Mam14] M. A. A. Mamun, A. A. Elmustafa, M. L. Stutzman, P. A. Adderley et M. Poelker, *Effect of heat treatments and coatings on the outgassing rate of stainless steel chambers*, J. Vac. Sci. Technol. A, **Vol. 32**, 2014, p. 021604. DOI: 10.1116/1.4853795.
- [Man00] F. Manchester et A. San Martin, *Phase diagrams of binary hydrogen alloys*, ASM International, Materials Park, OH, 2000, pp. 238-258.
- [Mar07] G. Martin, *Etude et modélisation du comportement sous irradiation de l'hélium dans le dioxyde d'uranium (Thèse)*, 2007.
- [Mar07b] G. Martin, T. Sauvage, P. Desgardin, P. Garcia, G. Carlot et M. F. Barthe, *Accurate automated non-resonant NRA depth profiling: Application to the low  $^3\text{He}$  concentration detection in  $\text{UO}_2$  and  $\text{SiC}$* , Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, **Vol. 258**, n° 2, 2007, pp. 471-478. DOI: 10.1016/j.nimb.2007.01.288.
- [Mar09] N. Marengo, W. Reinert, S. Warnat, P. Lange, S. Gruenzig, G. Allegato, G. Hillmann, H. Kostner, W. Gal, S. Guadagnuolo, A. Conte, K. Malecki et K. Friedel, *Investigation of Key Technologies for System-in-Package Integration of Inertial MEMS*, Proc. Design Test Integration and Packaging of MEMS/MOEMS (DTIP), 2009.
- [Mar50] N. H. Marich, Proc. Cambridge Phil. Soc., **Vol. 46**, 1950, p. 356.

- [Mar94] M. Martin, W. Mader et E. Fromm, *Oxidation of iron, aluminium and titanium films in the temperature range 50–200 °C*, Thin Solid Films, **Vol. 250**, n° 1-2, 1994, pp. 61-66. DOI: 10.1016/0040-6090(94)90166-X.
- [Mas86] T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM, **Vol. 2**, 1986.
- [McC67] A. L. McClellan et H. F. Harnsberger, *Cross-sectionnal area of molecules adsorbed on solid surfaces*, J. of Colloid and Interface Science 23, **Vol. 23**, n° 4, 1967, pp. 577-599. DOI: 10.1016/0021-9797(67)90204-4.
- [Mit06] J. Mitchell, G. R. Lahiji et K. Najafi, Proc. Solid-State Sensors, Actuators, and Microsystems Workshop (2006), 376.
- [Miy19] T. Miyazawa, Y. Kano, Y. Nakayama, K. Ozawa, T. Iga, M. Yamanaka, A. Hashimoto, T. Kikuchi et K. Mase, *Improved pumping speeds of oxygen-free palladium/titanium nonevaporable getter coatings and suppression of outgassing by baking under oxygen*, J. Vac. Sci. Technol. A, **Vol. 37**, n° 2, 2019, p. 021601. DOI: 10.1116/1.5074160.
- [Mog15] A. H. Moghadam, V. Dashtizad, A. Kafrou et H. Yoozbashitzadeh, *Effect of rare earth elements on sorption characteristics of nanostructured Zr–Co sintered porous getters*, Vacuum, **Vol. 111**, 2015, pp. 9-14. DOI: 10.1016/j.vacuum.2014.09.008.
- [Mon11] T. Mongstad, C. Platzer-Björkman, S. Karazhanov, A. Holt, J. Maehlen et B. Hauback, *Transparent yttrium hydride thin films prepared by reactive sputtering*, J. Alloys and Compounds, **Vol. 509 Supplement 2**, 2011, pp. S812-S816. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.12.032.
- [Moo73] J. H. Mooij, *Electrical Conduction in Concentrated Disordered Transition Metal Alloys*, Phys. Stat. Sol. (a), **Vol. 17**, 1973, pp. 521-530. DOI: 10.1002/pssa.2210170217.
- [Mos91] A. Z. Moshfegh et A. Ignatiev, *Formation and characterization of thin film vanadium oxides: Auger electron spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and optical reflectance studies*, Thin solid Films, **Vol. 198**, n° 1-2, 1991, pp. 251-268. DOI: 10.1016/0040-6090(91)90344-W.
- [Mrs94] B. J. Mrstik et P. J. McMarr, *Evidence of a long-range density gradient in SiO<sub>2</sub> films on Si from H<sub>2</sub>-permeability measurements*, Phys. Rev. B, **Vol. 48**, n° 24, 1994, pp. 17972-17985. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.17972.
- [Muk18] D. G. Mukhambetov, L. De Los Santos Valladares, J. B. Kargin et A. L. Kozlovskiy, *Influence of Space Charge During the Oxidation of Metal Surfaces*, Oxid. Met., **Vol. 90**, 2018, pp. 515-526. DOI: 10.1007/s11085-018-9843-8.
- [Nar10] U. Narkiewicz, M. Podsiadly, R. Jedrzejewski et P. I., *Catalytic decomposition of hydrocarbons on cobalt, nickel and iron catalysts to obtain carbon nanomaterials*, Appl. Catalysis A: General, **Vol. 384**, n° 1-2, 2010, pp. 27-35. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.05.050.

- [Nem19] V. Nemanič, *Hydrogen permeation barriers: Basic requirements, materials selection, deposition methods, and quality evaluation*, Nucl. Mat. and Energy, **Vol. 19**, 2019, pp. 451-457. DOI: 10.1016/j.nme.2019.04.001.
- [Nge17] P. Ngene, A. Longo, L. Mooij, W. Bras et B. Dam, *Metal-hydrogen systems with an exceptionally large and tunable thermodynamic destabilization*, Nature Commun., **Vol. 8**, 2017, p. 1846. DOI: 10.1038/s41467-017-02043-9.
- [Nor57] F. J. Norton, *Permeation of gases through solids*, J. Appl. Phys., **Vol. 28**, 1957. DOI: 10.1063/1.1722570.
- [Oer07] Oerlikon Leybold Vacuum, *Fundamentals of Vacuum Technology (Note technique)*, 2007, pp. 1-199.
- [OHa03] J. F. O'Hanlon, *A user's guide to vacuum technology*, 3ème éd., John Wiley & Sons, 2003.
- [Oka08] H. Okamoto, *Co-O (Cobalt-Oxygen)*, J. Phase Equilib. Diffus., **Vol. 29**, 2008, pp. 548-549. DOI: 10.1007/s11669-008-9393-x.
- [Oka11] H. Okamoto, *O-Y (Oxygen-Yttrium)*, J. Phase equilibria and Diffusion, **Vol. 31**, n° 6, 2011, p. 574. DOI: 10.1007/s11669-011-9956-0.
- [Öst04] H. Östrom, *Chemical bonding of hydrocarbons on metal surfaces (Thèse, Université de Stockholm)*, 2004.
- [Pac08] J. A. R. Pacheco de Carvalho, Nucl. Instr. and Meth. B, **Vol. 266**, 2008, p. 2263.
- [Paq13] A. Paquet, S. Deshaies, Y. Desroches, J. Whalin et P. Topart, *Influence of ceramic package internal components on the performance of vacuum sealed uncooled bolometric detectors*, Reliability, Packaging, Testing, and Characterization of MOEMS/MEMS and Nanodevices XII, **Vol. 8614**, 2013. DOI: 10.1117/12.2005945.
- [Par07] J. Park, W. Kim et M. Won, *Hydrogen Sorption in Zirconium and Relevant Surface Phenomena*, Materials Transactions, **Vol. 48**, n° 5, 2007, pp. 1012-1016. DOI: 10.2320/matertrans.48.1012.
- [Pel04] S. Pellegrino, L. Beck et P. Trouslard, *Differential cross-sections for nuclear reactions  $^{14}\text{N}(d,p)^{15}\text{N}$ ,  $^{14}\text{N}(d,p)^{15}\text{N}$ ,  $^{14}\text{N}(d,\alpha)^{12}\text{C}$  and  $^{14}\text{N}(d,\alpha)^{12}\text{C}$* , Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **Vol. 219-220**, 2004, pp. 140-144.
- [Per73] W. G. Perkins, *Permeation and outgassing of vacuum materials*, J. Vac. Sci. Technol., **Vol. 10**, 1973, p. 543. DOI: 10.1116/1.1318061.
- [Pre06] W. Preis, *Fast grain boundary diffusion and surface exchange reactions at active surface sites of polycrystalline materials*, Phys. Chem. Chem. Phys., **Vol. 8**, n° 22, 2006, p. 2629–2634. DOI: 10.1039/b600033a.

- [Pre96] W. Preis et W. Sitte, *Grain boundary diffusion through thin films. Application to permeable surfaces.*, J. Appl. Phys., **Vol. 79**, 1996, pp. 2986-2994. DOI: 10.1063/1.362651.
- [Pri13] I. P. Prikhodko, B. R. Simon, G. Sharma, S. A. Zotov, A. A. Trusov et A. M. Shkel, *High and Moderate-Level Vacuum Packaging of Vibratory MEMS*, International Symposium on Microelectronics, **Vol. 2013**, n° 1, 2013, p. 000705–000710. DOI: 10.4071/isom-2013-WP42.
- [Pro02] A. Prodromides, *Non-Evaporable Getter Thin Film Coatings for Vacuum Applications (Thèse, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne)*, 2002.
- [Raj84] O. S. Rajora et A. Curzon, *On the effect of substrate temperature, deposition rate and annealing on the electrical resistivity of thin yttrium films*, J. Mater. Sci. Lett., **Vol. 3**, 1984, pp. 627-628. DOI: 10.1007/BF00719631.
- [Red03] P. A. Redhead, *Hydrogen in vacuum systems: an overview*, AIP Conference Proceedings, **Vol. 671**, 2003, p. 243. DOI: 10.1063/1.1597372.
- [Rei05] W. Reinert, K. D. et G. G. Longoni, *Assessment of vacuum lifetime in nL-packages*, 7th IEEE Electronic Packaging Technology Conference (EPTC 2005), 2005, p. 225. DOI: 10.1109/EPTC.2005.1614398.
- [Rei06] W. Reinert, *Industrial wafer level vacuum encapsulation of resonating MEMS devices*, Proc. DTIP 2006, 2006.
- [Rei86] R. Reichl et K. H. Gaukler, *An investigation of air-grown yttrium oxide and experimental determination of the sputtering yield and the inelastic mean free path*, App. Surf. Sci., **Vol. 16**, n° 2, 1986, pp. 196-201. DOI: 10.1016/0169-4332(86)90005-X.
- [Rem02] A. Remhof, S. J. van der Molen, A. Antosik, A. Dobrowolska, N. J. Koeman et R. Griessen, *Switchable mirrors for visualization and control of hydrogen diffusion in transition metals*, Phys. Rev. B, **Vol. 66**, n° 2, 2002, p. 020101. DOI: 10.1103/PhysRevB.66.020101.
- [Rem99] A. Remhof, *Hydrogen in yttrium films, Structure and phase formation (Thèse, Université de Bochum)*, 1999.
- [Rut14] J. Rutkowski, W. Fourcault, F. Bertrand, U. Rossini, S. Gétin, S. Le Calvez, T. Jager, E. Herth, C. Gorecki, M. Le Prado, L. J. M. et S. Morales, *Towards a miniature atomic scalar magnetometer using a liquid crystal polarization rotator*, Sensors and Actuators A, 2014, pp. 386-393.
- [SAES] «SAES Getters» [En ligne]. <https://www.saesgetters.com>.
- [Sai12] D. Saint-Patrice, J. L. Pornin, B. Savornin, G. Rodriguez, D. S. et F. S., *Low temperature sealing process for vacuum MEMS encapsulation*, Proc IEEE Electronic Components and Technology Conference, 2012.

- [Sak01] G. Sakai, N. Mastunaga, K. Shimano et N. Yamazoe, *Theory of gas diffusion controlled sensitivity for thin film semiconductor gas sensor*, Sensors and Actuators B: Chemical, **Vol. 80**, n° 2, 2001, pp. 125-131. DOI: 10.1016/S0925-4005(01)00890-5.
- [Sal90] G. Salomonsen, N. Norman, O. Lønsjø et T. G. Finstad, *Kinetics and mechanism of oxide formation on titanium, vanadium and chromium thin films*, J. Less Common Metals, **Vol. 158**, n° 2, 1990, pp. 251-265. DOI: 10.1016/0022-5088(90)90060-W.
- [Sav13a] B. Savornin, X. Baillin, E. Blanquet, I. Nuta, D. Saint-Patrice, P. Nicolas, C. P.J. et J. Pornin, *New method to evaluate materials outgassing used in MEMS thin film packaging technology*, Proc IEEE Electronics Components & technology Conf. (ECTC 2013), **Vol. 107**, 2013, pp. 97-100. DOI: 10.1016/j.mee.2012.12.002.
- [Sav13b] B. Savornin, X. Baillin, E. Blanquet, I. Nuta, D. Saint-Patrice, P. Nicolas, P. L. Charvet et J. L. Pornin, *Outgassing characterization of MEMS thin film packaging materials*, IEEE Electronics Components & technology Conf. (ECTC 2013), 2013, pp. 1514-1518. DOI: 10.1109/ECTC.2013.6575772.
- [Sch16] P. D. D. Schwindt, Y.-Y. Jau, H. Partner, A. Casias, A. R. Wagner, M. Moorman, R. P. Manginell, J. R. Kellogg et J. D. Prestage, *A highly miniaturized vacuum package for a trapped ion atomic clock*, Rev. Sci. Instrum., **Vol. 87**, 2016, p. 053112.
- [Sch18] J. Schnadt, J. Knudsen et A. Shavorskiy, *Thin film growth and oxidation of surfaces under relevant pressure conditions*, Encyclopedia of interfacial chemistry, surface science and electrochemistry, 2018, pp. 699-710. DOI: 10.1016/B978-0-12-409547-2.13748-5.
- [Sch70] G. C. Schwartz et R. E. Jones, *Argon Content of SiO<sub>2</sub> Films Deposited by RF Sputtering in Argon*, IBM J. Res Dev, **Vol. 14**, n° 1, 1970, pp. 52-60. DOI: 10.1147/rd.141.0052.
- [Sel14] K. Selvaraj, S. Kumar et R. Lakshmanan, *Analytical expression for concentration and sensitivity of a thin film semiconductor gas sensor*, Ain Shams Eng. J., **Vol. 5**, n° 3, 2014, pp. 885-893. DOI: 10.1016/j.asej.2014.01.004.
- [Sha12] R. K. Sharma et S. B. S. C. G. R. M. a. S. K. G. Jagannath, *Thin films of Ti–Nb–Zr as non-evaporable getter films*, J. Phys. Conf. Ser.: IVS 2012, **Vol. 390**, 2012, p. 012041. DOI: 10.1088/1742-6596/390/1/012041.
- [She77] J. E. Shelby, *Molecular diffusion and solubility of hydrogen isotopes in vitreous silica*, Journal of Applied Physics, **Vol. 48**, 1977, p. 3387. DOI: 10.1063/1.324180.
- [SIGMACALC] «SigmaCalc» [En ligne]. <http://sigmacalc.iate.obninsk.ru>.
- [Sil16] T. F. Silva et e. al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **Vol. 371**, 2016, pp. 86-89.

- [Šir18] R. Širvinskaitė, O. B. Malyshev, R. Valizadeh, A. Hannah et M. D. Cropper, *Pumping properties of single metal zirconium non-evaporable getter coating*, 9th Int. Conf Particle Accelerators, 2018, pp. 3869-3871.
- [Smi73] T. Smith, *Oxidation of titanium between 25°C and 400°C*, Surf. Science, **Vol. 38**, n° 2, 1973, pp. 292-312. DOI: 10.1016/0039-6028(73)90163-5.
- [Smi82] J. F. Smith et D. T. Peterson, *The H-V (Hydrogen-Vanadium) system*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, **Vol. 3**, 1982, pp. 55-60. DOI: 10.1007/BF02873412.
- [Sol91] F. Solymosi, *The bonding, structure and reactions of CO<sub>2</sub> adsorbed on clean and promoted metal surfaces*, J. Molecular Catalysis, **Vol. 65**, n° 3, 1991, pp. 337-358. DOI: 10.1016/0304-5102(91)85070-I.
- [Som32] A. Sommerfeld, Z. f. Physik, **Vol. 78**, 1932, p. 283.
- [Spa13] D. Sparks, J. Mitchell et S. Lee, *Output Drifting of Vacuum Packaged MEMS Sensors Due to Room Temperature Helium Exposure*, J. Sensor Technol., **Vol. 3**, 2013, pp. 101-109. DOI: 10.4236/jst.2013.34016 .
- [SpMCBN] SpMCBN, *The Spencer Group SpMCBN Database for Carbide, Nitride, Boride and Silicide Systems*.
- [SRIM] «SRIM : Stopping and Range of Ions in Matter» [En ligne]. <http://www.SRIM.org>.
- [Su02] D. S. Su et R. Schlögl, *Thermal Decomposition of Divanadium Pentoxide V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: Towards a Nanocrystalline V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Phase*, Catalysis Lett., **Vol. 83**, n° 2-4, 2002, pp. 115-119. DOI: 10.1023/A:1021042232178.
- [Suz20] A. Suzuki et H. Yukawa, *A Review for Consistent Analysis of Hydrogen Permeability through Dense Metallic Membranes*, Membranes, **Vol. 10**, n° 6, 2020, pp. 120-140. DOI: 10.3390/membranes10060120.
- [Suz61] T. Suzuoka, *Lattice and grain boundary diffusion in polycrystal*, Trans. JIM, **Vol. 2**, n° 1, 1961, pp. 25-32. DOI: 10.2320/matertrans1960.2.25.
- [Svo12] J. Svoboda et F. D. Fisher, *Modelling for hydrogen diffusion in metals with traps revisited*, Acta Materialia, **Vol. 60**, n° 3, 2012, pp. 1211-1220. DOI: 10.1016/j.actamat.2011.11.025.
- [Ten11] L. Tenchine, *Effet getter de multicouches métalliques pour des applications MEMS. Etude de la relation Elaboration - Microstructure - Comportement (Thèse, Université de Grenoble)*, 2011.
- [Ten11b] L. Tenchine, X. Baillin, C. Faure, P. Nicolas, E. Martinez et A.-M. Paon, *NEG thin films for under controlled atmosphere MEMS packaging*, Sensors and Actuators A, **Vol. 172**, n° 1, 2011, pp. 233-239. DOI: 10.1016/j.sna.2011.05.033.
- [Tes95] J. R. Tesmer et N. Nastasi, *Handbook of modern ion beam materials analysis*, MRS, 1995.

- [Thi87] P. A. Thiel et T. E. Madey, *The interaction of water with solid surfaces*, Surf. Sci. Rep., **Vol. 7**, n° 6-8, 1987, pp. 211-385. DOI: 10.1016/0167-5729(87)90001-X.
- [Tho12] C. V. Thomson, *Solid-State Dewetting of Thin Films*, Ann. Rev. Mater. Res., **Vol. 42**, n° 1, 2012, pp. 399-434. DOI: 10.1146/annurev-matsci-070511-155048.
- [Tom01] S. Tominetti et A. Della Porta, *Moisture and impurities detection and removal in packaged MEMS*, Conf. Reliability, testing and characterization of MEMS/MOEMS, Proc. SPIE, **Vol. 4558**, 2001, p. 215. DOI: 10.1117/12.443004.
- [Tor15] J. Toribio et V. Kharin, *A generalized model of hydrogen diffusion with multiple trap types*, Phil. Mag., **Vol. 95**, n° 31, 2015, pp. 3429-3451. DOI: 10.1080/14786435.2015.1079660.
- [TRONICS] TDK Tronics, «Tronics» [En ligne]. <https://www.tronicsgroup.com/>.
- [Tu73] K. N. Tu, J. F. Ziegler et C. J. Kircher, *Formation of vanadium silicides by the interactions of V with bare and oxidized Si wafers*, Appl. Phys. Lett., **Vol. 23**, n° 9, 1973, p. 493. DOI: 10.1063/1.1654972.
- [van12] J. T. M. van Beck et T. Puers, *Review of MEMS oscillators for frequency reference and timing applications*, J. Micromech. Microeng., **Vol. 22**, n° 1, 2012, p. 013001. DOI: 10.1088/0960-1317/22/1/013001.
- [Van56] A. Van Wieringen et N. Warmoltz, *On the permeation of hydrogen and helium in single crystal silicon and germanium at elevated temperatures*, Physica, **Vol. 22**, 1956, p. 849. DOI: 10.1016/S0031-8914(56)90039-8.
- [van99] S. J. van der Molen, J. W. J. Kerssemakers, J. H. Rector, N. J. Koeman, B. Dam et R. Griessen, *Hydriding kinetics of Pd capped YHx switchable mirrors*, J. Appl. Phys., **Vol. 86**, 1999, pp. 6107-6119. DOI: 10.1063/1.371660.
- [Völ75] J. Völkl et G. Alefeld, *Hydrogen diffusion in metals*, Diffusion in solids: recent developments, Academic Press, 1975, pp. 231-302.
- [Vyk89] V. B. Vykhodets, S. M. Klostman, T. Y. Kurennyk, A. D. Levin et V. A. Pavlov, Phys. Met. Metallography, **Vol. 68**, 1989, p. 94.
- [Wan09] Y. Wang, W. Wang, X. Hong, Y. Li et Z. Zhang, *Yttrium-stabilized zirconia-promoted metallic nickel catalysts for the partial oxidation of methane to hydrogen*, Int. J. Hydrogen Energy, **Vol. 34**, n° 5, 2009, pp. 2252-2259. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.12.084.
- [Wan10a] K. Wang, J. R. Hattrick-Simpers et L. A. Bendersky, *Phase transformation in an yttrium-hydrogen system studied by TEM*, Acta Materialia, **Vol. 58**, n° 7, 2010, pp. 2585-2597. DOI: 10.1016/j.actamat.2009.12.045.
- [Wan10b] K. Wang, X. Kong, J. Du, C. Li, Z. Li et Z. Wu, *Thermodynamic description of the Ti-H system*, Calphad, **Vol. 34**, n° 3, 2010, pp. 317-323. DOI: 10.1016/j.calphad.2010.07.001.

- [Wan11] B. Wang, S. Tanaka, B. Guo, G. Vereecke, S. S., A. Witvrouw, M. Wevers et D. W. I., *Outgassing study of thin films used for poly-SiGe based vacuum packaging of MEMS*, *Microelectronics Reliability*, **Vol. 51**, 2011, pp. 1878-1881.
- [Was90] D. M. Washecheck, A.-S. A. E., M. P. Kaminsky, M. S. Kleefisch et G. A. J. Huff, «Catalysts for the oxidative conversion of methane to higher hydrocarbons». Brevet US4939311A, 1990.
- [Wat89] K. Watanabe, M. Matsuyama, K. Ashida et H. Misade, *Alloying effect on a property of hydrogen gettering materials: An empirical formula to estimate heat of hydride formation for metals and alloys*, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **Vol. 7**, n° 4, 1989, pp. 2725-2729. DOI: 10.1116/1.575781.
- [Wel08] W. C. Welch III, *Vacuum and Hermetic Packaging of MEMS using Solder (Thèse, University of Michigan)*, 2008.
- [Wil96] A. R. Wildes, R. C. C. Ward, M. R. Wells et B. Hjorvarsson, *The formation of epitaxial YH<sub>2</sub> in MBE grown yttrium thin films with a thin gold capping layer*, *J. Alloys Compd.*, **Vol. 242**, n° 1-2, 1996, pp. 49-57. DOI: 10.1016/0925-8388(96)02338-9.
- [Win67] H. E. Winters et E. Kay, *Gas Incorporation into Sputtered Films*, *J. Appl. Phys.*, **Vol. 38**, 1967, pp. 3928-3934. DOI: 10.1063/1.1709043.
- [Wip01] H. Wipf, *Solubility and diffusion of hydrogen in pure metals and alloys*, *Phys. Scr.*, n° T94, 2001, pp. 42-51. DOI: 10.1238/Physica.Topical.094a00043.
- [Wri91] H. Wriedt, *The Fe-O (Iron-Oxygen) System*, *JPE*, **Vol. 12**, 1991, p. 170. DOI: 10.1007/BF02645713.
- [Wu16a] H. H. Wu, P. Wisesa et D. R. Trinkle, *Oxygen diffusion in hcp metals from first principles*, *Phys. Rev. B*, **Vol. 94**, 2016, p. 014307. DOI: 10.1103/PhysRevB.94.014307.
- [Wu16b] M. Wu, *Etude et intégration de films getter pour le packaging sous vide à basse température de résonateurs à quartz (Thèse, Université Paris-Saclay)*, 2016.
- [Xu16] Y. Xu, J. Cui, H. Cui, H. Zhou, Z. Yang et J. Du, *Influence of deposition pressure, substrate temperature and substrate outgassing on sorption properties of Zr–Co–Ce getter films*, *J. Alloys and Compounds*, **Vol. 661**, 2016, pp. 396-401. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.11.208.
- [Yan16] Y. Yang, E. J. Ng, Y. Chen, I. B. Flader et T. W. Kenny, *A Unified Epi-Seal Process for Fabrication of High-Stability Microelectromechanical Devices*, *J. Microelectromechanical Systems*, **Vol. 25**, 2016, p. 489. DOI: 10.1109/JMEMS.2016.2537829.
- [Zha16] T. Zhang, Y. Zhang, M. Zhang, R. Hu, H. Kou, J. Li et X. Xue, *Hydrogen absorption behavior of Zr-based getter materials with Pd single bond Ag coating against gaseous impurities*, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **Vol. 41**, n° 33, 2016, pp. 14778-14787. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.06.073.

- 
- [Zho18] G. Zhou, *Air-formed film : Mott-Cabrera model*, Encyclopedia of Interfacial Chemistry, Surface Science and Electrochemistry, Elsevier, 2018, pp. 18-25.
- [Zie85] J. F. Ziegler, J. P. Biersack et U. Littmark, *The stopping and range of ions in solids*, Pergamon Press, **Vol. 1**, 1985.
- [Zum15] G. Zumpicchia, S. Pascal, M. Tupin et C. Berdin-Méric, *Finite element modelling of the oxidation kinetics of Zircaloy-4 with a controlled metal-oxide interface and the influence of growth stress*, Corrosion Science, **Vol. 100**, 2015, pp. 209-221. DOI: 10.1016/j.corsci.2015.07.024.



# Glossaire

## Liste des particules et rayonnements :

$\alpha$	Particule alpha, noyau d'hélium (ion ${}^4\text{He}^{2+}$ ), particule accélérée ( ${}^4\text{He}^{1+}$ ou ${}^4\text{He}^{2+}$ ) et détectée en RBS/NRA
$\beta^-$	Particule bêta - ( $e^-$ ), rayonnement ionisant produit en IBA
$\beta^+$	Particule bêta + ( $e^+$ ), rayonnement ionisant produit et détectée indirectement après son annihilation avec un électron en CPAA
$\gamma$	Photon gamma ou rayon gamma, rayonnement ionisant détecté en PIGE
<b>d</b>	Deuton (ou deutéron), noyau de deutérium (ion $\text{D}^+$ ), particule accélérée en analyses par faisceau d'ions et détectée en RBS/NRA
$e^-$	Électron
<b>n</b>	Neutron
<b>p</b>	Proton, noyau d'hydrogène (ion $\text{H}^+$ ), particule accélérée en analyses par faisceau d'ions et détectée en RBS/NRA
<b>X</b>	Photon <b>X</b> ou rayon <b>X</b> , rayonnement ionisant produit et utilisé en DRX, EDX, XPS, PIXE, ...

## Liste des sigles et acronymes :

<b>BET</b>	Technique d'analyse par la méthode <b>B</b> runauer, <b>E</b> mmett et <b>T</b> eller, la théorie BET est une théorie sur d'adsorption physique des molécules de gaz sur une surface solide
<b>C2C</b>	Chip-to-Chip ( <b>P</b> uce sur <b>P</b> uce), scellement d'une puce sur une autre
<b>C2N</b>	Centre de <b>N</b> anosciences et de <b>N</b> anotechnologies
<b>C2W</b>	Chip-to- <b>W</b> afer ( <b>P</b> uce sur <b>W</b> afer), scellement d'une puce sur un wafer
<b>CEMHTI</b>	<b>C</b> onditions <b>E</b> xtrêmes et <b>M</b> atériaux : <b>H</b> aute <b>T</b> empérature et <b>I</b> rradiation
<b>cfc</b>	cubique faces centrées
<b>CMOS</b>	Complementary <b>M</b> etal <b>O</b> xide <b>S</b> emi-conductor (Technologie de composants électroniques)
<b>CNRS</b>	Centre <b>N</b> ational de la <b>R</b> echerche <b>S</b> cientifique
<b>CPAA</b>	<b>C</b> harged <b>P</b> articles <b>A</b> ctivation <b>A</b> nalysis ( <b>A</b> nalyse par <b>A</b> ctivation de <b>P</b> articules <b>C</b> hargées)
<b>DIADDEM</b>	<b>D</b> ispositif d' <b>A</b> nalyse de la <b>D</b> iffusion du <b>D</b> eutérium et de l' <b>H</b> élium dans les <b>M</b> atériaux (Voie n°3 du Pelletron du CEMHTI utilisée pour les analyses NRA <i>in situ</i> )
<b>DRX</b>	<b>D</b> iffraction des <b>R</b> ayons <b>X</b>
<b>DTS</b>	<b>D</b> ésorption <b>T</b> hermique <b>S</b> timulée

<b>EDX</b>	<b>E</b> nergy- <b>D</b> ispersive <b>X</b> -Ray spectrometry (spectroscopie des <b>R</b> ayons <b>X</b> <b>D</b> ispersive en <b>É</b> nergie)
<b>EOBE</b>	Ecole doctorale n°575 <b>EOBE</b> : <b>E</b> lectrical, <b>O</b> ptical, <b>B</b> io-physics and <b>E</b> ngineering
<b>ERDA</b>	<b>E</b> lastic <b>R</b> ecoil <b>D</b> etection <b>A</b> nalysis ( <b>A</b> nalyse de <b>D</b> étection de <b>R</b> ecul <b>É</b> lastique)
<b>fcc</b>	faces <b>c</b> entered <b>c</b> ubic (cubique faces <b>c</b> entrées)
<b>hcp</b>	<b>h</b> exagonal <b>c</b> losely <b>p</b> acked ( <b>h</b> exagonal <b>c</b> ompact)
<b>IBA</b>	<b>I</b> on <b>B</b> eam <b>A</b> nalysis ( <b>A</b> nalyse par <b>F</b> aisceau d' <b>I</b> ons)
<b>IBIC</b>	<b>I</b> on <b>B</b> eam <b>I</b> mplantation and <b>C</b> hanneling (voie n°5 du Pelletron du CEMHTI utilisée pour les analyses RBS, NRA et ERDA <i>ex situ</i> )
<b>IEF</b>	Institut d' <b>E</b> lectronique <b>F</b> ondamentale (Ancien Laboratoire de notre équipe, avant création du C2N)
<b>IM2NP</b>	Institut <b>M</b> atériaux <b>M</b> icroélectronique <b>N</b> anosciences de <b>P</b> rovence
<b>IR</b>	<b>I</b> nfra <b>R</b> ouge
<b>Langmuir</b>	Langmuir (L) : unité de mesure utilisée en vide, désigne une quantité exposée. La définition d'1 L est l'exposition à 10 <sup>-6</sup> Torr pendant 1 seconde.
<b>MCA</b>	<b>M</b> ulti <b>C</b> hannel <b>A</b> nalyzer ( <b>A</b> nalyseur <b>M</b> ulti <b>C</b> anal)
<b>MEB</b>	<b>M</b> icroscope <b>É</b> lectronique à <b>B</b> alayage
<b>MEBHR</b>	<b>M</b> icroscope <b>É</b> lectronique à <b>B</b> alayage <b>H</b> aute <b>R</b> ésolution
<b>MEMS</b>	<b>M</b> icro- <b>E</b> lectrical- <b>M</b> echanical <b>S</b> ystem ( <b>M</b> icro <b>S</b> ystème <b>É</b> lectro <b>M</b> écanique)
<b>MOEMS</b>	<b>M</b> icro- <b>O</b> ptical- <b>E</b> lectrical- <b>M</b> echanical <b>S</b> ystem ( <b>M</b> icro <b>S</b> ystème <b>O</b> pto- <b>É</b> lectro <b>M</b> écanique)
<b>NEG</b>	<b>N</b> on <b>E</b> vaporable <b>G</b> etter ( <b>G</b> etter <b>N</b> on- <b>É</b> vaporable)
<b>NR</b>	<b>N</b> on <b>R</b> ecuit
<b>NRA</b>	<b>N</b> uclear <b>R</b> eaction <b>A</b> nalysis ( <b>A</b> nalyse par <b>R</b> éactions <b>N</b> ucléaires)
<b>P<sub>0</sub></b>	<b>P</b> ression ambiante (1 bar)
<b>PIGE</b>	<b>P</b> articles <b>I</b> nduced <b>G</b> amma-rays <b>E</b> mission ( <b>E</b> mission de rayons <b>G</b> amma <b>I</b> nduits par faisceau de <b>P</b> articules)
<b>PIPS</b>	<b>P</b> assivated <b>I</b> mplanted <b>P</b> lanar <b>S</b> ilicon, Détecteur utilisé en IBA
<b>PIXE</b>	<b>P</b> articles <b>I</b> nduced <b>X</b> -rays <b>E</b> mission ( <b>E</b> mission de rayons <b>X</b> <b>I</b> nduits par faisceau de <b>P</b> articules)
<b>PVD</b>	<b>P</b> hysical <b>V</b> apor <b>D</b> eposition ( <b>D</b> épôt <b>P</b> hysique par phase <b>V</b> apeur)
<b>RBS</b>	<b>R</b> utherford <b>B</b> ackscattering <b>S</b> pectroscopy ( <b>S</b> pectroscopie de <b>R</b> étrodiffusion de <b>R</b> utherford)
<b>RGA</b>	<b>R</b> esidual <b>G</b> as <b>A</b> nalysis ( <b>A</b> nalyse <b>R</b> ésiduelle de <b>G</b> az), type de spectrométrie de masse pour l'analyse de la composition en basse pression
<b>ROI</b>	<b>R</b> egion <b>O</b> f <b>I</b> nterest ( <b>R</b> égion/ <b>Z</b> one <b>d'</b> Intérêt)
<b>SOI</b>	<b>S</b> ilicon <b>O</b> n <b>I</b> nsulator ( <b>S</b> ilicium <b>S</b> ur <b>I</b> solant)

<b>T<sub>0</sub></b>	Température ambiante (20 °C)
<b>T<sub>a</sub></b>	Température d'activation
<b>TSV</b>	Through Silicon Vias (Vias à Travers Silicium)
<b>UHV</b>	Ultra High Vacuum (Ultra Haut Vide ou couramment : Ultravide), domaine du vide pour les pressions inférieures à 10 <sup>-9</sup> mbar
<b>VIA</b>	Vertical Interconnect Access (Accès d'Interconnexion Vertical)
<b>W2W</b>	Wafer-to-Wafer (Wafer sur Wafer), scellement d'un wafer sur un wafer
<b>WLP</b>	Wafer-Level Packaging (Packaging au Niveau du Wafer)
<b>XPS</b>	X-ray Photo-electron Spectroscopy (Spectrométrie de Photoélectrons induits par rayons X)



# Annexes

<i>ANNEXE 1 : INTERACTIONS ENTRE PARTICULES ET ELECTRONS</i>	<u>244</u>
<i>ANNEXE 2 : INTERACTIONS IONS-MATIERE</i>	<u>247</u>
<i>ANNEXE 3 : MESURES D'EMISSIVITE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE</i>	<u>253</u>

# Annexe 1 : Interactions entre particules et électrons

Différents types d'interactions peuvent survenir entre une particule (ou un rayonnement) incident et les électrons d'un atome cible. Ces interactions sont à l'origine de divers signaux, qui dans différentes circonstances peuvent être collectés et nous renseigner sur la nature de la cible, connaissant parfaitement la particule ou le rayonnement incident. De ce fait, ces interactions sont la base de diverses techniques d'analyse.

## **Diffusion/Rétrodiffusion**

La diffusion d'une particule incidente telle qu'un électron ou un ion résulte d'une déviation de sa trajectoire lorsque celle-ci s'approche du noyau de la cible, à potentiel électrostatique. Lorsque la diffusion permet un retour de la particule incidente ( $\theta > 90^\circ$ ), on parle de rétrodiffusion (Figure A-1). Ce type d'interaction est principalement utilisée en analyses par faisceau d'ions (RBS), mais c'est aussi le type d'électrons collectés par le mode de mesure BSE en microscopie électronique à balayage. L'énergie perdue lors de la rétrodiffusion est dépendante de la nature de l'atome cible, permettant ainsi de l'identifier, pour les deux techniques citées précédemment.

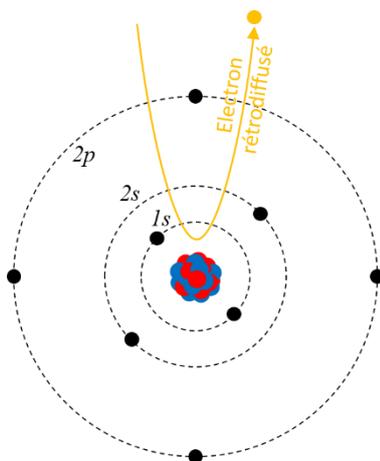


Figure A-1 : Rétrodiffusion d'une particule incidente

## **Emission d'électron secondaire/de photoélectron**

Sous l'effet d'un électron incident, d'un rayonnement incident ou d'un ion incident, un électron (de valence ou de cœur) peut être éjecté. Lors de l'utilisation d'électrons comme particules incidentes, l'électron éjecté est appelé électron secondaire. Si le rayonnement incident utilisé est électromagnétique (X par exemple), on parlera de photoélectron produit par effet photoélectrique.

Les électrons secondaires peuvent être utilisés par exemple en microscopie électronique à balayage, pour former une image de la surface d'un échantillon balayée par un faisceau d'électrons. L'énergie des électrons rétrodiffusés et secondaires est différente, en polarisant une grille devant le détecteur il est donc possible d'attirer ou repousser les électrons secondaires et ainsi choisir le type d'électrons collectés pour former l'image. Les électrons secondaires donneront une information sur la

topologie de surface de l'échantillon tandis que les électrons rétrodiffusés (mode BSE), dont l'énergie est différente selon l'élément diffusant donneront une information de composition chimique.

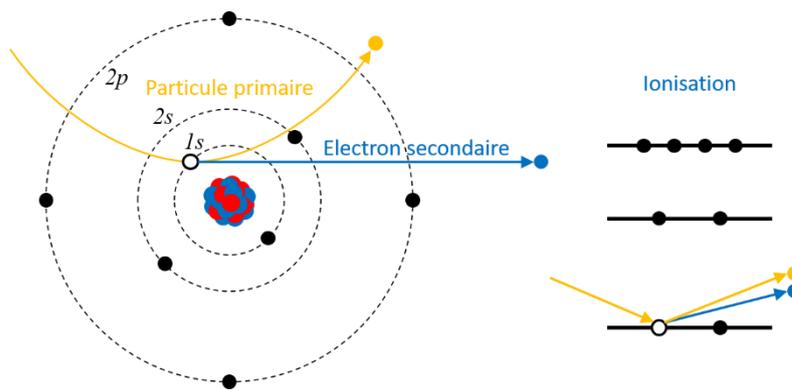


Figure A-2 : Emission d'électron secondaire

Les photoélectrons provenant des couches de cœur peuvent être utilisés en XPS. Leur énergie est caractéristique non seulement de l'élément mais aussi de la couche dont ils ont été arrachés. Selon le type de liaison de l'atome, le spectre énergétique des photoélectrons pourra même être légèrement modifié. L'XPS permet ainsi de détecter le degré d'oxydation de l'atome.

**Emission de rayonnement électromagnétique**

Après ionisation d'un atome, la lacune électronique sera naturellement comblée. Différents types de phénomène peuvent alors se produire. Le plus simple sera le déplacement d'un électron de couche supérieure. Cela génèrera l'émission d'un photon d'énergie  $E = h\nu$ . La connaissance des niveaux d'énergie permet de prédire le spectre de transition de chaque élément. Par acquisition du spectre d'émission X sous faisceau d'électrons, il est donc possible de déterminer la composition chimique d'un échantillon. C'est ce qui est fait avec la technique EDX par exemple, utilisée sur MEB. Malheureusement, de nombreux niveaux d'énergie se superposent, ce qui en fait une technique difficile à dépouiller (notamment pour des échantillons inconnus).

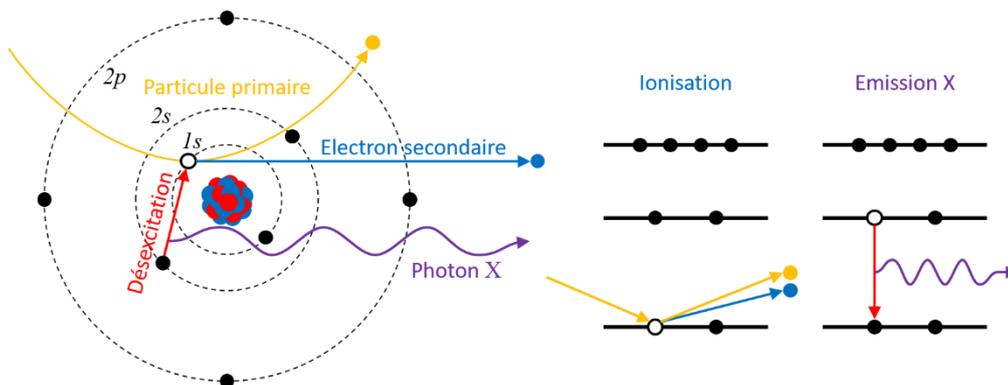


Figure A-3 : Emission de photon X

Le signal détecté par EDX est spécifique de l'élément et de la transition entre les deux couches de l'électron subissant la désexcitation.

**Emission d'électron Auger**

Lorsque le rayonnement X émis rencontre un autre électron, celui-ci peut l'absorber et être éjecté du fait de son excitation. C'est un électron Auger. De tels électrons ont une distance de parcours dans les matériaux extrêmement faible. Ainsi, la spectrométrie Auger (qui détecte ce type d'électrons) est une technique d'analyse d'extrême surface de la composition chimique d'un matériau. Seuls le

électrons Auger provenant des premières couches atomiques de surface sont détectés. Les signaux Auger sont visibles aussi en XPS mais comportent un spectre énergétique bien différent.

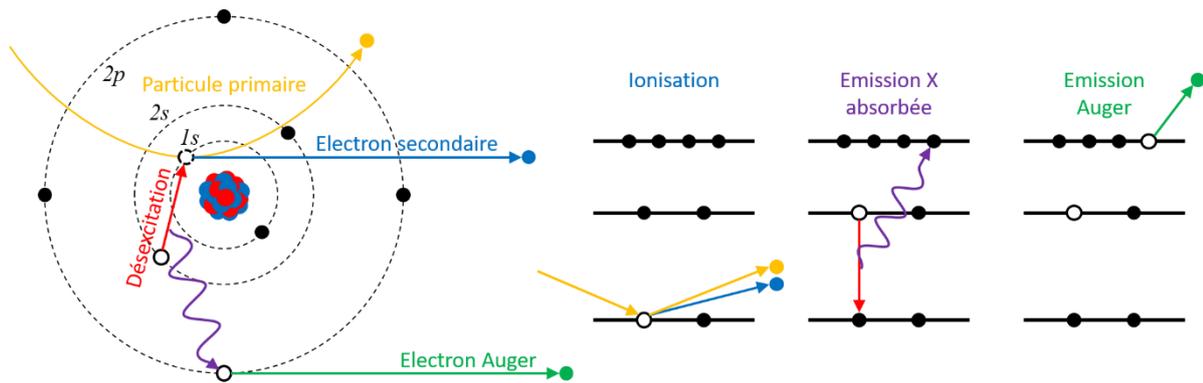


Figure A-4 : Emission d'électron Auger

Le signal détecté identifie à la fois le type d'atome cible mais aussi les couches de la transition électronique et de l'émission Auger.

## Annexe 2 : Interactions ions-matière

Durant son parcours, l'ion d'énergie de l'ordre du MeV rencontre des atomes de la matière et subit donc de nombreuses collisions inélastiques (électroniques) et de façon plus sporadique des collisions élastiques (nucléaires). Le troisième type de collision est la capture du noyau incident par le noyau cible pour former un noyau composé. La probabilité de collision électronique, nucléaire ou de capture est directement liée à la distance d'approche (ou distance d'impact) du noyau incident  $D_{min}$  par rapport au noyau cible.

Distance de collision	Type de collision	Exemple
$D_{min} \gg a$	Collision inélastique	Figure A-5-i
$D_{min} \leq a$	Collision élastique Coulombienne (Diffusion Rutherford)	Figure A-5-ii
$D_{min} \ll a$	Interaction avec le potentiel attractif du noyau (Diffusion non-Rutherford)	Figure A-5-iii
$D_{min} \rightarrow 0$	Réaction nucléaire	Figure A-5-iv

Tableau A-1 : Type d'interaction ion-matière en fonction de la distance de collision

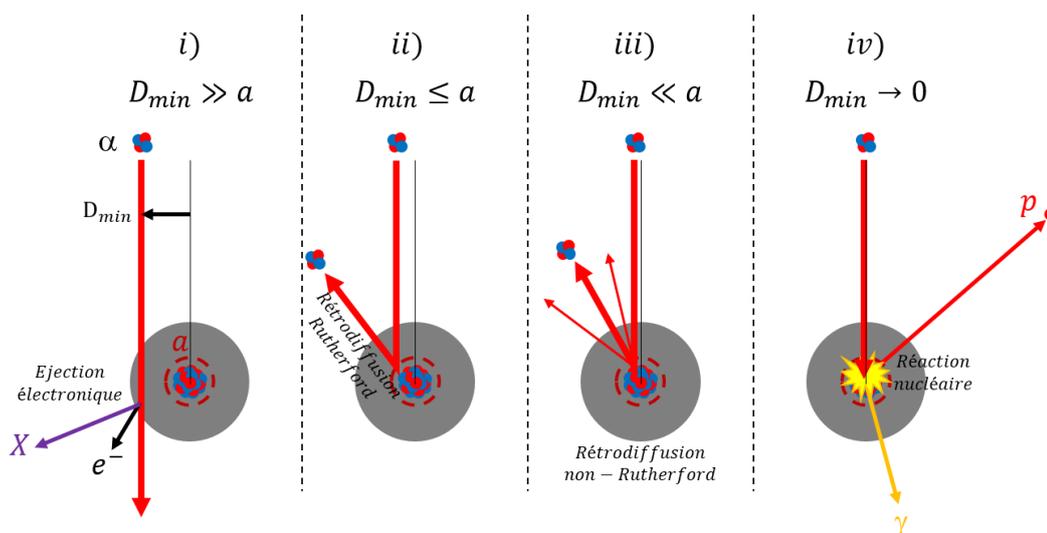


Figure A-5 : Exemple des différents types de collisions nucléaires possibles d'une particule  $\alpha$  sur un atome quelconque  
i) pas d'interaction avec le noyau nucléaire, freinage de l'ion incident, éjection d'électrons possible ; ii) collision élastique Coulombienne : diffusion Rutherford (RBS) ; iii) diffusion non-Rutherford ; iv) réaction nucléaire (NRA)

Nous définissons  $a$  comme le rayon d'écran de Thomas-Fermi par Firsov [Fir57a] [Fir57b] [Fir58a] [Fir58b], s'exprimant ainsi :

$$a = \frac{0,8853 \cdot a_0}{\left( Z_1^2 + Z_2^2 \right)^{2/3}} \quad (\text{A-1})$$

Avec :

$a_0$  : le rayon de Bohr

$$a_0 = \frac{h^2 \varepsilon_0}{\pi m_e q^2} = 0,529 \text{ \AA} \quad (\text{A-2})$$

Pour imager les probabilités d'une collision par rapport à une autre, nous considérons l'interaction d'une particule  $\alpha$  ( ${}^4\text{He}^{2+}$ ) d'énergie 2 MeV avec une cible de silicium (Figure A-5). Le rayon atomique de l'atome de silicium est de 1,1 Å et la taille du noyau de l'atome de l'ordre du femtomètre (0,00001 Å). Il est évident à la vue des dimensions du noyau par rapport à l'atome que la probabilité de collisions avec les nuages électroniques est plus grande. Par le calcul, nous établissons que  $a(\alpha, \text{Si})$ , le rayon d'écran de Thomas-Fermi dans ce cas vaut 0,15 Å.

Dès la première couche atomique de silicium, des ions incidents avec  $D_{min} \gg a$  subissent des collisions inélastiques (Figure A-5-i) et poursuivent "leur chemin" en subissant d'autres chocs électroniques. Une partie des ions, avec une distance d'impact suffisamment proche de l'écran de Thomas-Fermi ( $D_{min} \leq a$  : Figure A-5-ii), sera principalement diffusée à faible angle ou avec une probabilité plus faible, rétrodiffusée, *i. e.* diffusée à un angle supérieur à 90°. Cette diffusion est accompagnée d'une perte d'énergie permettant l'identification de cet atome en RBS (Chapitre III - 3.3.2). Si  $D_{min} \ll a$ , les forces nucléaires rentrent en jeu et nous observons des écarts à la section efficace de Rutherford. Enfin, des ions se rapprocheront très près du noyau cible ( $D_{min} \rightarrow 0$ ) et une réaction nucléaire sera engagée si l'énergie nécessaire est disponible. La réaction nucléaire produit l'émission de particules nucléaires (technique NRA) et/ou de rayonnements gamma issus du noyau cible s'il se retrouve à état excité ou issus du produit lourd de réactions nucléaires (technique PIGE : Particles Induced Gamma-rays Emission).

Nous définissons la perte d'énergie nucléaire ou pouvoir d'arrêt nucléaire suite à des chocs entre noyaux incidents et noyaux cibles ainsi que la perte d'énergie électronique ou pouvoir d'arrêt électronique suite à des chocs entre noyaux incidents et électrons de l'atome cible.

#### **Pouvoir d'arrêt nucléaire**

A faible énergie, une approximation simple consiste à prendre le produit du potentiel de coulomb classique  $V_c$  et d'une fonction d'écran  $\varphi$  qui traduit l'écrantage du noyau (charge positive) par le cortège électronique de l'atome (charge négative) :

$$V(r) = V_c(r)\varphi(r) \quad (\text{A-3})$$

Pour des chocs proches entre projectile et noyau atomique, le potentiel coulombien  $V_c(r)$  est appliqué et est valable pour des énergies d'ions incidents importantes.

$$V_c(r) = \frac{Z_1 Z_2}{r} e^2 \quad (\text{A-4})$$

Avec :

$Z_1, Z_2$  : le numéro atomique des particules incidente  $M_1, Z_1$  et cible  $M_2, Z_2$

Pour des énergies plus faibles et donc des distances d'approches plus grandes, la barrière de potentiel créée par les nuages électroniques n'est plus négligeable.

Plusieurs auteurs ont proposé des modèles simplifiés de fonctions d'écrantage [Lop01]. Il est courant d'utiliser la fonction d'écrantage de Thomas-Fermi [Som32] [Mar50] (Equation A-5) pour exprimer ce qui devient le potentiel de Thomas-Fermi (Figure A-6, Equation A-6). Plus le potentiel est grand, *i. e.* pour les éléments de fort numéro atomique, plus la répulsion électronique est forte et plus la probabilité de rétrodiffusion est grande. Pour être complet, la réaction nucléaire se produit si l'énergie de l'ion incident est suffisante pour franchir la barrière de potentiel et la distance d'approche minimale.

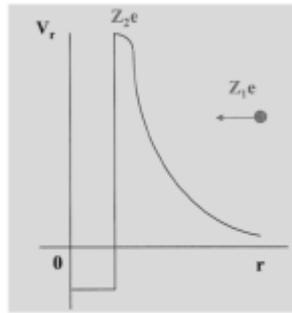


Figure A-6 : Potentiel de Thomas-Fermi en fonction de la distance au noyau

Potentiel de Thomas-Fermi : 
$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \varphi(X) \quad (\text{A-5})$$

Avec :

$\epsilon_0$  : la permittivité du vide ( $8,854\ 187\ 82 \times 10^{-12}$  F.m<sup>-1</sup>)

$$\varphi(X) = \left[ 1 + \left( \frac{X^3}{\alpha} \right)^\lambda \right]^{-\frac{3}{\lambda}} \quad (\text{A-6})$$

Avec :

$$\lambda = 0,8034$$

$$\alpha = 12^{2/3}$$

$X$  : la variable réduite  $X = \frac{r}{a}$ , qui rend le potentiel indépendant du numéro atomique

La fonction d'écran  $\varphi\left(\frac{r}{a}\right)$  tend vers 1 lorsque la distance  $r$  entre l'ion et le noyau diminue.

L'effet d'écran dû à la présence du nuage électronique de l'atome cible diminue la valeur du potentiel de coulomb. Les interactions possibles entre ion incident et atome cible seront différentes en fonction de la distance à laquelle arrivera le projectile sur l'atome (Tableau A-1, Figure A-5).

Considérons un choc élastique régi par la mécanique classique. Le principe de la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement y est appliqué. Il y a transfert d'énergie de la particule incidente conduisant à une perte d'énergie, à une déviation angulaire et à des déplacements d'atomes de la cible (défauts et recombinaison de défauts).

Si l'on néglige l'écrantage des noyaux par les électrons, l'expression du pouvoir d'arrêt nucléaire  $-\left(\frac{dE}{dx}\right)_n$  calculée à partir de l'intégrale de la section efficace de collision est la suivante :

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_n = N \cdot 2 \cdot \pi \frac{M_1 Z_1^2 Z_2^2}{M_2 E} e^4 \ln\left(\frac{T_{max}}{T_{min}}\right) \quad (\text{A-7})$$

Avec :

$N$  : le nombre d'atomes cibles/cm<sup>3</sup>

$M_1, M_2$  : la masse atomique des particules incidente  $M_1, Z_1$  et cible  $M_2, Z_2$

$T$  : l'énergie transmise

Pour  $M_2 \gg M_1$ , i. e. dans la majorité des cas pour la technique RBS,  $-\left(\frac{dE}{dx}\right)_n \propto \frac{\ln(E)}{E}$  est une fonction décroissante avec  $E$ .

La formule du pouvoir d'arrêt nucléaire proposée par J. P. Biersack et intégrée au logiciel SRIM [SRIM] est plus réaliste, car elle tient compte du potentiel écranté de Thomas-Fermi [Bie68].

**Pouvoir d'arrêt électronique**

La description des interactions inélastiques ion-atome est plus complexe et dépend de l'énergie de l'ion incident.

- **A forte énergie**, l'ion incident est complètement épluché de ses électrons. Il est considéré comme un ion de charge ponctuelle  $Z_1e$  et interagit à travers un potentiel coulombien avec les électrons de la cible. La formule de Bethe [Bet33] du pouvoir d'arrêt décrit la perte d'énergie par ionisation d'atomes cibles. La perte d'énergie électronique est plus faible lorsque l'énergie augmente.

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_e \propto \frac{\ln(E)}{E} \text{ est une fonction décroissante avec } E \tag{A-8}$$

- **A faible énergie**, l'ion possède la plus grande partie de ses électrons. Il y a recouvrement des nuages électroniques de l'ion incident et de l'atome cible et formation d'une quasi-molécule. Il y a perte d'énergie par réarrangement des niveaux électroniques lors de la formation de la quasi-molécule. Le pouvoir d'arrêt électronique est alors proportionnel à  $E$ .

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_e \propto E \tag{A-9}$$

- **Aux énergies intermédiaires (quelques MeV/uma)**, l'ion incident n'est plus totalement épluché. Il y a concurrence entre processus de capture d'électrons par l'ion incident via la cible et son ionisation. Le dépôt d'énergie passe par un maximum appelé pic de Bragg, en directe relation avec la charge d'équilibre de l'ion incident (Figure A-9).

**Pouvoir d'arrêt total et parcours**

Le pouvoir d'arrêt total de l'ion incident noté  $S(E)$  est défini comme la perte d'énergie par unité de longueur en traversant un matériau. L'unité du pouvoir d'arrêt couramment utilisée pour l'interprétation des spectres obtenues par les techniques IBA est exprimée en  $\text{keV}/(10^{15} \text{ at}/\text{cm}^2)$ .

$$S(E) = -\left(\frac{dE}{dx}\right) \tag{A-10}$$

Les pertes d'énergie nucléaire et électronique décrites en partie 3.2.1 du Chapitre III sont considérées comme indépendantes et additives. Le pouvoir d'arrêt total est la somme des pouvoirs d'arrêt nucléaire  $S_n$  et électronique  $S_e$ .

$$S(E) = S_n(E) + S_e(E) \tag{A-11}$$

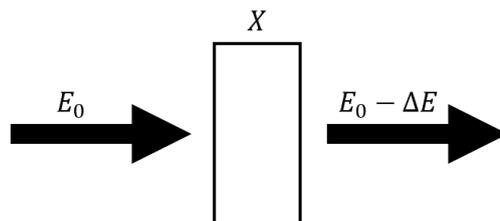


Figure A-7 : Perte d'énergie d'un faisceau d'énergie  $E_0$  traversant une couche de matériau d'épaisseur  $X$

Dans le cas d'une cible d'épaisseur  $X$  mince telle que considérée dans la Figure A-7, les particules incidentes d'énergie  $E_0$  traversant le matériaux cible seront affectées d'une perte d'énergie  $\Delta E$  dépendant de l'épaisseur traversée  $X$  et du pouvoir d'arrêt total  $S(E)$ .

$$\Delta E = S(E).X \quad (\text{A-12})$$

Le pouvoir d'arrêt est exprimé en keV/( $10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>), *i. e.* de façon indépendante de la densité volumique de la cible. Une épaisseur  $X$  déterminée par les techniques IBA est exprimé en  $10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>. En connaissant la densité  $\rho$  en g/cm<sup>3</sup> de la cible, nous pouvons calculer la densité d'atomes par unité de volume  $N_v$  en at/cm<sup>3</sup> avec l'équation suivante (Equation A-13) et donc convertir cette épaisseur du système IBA (en  $10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>) en une épaisseur dans le système métrique (en cm).

$$N_v = \frac{N_A \cdot \rho}{M} \quad \text{et} \quad X_{(\text{cm})} = \frac{X_{(\text{at/cm}^2)}}{N_v} \quad (\text{A-13})$$

Avec :

$N_A$  : le nombre d'Avogadro ( $6,022 \cdot 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>)

$M$  : la masse atomique (g/mol)

Au cours de multiples interactions avec des électrons et noyaux, l'ion incident est ralenti et se retrouve piégé dans la matière. Nous définissons le parcours projeté moyen  $R_p(E_0)$  la distance d'implantation moyenne de l'ion incident avec une énergie incidente  $E_0$  par l'Equation A-14.

$$R_p(E_0) = \int_0^{E_0} \left( \frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE \quad (\text{A-14})$$

### Logiciel SRIM

Le logiciel SRIM permet de calculer les pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire ainsi que les parcours des ions dans la matrice considérée. Il simule le parcours des ions dans la matière, jusqu'à leur implantation. SRIM calcule pour chaque collision l'énergie transférée à l'atome cible. Lors d'une interaction entre l'ion et l'atome cible, un atome de recul mis en mouvement peut devenir à son tour un projectile. SRIM permet de suivre les projectiles (ion incident ou noyau de recul) de façon individuelle jusqu'à ce que leur énergie devienne insuffisante pour le déplacement d'atome cible de son site et créer une lacune.

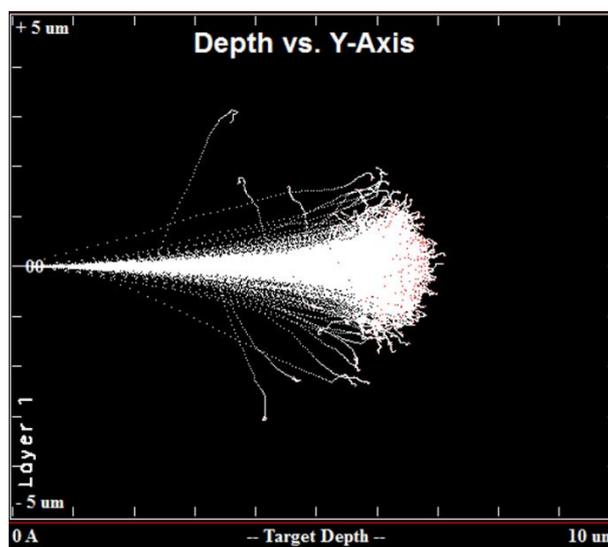


Figure A-8 : Simulation de Monte-Carlo par le logiciel SRIM du parcours projeté des ions  $\alpha$  de 2 MeV dans une cible d'yttrium

Par exemple, pour un faisceau d'α accélérés à 2 MeV dans une cible d'yttrium, les ions incidents s'implantent en moyenne à la profondeur de 6,36 μm avec un ΔR<sub>p</sub> de 0,37 μm ( ΔR<sub>p</sub>/R<sub>p</sub> = 6 %). ΔR<sub>p</sub> est l'image du *stragglng* en angle et en énergie du faisceau incident (Figure A-8).

Les pouvoirs d'arrêt électroniques et nucléaires de particules α dans l'yttrium et l'Y<sub>31</sub>Ti<sub>69</sub> calculés par SRIM en fonction de l'énergie incidente sont tracés ci-dessous (Figure A-9). Le pouvoir d'arrêt d'un composé multi-atomique est la somme des pouvoirs d'arrêt de chaque élément le constituant avec une pondération par la concentration atomique de chacun. Dans le cas d'un composé A<sub>m</sub>B<sub>n</sub> :

$$(dE/dX)_{A_mB_n} = m.(dE/dX)_A + n.(dE/dX)_B \tag{A-15}$$

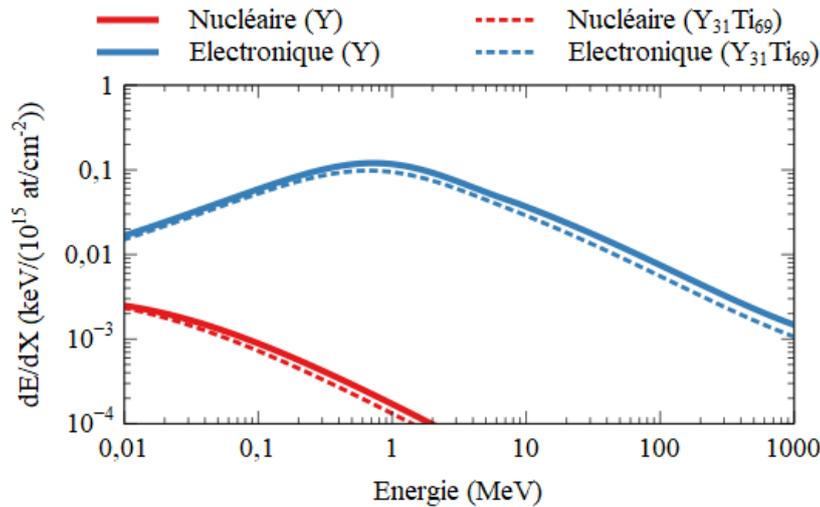


Figure A-9 : Pouvoirs d'arrêt nucléaires et électroniques de particules α dans une cible d'yttrium ou d'alliage Y<sub>31</sub>Ti<sub>69</sub>

La connaissance du pouvoir d'arrêt de l'ion accéléré dans une matrice est primordiale pour la justesse des analyses par faisceau d'ions, car pour un spectre RBS la largeur et la hauteur du signal des particules rétrodiffusées dépendent du pouvoir d'arrêt. Le tableau suivant récapitule les biais pouvant intervenir sur l'estimation des pouvoirs d'arrêt.

<b>Uniformité du matériau</b>	Rugosité de surface
	Porosité ou cavité de gaz
	Couches discontinues
	Précipités
<b>Additivité des pouvoirs d'arrêt (loi de Bragg)</b>	Croissance hétérogène ou colonnaire
	Déviations dans les composés covalents, les hydrocarbures
<b>Sensibilité à l'orientation (cristallites)</b>	Canalisation
	Effets d'ombres et de blocages

Tableau A-2 : Biais de mesures en IBA

Dans le cas d'analyse de matériaux monocristallins, l'arrangement ordonné des atomes peut entraîner un phénomène appelé canalisation. Lorsque le faisceau incident est parfaitement orienté selon un axe ou un plan cristallin, le pouvoir d'arrêt est fortement diminué et il en résulte une forte baisse du signal de l'élément constituant le cristal. L'expérimentateur peut chercher à obtenir ces conditions afin de quantifier les atomes déplacés dans le réseau cristallin ou de diminuer le signal du substrat monocristallin silicium, afin d'exalter le signal O d'une couche métallique oxydée et amorphe déposé sur un substrat monocristallin.

## Annexe 3 : Mesures d'émissivité en fonction de la température

Des mesures préliminaires d'émissivité en fonction de la température ont été réalisées sur des échantillons de films de 200 nm de titane, de vanadium et d'yttrium. Ces mesures ne sont que des essais à un stade très primaire qui nous ont néanmoins permis de confirmer la possibilité de mesurer l'activation getter par cette technique. Mais ces mesures n'ont pas encore été généralisées aux échantillons d'alliage de cette thèse, par soucis de temps et de priorités.

Pour ces mesures, l'échantillon est placé dans une enceinte sous vide (Figure A-10) disposant d'un système de chauffage par contact de l'échantillon. Un pyromètre (à 2,3  $\mu\text{m}$ ) mesure l'émissivité apparente de l'échantillon pour une transmittance fixe. La gamme de température mesurable est 50 – 400 °C. Le hublot est en quartz, de façon à être transparent à la longueur d'onde utilisée pour la mesure d'émissivité.

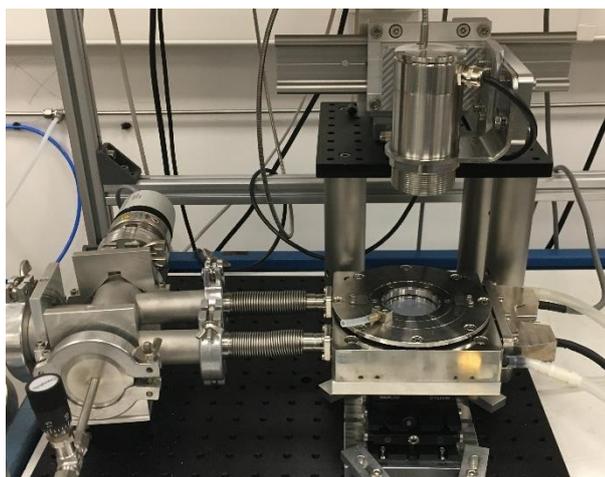


Figure A-10 : Bâti de test d'émissivité en fonction de la température

Les mesures sont effectuées à une pression inférieure à  $2.10^{-6}$  mbar (limite de pression de l'enceinte). Trois films minces de métaux purs (titane, vanadium et yttrium) ont pu être mesuré après s'être assuré de la non contribution du silicium nu et du porte-échantillon sur ces mesures.

Nous observons pour chacun des film une augmentation de l'émissivité lorsque la température augmente puis un palier (Figure A-11). Au retour à plus basse température, nous constatons une hystérésis marquant manifestement un changement chimique probablement consécutif à la diffusion de l'oxyde de surface ou à l'oxydation du film.

Pour le film de titane, la majorité du changement d'émissivité se produit entre 250 et 300 °C. Les mesures électriques avant et après recuit indiquent un changement de résistivité passant de 63 à 61  $\mu\Omega.\text{cm}$ .

Dans le cas du film de vanadium, la variation d'émissivité est la plus grande constatée. Elle se produit en majorité avant 275 °C. La résistivité avant recuit est de 42  $\mu\Omega.\text{cm}$ , elle passe à 49  $\mu\Omega.\text{cm}$  après recuit.

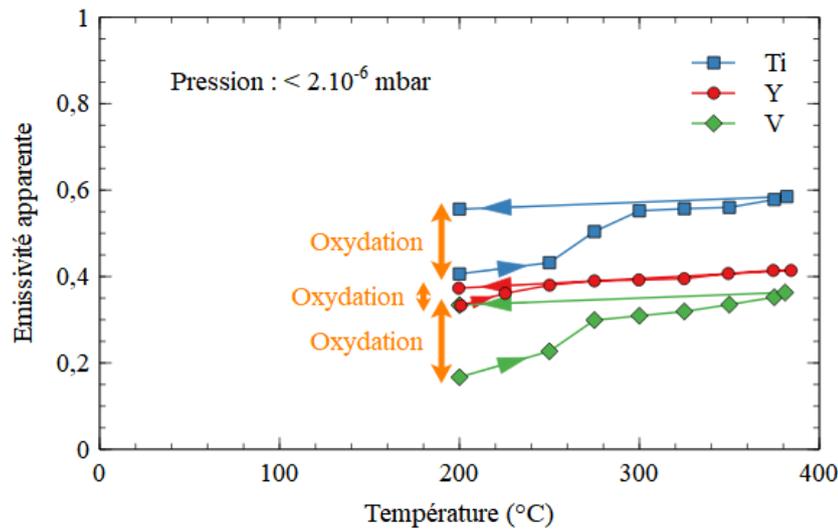


Figure A-11 : Variation d'émissivité en fonction de la température pour des films minces de titane et vanadium sous vide secondaire lors de l'activation

Dans le cas de l'yttrium, la variation d'émissivité est beaucoup plus faible et elle intervient également à plus basse température. Dans les conditions expérimentales utilisées il est difficile d'en donner une fourchette précise, car les mesures n'ont pas été effectuées à moins de 200 °C. Néanmoins nous observons une variation certaine entre 200 et 250 °C.

Bien que très préliminaires, ces mesures montrent l'intérêt des mesures pyrométriques pour la détection de l'activation getter sans contact. Cette technique sera développée sur le banc de mesure actuel avant d'être exportée sur le bâti de caractérisation des getters (Chapitre III - 4).



**Titre :** Nouveaux matériaux getter en couches minces à base d'éléments de transition et de terres rares pour l'encapsulation sous vide de MEMS

**Mots clés :** MEMS, Packaging sous vide, Getter, Film mince, Diffusion, Analyses par Faisceau d'Ions

**Résumé :** Certains MEMS (Micro-Electro-Mechanical Systems) doivent être maintenus sous vide pour conserver des performances optimales. Pour compenser les fuites, le dégazage pendant le scellement et assurer une pression inférieure à  $10^{-2}$  mbar pendant la durée de vie du composant (10 ans ou plus), un matériau getter doit être intégré dans la cavité et être activé par traitement thermique. La problématique actuelle, réside dans la fragilité croissante de MEMS de plus en plus performants, impliquant que la température de soudure du capot et de l'activation du getter doit être la plus basse possible, tout en assurant les meilleures performances de sorption des gaz présents dans la cavité et dans un temps très court.

Dans ce travail de thèse, de nouveaux films minces de getter à base d'yttrium et d'éléments de

transition (Ti, Zr, V) ont été étudiés. Ces matériaux ont été analysés avant et après traitements thermiques d'activation par différentes méthodes d'analyses X (XPS, DRX, EDX), électriques et par faisceau d'ions (RBS, NRA, ERDA) afin de faire le lien entre microstructure et capacité de sorption en espèces gazeuses (oxygène et hydrogène principalement) en fonction de la température.

Des analyses inédites et innovantes par NRA *in situ* en temps réel ont permis d'étudier la diffusion et l'absorption d'oxygène en profondeur pendant l'activation getter.

Les résultats montrent que l'yttrium est un matériau getter particulièrement pertinent à basse température d'activation mais est réactif à température ambiante. L'allier à d'autres métaux permet de contrôler sa réactivité, sa température d'activation et sa capacité de sorption.

**Title:** New transition elements and rare earth getter thin films for MEMS vacuum packaging

**Keywords:** MEMS, Vacuum packaging, Getter, Thin film, Diffusion, Ion Beam Analyses

**Abstract:** Some MEMS (Micro-Electro-Mechanical Systems) must be kept under vacuum to present optimal performances. To compensate leaks, degassing and ensure a pressure below  $10^{-2}$  mbar during the lifetime of the component (more than 10 years), a getter thin film must be integrated inside the cavity, which is thermally activated during the bonding. A major challenge consists in decreasing the temperature needed to solder the cap and activate the getter, keeping the sorption performances of gases present inside the cavity. In this thesis, new getter thin films of alloys based on yttrium and transition elements (Ti, Zr, V) have been deposited. Microstructure, and composition

in depth of these thin films have been studied by multiple X-ray, electrical and ion beam analyses (RBS, NRA, ERDA) before and after thermal treatment simulating activation.

Innovative characterizations using real-time *in situ* NRA have been performed to study oxygen diffusion and sorption into the films during the getter activation.

Yttrium has shown large sorption capacities but also high corrosion during storage. Stabilization has been achieved by realizing alloys with transition metals which allows also to decrease the activation temperature and to increase the sorption capacity.