



HAL
open science

Développement d'un micro capteur résonant à partir de couches de quartz alpha synthétisées par procédé sol-gel sur substrat silicium

Claire Jolly

► **To cite this version:**

Claire Jolly. Développement d'un micro capteur résonant à partir de couches de quartz alpha synthétisées par procédé sol-gel sur substrat silicium. Electronique. Université de Montpellier, 2022. Français. NNT : 2022UMONS041 . tel-04072053

HAL Id: tel-04072053

<https://theses.hal.science/tel-04072053>

Submitted on 17 Apr 2023

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.

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En spécialité Electronique

École doctorale Information Structures et Systèmes I2S

Unité de recherche UMR 5214

Développement d'un micro capteur résonant à partir de couches d' α -quartz synthétisées par procédé sol gel sur substrat silicium

Présentée par Claire JOLLY

Le 22 septembre 2022

Sous la direction d'Adrien CARRETERO GENEVRIER, directeur de thèse

Devant le jury composé de

Philippe COMBETTE, Professeur, IES-UM

Guilhem LARRIEU, DR CNRS, LAAS

David MUNOZ-ROJAS, DR CNRS, INP Grenoble

Juan RODRIGUEZ CARVAJAL, DR CNRS, ILL Neutrons for Society

Raphael LEVY, Ingénieur de recherche, ONERA

Michaël BAHRIZ, MCF, IES-UM

Aurore VICET, MCF, IES-UM

Adrien CARRETERO-GENEVRIER, CR CNRS, IES

Président du jury

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Examinatrice

Directeur de thèse



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

Nothing has been achieved by the person who says, « it can't be done »

Eleanor Roosevelt

Table des matières

Remerciements	9
Acronymes	13
.....	14
Résumé en français	15
Abstract in english	16
Chapitre 1 : Introduction	17
I. Les oxydes fonctionnels dans l'industrie électronique, leurs intérêts et leurs intégrations sur silicium	19
II. La piézoélectricité	23
2.1. Historique	23
2.2. Formalisme thermodynamique	24
2.3. Formalisme piézoélectrique.....	26
III. Le quartz.....	27
3.1. Brève introduction	27
3.2. Structures et phases	27
3.3. Plan de coupe de l' α -quartz	28
3.4. Le quartz dans la microélectronique.....	29
3.5. Intégration sur silicium et miniaturisation de l' α -quartz	31
IV. Les applications des oxydes fonctionnels	40
4.1. Les propriétés des oxydes fonctionnels	40
4.2. Introduction et invention du MEMS.....	42
4.3. Etat de l'art des MEMS piézoélectriques	43
Chapitre 2 : Motivation et objectifs	47
I. Motivations	47
II. Objectifs	48
III. Organisation du manuscrit	49
Chapitre 3 : Développement d'un micro capteur piézoélectrique sous forme de cantilever en α-quartz nanostructuré épitaxié sur Si(100)	51
I. Adaptation à la micro fabrication des couches minces de quartz synthétisées par sol gel.....	52
1.1. Utilisation de la technologie SOI (Silicon – On – Insulator) pour la conception du MEMS	52
1.2. Contrôle et adaptation de la microstructure de la couche d' α -quartz.....	54
1.3. Optimisation de l'épaisseur de la couche d' α -quartz	55
1.4. Nanostructuration de l' α -quartz sur substrat SOI.....	57

1.5.	Analyse de la piézoélectricité de la couche par DPFM	58
II.	Procédé de micro fabrication du capteur piézoélectrique	60
2.1.	Etapas technologiques de micro fabrication du micro capteur piézoélectrique en α -quartz	61
2.1.1.	Succès des trois premières étapes du procédé de micro fabrication du cantilever	63
2.1.2.	Non sélectivité de la gravure humide par acide fluorhydrique	63
2.2.	Résolution du problème de non sélectivité de la gravure humide lors de la dernière étape du procédé de micro fabrication.....	65
2.2.1.	Système de protection de la couche d' α -quartz.....	65
2.2.2.	Utilisation d'une solution d'acide fluorhydrique à plus basse concentration	67
2.2.3.	Résine photosensible plus résistante	68
2.2.4.	Aboutissement du capteur	68
2.3.	Adaptation du procédé de micro fabrication à la nanostructuration.....	69
2.4.	Procédé final de micro fabrication du micro capteur piézoélectrique en α -quartz nanostructuré sous forme de cantilever	70
III.	Caractérisation physique du capteur piézoélectrique nano structuré	72
3.1.	Caractérisation structurelle par diffraction de rayons-X	72
3.2.	Caractérisation structurelle par analyse chimiques élémentaire	74
3.3.	Caractérisation électromécanique par vibrométrie laser	75
3.4.	Caractérisation électromécanique par microscope à force atomique (AFM)	79
3.4.1.	Analyse d'un possible effet capacitif du substrat SOI	79
IV.	Etude de biocompatibilité du cantilever piézoélectrique en α -quartz nanostructuré	82
4.1.	Impact de la nanostructuration de l' α -quartz sur la cellule et l'adhésion de cellules épithéliales humaines.....	82
4.2.	Performance du cantilever en milieu biologique	85
	Conclusion.....	87
	Chapitre 4 : Développement d'un micro capteur sous forme de membrane piézoélectrique en α-quartz	89
I.	Intérêt de la structure membrane.....	91
1.1.	Présentation de la membrane à réaliser	91
1.2.	Théorie des modes de vibration d'une structure membranaire.....	93
1.3.	Intérêt pour la détection de masse	94
1.4.	Etat de l'art des membranes piézoélectriques.....	96
II.	Elaboration du procédé de micro fabrication de la membrane piézoélectrique à base d' α -quartz épitaxié sur Si(100)	99
2.1.	Etapas du procédé de micro fabrication	99

2.2.	Design du masque de photolithographie	101
2.3.	Levées des verrous technologiques permettant l'aboutissement du procédé de micro fabrication de la membrane piézoélectrique	102
2.3.1.	Gravure du silicium par voie chimique	102
2.3.2.	Couche de protection utilisée lors de la gravure chimique par TMAH	102
2.3.3.	Contrôle de la gravure TMAH	103
III.	Aboutissement des membranes piézoélectriques à base d' α -quartz épitaxié sur Si(100)	107
3.1.	Fabrication des membranes par gravure TMAH	107
3.2.	Fabrication des membranes par gravure hybride combinant gravure chimique et gravure laser	108
IV.	Caractérisation physique des membranes piézoélectriques.....	113
4.1.	Caractérisation structurale par diffraction de rayons-X	113
4.2.	Caractérisation électromécanique par vibrométrie laser des membranes piézoélectriques via une excitation indirecte par PZT.....	114
4.3.	Influence dimensions et épaisseur de la membrane sur son mouvement mécanique	117
4.4.	Caractérisation électromécanique par vibrométrie laser des membranes piézoélectriques via une excitation électrique	121
V.	Vers un capteur ultrasensible à transduction piézoélectrique	124
	Conclusion.....	125
	Chapitre 5 : Détection de gaz multi-espèces par mesure photoacoustique avec la membrane piézoélectrique.....	127
I.	Effet photo acoustique	128
1.1.	Principe de la photo acoustique	128
1.2.	Etat de l'art pour la détection d'onde photo acoustique dans un gaz	129
1.2.1.	Les microphones	130
1.2.2.	Le diapason en quartz.....	131
1.2.3.	Le cantilever	132
II.	La photo acoustique couplée à la membrane piézoélectrique en α -quartz épitaxié sur Si(100).....	133
2.1.	La membrane piézoélectrique comme capteur de gaz.....	133
2.2.	Détection de méthane avec la membrane piézoélectrique.....	134
2.2.1.	La configuration d'expérience pour la caractérisation de la membrane piézoélectrique par effet photo acoustique.....	134
2.2.2.	Détection de méthane	136
III.	Evolution de la détection d'espèce en fonction de la taille et de l'épaisseur des membranes	140

Conclusion.....	145
Chapitre 6 : Matériels et méthodes.....	147
I. Méthodes : procédés chimiques et de micro fabrications des micro capteurs piézoélectriques développés	147
1.1. Procédé du cantilever : de l'épitaxie de l' α -quartz jusqu'au micro usinage du dispositif	147
1.2. Procédé de micro fabrication de la membrane piézoélectrique	151
II. Les outils utilisés : la Centrale de Technologie en Micro et nano électronique.....	154
2.1. Résinage et photolithographie	155
2.2. Gravure ionique réactive	156
2.3. Gravure humide par voie chimique	157
2.4. Dépôt métallique.....	157
2.5. Procédé lift-off.....	158
III. Les outils de caractérisation	159
3.1. La diffractométrie de rayons X.....	159
3.2. La microscopie électronique à balayage.....	161
3.3. La microscopie optique	162
3.4. Le profilomètre	163
3.5. Le MSA-050 Micro System Analyzer de Polytech	163
3.6. Le MSA 600 Micro System Analyzer de Polytech	163
3.7. Le microscope à force atomique.....	164
Chapitre 7 : Conclusions et perspectives.....	165
I. Conclusions.....	165
1.1. Conclusions générales	165
1.2. De la preuve de concept : le micro capteur sous forme de cantilever en α -quartz épitaxié sur silicium par procédé chimique	165
1.3. Vers un dispositif fonctionnel : la membrane piézoélectrique en α -quartz épitaxié sur silicium par procédé chimique.....	167
1.4. La détection d'espèces chimiques par effet piézoélectrique	169
II. Perspectives.....	171
• Projet QBIOCELL (2022-2024).....	171
• Projets ERC PoC QOVID et LABEX NUMEV VIRUSENSOR (2021-2025)	172
• Collaboration avec le groupe NANOMIR	172
• Une application en haute fréquence : une micro balance en quartz ultra-sensible.....	173
Chapitre 8 : Bibliographie.....	175
Communication scientifique.....	185

Remerciements

Comment démarrer les remerciements d'un tel travail, d'une telle aventure qui marque un tournant dans une vie, de ces 4 ans qui de jeune stagiaire nous font devenir docteurs ? Ce n'est pas si simple car les écrire signifie que ce doctorat touche à sa fin. Et même si on attend ce moment avec impatience pendant sa thèse, surtout pendant la rédaction, une fois que celui-ci est enfin arrivé, on ne peut nier la nostalgie qui l'accompagne.

La première personne qui me semble évidente à remercier est mon mentor, mon directeur de thèse, Adrien Carretero Genevrier. Travailler avec un tel passionné demande de l'exigence, de la remise en question, une grande capacité d'adaptation mais quel plaisir d'avoir l'impression qu'on va révolutionner le monde à la moindre découverte. J'ai tellement appris à tes côtés, la plus belle leçon que je retiens est de toujours tester avant de supposer et de ne pas être pessimiste quand on ne sait pas. Merci Adri, el jefe, d'avoir tiré le meilleur de moi, d'avoir cherché mes limites quand cela était nécessaire et de m'avoir forcée à toujours remettre mon travail en question dans le but de l'améliorer. Merci d'avoir été un soutien inébranlable quand je doutais, d'avoir toujours réussi à trouver des solutions ou de l'aide. Merci pour toutes les discussions que nous avons eu dont chaque finalité était très enrichissante d'un point de vue professionnel et personnel. Enfin, merci d'avoir cru en moi en me confiant une partie très importante de ton projet, je t'en serais toujours reconnaissante. Tu retiens de moi ma motivation, je retiens de toi ta détermination et ta ténacité à faire ce beau métier de chercheur de la plus belle et de la plus juste façon. C'était un réel honneur d'avoir fait cette thèse avec toi et je suis très fière de pouvoir dire que tu es mon mentor.

Je souhaite également remercier mes rapporteurs, Guilhem Larrieu et David Munoz-Rojas, pour avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse. Merci pour vos retours judicieux concernant le manuscrit et également pour les discussions très intéressantes et enrichissantes que nous avons eu pendant ma soutenance.

Je souhaite également remercier les membres de mon jury à commencer par Michaël Bahriz et Aurore Vicet qui ont activement participé à certains résultats présents dans ce manuscrit. Merci pour votre aide pour la partie caractérisation et surtout merci d'avoir pris le temps de répondre à mes questions concernant la photoacoustique. Votre implication dans ce travail a permis de donner naissance à une collaboration entre nos deux équipes que je souhaite fructueuse de beaux résultats. Enfin, merci au reste de mon jury, Juan Rodriguez Carjaval, dont c'était un immense honneur d'avoir comme examinateur, Raphael Levy, dont l'échange fut très agréable et enrichissant et enfin Philippe Combette dont je remercie d'avoir accepté de présider ce jury.

Un immense merci à l'ensemble du personnel de la CTM de Montpellier pour m'avoir fait découvrir ce merveilleux monde qu'est la salle blanche. Merci à Frédéric Pichot pour avoir accepté chacune de mes idées tout en assurant ma sécurité avec beaucoup de patience. Un grand grand grand merci à Jean Marie Pieiris pour sa disponibilité, son expertise et sa gentillesse. Merci à Jean Lyonnet, François Mirabel, Renaud Felix et Alain Giani. Enfin merci à Benoît Charlot pour m'avoir formée à la micro/nanotechnologie et pour tes nombreuses spécialités culinaires.

Un grand merci à Boris Rigault, l'homme qui murmurait à l'oreille des pc. Ce que tu as fait pour moi pendant ma thèse après mes nombreuses péripéties, je ne l'oublierai jamais.

Également, merci à l'ensemble du personnel de l'atelier mécanique qui ont toujours réussi à réaliser les pièces qu'on imaginait dans nos têtes avec Adrien. Merci à Fabrice Cano et Said Khalfaoui. Merci aussi à Vincent Le Chien.

Merci à l'ensemble des ingénieurs qui m'ont aidée pendant cette thèse, Michel Ramonda, Andres Gomez, David Bourrier et bien sûr Nicolas Maurin qui a été d'une grande aide en salle de caractérisation et avec qui j'ai pu partagé des moments de vie hors du labo. Les longues heures en salle de manip ont été plus sympa avec toi qui me parlait de laser et d'escalade avec pleins d'étoiles dans les yeux. Merci à Jean Marc Aniel pour son sourire et sa bonne humeur et à Rodolphe Vaillon, pour sa finesse d'esprit et toutes les discussions très intéressantes que nous avons pu avoir.

Merci à Julien Charansol et Tarek Seoudi pour leur aide précieuse en photoacoustique.

Je tiens à remercier mon équipe, le NanoChemLab, sans qui rien ne serait possible. Merci à Qizhan Zhang et surtout à David Sanchez Fuentes d'avoir été mes collègues pendant ces 4 ans. Merci pour tout le quartz de très haute qualité que vous avez épitaxié. David, sans toi et tes figures blender cette thèse ne serait pas la même. Bon courage pour ta dernière année, je suis certaine que tu vas nous étaper. Merci à notre ingénieur Ricardo Garcia pour son expertise. Merci aussi à Nicolas Camara, qui a accompagné mes débuts dans la recherche depuis mon stage ingénieur de 4ème année et qui surtout m'a permis de rencontrer Adrien. Tu as pu assister à toutes ces étapes jusqu'à être celui qui a vu ma dernière répétition avant le jour J. Un grand merci pour tout, tes conseils et ton aide. J'espère que tes nombreux projets aboutiront. Un immense merci à Rudy Desgarceaux, notre ingénieur de recherche devenu un très bon ami. Merci à toi de t'être autant impliqué pour la fin de ma thèse, d'avoir donné le meilleur de toi pour faire d'aussi belles membranes, d'avoir passé beaucoup de temps au MSA avec le PZTaté à faire et refaire les analyses pour obtenir les meilleurs résultats. Et surtout merci pour les nombreuses invitations chez vous avec Iris qui ont été des rayons de soleil à chaque fois. Merci à Raissa pour sa bonne humeur, son sourire et pour m'avoir aidée à comprendre la partie biologie. Je suis certaine que tu vas produire une très belle thèse. Enfin merci à Samir, Lorenzo, Jordi, José et Dilek.

Seb, Seb, Seb... Vu l'importance que tu as eu, tu mérites un paragraphe entier comme je te l'avais promis. Cela passe vite 4 ans en bonne compagnie. Je peux te garantir que je me suis régalée à partager ce fameux bureau avec toi pendant ces années. Bureau qui en aura vu des changements et des évolutions de nos deux côtés. Tu as été la personne que j'ai le plus vu pendant cette période et qu'est-ce qu'on a ri tous les deux (un peu trop parfois ? :p). Notre règle de pas râler avant 11h, le "qu'aurait fait Vincent?", le ouf, mon ballon qui venait t'embêter, tes "tu m'emmerdes Claire", pleins de petits détails que je ne vais pas oublier et qui me feront toujours sourire en y repensant. Alors Sébastien, un grand merci pour tout. Merci pour toutes nos discussions et fous rires. Merci de m'avoir toujours aidée quand j'en ai eu besoin. Merci de m'avoir transmis ton expérience et conseillé sur pleins de plans. Merci de m'avoir souvent relue, donnée ton avis et surtout de m'avoir pas (trop) jugée. Merci de m'avoir autant soutenue pendant cette thèse. Merci de m'avoir (enfin) fait danser la salsa à ma soirée de thèse. Je te souhaite beaucoup de bonheur dans ta nouvelle vie à Toulouse et que chacun de tes projets aboutissent. Tu le mérites.

Je tiens à remercier l'ensemble des relecteurs de ce manuscrit, Marie, Arthur, Sébastien, Louise, Manon et Cécile. Merci à vous d'avoir pris de votre temps afin de m'aider.

Merci à tous mes collègues de l'IES devenus amis. Merci à Léo, Baptiste et Florian pour tous les moments partagés ensemble. Merci à notre groupe de course à pied avec qui on a pu préparer ce semi-marathon ces soirs d'hiver sur la piste d'athlé. Merci à Patricia pour sa gentillesse et tous les judicieux conseils qu'elle a pu me donner. Merci à Ben, un ami sur lequel on peut toujours compter, merci pour tes conseils et ton aide. Je te souhaite beaucoup de bonheur et une longue carrière dans la recherche. Merci à Mathieu pour ta joie de vie, ta positivité et pour m'avoir fait si souvent rire. J'ai adoré tous les moments passés ensemble. Merci à Alex, Guillaume et David pour m'avoir conseillée quand j'en ai eu besoin. Merci à Sébastien P, Vincent, Guillaume, Sneha, Amandine, Afaf, Audrey, Ora, Clara, Roman, Diba, David, Martin et tous les autres doctorants/post doc avec qui j'ai pu échanger au cours de ma thèse. Merci à Mathias, Laurie et surtout Iris pour toutes les soirées à Bayelle.

Merci à Manon sans qui cette aventure aurait été différente. Tous nos moments ensemble, sur nos vélos, au sport ou chez l'une et l'autre ont beaucoup compté pour moi. Merci pour ton soutien et ta grande écoute, tu es une amie formidable.

Un grand merci à l'ensemble de mes amis. Merci à Nico pour m'avoir emmenée faire de l'alpinisme après le rendu de cette thèse. Gravier un 4000 m'a semblée plus simple que de rédiger ce manuscrit. Merci à toi de m'avoir fait vivre ce beau moment tout en haut, j'en garde un souvenir incroyable. Merci à Ophélie, ma pôleuse préférée qui m'a régaler chaque semaine au cours de sport en me faisant rigoler et qui est devenue très vite une excellente amie. Merci à l'ensemble des mes coloc, Andrea, Sonia, Audrey, Annette, Louise et Laura (qui a recousue ma tenue de soutenance). Les filles, j'ai adoré vivre et partager mon quotidien avec vous. Je garde un excellent souvenir de notre maison et de tous les moments que nous avons partagés ensemble. Merci à Cécile, je te dois beaucoup. Merci à Sébastien, le meilleur ami de tous les temps qui est là depuis le début et qui sera toujours là. Tu as été d'un soutien sans faille pendant cette thèse. Merci à Mathilde de m'avoir fait témoin pour son mariage et d'être toujours une aussi bonne amie depuis nos 3 ans. Merci à Elliot pour avoir toujours cru en moi. Merci à Caroline et Chloé d'avoir fait le déplacement depuis Lyon afin d'être présentes à mes côtés le grand jour. Merci à vous de m'avoir autant fait rire la veille et juste avant la soutenance. Vous avoir avec moi m'a donnée beaucoup de force et de réconfort. Vous êtes des amies incroyables et j'ai beaucoup de chance de vous avoir. Enfin, merci à ma Claire, qui a suivi par procuration cette thèse de manière journalière. Tu es une amie en or qui m'a beaucoup épaulée et qui m'a toujours poussée à aller de l'avant qu'importe la difficulté. Tu m'as toujours écoutée quand je craquais, soutenue, fais rire et remotivée. Je te dois énormément.

Je remercie chacune des personnes avec qui j'ai pu célébrer ce doctorat.

Enfin, merci à mes parents, à qui je dois tout. Vous avez toujours cru en moi et vous m'avez permis de faire les études que je souhaitais dans les meilleures conditions. Vous rendre fiers est la moindre des choses que je puisse faire vu votre dévouement.

Et bien sûr, merci à toi, Arthur. Merci pour tout. T'avoir à mes côtés est le plus beau des cadeaux et je n'ai pas assez de mots pour exprimer la gratitude que je ressens.

Je dédie ce manuscrit à ma grand-mère car même si elle n'y comprendrait pas grand-chose, le courage dont elle a fait preuve tout au long de sa vie suffirait à accomplir 10 thèses.

Mamie, tu es et tu seras à jamais mon modèle.

Acronymes

AFM	Atomic Force Microscopy
ALD	Atomic Layer Deposition
BAW	Bulk Acoustic Wave
CEPAS	Cantilever Enhanced PhotoAcoustic Spectroscopy
CMOS	Complementary Metal-Oxyde-Semiconductor
CSD	Chemical Solution Deposition
CTM	Centrale de Technologie en Micro et nanoélectronique
DPFM	Direct Piezoelectric Force Microscopy
EFM	Electrostatic Force Microscopy
EGFR	Epithelial Growth Factor Receptor
EQCM	Electrochemical Quartz Crystal Microbalance
FFT	Fast Fourier Transform
FWHM	Full Widht at Half Maximum
HF	Hydrofluoric acid
ICMAB	Institut de Ciència de Materials de Barcelona
IES	Institut d'Electronique et des Systèmes
IRDS	International Technology Roadmap for Semiconductor
IRIM	Institut de Recherche en Infectiologie de Montpellier
ITRS	International Roadmap for Devices and Systems
LIA	Lock In Amplifier
LPCVD	Low Pressure Chemical Vapor Deposition
MBE	Molecular Beam Epitaxy
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MEMS	Micro Electro Mechanical Systems
METHR	Microscope Electronique en Transmission Haute Résolution
MOSFET	Metal Oxide Semiconductir Field Effect Transistor
NIL	Nano Imprint Lithography
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PECVD	Plasma-enhanced chemical vapor deposition
PFM	Piezoelectric Force Microscopy
PLD	Pulsed Laser Deposition
QCM	Quartz Crystal Microbalance
QEPAS	Quartz Enhanced PhotoAcoustic Spectroscopy
RIE	Reactive Ion Etching
SEMFE	Scanning Electron Microscope Field Emission Gun
SOI	Silicon On Insulator
TMAH	Tetramethylammonium hydroxide
XRD	X Ray Diffraction

Résumé en français

Au cours des dernières années, l'industrie électronique a eu besoin de fabriquer des dispositifs de taille critique avec une diversification des composants intégrés sur des plateformes silicium pour satisfaire les demandes technologiques de la société : dispositifs avec une capacité opérationnelle plus rapide, capteurs avec une sensibilité de détection améliorée, oscillateurs plus minces avec des fréquences de résonance plus hautes. Ces alternatives emploient de nouveaux matériaux avec de nouvelles dimensionnalités (e.g. 2D : feuilles de graphène, 1D : nanofils d'oxydes et nanotubes de carbone, 0D : boîtes quantiques). Les oxydes prennent une ampleur considérable dans ce contexte de diversification puisqu'ils couvrent un large spectre de propriétés physiques intéressantes pour les applications futures.

L' α -quartz est un oxyde piézoélectrique important pour l'industrie puisqu'il est largement utilisé pour la fabrication des oscillateurs et des transducteurs présents dans tous dispositifs électroniques. Il présente un haut facteur de qualité, une excellente stabilité chimique et thermique, qualités qui permettent d'obtenir une grande sélectivité dans les dispositifs de détection. La nano structuration et l'intégration d' α -quartz sur puce en silicium permettraient d'obtenir un dispositif avec un fonctionnement plus rapide, un filtrage à plus haute fréquence et de meilleurs niveaux de détection et de sensibilité, répondant ainsi aux enjeux actuels du marché.

Cette thèse s'inscrit ainsi dans la dynamique de diversification de la filière silicium dite « More than Moore », visant à terme à intégrer à bas coût, de nouvelles fonctionnalités sur cette plateforme universelle de la microélectronique. Pour cela, elle a eu pour objectif principal la réalisation de micro capteurs piézoélectriques innovants à base de couches minces nanostructurées d' α -quartz sur silicium .

Deux procédés de micro-fabrication ont été mis en œuvre aboutissant à deux micro-capteurs de morphologies différentes, un cantilever et une membrane. Ces travaux ont montré la possibilité de combiner des techniques de micro-fabrication en salle blanche avec de nouvelles méthodes de fabrication d'oxydes fonctionnels épitaxiés par le procédé chimique sol-gel. Ces deux capteurs ont ensuite été caractérisés afin d'analyser leurs performances en étudiant les propriétés structurales, piézoélectriques et électromécaniques. La diffraction par rayon X a permis de confirmer la qualité cristalline du matériau après les diverses étapes de micro-fabrication. En utilisant un microscope à force atomique (AFM), une sensibilité de détection de masse de 100 ng.Hz^{-1} a été déterminée avec le cantilever. Également, la membrane a été testée en tant que capteur photo acoustique en atteignant un seuil de détection de 36 ppm de CH_4 .

Ces deux micro capteurs piézoélectriques en α -quartz développés au cours de cette thèse relèvent le défi de réduire l'écart entre la chimie douce et les techniques de micro usinage habituellement réalisés en salle blanche. Cette avancée ouvre la voie à une nouvelle famille de capteurs piézoélectriques plus sensibles, « scalables », bas coûts, non toxiques et intégrables dans les systèmes de microélectronique offrant une large palette d'applications dans les domaines de la biologie, du biomédicale, et de la photonique/photoacoustique.

Abstract in english

The increasing scaling demand of silicon integrated devices comprising specific functionalities, has lead the industry and mainly the academy to propose new alternatives. The challenges include to shrink integrated devices as well as preserving important features such as: fast operational capacity, high sensitivity and thin oscillators with higher resonance frequencies. Owing to address the devices scalability, there is a constant development of new materials, as for example: 2D: graphene sheets, 1D: oxide nanowires and carbon nanotubes, 0D: quantum boxes). Oxides take on considerable importance in this context of diversification as they cover a wide spectrum of physical properties of interest for future applications.

α -quartz is widely employed in the manufacture of oscillators and transducers in all electronic devices, therefore making it a very important piezoelectric material for the industry. This oxide has a high-quality factor, excellent chemical and thermal stability, features that it into a high candidate for selective sensing devices. The nanostructuring and on-chip integration of α -quartz would allow for a device with faster operation, higher frequency filtering and better detection and sensitivity levels, thus meeting the challenges of the current market.

This thesis is thus part of the dynamics of diversification of the silicon industry, known as “more than Moore” and aims to integrate new functionalities, with low cost, on a microelectronic platform. Thereby, an innovative piezoelectric micro-sensor based on alpha-quartz was realised through monolithic integration, this piezoelectric structures is grown on the top of a silicon nanostructured thin layer.

As a result, two microfabrication processes were implemented resulting in two microsensors with different morphologies, a cantilever and a membrane. This work has showed the possibility of combining clean room microfabrication techniques with new methods of manufacturing functional oxides epitaxial with the sol-gel chemical process. These two sensors were then characterised in order to analyse their performance by studying the structural, piezoelectric and electromechanical properties. X-ray diffraction was used to qualify the crystalline quality of the material after the various micro-fabrication stages. Direct piezoelectric effect microscopy (DPFM) proved the piezoelectric aspect of the epitaxial α -quartz layer. Using an atomic force microscope (AFM), a mass detection sensitivity of 100 ng.Hz^{-1} was determined with the cantilever. Also, the membrane was tested as a photo acoustic sensor by achieving a detection threshold of 36 ppm CH_4 .

These two α -quartz piezoelectric microsensors developed during this thesis address the challenge of bridging the gap between soft chemistry and micro-machining techniques usually performed in clean rooms. This breakthrough opens the way to a new family of more sensitive, scalable, low-cost, non-toxic piezoelectric sensors that can be integrated into microelectronic systems offering a wide range of applications in the fields of biology, biomedicine, and photonics/photoacoustics.

Chapitre 1 : Introduction

Depuis 40 ans, la miniaturisation des composants, en particulier les composants élémentaires tels que les transistors MOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect-Transistor), a suivi la loi empirique de G. Moore¹. Cette loi prédit une croissance exponentielle du nombre des composants sur puce électronique au cours du temps (doublement du nombre de composants tous les 18 mois environ). De nos jours, grâce à certaines prouesses technologiques, il est possible de fabriquer des microprocesseurs ultra-performants avec plus de 10^9 transistors. Cette densification a permis d'augmenter le rapport performance sur coût de production des dispositifs. Actuellement, la diminution en taille des composants se heurte à des limites physiques, où de nouveaux phénomènes surviennent, a priori non souhaités dans la technologie CMOS (e.g. effets quantiques). Il est nécessaire de s'en affranchir et de savoir en tirer parti à bon escient ou de les dépasser avec des composants alternatifs. Au cours des dernières années, l'industrie électronique a donc eu besoin de fabriquer des dispositifs de taille critique avec une diversification des composants intégrés sur des plateformes silicium (Si) pour satisfaire les demandes technologiques de la société : dispositifs avec une capacité opérationnelle plus rapide, filtrage de hautes fréquences, capteurs avec une sensibilité améliorée de détection, oscillateurs plus minces avec des fréquences de résonance plus hautes². Ces alternatives emploient de nouveaux matériaux avec de nouvelles dimensions (e.g. 2D : feuilles de graphène, 1D : nanofils de semiconducteurs et d'oxydes et nanotubes de carbone, 0D : boîtes quantiques de semiconducteurs). Ainsi, outre que l'amélioration des performances des composants existants aux limites physiques (quasi-atomiques), d'autres composants alternatifs ainsi que d'autres méthodologies radicalement différentes (ne suivant plus la loi de Moore) sont alors attendues afin de pouvoir répondre aux demandes du marché. Les besoins tendent alors à la fois à la diversification des fonctions des composants, et également à leur intégration monolithique sur des plateformes silicium déjà très bien connues de l'industrie électronique³. Cette évolution nouvelle pressentie par l'International Technology Roadmap for Semiconductor (ITRS devenu IRDS en 2016, International Roadmap for Devices and Systems) est appelée « More than Moore ». Dans un souci de fiabilité, de performance, de réduction des coûts et des besoins énergétiques, l'augmentation du nombre des fonctions intégrées est vue alors comme le nouveau générateur de marchés financiers. De plus, cette vision « More than Moore » est ressentie pour prendre une part de marché de plus en plus importante dans l'avenir. Une évolution à long terme serait le développement de systèmes intégrés monolithiques d'une seule unité (SiP, systems in package), voir sur un seul circuit intégré (SoC, systems on chip), où les intégrations innovantes tridimensionnelles seraient alors très avantageuses. C'est en raison de cette nécessité technologique que les oxydes prennent une ampleur considérable dans ce contexte de diversification puisqu'ils couvrent un large spectre de propriétés physiques intéressantes pour les applications futures. La fabrication d'oxydes fonctionnels est un défi important dans le développement de nouveaux matériaux. Le contrôle des propriétés structurales, de la composition et de la morphologie est une exigence clé pour améliorer les propriétés des matériaux à base d'oxydes^{4 5 6 7 8}.

Dans ce cadre, cette thèse a pour objectif principal la réalisation de micro capteurs innovants à partir de l'intégration monolithique sur silicium en forme de couche mince nanostructurée d'un matériau oxyde actif tel que l'alpha quartz. L'alpha quartz est synthétisé et intégré sur silicium par voie chimique permettant d'exploiter sa propriété piézoélectrique⁹. Cette thèse s'inscrit donc dans une dynamique de diversification de la filière silicium dite « More than Moore », visant à terme à intégrer à bas coût, de nouvelles fonctionnalités sur la plateforme universelle du silicium. Les oxydes fonctionnels comme l' α -quartz ne sont pas plus largement utilisés dans les dispositifs intègres en raison de leur méthode de fabrication actuelle. En effet, l' α -quartz appliqué à la microélectronique est exclusivement synthétisé par des méthodes hydrothermales, méthodes onéreuses produisant des cristaux sous forme de galets centimétriques dits cristal bulk¹⁰. La synthèse hydrothermale peut être définie comme une méthode de synthèse de monocristaux qui dépend de la solubilité des minéraux dans l'eau chaude sous haute pression. La croissance des cristaux de quartz est réalisée dans un appareil constitué d'un récipient sous pression en acier appelé autoclave, dans lequel un nutriment est fourni avec de l'eau. Un gradient de température est maintenu entre les extrémités opposées de la chambre de croissance. À l'extrémité la plus chaude, le soluté nutritif se dissout, tandis qu'à l'extrémité la plus froide, il se dépose sur un cristal germe, faisant croître le cristal souhaité. Le rendement de la production de quartz s'est amélioré au fil du siècle, passant de 0.02mm/jour en 1905 à 1mm/heure en 2022 (figure 1).

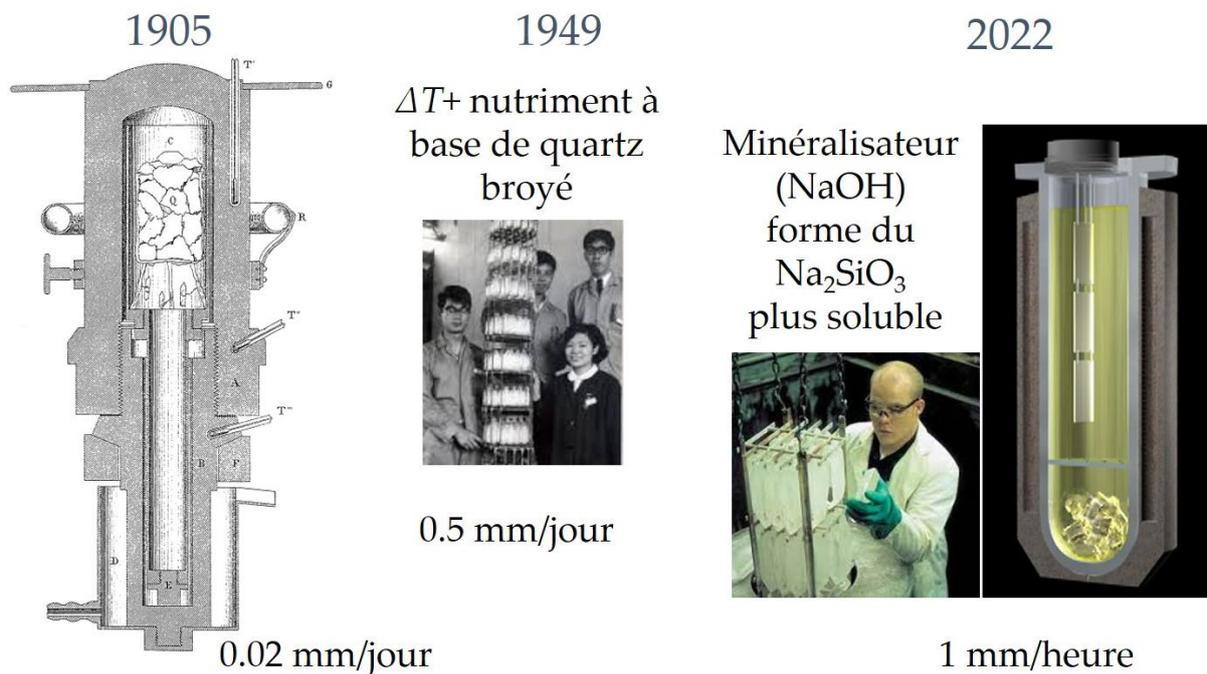


Figure 1, Evolution de la production du quartz au fil du XXème siècle

Les dispositifs de quartz utilisent ces cristaux qui par la suite ont besoin d'être amincis et polis jusqu'à une très faible épaisseur nécessaire pour les oscillateurs et transducteurs de haute fréquence ainsi que pour des capteurs plus sensibles. En effet, la sensibilité est liée à la fréquence de résonance du capteur qui est elle-même liée à l'épaisseur du matériau actif (figure 2). Ainsi, réduire l'épaisseur des couches du matériau permet d'obtenir une meilleure

sensibilité. Actuellement, le verrou technologique majeur réside dans le fait qu'il est très compliqué de réduire la taille des cristaux de quartz massif en dessous d'une épaisseur de $10\ \mu\text{m}^2$ (amorphisations de la structure cristalline – processus de la figure 2), limitant ainsi considérablement la sensibilité des capteurs.

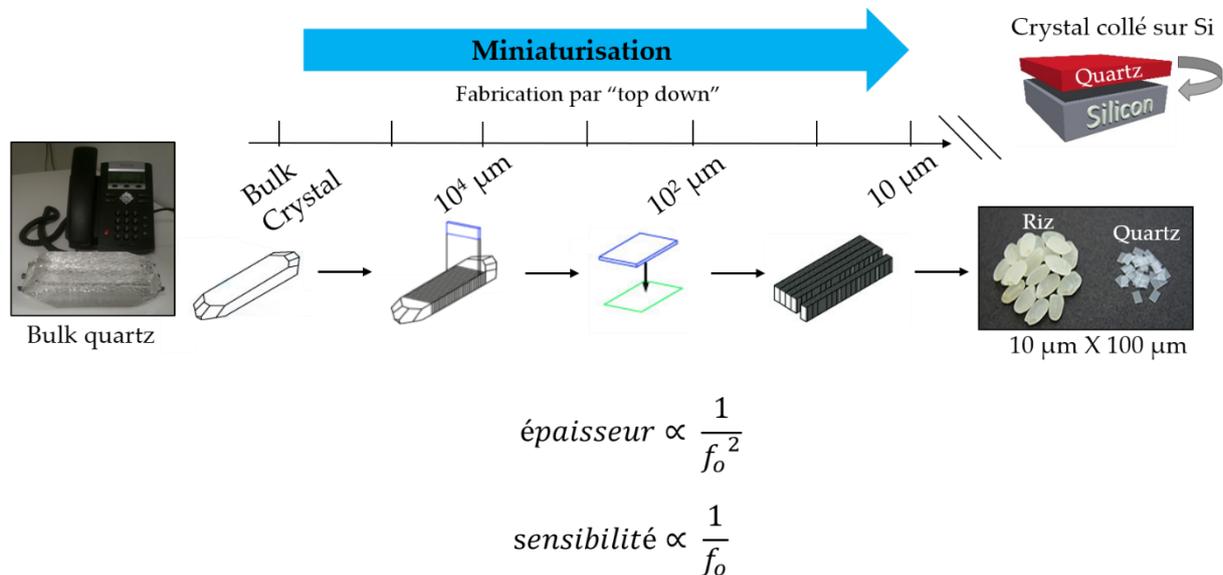


Figure 2, Processus de miniaturisation du quartz passant du quartz sous forme de bulk à un cristal de $10\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$

Puis, pour la plupart des applications, ces cristaux doivent être collés sur des substrats en silicium produisant une diminution du rapport signal sur bruit des dispositifs.

En raison de cette nécessité technologique, cette thèse a pour but principal de combiner des techniques de micro fabrication en salle blanche avec des méthodes nouvelles de fabrication de nanostructures 1D et 2D d'oxydes fonctionnels effectuées à l'IES^{11 12 13 9}. L'objectif est de viser des propriétés spécifiques, en particulier de capteurs piézoélectriques à base d' α -quartz sur silicium, difficilement envisageables aujourd'hui avec des méthodes de fabrication plus classiques basées sur la fabrication et miniaturisation des cristaux massifs.

I. Les oxydes fonctionnels dans l'industrie électronique, leurs intérêts et leurs intégrations sur silicium

Les oxydes fonctionnels possèdent des propriétés aussi riches que variées telles que la ferroélectricité, la thermoélectricité, la pyroélectricité et la piézoélectricité (e.g. BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), SrTiO_3), le ferromagnétisme (e.g. $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$), la semi-conductivité (e.g. ZnO), la conductivité (e.g. SrRuO_3), la supraconductivité (e.g. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$)¹⁴. Cette large palette de composition chimique modulable, ainsi que le couplage possible entre différents paramètres physiques (e.g. multiferroïques, BiFeO_3), et les comportements de commutations d'états, apparaissent comme particulièrement attrayants. C'est pourquoi l'intégration d'oxydes fonctionnels sur silicium est une des stratégies pour concevoir des composants alternatifs et

diversifier les fonctions des composants de la microélectronique. Les nombreuses possibilités d'ajustement et de contrôle de leurs propriétés physiques donnent naissance à de larges applications possibles qui peuvent parfaitement répondre aux demandes des nouvelles fonctions attendues par l'industrie électronique, en tant que capteurs, transducteurs, actuateurs ou mémoires.

Deux des propriétés physiques primordiales à contrôler sont l'orientation cristalline et le degré de cristallinité de ces oxydes lors de l'intégration sur silicium. En effet, les matériaux monocristallins (degré parfait de cristallinité) présentent généralement des propriétés physiques supérieures à leurs équivalents polycristallins. Par exemple, un oxyde ferroélectrique présentera des coefficients piézoélectriques et une polarisation rémanente plus élevés ainsi que des pertes diélectriques et acoustiques plus faibles. Dans ce contexte, le mécanisme de croissance par épitaxie est capable de croître de manière orientée deux cristaux, l'un par rapport à l'autre, lorsqu'ils possèdent des éléments de symétrie communs dans leurs réseaux cristallins. On différencie l'homo-épitaxie, croissance d'un cristal sur un cristal de même nature chimique, de l'hétéro-épitaxie, cas de l'intégration des oxydes, croissance de deux cristaux de natures chimiques différentes. Cependant, la différence de paramètre de maille entre la plupart des oxydes et le silicium engendre une grande quantité de défauts structurels, un degré de mosaïcité élevé et donc une forte dégradation de leurs propriétés. Également, en cas d'accord entre les paramètres de maille, la formation de la couche native amorphe de SiO_2 à la surface du silicium empêche l'épitaxie des oxydes. C'est en raison de cette difficulté que l'intégration monolithique des oxydes fonctionnels 1D et 2D sur silicium est actuellement basée exclusivement sur les méthodes de croissance par voies physiques comme le dépôt laser pulsé (Pulsed Laser Deposition (PLD))¹⁵ et l'épitaxie par jet moléculaire (Molecular Beam Epitaxy (MBE))¹⁶ qui permettent un très bon contrôle des interphases et une croissance couche atomique par couche atomique sous ultra vide¹⁷.

Par exemple, l'oxyde métallique à structure pérovskite, SrTiO_3 (STO), a été épitaxié sur silicium en forme de couche mince par la technique MBE grâce à (i) une désorption de la couche native de silice amorphe sous ultra vide et (ii) à une passivation ultérieure de la surface du silicium par une demi couche atomique de SrO ^{18 19} (figure 3). Grâce à ce mécanisme innovant de croissance cristalline, des couches minces de PZT ont été intégrées sur des substrats de silicium (001) en utilisant le SrTiO_3 (001) comme couche tampon au substrat virtuel²⁰. Les couches minces de STO fabriquées par MBE sur silicium ont une épaisseur qui varie de quelques couches atomiques à un micromètre, ce qui permet une miniaturisation des dispositifs. Cependant, ils présentent un certain degré de mosaïcité dû à la différence de paramètre de maille entre STO et le silicium ainsi qu'une limitation de sa mise à l'échelle due au processus de fabrication. Pour cela, cette technologie fait actuellement l'objet d'un développement constant afin de trouver une solution industrielle pour ce type de substrats²¹.

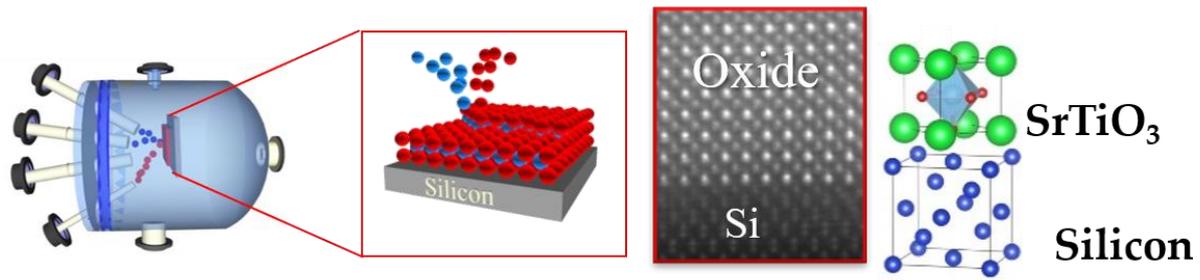


Figure 3, SrTiO_3 épitaxié par MBE sur Si servant de couche tampon pour l'intégration d'oxyde

Un autre procédé d'intégration des oxydes sur silicium concerne les couches épitaxiées ultraminces d'oxyde de zirconium stabilisé à l'yttrium (YSZ). Ce matériau a été déposé par PLD sous ultraviolette sur Si(001) sans enlever sa couche d'oxyde native²². Une réduction progressive du SiO_2 native est observée avec une croissance de manière amorphe du YSZ si son épaisseur reste en dessous de 1,5 nm. Au-delà, l'ensemble de la couche d'YSZ cristallise. L'YSZ qui présente un paramètre de maille similaire à celui de l'oxyde de cérium, assure la transition entre les réseaux cristallins et permet l'intégration de nouveaux types d'oxydes sur silicium (figure 4).

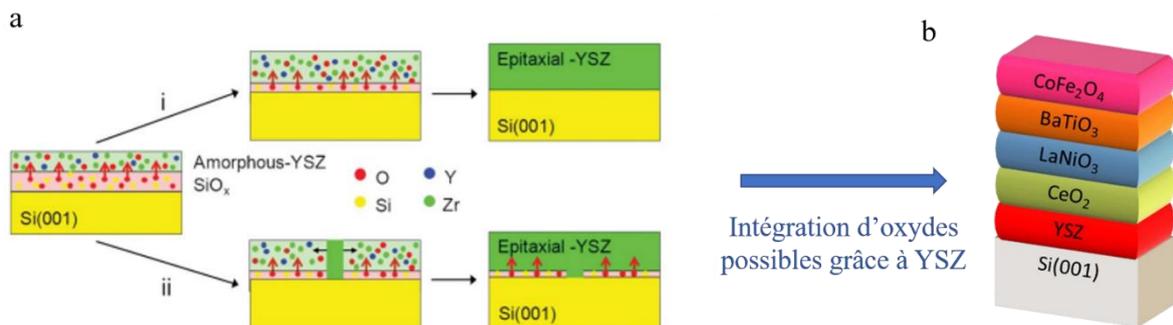


Figure 4, Intégration des oxydes sur Si grâce à l'oxyde de zirconium stabilisé à l'yttrium. Schéma de deux mécanismes alternatifs de croissance épitaxiale de l'YSZ sur $\text{SiO}_x/\text{Si}(001)$: i) réduction complète de SiO_x le long de toute l'interface et cristallisation d'YSZ progressant perpendiculairement à l'interface et ii) une réduction locale de SiO_x et une cristallisation locale de l'YSZ qui s'étendrait ensuite latéralement sur la couche interfaciale de SiO_x (a) YSZ épitaxié sur Si par PLD utilisé comme couche tampon pour épitaxier des pérovskites et des spinelles (b)

Malgré l'existence de ces techniques de croissance cristalline avancées, la synthèse contrôlée de couches minces nanostructurées à base d'oxydes fonctionnels sur silicium est toujours problématique en raison de la difficulté de contrôler les précurseurs chimiques pour conduire à la stœchiométrie visée. De plus, l'ensemble de ces méthodes physiques sont onéreuses, nécessitent des conditions expérimentales contraignantes et leur scalabilité est très limitée. Jusqu'ici seulement quelques oxydes ont été obtenus et la synthèse et l'intégration sur silicium de nanostructures 1D et 2D à base d'oxydes restent toujours un défi à relever.

Dans ce contexte, la méthode de déposition de solutions chimiques (CSD) représente une approche alternative et complémentaire aux techniques de croissance classiques (MBE, PLD) pour la génération d'oxydes fonctionnels. Par exemple, une méthode d'intégration hybride des

oxydes est apparue en combinant la MBE et la CSD, permettant respectivement l'épitaxie de SrTiO_3 (STO) sur silicium et de couches minces de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) sur STO¹².

Les procédés de CSD présentent les avantages d'être peu coûteux, scalables avec une simplicité de réalisation et permettant un contrôle de la stœchiométrie et de l'épaisseur de croissance à l'échelle nanométrique. Parmi les différentes méthodes de déposition des solutions chimiques, le procédé sol gel s'inspire directement de la faculté des diatomées et permet la formation de verre à température ambiante. Cette méthode (figure 5) utilise une solution de départ dans laquelle des sels métalliques ou des composés organo-métalliques, le plus souvent des alkoxides, sont mélangés à un solvant organique, le plus souvent un alcool²³. Les précurseurs dans la solution de départ sont dans un état hautement réactif et des réactions d'hydrolyse et de condensation s'y produisent pour former un "sol", c'est-à-dire des particules solides de quelque centaines de nanomètres en suspension dans le solvant. Suite à l'enduction du substrat, les particules présentes formant le "sol" vont s'assembler en un réseau polymère dans le solvant pour former un gel. S'ensuit alors un traitement thermique afin de former une couche dense des oxydes cristallisés.

C'est la combinaison de ces processus de polymérisation, d'agents texturants, de cations alcalins comme le Sr^{2+} modificateurs de verre et d'un traitement thermique final à 950°C qui a permis à notre équipe d'obtenir des couches minces de quartz épitaxiés sur silicium (cf. partie 3.4 intégration et miniaturisation de l' α -quartz sur Si). Le quartz est épitaxié, c'est-à-dire qu'il est cristallisé et possède un certain nombre d'éléments de symétrie communs avec le substrat de silicium, ce qui permet de conserver les propriétés piézoélectriques du film de quartz²⁴. La cristallinité et l'orientation du matériau peut être contrôlée à grande échelle (jusqu'à 6 pouces), ce qui permet d'exploiter ses propriétés piézoélectriques dans de futurs dispositifs. A ce jour, plusieurs phases d'oxydes ont ainsi déjà été produites par des voies entièrement chimiques à l'IES, confirmant la validité et la généralité de la méthode CSD pour l'intégration par épitaxie sur silicium (α -quartz, ZnO, hollandites, perovskites^{11 12 13 9}). Cette thèse se focalise spécifiquement sur l'intégration de l' α -quartz sur Si(100) par procédé chimique (figure 5) et vise à exploiter sa propriété piézoélectrique par la création d'un nouveau dispositif capteur.

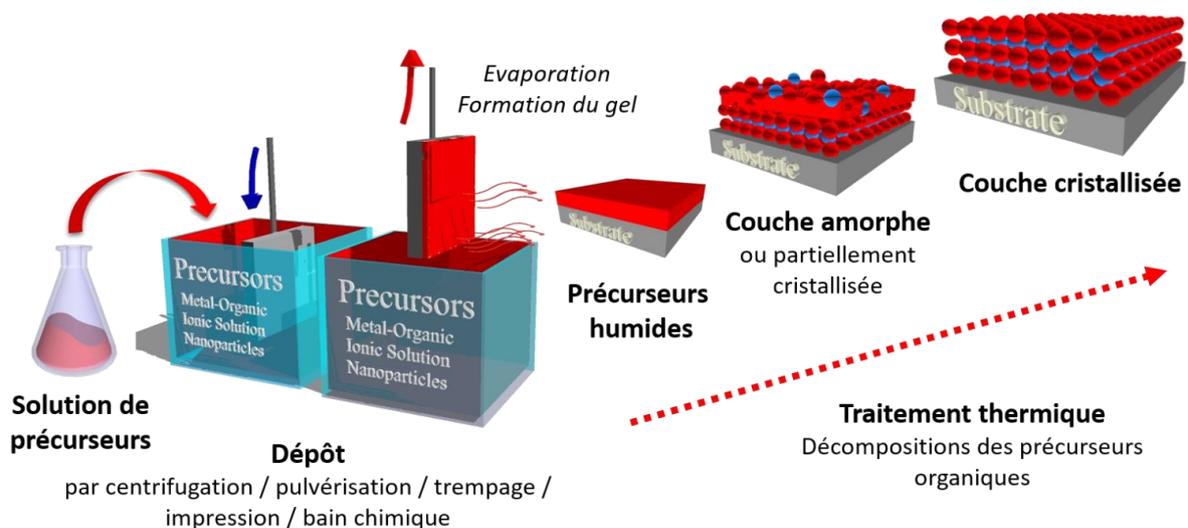


Figure 5, Procédé du dépôt par solution chimique

II. La piézoélectricité

2.1. Historique

La piézoélectricité est la capacité propre à certains types de cristaux, le quartz étant le plus connu, à se polariser électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique et réciproquement à se déformer lors de l'application d'un champ électrique (figure 6). Une polarisation électrique apparaît à la surface du matériau lorsqu'il est soumis à une contrainte mécanique (effet direct). Réciproquement, le matériau piézoélectrique se déforme lorsqu'il est soumis à un champ électrique (effet inverse). La piézoélectricité permet ainsi de transformer un signal électrique en une déformation mécanique et inversement²⁵.

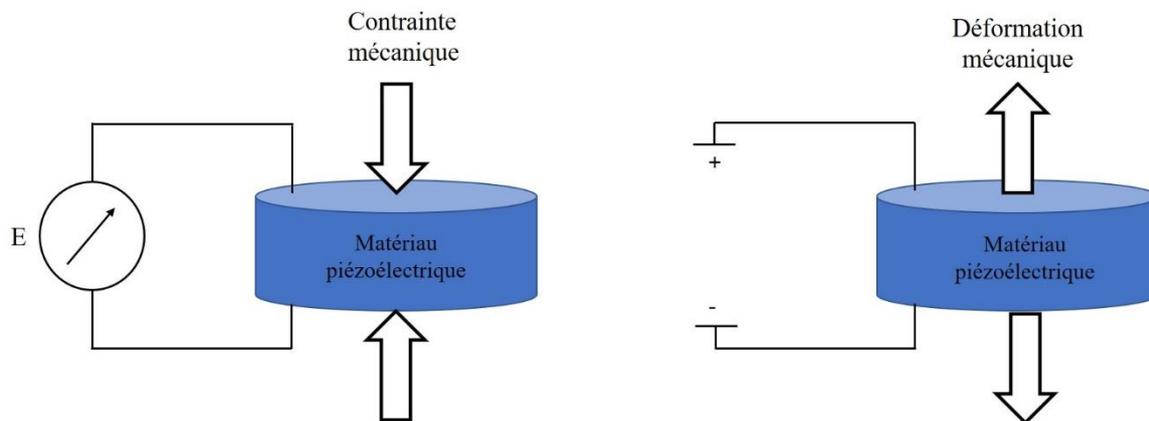


Figure 6, Effet piézoélectrique direct et indirect

Les matériaux piézoélectriques répondent à une condition préalable fondamentale: leur structure cristalline ne doit pas posséder de centre de symétrie. Lorsqu'une pression est appliquée à une structure cristalline non centrosymétrique, celle-ci se déforme et ses atomes sont déplacés, ce qui permet au cristal de conduire un courant électrique.

Chaque matériau piézoélectrique présente un axe piézoélectrique dans l'espace selon lequel cette capacité peut être mesurée. Cette mesure se définit grâce au coefficient piézoélectrique, le d_{33} qui quantifie la variation de déformation lorsqu'un matériau piézoélectrique est soumis à un champ électrique ou la polarisation récupérée lors de l'application d'une contrainte. Les matériaux piézoélectriques ont donc intérêt à être intégrés sur des dispositifs permettant d'engendrer une déformation selon leur axe piézoélectrique. Si cette dernière est effectuée selon un autre axe, le matériau agira comme non-piézoélectrique.

La piézoélectricité, combinée aux propriétés de résonance mécanique des matériaux utilisés, permet d'obtenir des vibrations électriques ou mécaniques, à l'origine de nombreuses applications pratiques. Cet effet est découvert pour la première fois dans des cristaux de quartz et documenté, sous le nom d'électricité polaire, en 1880 par les frères Jacques et Pierre Curie²⁶. Les frères Curie, âgés respectivement de 21 et 25 ans, combinent leur connaissance sur la

pyroélectricité et la structure cristalline des cristaux et parviennent à vérifier l'existence de la piézoélectricité sur des cristaux de quartz, de topaze, de sucre et de sel de Rochelle. L'effet inverse est démontré l'année suivante par Gabriel Lippmann et les frères Curie. Malgré l'identification par les frères Curie de la tendance de quelques axes piézoélectriques du quartz²⁷, ce n'est que 40 ans plus tard que la structure cristalline du quartz est découverte^{28 29}. La première application de la piézoélectricité est le sonar développé par Paul Langevin et ses collaborateurs pendant la Première Guerre mondiale³⁰. Le succès de cette application suscite un grand intérêt pour la piézoélectricité, relance les recherches et conduit au développement de nouveaux dispositifs pour une large palette d'applications dans la vie quotidienne, l'industrie et la recherche. La découverte du titanate de baryum (BaTiO_3) pendant la seconde guerre mondiale est également un tournant car il semble alors être la réponse au besoin de nouveaux matériaux diélectriques dans les condensateurs en vue d'un éventuel manque d'approvisionnement en mica pendant la guerre³¹. En raison de sa stabilité générale dans des conditions ambiantes, le titanate de baryum est utilisé dans les années suivantes comme diélectrique et comme matériau piézoélectrique dans une grande variété d'applications. Puis, de nombreux matériaux piézoélectriques sont développés par la suite comme les céramiques en 1949³² et le PZT en 1954³³. Les céramiques synthétiques sont aujourd'hui les matériaux piézoélectriques les plus largement utilisées dans l'industrie. Le marché des dispositifs piézoélectriques était estimé à 14,8 milliards de dollars en 2010 et ne cesse de croître au fil des années selon le dernier rapport de Market Research Future, Piezoelectric Devices Market Information By Application, publié en février 2021.

2.2. Formalisme thermodynamique

Les travaux de Damjanovic en 1998 et de Defay en 2010 proposent de définir une approche thermodynamique de l'effet piézoélectrique direct et indirect du au couplage entre l'énergie mécanique et électrique.

Prenons un état dépendant de :

- variables thermodynamiques classiques, la température θ et l'entropie σ
- variables mécaniques, la contrainte T et la déformation S
- variables électriques, le champ électrique E et le déplacement électrique D

Soit U l'énergie interne du système. L'équilibre de ce dernier se caractérise par l'équation $dU=0$.

Le premier principe de la thermodynamique s'applique dans le cas d'une transformation quasi statique :

$$dU = \theta d\sigma + T dS + E dD,$$

où les grandeurs extensives θ , T et E sont considérées comme constants et les grandeurs extensives σ , S et D sont considérées comme variables.

Par application d'une transformée de Legendre, on obtient l'enthalpie libre G dite énergie de Gibbs :

$$G = U - \theta\sigma - TS - ED.$$

En dérivant, on obtient

$$dG = -\sigma d\theta - SdT - DdE$$

avec

$$\begin{cases} \sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial \theta}\right)_{T,E} \\ S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{E,\theta} \\ D = \left(\frac{\partial G}{\partial E}\right)_{E,T} \end{cases}$$

Les dérivées partielles des variables σ , S et D par rapport aux variables constantes sont :

$$\begin{pmatrix} d\sigma \\ dS \\ dD \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \theta}\right)_{T,E} & \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{E,\theta} & \left(\frac{\partial \sigma}{\partial E}\right)_{\theta,T} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_{T,E} & \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{E,\theta} & \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{\theta,T} \\ \left(\frac{\partial D}{\partial \theta}\right)_{T,E} & \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_{E,\theta} & \left(\frac{\partial D}{\partial E}\right)_{\theta,T} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d\theta \\ dT \\ dE \end{pmatrix}$$

Cette équation peut s'exprimer de la manière suivante :

$$\begin{pmatrix} d\sigma \\ dS \\ dD \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b & c \\ \bar{b} & d & e \\ \bar{c} & \bar{e} & f \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d\theta \\ dT \\ dE \end{pmatrix}$$

avec

- a la capacité thermique
- d la rigidité élastique
- f la permittivité diélectrique
- \bar{b} et b respectivement la dilatation thermique et l'effet élasto calorique (effet inverse associé)
- \bar{c} et c respectivement l'effet pyroélectrique et l'effet électro calorique (effet inverse associé)
- \bar{e} et e respectivement l'effet piézoélectrique direct et l'effet piézoélectrique inverse

2.3. Formalisme piézoélectrique

Le formalisme piézoélectrique a été édicté par la norme ANSI/IEEE [IEEE 1987, IEEE 1996]. En considérant des transformations isentropiques et isothermes, la déformation mécanique S et le déplacement électrique D peuvent s'écrire :

$$\begin{cases} S_{ij} = s_{ijkl}^E T_{kl} + d_{kij} E_k \\ D_i = d_{ikl} T_{kl} + \varepsilon_{ik}^T E_k \end{cases}$$

où s^E représente la rigidité élastique à champ constant, d l'effet piézoélectrique inverse et ε^T la permittivité diélectrique à contrainte constante.

De la même manière que dans le formalisme piézoélectrique, le comportement thermodynamique peut être décrit par 2^3 variables d'états différentes, une variable thermodynamique σ ou θ , une variable mécanique T ou S et une variable électrique D ou E , menant ainsi à 8 triplets d'équations différents.

En considérant la transformation isentropiques et isothermes, on obtient 4 couples d'équations électromécaniques différentes mais équivalentes :

$$\begin{cases} S_{ij} = s_{ijkl}^E T_{kl} + d_{kij} E_k \\ D_i = d_{ikl} T_{kl} + \varepsilon_{ik}^T E_k \end{cases}$$

$$\begin{cases} S_{ij} = s_{ijkl}^D T_{kl} + g_{kij} D_k \\ E_i = -g_{ikl} T_{kl} + \beta_{ik}^T D_k \end{cases}$$

$$\begin{cases} T_{ij} = c_{ijkl}^D S_{kl} - h_{kij} D_k \\ E_i = -h_{ikl} T_{kl} + \beta_{ik}^T D_k \end{cases}$$

$$\begin{cases} T_{ij} = c_{ijkl}^E S_{kl} - e_{kij} E_k \\ D_i = e_{ikl} S_{kl} + \varepsilon_{ik}^S E_k \end{cases}$$

où

- s^E, s^D, c^E et c^D sont les tenseurs traduisant la souplesse ou la raideur du matériau à champ et à déplacement électrique constant.
- $\varepsilon^T, \varepsilon^S, \beta^T$ et β^S sont les tenseurs traduisant la permittivité ou l'impermittivité diélectrique du matériau à contrainte ou a déformation constante.
- g, h, d et e sont les tenseurs traduisant les effets piézoélectriques direct et inverse du matériau considéré.

III. Le quartz

3.1. Brève introduction

Le quartz est le matériau piézoélectrique par excellence avec un haut facteur de qualité³⁴. De formule chimique SiO_2 , stable à la pression atmosphérique, il est le minéral le plus commun sur Terre composant environ 16,2% de l'écorce terrestre et 75% des roches sédimentaires faisant de lui l'un des matériaux les plus anciens utilisés par l'homme. Pendant des siècles, les minéraux de quartz ont été massivement exploités pour la production de matériaux de construction tels que le verre et le béton. Sur le plan technologique, le quartz est également utilisé en tant qu'abrasif et dans la fabrication d'outils^{35 36}, ou encore dans le monde de la bijouterie³⁵. Pour les applications exploitant les propriétés piézoélectriques du quartz, il est utilisé en tant qu'oscillateur dans les montres électroniques en raison de sa capacité de vibration à une fréquence précise. Il est employé dans de nombreux domaines industriels : comme matériau de construction sous forme de sable, dans le domaine de la fonderie pour son point de fusion élevé, en tant qu'abrasif pour sa dureté élevée et dans l'industrie pétrochimique pour le processus de fracturation hydraulique. C'est la matière première principale dans la production de verres creux, de verres plats, de verres cellulaires et de fibres de verre utilisés dans la réalisation de nombreux instruments scientifiques et électroniques. La synthèse de quartz artificiel était déjà réalisée au XVIIIe siècle et des cristaux macroscopiques étaient cultivés dans les années 1900 par G. Spezia³⁷ avec une méthode hydrothermale similaire à la méthode utilisée aujourd'hui.

3.2. Structures et phases

La silice, SiO_2 , possède 11 structures cristallines et 2 structures non cristallines. Le diagramme de phase³⁸ (figure 7), présente la répartition des principaux polymorphes de silice en fonction de la température et de la pression :

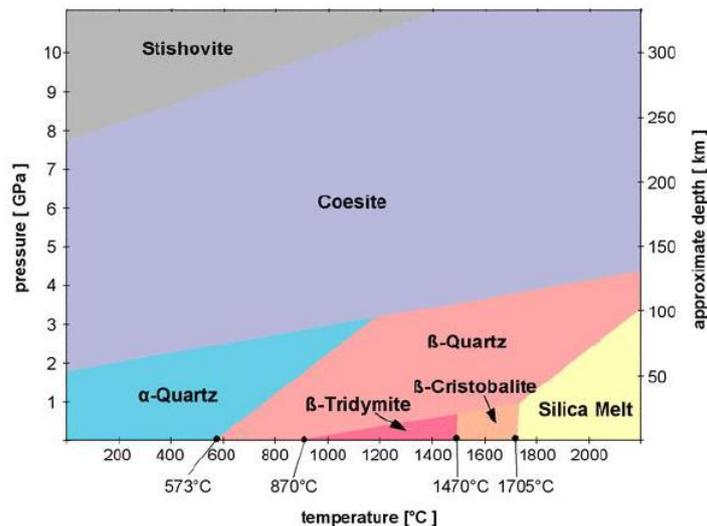


Figure 7, Diagramme de phase des différents polymorphes de la silice

La flexibilité relative de l'angle O-Si-O peut s'accommoder à différentes symétries cristallines ce qui renforce la capacité du tétraèdre SiO₄ à former différentes structures réticulaires différentes³⁶. Dans le diagramme de phase, la plupart des transitions de phase se produisent lorsque la pression est faible (≤ 2 GPa).

Suivant la pression et la température du milieu extérieur, le quartz présente deux natures différentes : l' α -quartz (figure 8.a), variété stable du quartz à basse pression et température et le β -quartz, transformation de la version stable à 573°C. En dessous de 573°C, l' α -quartz présente une structure représentée par la figure 8.a dont les paramètres de mailles sont $a = 4.91$ Å et $b = c = 5.41$ Å avec l'angle de Si-O espacé de 1.61 Å, celui de O-O de 2.65 Å et celui de Si – Si de 3.04 Å. L'angle de Si-O-Si est de 144° et l'énergie réticulaire (énergie nécessaire pour décomposer une mole d'un solide cristallisé en ses constituants en phase gazeuse, ce qui permet de caractériser la stabilité d'un cristal) varie entre 12 967 et 15 043 kJ.mol⁻¹. Au-delà de 573°C, l' α -quartz se transforme réversiblement en une structure lattice hexagonale nommé β -quartz, illustré par la figure 8.b. Dans cette phase, les paramètres de mailles sont modifiés et deviennent $a = 5.00$ Å, $b = c = 5.46$ Å avec l'angle de Si-O espacé de 1.60 Å, celui de O-O de 2.65 Å et celui de Si – Si de 3.03 Å. L'angle de Si-O-Si est de 153° et l'énergie réticulaire est de 13 596 kJ.mol⁻¹.

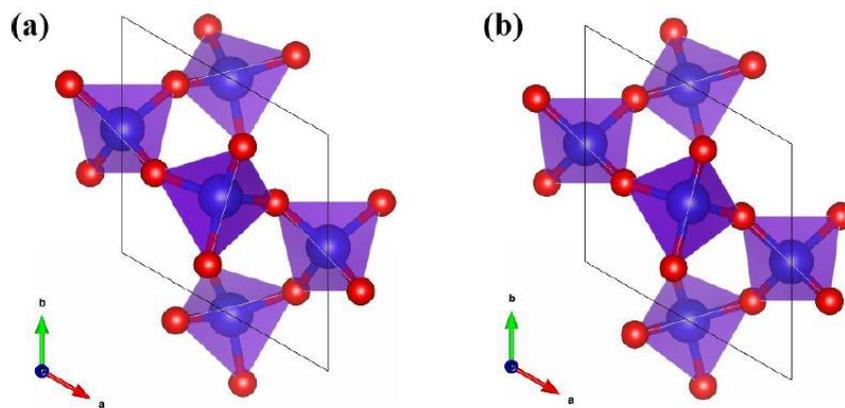


Figure 8, Structure lattice de deux types de quartz ; alpha (a) et beta (b)

3.3. Plan de coupe de l' α -quartz

Les « quartz » diffèrent non seulement par leur épaisseur, mais aussi par leur coefficient de température et leur comportement vibratoire. Si, la température ambiante change légèrement, la stabilité de la fréquence générée par le quartz peut être affectée négativement. Plus la température change, plus l'écart par rapport à la fréquence souhaitée est important.

Le coefficient de température et le type d'oscillation du quartz, peuvent être spécifiquement influencés dans le processus de production. Le facteur décisif est l'angle de coupe auquel le disque de quartz est retiré du cristal. Les cristaux de quartz sont découpés selon différents angles

de coupes (figure 9). Chaque angle a des propriétés physiques spécifiques qui seront adaptées à l'application visée. L'une des coupes angulaires les plus courantes est la coupe AT, qui est utilisée dans la production de tous les cristaux Jauch. Cette coupe est réalisée à 35 degrés de l'axe Z du cristal de quartz et est l'un des angles de coupe les plus couramment choisis.

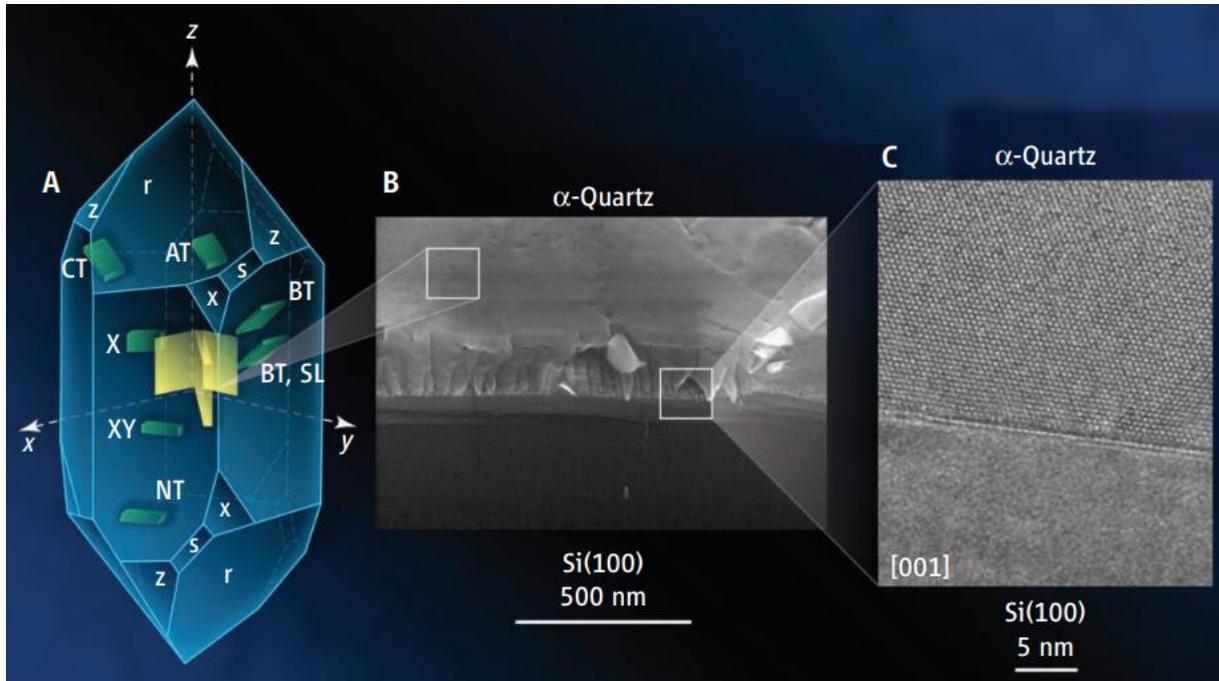


Figure 9, Différentes coupes réalisées dans le cristal d'α-quartz synthétisé par méthode hydrothermale. Les coupes en vert sont les plus communes, notamment la coupe AT (A) Coupe à laquelle correspond l'α-quartz synthétisé par procédé sol-gel situé à 60° de la coupe X et à 30° de la coupe Y³⁹.

3.4. Le quartz dans la microélectronique

Le quartz présente une remarquable combinaison de propriétés : abondant, non toxique, piézoélectrique avec un facteur de qualité élevé, grande stabilité thermique, faible solubilité, haute dureté, et stress compensé.

Par conséquent, l'α-quartz est largement utilisé dans des applications industrielles et en industrie microélectronique. Étant biréfringent grâce à sa symétrie trigonale, il sert à la réalisation de filtres passe-bas optiques⁴⁰. Dans la famille des résonateurs, les microbalances à cristal de quartz permettent de suivre la croissance d'une couche mince à la précision d'une monocouche sur un résonateur en quartz en utilisant les relations de Sauerbrey⁴¹. L'utilisation la plus répandue des cristaux de quartz piézoélectriques est dans les circuits d'oscillateurs électriques comme étalons de fréquence⁴² sur lequel reposent de nombreux systèmes électroniques omniprésents, notamment les communications sans fil, la navigation et les ordinateurs⁴³.

Dans le domaine de la microélectronique, les microbalances à quartz (QCM quartz crystal microbalance) sont l'exemple le plus connu et le plus commercialisé. Elles sont utilisées pour mesurer, in situ et en temps réel, l'épaisseur des couches minces déposées sous vide. Le principe de mesure est basé sur la modification de la fréquence d'oscillation d'un crystal de quartz, provoquée par une surcharge en masse. En effet, lorsqu'une fine couche de matière est déposée à la surface du crystal, sa fréquence de résonance varie de façon proportionnelle à la masse de la couche déposée⁴¹ selon l'équation de Sauerbrey :

$$\Delta f = \frac{2 \cdot f_0^2}{A \cdot \sqrt{\rho_Q \cdot \mu_Q}} \cdot \Delta m$$

- Δf , changement de fréquence (Hz)
- Δm , changement de masse (g)
- f_0 fréquence propre (Hz)
- μ_q module de rigidité du quartz, $\mu_q = 2,95.10^{11} \text{ g.cm}^{-1}.\text{s}^{-2}$
- ρ_q densité du quartz, $\rho_q = 2,65 \text{ g.cm}^{-3}$
- A surface de cristal piézoélectriquement active (cm^2)

On utilise des quartz monocristallins de coupe AT calés sur les fréquences 5 MHz ou 6 MHz pour la fabrication de QCM.

Il est souvent intéressant de contrôler le potentiel de l'électrode en contact avec une solution chimique. Pour cela, un potentiostat est couplé au montage de la microbalance et appelé microbalance à cristal de quartz électrochimique (EQCM - Electrochemical Quartz Crystal Microbalance).

De nombreuses applications ont été possibles grâce aux QCM et EQCM (figure 10). Elles permettent l'étude de dépôts et de dissolutions⁴⁴ (rendement faradique de prise de masse lors d'un dépôt en solution, dissolution (par mesure de perte de masse) : corrosion, décapage, mesure de contrainte dans des films). Les QCM participent aussi à l'étude des interfaces électrode-solution (phénomènes d'adsorption, d'électrosorption⁴⁴ et d'adhérence (dépôt sous potentiel, protéines, cellules...), formation de bulles de gaz⁴⁴. La viscosité des solutions peut être déterminée grâce à cet instrument. Enfin, elles ont une application comme capteur de température, d'humidité, d'interaction ADN-ADN, ADN-ARN, protéine-protéine ou immuno-capteurs. Enfin, elles sont également utilisées dans la recherche sur les virus sur l'aspect fondamental et la recherche appliquée. Dans les études sur les virus, cette technologie est généralement utilisée pour mieux comprendre le comportement des virus et leur interaction avec leur environnement immédiat⁴⁵.

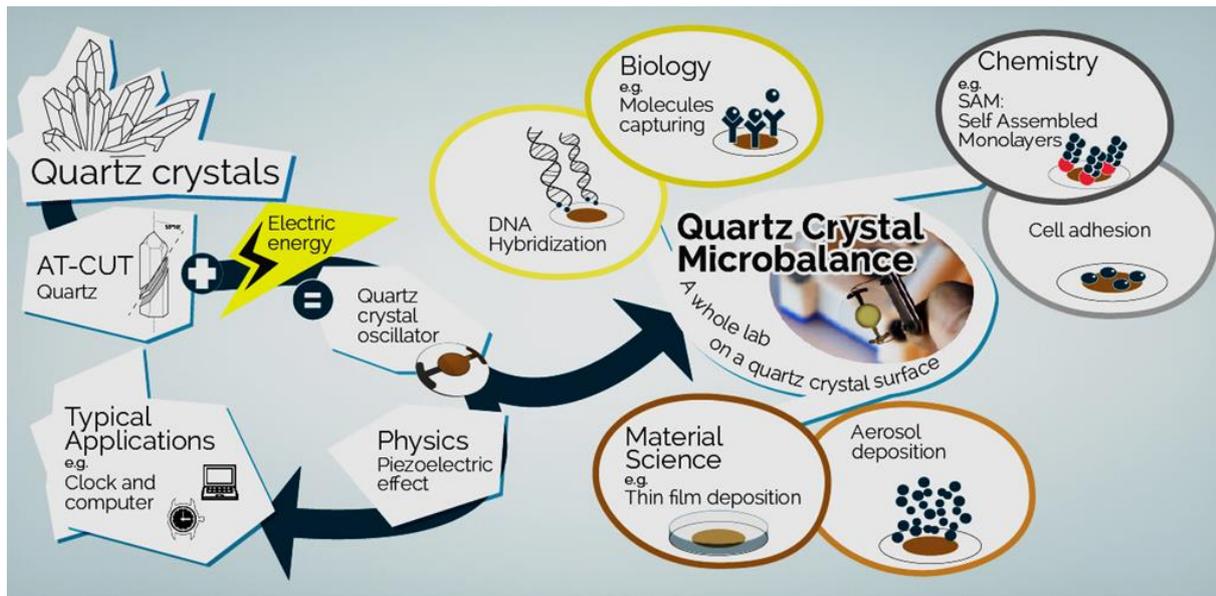


Figure 10, Différentes applications des microbalances à quartz

3.5. Intégration sur silicium et miniaturisation de l' α -quartz

La miniaturisation de l' α -quartz permet d'obtenir une meilleure sensibilité pour les dispositifs microélectronique mais permet également de travailler à plus hautes fréquences. En effet, en considérant que le cristal d' α -quartz, sa fréquence de résonance f se calcule selon la relation :

$$f = \sqrt{\frac{K}{\rho}} \cdot \frac{1}{2t}$$

où K , module de Young, vaut $K_{\alpha\text{-quartz}} = 37,5 \text{ GPa}$, ρ est la densité tel que $\rho_{\alpha\text{-quartz}} = 2648 \text{ kg.m}^{-3}$ et t l'épaisseur de la couche exprimée en m.

Ainsi une couche épaisse de 110 nm a une fréquence de résonance de 17,09 GHz au mode fondamental. En plus de rendre les dispositifs plus performants, cette miniaturisation ouvre la voie à l'application des hautes fréquences.

L' α -quartz appliqué à la microélectronique est exclusivement synthétisé par des méthodes hydrothermales⁴⁶, procédés onéreux produisant de gros cristaux. Ces cristaux nécessitent d'être ensuite amincis et polis jusqu'à une très faible épaisseur nécessaire pour les besoins sociétaux c'est-à-dire des oscillateurs et transducteurs haute fréquence. Actuellement, il est très compliqué de descendre en dessous de $10 \mu\text{m}^2$ d'épaisseur et de $100 \mu\text{m}$ pour le diamètre, tailles limitant les fréquences de travail des transducteurs. De plus, ces cristaux amincis nécessitent d'être collés sur le silicium pour être intégrés au dispositif.

Des couches épitaxiées de quartz ont été obtenues par dépôt chimique en phase vapeur⁴⁷ ainsi que par évaporation thermique sous ultravide sur des substrats autres que le silicium^{48 49}. Par

exemple, des couches de quartz de formule SiO_2 à structure hexagonale, ont pu croître sur un substrat de saphir (0001) grâce à la méthode d'épitaxie en phase vapeur à pression atmosphérique en utilisant des couches tampons de quartz⁴⁷. Antoja-Lleonart *et al.* rapportent la croissance par Atomic Layer Deposition (ALD) de multicouches $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$ sur des substrats de silicium en utilisant un précurseur de Ge jusqu'à présent inexploré⁵⁰. Plus récemment, des couches minces amorphes de $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{O}_2$ ont été déposées par dépôt par laser pulsé (PLD) pour être ensuite cristallisés par post-recuit⁵¹. Ces travaux mettent en lumière la difficulté d'isoler l' α -quartz pour l'épitaxie car ils nécessitent l'utilisation d'un agent précurseur, GeO_2 , qui peut également être cristallisé dans la structure de l' α -quartz.

A ce jour, il n'existe pas de méthodologie d'intégration sur silicium des couches nanométriques épitaxiées d' α -quartz compatible avec les technologies CMOS, rendant possible la fabrication de MEMS piézoélectriques.

C'est dans ce contexte que la méthodologie chimique sol-gel apparaît comme une approche « bottom up » capable de préparer des nanostructures d' α -quartz en tirant parti de tous les avantages de la chimie douce⁵². Cependant, la synthèse du quartz à partir de la méthode sol-gel nécessite un contrôle critique de différents paramètres, tels que le choix des précurseurs, des catalyseurs, du traitement thermique, de l'humidité⁹. Quelques exemples très récents ont permis par exemple, de synthétiser des nanoparticules monodispersées de quartz à partir de colloïdes de silice amorphe préparés par la méthode de Stöber dans des conditions hydrothermales^{53 46}.

C'est dans ce contexte et aux vues des nombreuses qualités et bénéfiques que possède le quartz que notre équipe a travaillé sur l'élaboration d'une méthode chimique pour préparer des couches minces de quartz épitaxiées nanométriques à la fois microporeux et denses sur silicium^{54 11}.

En 2013, Carretero-Genevrié *et al.* rapportent pour la première fois la croissance par épitaxie de couches de quartz monorientées sur des substrats de silicium grâce à la méthode sol-gel permettant la gélification des couches minces de silice amorphe¹¹. Cette méthode permet d'épitaxier l' α -quartz sur silicium à partir de la cristallisation de couches minces de silice dopées au strontium en utilisant le procédé sol-gel avec une enduction par trempage (*dip-coating*). L'utilisation du catalyseur au strontium, Sr^{2+} , avec un modèle moléculaire amphiphile induit la dévitrification de la silice et la nucléation de cristaux d' α -quartz à l'interface silicium-silice (figure 11). Le faible décalage entre les paramètres de mailles du silicium et de l' α -quartz permet la sélection de ce polymorphe particulier parmi les 11 polymorphes de la silice, induisant une croissance par épitaxie (figure 12). En effet, les valeurs du paramètres c_{Si} et c_{quartz} sont très proches ($c_{\text{Si}} = 5,43 \text{ \AA}$ et $c_{\text{quartz}} = 5,41 \text{ \AA}$) et la différence entre les paramètres b_{Si} et b_{quartz} est estimé à 9% ($b_{\text{Si}} = 5,43 \text{ \AA}$ et $b_{\text{quartz}} = 4,91 \text{ \AA}$).

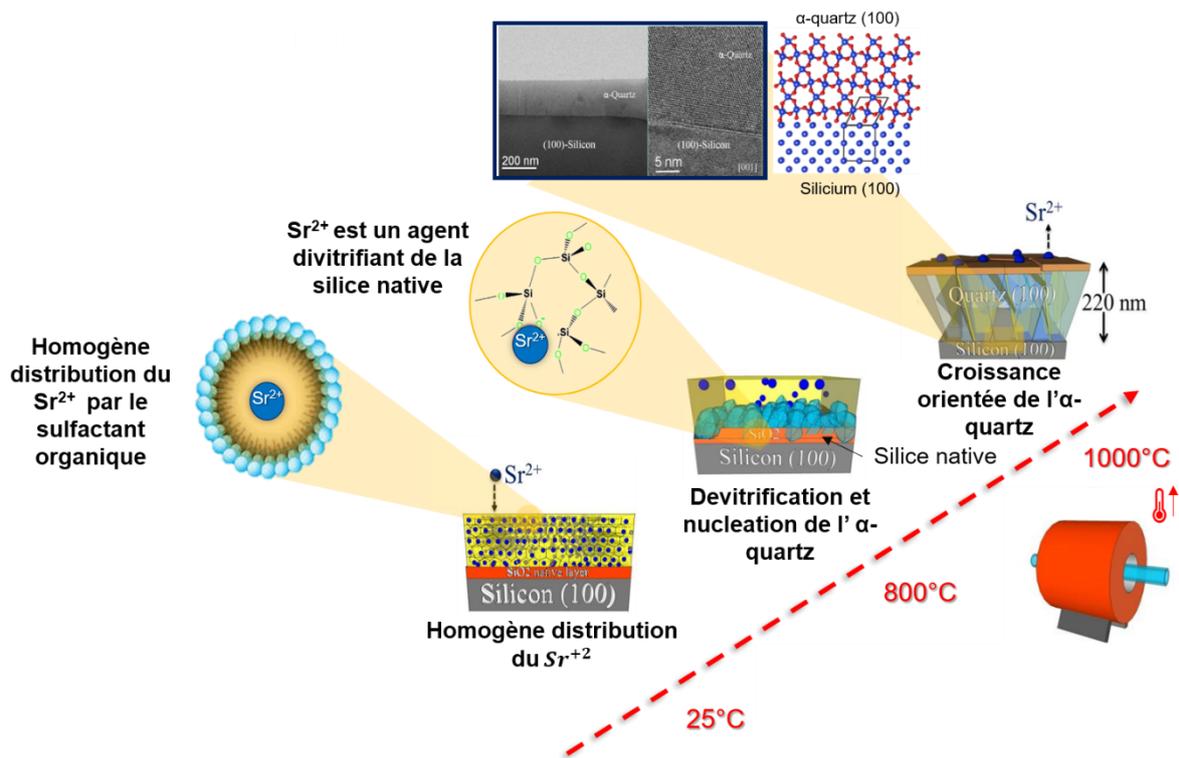


Figure 11, Schéma des étapes du processus de cristallisation utilisé par Carretero et al. pour transformer des couches de silice amorphe en quartz texturé¹¹

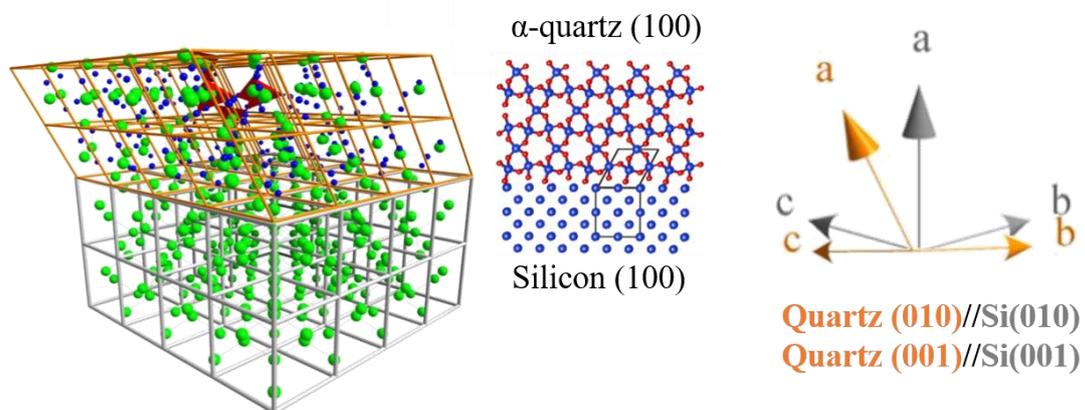


Figure 12, Croissance épitaxiale orientée de l'alpha quartz sur la structure du silicium (100)¹¹

L'analyse de la section entre le quartz et le silicium par microscopie électronique en transmission haute résolution (METHR) montre que la couche d' α -quartz est très bien cristallisée (qualité monocristalline) et épitaxiée sur le substrat de silicium (100) (figure 13). On peut voir sur les transformées de Fourier (FFT) du patron de diffraction des électrons que le quartz est texturé (100) avec la direction cristallographique [100] du α -quartz, parallèle à la direction cristallographique [100] du silicium (100). La couche de quartz est complètement relâchée et l'interface est cohérente, ce qui signifie qu'il n'y a pas présence de silice amorphe à la jonction du quartz et du silicium.

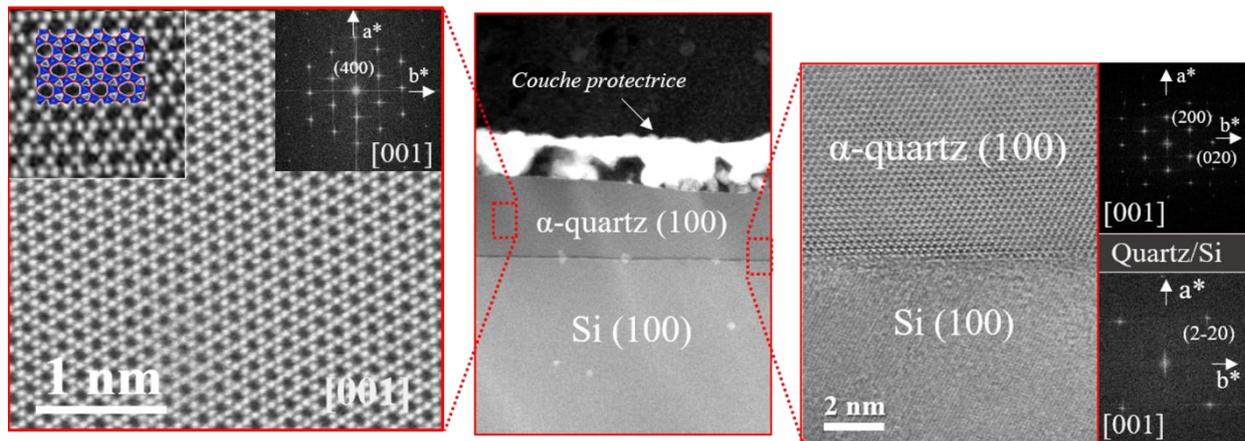


Figure 13, Images METHR en coupe et FFT de la couche de quartz et de la jonction entre le quartz et le silicium vues selon l'axe cristallographique [001]

L'analyse par XRD vient confirmer la texture (100) unique du quartz. Sur le diffractogramme 1D (figure 14.a et 14.b), on peut observer les pics associés aux plans (100) et (200) du quartz α . La figure de pôle prise en fixant l'angle 2θ à la valeur $2\theta_{\text{quartz}(100)} = 20.9^\circ$ (figure 14.c) permet de montrer la réflexion associée au plan (100) au centre de la figure de pôles ($\chi = 0^\circ$). La relation d'épitaxie montre la présence de deux domaines de quartz perpendiculaires l'un à l'autre. Ces deux domaines ont une relation épitaxiale identique avec le substrat de silicium, rendu possible grâce à la symétrie cubique du substrat de silicium. Les figures 14.d et 14.e montrent les modèles de représentation en 3D de l'orientation et la relation des deux domaines cristallins de la couche dense de quartz épitaxié sur silicium.

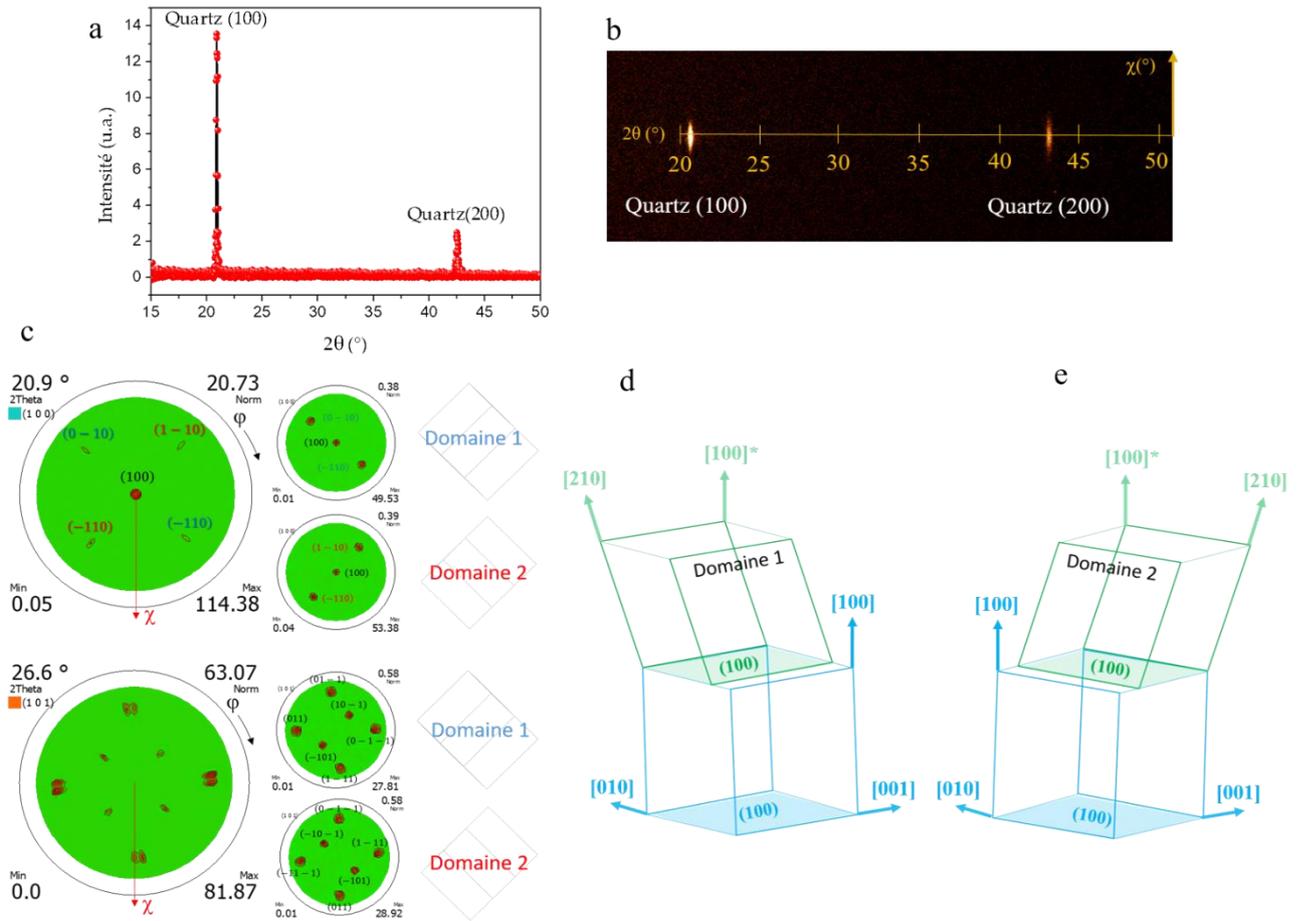


Figure 14, Diffractogramme 1D d'un échantillon Quartz α /Silicium avec une texture (100) de l' α -quartz (a) et diffractogramme 2D de ce même échantillon avec la dispersion des plans des cristallites en χ (b). Figures de pôles des deux positionnements possibles d'une maille d' α -quartz(100) sur une maille de Si(100) (c) Représentation en 3D des deux configurations possibles en fonction des deux positionnements (d et e).

Par la suite, les travaux de Zhang *et al.*⁹ ont permis l'investigation des différents paramètres intervenant dans le processus sol-gel aboutissant au contrôle de la microstructure de la couche d' α -quartz. La concentration du catalyseur, l'humidité relative, la vitesse de retrait du substrat en silicium dans la solution précurseur sont des paramètres influençant la qualité de cristallisation. Un cristal mosaïque est composé de nombreux domaines de matière, appelés cristallites, que l'on peut voir comme des cristaux de plus petites tailles dont la structure est monocristalline. Leurs plans cristallins n'ayant pas tous la même orientation, il est possible de quantifier leur étalement en mesurant la largeur à mi-hauteur de leur distribution angulaire, aussi appelée courbe de basculement ou "rocking curve", en se plaçant au 2θ qui leur est associé. Le degré de mosaïcité d'un cristal peut donc être vue comme la mesure du désalignement des domaines de matière qui le composent. Les courbes de la figure 15 nous montrent que la largeur à mi-hauteur des courbes de basculement du quartz(100) diminue avec l'augmentation du ratio molaire R_{Sr} et donc que la mosaïcité de la couche tampon de quartz α diminue avec l'augmentation de la concentration molaire C_{Sr} de la solution chimique précurseur qui sert à catalyser la réaction de nucléation du quartz.

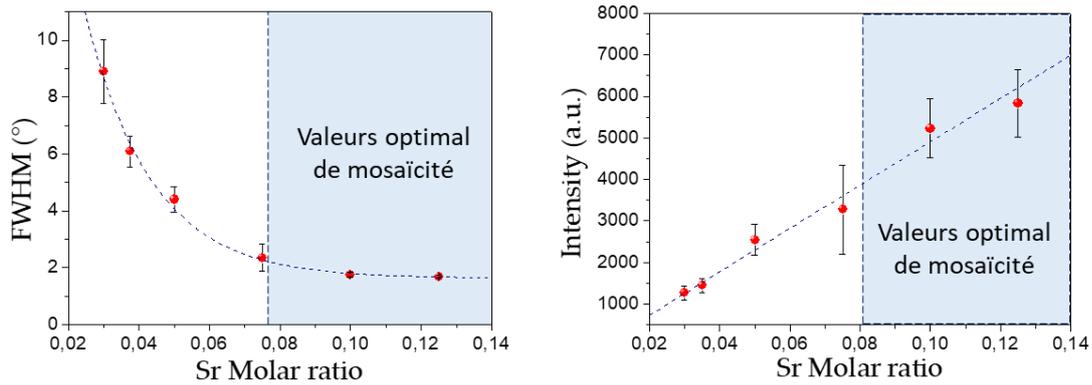


Figure 15, Influence du ratio molaire R_{Sr} sur le degré de mosaïcité d'une couche d' α -quartz⁹

Cette découverte a permis d'obtenir une couche par épitaxie d' α -quartz sur Si(100) dense avec un degré de mosaïcité inférieur à 2° ce qui permet d'exploiter les propriétés piézoélectriques du quartz (zone des valeurs optimal de mosaïcité). Ce degré de contrôle sur la cristallisation des couches de quartz a permis aussi de mettre au point un système de dépôt de multi couches permettant de contrôler et augmenter l'épaisseur jusqu'au micron (figure 16.a). Une analyse par X ray diffraction de l' α -quartz obtenu par ce procédé avec un nombre de couche croissant démontre que la qualité de l'orientation cristalline obtenue est préservée voire augmentée (voir figure 16.c. et 16.d.). Ainsi, un procédé 5 couches permet d'obtenir une couche de 800nm de quartz mono orienté parfaitement épitaxié sur Si(100) (figure 16.a et 16.b.).

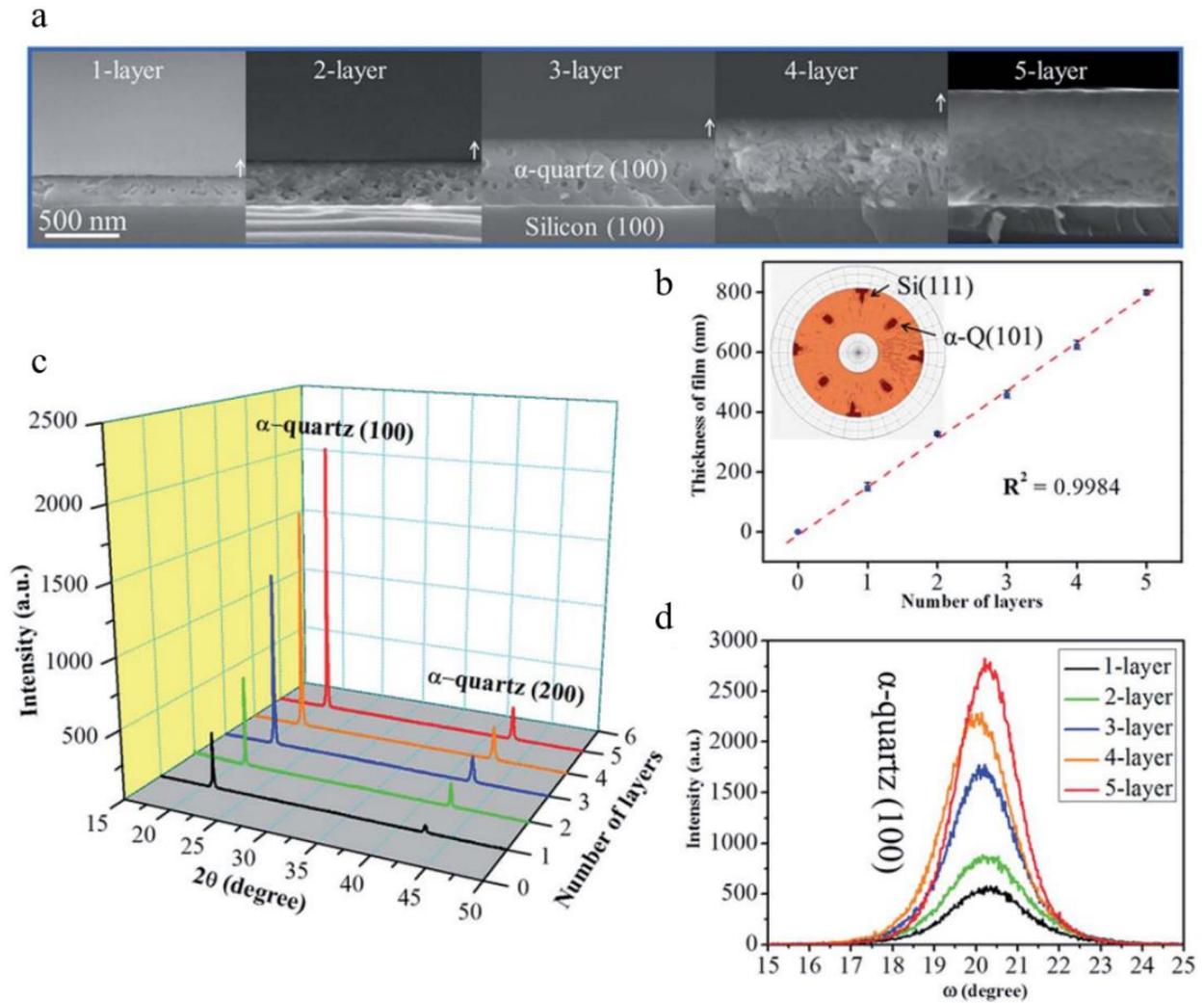


Figure 16, Variation de l'épaisseur de la couche de quartz en fonction du nombre de couches. Images MEB montrent l'augmentation d'épaisseur en chaque déposition (a). Augmentation linéaire de l'épaisseur avec l'ajout du nombre de couches ; l'image insérée est la figure polaire pour le film à 5 couches pour montrer que la croissance épitaxiale est maintenue (b) Résultats de diffraction X vérifient la bonne cristallisation de l'ensemble des couches (c) Rocking courbes pour différentes échantillons multi couches (d)⁹.

Récemment, cette couche d' α -quartz a été nanostructurée par un procédé de lithographie douce par nanoimpression de la couche sol-gel (figure 17) en utilisant des moules possédant préalablement la texture à transmettre à la couche⁹. Zhang *et al.* ont mis au point une technique permettant de façonner la couche d' α -quartz en nanopiliers (figure 18.a et 18.b) de diamètres (entre 350 nm et 1000 nm) et hauteurs (entre 600 nm et 2000 nm) variables sans affecter la qualité cristalline (figure 18.c).

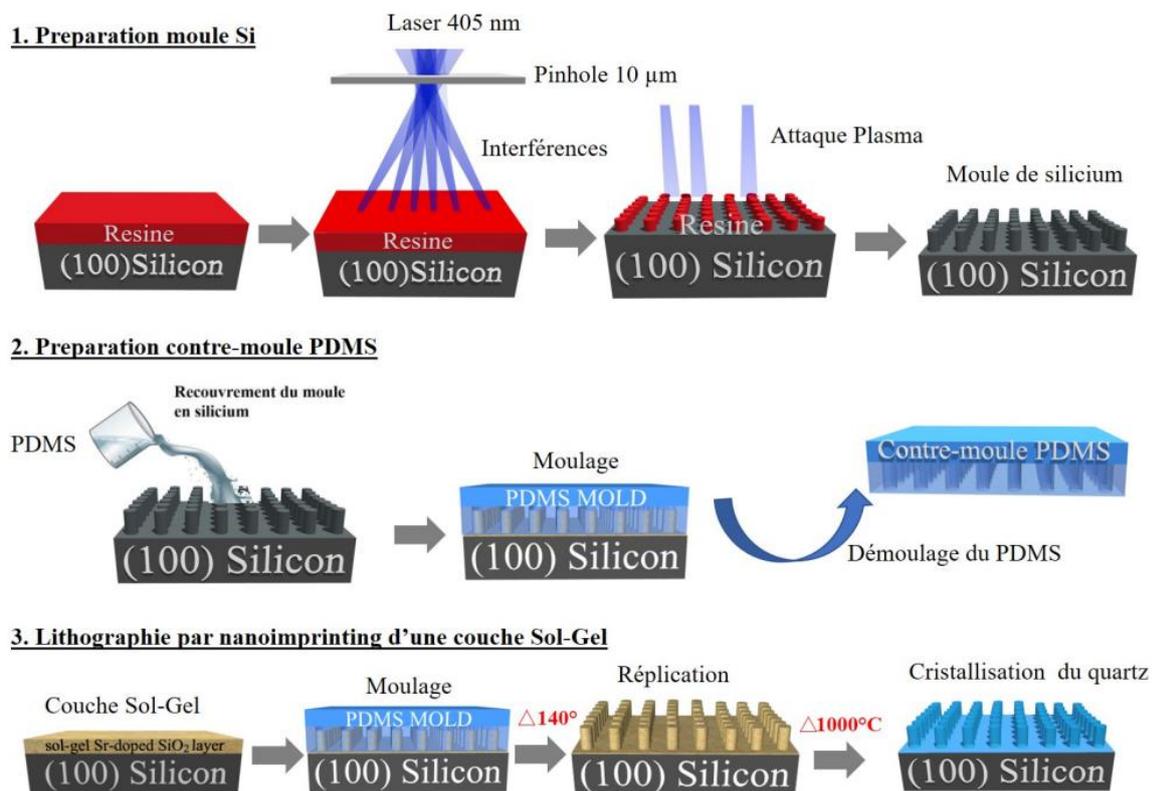


Figure 17, Étapes du procédé de nanostructuration pour les couches minces de SiO₂ et α -quartz. 1. Fabrication des moules par lithographie interférentielle. 2. Fabrication des contre-moules de la structure à partir des moules obtenus. 3. Dépôt des couches minces et transfert du motif par impression (dessus)⁹

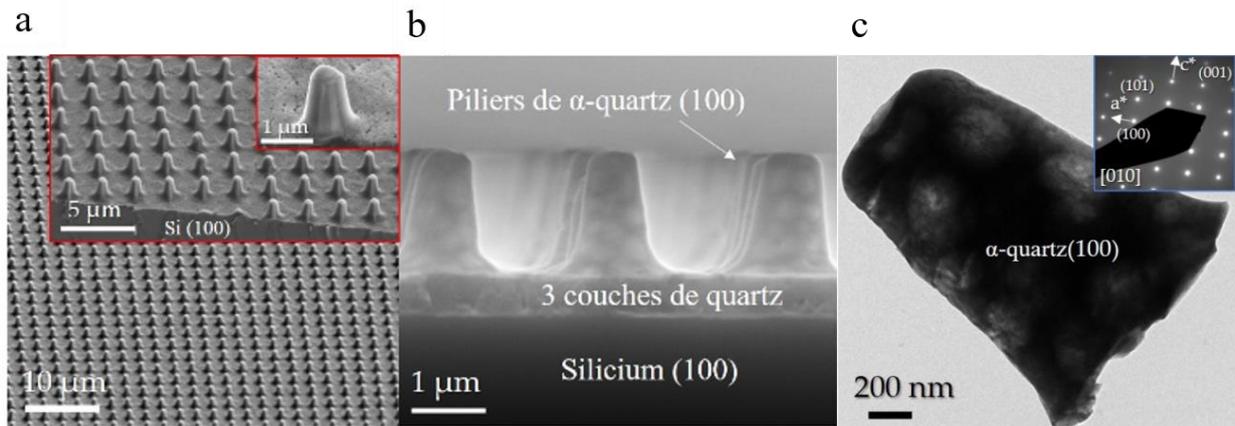


Figure 18, Structuration et cristallisation de multicouches de silice dopée au Sr par soft-lithographie. Images MEB de la surface de la couche de quartz épitaxiée montrent la bonne qualité du motif transféré. (a) Image MEB de la section transversale de l'échantillon montre un motif de piliers en quartz sur une couche de quartz, faite un multi-déposition avec une épaisseur de 600 nm (3 couches) (b) Image TEM (Transmission Electron Microscopy) et diffraction d'électrons sur un seul pilier de α -quartz. (c)

Cette évolution ouvre la voie à la fonctionnalisation de l' α -quartz et augmente la diversification des applications. En effet, les substrats nanostructurés ont acquis une grande utilité en biologie depuis quelques années. Ils sont notamment utilisés pour le diagnostic moléculaire et pour des études fondamentales sur la biologie moléculaire et cellulaire ^{55 56 57}.

Ainsi, la méthode CSD développée au sein de l'équipe permet de contrôler la cristallinité de la couche de quartz, sa densité, sa microstructure et son épaisseur (allant de 200 nm à 2 μ m en fonction de la nano structuration choisie) tout en garantissant pour la première fois la parfaite intégration de cet oxyde sur un substrat en silicium. Cette avancée ouvre la voie à une nouvelle famille de capteurs piézoélectriques plus sensibles, scalables, bas coûts, non toxiques et intégrables dans les systèmes de microélectronique offrant une large palette d'applications allant de la biologie, biomédicale, photonique/photoacoustique...

IV. Les applications des oxydes fonctionnels

4.1. Les propriétés des oxydes fonctionnels

Les propriétés électroniques des oxydes fonctionnels sont reliées au réseau cristallin car le couplage entre les degrés de liberté électroniques et structuraux permet de contrôler le comportement électronique en introduisant des changements dans la structure physique. La conséquence de ces variations fait que les oxydes fonctionnels possèdent donc une large gamme de propriétés (figure 19) justifiant leurs intérêts pour les dispositifs électroniques. Cette diversification conduit à de nouvelles fonctionnalités qui peuvent être exploitées dans divers domaines comme ceux de la récupération d'énergie, de la photonique avancée, de la plasmonique, de la nanoélectronique et de la détection de gaz.

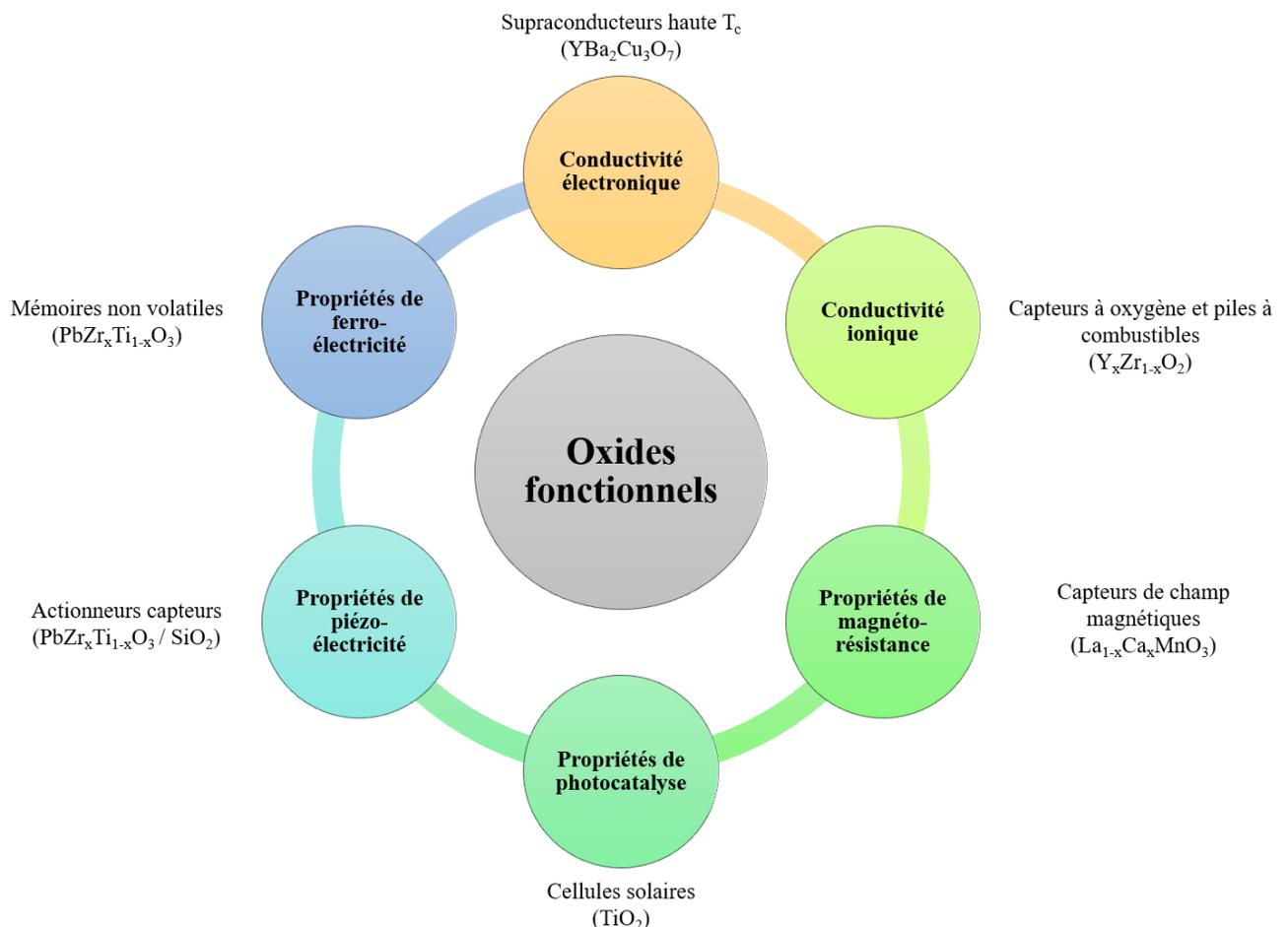


Figure 19, Exemples de propriétés et d'applications des oxydes fonctionnels

Le principe de photocatalyse du TiO_2 a permis la création de cellule solaire⁵⁸. La conductivité électronique du $YBa_2Cu_3O_7$ a donné naissance à des supraconducteurs haute température⁵⁹. En exploitant la capacité de ferroélectricité du $PbZr_xTi_{1-x}O_3$, des mémoires non volatiles ont été créées⁶⁰.

Différents types de capteurs peuvent être créés grâce à leurs propriétés de piézoélectricité, de magnétorésistance et leur conductivité ionique. Le $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (LCMO) a permis la création de capteurs de champ magnétique⁶¹. Les oxydes pyroélectriques et thermoélectriques sont principalement investigués pour la récupération d'énergie thermique. Les couches de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ permettent la conversion d'énergie pyroélectrique avec un fort gain de conversion d'énergie dans les couches épitaxiales par rapport à leurs homologues polycristallines⁶². De plus, le $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) est le matériau piézoélectrique le plus connu et le plus utilisé sous forme de couche mince avec un coefficient piézoélectrique $d_{33}=300$ pm/V⁶³. Ces coefficients électromécaniques plus élevés ($k \sim 0.70$; $Q \sim 500$) en font un matériau très attractif pour la conception de microactionneurs⁶⁴ et de microcapteurs⁶⁵. Le développement de couches épitaxiales thermoélectriques de SrTiO_3 dopées au La de type n⁶⁶ et de LaCrO_3 dopées au Sr de type p⁶⁷ permettent la fabrication d'un micro module thermoélectrique. Dans le domaine de la photonique, de nouveaux concepts de modulateurs optiques intégrés sur SOI ont été développés en BaTiO_3 ⁶⁸ en exploitant l'effet Pockels (propagation anisotrope de la lumière dans un milieu). Le $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (LSTO) présente d'excellentes propriétés plasmoniques dans la région de l'infrarouge proche à moyen permettant la création d'une nouvelle classe de métamatériaux hyperboliques composés de super-réseaux épitaxiaux LSTO/ SrTiO_3 ⁶⁹. L'oxyde d'iridium, IrO_x , est utilisé comme électrodes dans des biocapteurs et des biopuces micro usinées compatible avec l'utilisation de solutions tamponnées⁷⁰. Dans le domaine médical a été mis au point un système microfluidique hybride polydiméthylsiloxane (PDMS)/papier/verre intégré à des nanocapteurs d'oxyde de graphène fonctionnalisés par des aptamères pour la détection de pathogènes⁷¹.

Au-delà de l'actionnement, le comportement électrique des oxydes fonctionnels montre une forte sensibilité à la température. Ces sensibilités peuvent être exploitées dans des dispositifs tels que le bolomètre (détecteur étudiant le rayonnement électromagnétique solaire), la détection de pression ou celle de masse avec une micro balance.

Hormis l'intégration des oxydes sur substrat, l'ensemble de leurs propriétés ne peuvent être exploitées que si leur support subit un micro usinage permettant de façonner une morphologie adaptée à la fonctionnalité voulue, morphologie communément appelée, le MEMS.

4.2. Introduction et invention du MEMS

MEMS de l'acronyme anglais « Micro Electro Mechanical Systems » se traduit par micro système électro mécanique, signifiant un système de taille micrométrique fabriqué selon des procédés de microélectronique se comportant comme actionneur ou capteur. Un capteur est un dispositif servant à traduire une grandeur physique, chimique ou biologique, en une grandeur plus simple à déterminer pour l'homme, le plus souvent sous forme de signal électrique. Un actionneur est un dispositif capable de transformer une grandeur physique en un mouvement contrôlable. Le monde scientifique s'intéresse à cette nouvelle technologie depuis le début des années 1970. Dans les années 1980, les premiers MEMS apparaissent sur le marché sous forme de capteur de pression sur silicium⁷². Leur apparition permet d'augmenter de façon considérable les performances des dispositifs dans lesquels ils s'intègrent, justifiant ainsi tout l'intérêt de cette nouvelle technologie. Par exemple, par leur taille micrométrique donc leur faible masse, la taille des têtes de lecture des disques durs a été réduite permettant la densification de stockage des informations. Dans l'industrie automobile, leur faible poids a permis de réduire la consommation énergétique des véhicules. Depuis, les MEMS ne cessent de connaître un important développement et sont produits à grande échelle. Ils se sont implantés dans diverses domaines, l'automobile, l'aéronautique, la médecine, la biologie et les télécommunications. La technologie des MEMS est basée sur les étapes classiques de micro fabrication. Celles-ci permettent la création de zones de conductivités différentes permettant de récupérer le signal voulu. Les zones « cœur » du dispositif récupérant l'information et les zones isolantes sont chacune gravées selon des motifs spécifiques (obtenue par photolithographie) et par des procédés de gravure spécifique (gravure laser ou humide) ou subissent des dépôts d'électrodes. Diverses géométries sont micro usinées selon les applications voulues :

- Cantilevers : microscopie à force atomique (AFM), biocapteurs, capteurs chimiques et dispositifs de récupération d'énergie ;
- Ponts : résonateurs, capteurs de masse, commutateurs RF et capteurs acoustiques ;
- Membranes : capteurs de pression, micromoteurs, accéléromètres et micro pompes.

De nombreux MEMS sont apparus depuis plusieurs décennies. Les MEMS sont constitués de silicium, le matériau le plus commun de la microélectronique. Afin de diversifier les propriétés du silicium et d'augmenter les capacités des MEMS, les matériaux piézoélectriques ont été intégrés à ces dispositifs via les techniques exposées ci-dessus, donnant naissance aux MEMS piézoélectriques.

4.3. Etat de l'art des MEMS piézoélectriques

Cet état de l'art peut se réaliser en fonction de la méthode d'intégration des matériaux piézoélectriques sur silicium en vue de la réalisation d'un MEMS. Il existe trois différentes méthodes : (i) l'approche soustractive qui façonne directement le dispositif dans le matériau piézoélectrique sans ajout d'un substrat type silicium ou autre, (ii) l'approche intégrative qui permet l'intégration de structures micro-usinées dans le silicium via des techniques de collage sur des substrats piézoélectriques massifs, (iii) l'approche additive qui consiste en l'intégration monolithique de couches minces piézoélectriques sur des substrats de silicium, suivie d'un micro-usinage.

La méthode soustractive a permis la réalisation de dispositifs électromécaniques et photoniques à l'échelle nanométrique dans du quartz en utilisant la technique de gravure angulaire en cage de Faraday⁷³. En plaçant une cage de Faraday autour de l'échantillon pendant la gravure ionique réactive par plasma à couplage inductif, le plasma de gravure développe une équipotentielle à la surface de la cage, dirigeant les ions à un endroit spécifique et permettant une sélectivité de gravure⁷⁴ (figure 20).

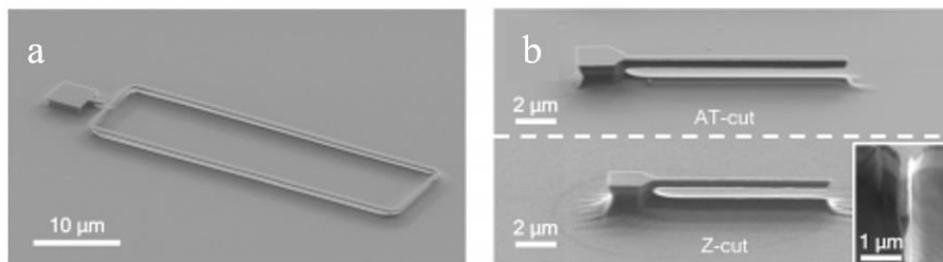


Figure 20, (de la référence 73) Images MET du cantilever en quartz réalisé grâce à la technique de gravure angulaire en cage de Faraday

La méthode intégrative a permis la commercialisation de quelques MEMS piézoélectriques (figure 21). Il s'agit notamment de résonateurs acoustiques massifs à film à base de nitrure d'aluminium (FBAR) d'Agilent Technologies et de gyroscopes à quartz la division Systron Donner de BEI Technologies. Cette méthode a aussi permis l'apparition du QEPAS⁷⁵ (Quartz Enhanced PhotoAcoustic Spectroscopy), diapason réalisé pour la détection photoacoustique en utilisant les cristaux de quartz fabriqués par méthodes hydrothermales.

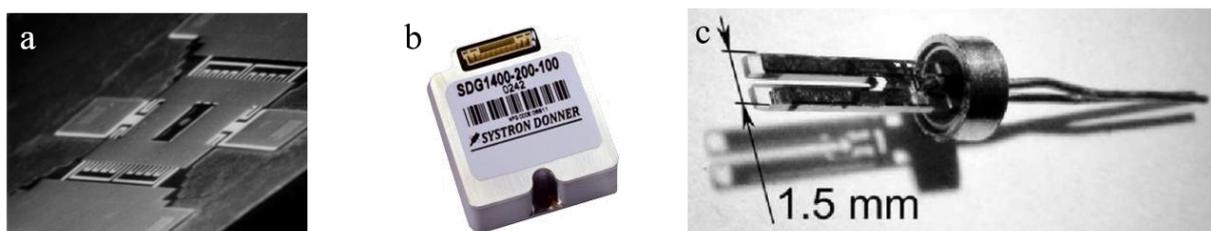


Figure 21, Images des capteurs réalisés à partir de la méthode intégrative. Résonateurs acoustiques massifs à film à base de nitrure d'aluminium (FBAR) d'Agilent Technologies (a) de gyroscopes à quartz la division Systron Donner de BEI Technologies (b) Photographie d'un QEPAS

Actuellement, 3 matériaux piézoélectriques épitaxiés sur silicium par la méthode additive ont permis l'aboutissement de MEMS piézoélectriques, l'aluminium nitride (AlN), l'oxyde de zinc (ZnO) et le titanate de zirconate de plomb (PZT). Le nitrure d'aluminium (AlN) et l'oxyde de zinc (ZnO) sont des matériaux non ferroélectriques qui présentent une réponse piézoélectrique le long de la direction cristallographique [001]. Par conséquent, pour obtenir un bon effet piézoélectrique, des processus de croissance particuliers sont nécessaires. Ils sont également compatibles avec la technologie standard CMOS. Pour les applications MEMS, AlN et ZnO sont généralement déposés par pulvérisation cathodique⁷⁶ ou procédé sol-gel. Au début du développement des MEMS piézoélectriques, le ZnO a été le premier à être utilisé due à sa facilité de traitement⁷⁷. Les couches minces de ZnO ont été appliqués dans de nombreux dispositifs MEMS, y compris les capteurs acoustiques, les accéléromètres, les capteur de gaz⁷⁸⁷⁹ ainsi que dans les dispositifs à ondes acoustiques massives (BAW)². Plus récemment, l'oxyde de zinc a été utilisé pour la création d'un capteur d'humidité⁸⁰. Les dispositifs MEMS basés sur des couches minces d'AlN ont été utilisés principalement pour des applications de capteurs car les couches minces d'AlN ont une faible permittivité et une faible perte diélectrique ce qui permet d'obtenir un meilleur rapport signal/bruit et une tension de sortie plus élevée⁸¹. L'aluminium nitride est utilisé comme capteur de masse⁸², comme capteur de radiation de l'infrarouge⁸³ ou sert à la fabrication de micromiroir de balayage intégré à des capteurs d'angles⁸⁴.

Le titanate de zirconate de plomb (PZT) est la couche mince ferroélectrique et piézoélectrique la plus largement utilisée pour les MEMS piézoélectriques. En effet, ses coefficients piézoélectriques élevés sont très intéressants pour diverses applications de microactionneurs et de microcapteurs. Actuellement, les couches minces de PZT de haute qualité peuvent être obtenus par plusieurs techniques telles que la pulvérisation⁸⁵⁸⁶, le dépôt par laser pulsé⁸⁷, le sol-gel⁸⁸ ou encore le dépôt chimique en phase vapeur⁸⁹. Reilly *et al.* ont été les premiers à créer des capteurs d'énergie basés sur des couches minces épitaxiales de PZT obtenus par dépôt laser pulsé⁹⁰. Malgré la haute qualité des couches de PZT, la puissance était significativement faible en raison de certains dommages causés aux couches de PZT pendant le processus de fabrication. Nguyen *et al.* ont démontré avec succès la fabrication de cantilevers en PZT épitaxiés avec des électrodes en SRO, en obtenant une stabilité et une fiabilité à long terme des dispositifs, mais la fabrication a été considérablement limitée car les cantilevers ont été fabriqués sur des substrats SOI de 20 mm × 20 mm⁹¹. Actuellement, l'application principale des MEMS en PZT est la génération d'énergie⁹²⁹³ dont de nombreux exemples se trouvent dans la littérature.

La détection photo acoustique est un domaine où les MEMS piézoélectriques peuvent également trouver application. Actuellement, sont utilisés des microphones, des diapasons en quartz et des cantilevers en silicium. Le premier dispositif est arrivé à maturité technologique et est aujourd'hui commercialisé mais présente un faible facteur de qualité. Le QEPAS est apparue en 2002⁷⁵ et n'a cessé d'évoluer avec une amélioration de sa limite de détection et une augmentation de son facteur de qualité⁹⁴. Cependant, il subsiste des limitations en termes de sensibilité de détection, de simplicité de réalisation (les diapasons en quartz utilisent les cristaux réalisés par méthodes hydrothermales) ou en termes d'intégration dans un circuit électronique. Dans ce contexte, le cantilever fait l'objet de plusieurs investigations⁹⁵⁹⁶ car il possède une plus haute sensibilité et la technologie du silicium rend sa fabrication et son intégration plus simple. L'utilisation d'un MEMS piézoélectrique en α -quartz épitaxié sur silicium peut donc être

intéressant en vue d'une détection de gaz en transduction électrique afin d'exploiter la fonctionnalité et l'effet piézoélectrique du quartz.

Ainsi, plusieurs défis qui subsistent actuellement sont l'utilisation de méthodes de solutions chimiques à faible coût pour le dépôt de couches minces piézoélectriques uniformes et de haute qualité en utilisant des matériaux non toxiques, légers et abondants pour la création d'un nouveau type de capteur plus performant.

Le couplage d'oxyde fonctionnel piézoélectrique par solution chimique comme le quartz épitaxié sur silicium ouvre la voie au développement d'un capteur piézoélectrique sensible aux paramètres environnementaux et répondant comme solution aux limites actuelles. En effet, ce matériau non toxique possède un très haut facteur de qualité et, par son actionnement piézoélectrique, peut être très sensible à un faible changement de pression ou de masse dans son environnement. Ce capteur peut avoir de multiples applications comme en biologie ou dans la détection de gaz.

Le capteur développé à partir de l' α -quartz dans ce manuscrit de thèse souhaite répondre aux défis subsistants avec comme défi principal de réduire le l'écart entre la chimie douce et les techniques de micro usinage. Cette thèse a également permis de tester une application de détection d'espèce chimique avec le capteur piézoélectrique créée en se basant sur l'effet photo acoustique.

Chapitre 2 : Motivation et objectifs

I. Motivations

Le besoin de diversification et de miniaturisation des composants électroniques a conduit au couplage entre le substrat silicium et les oxydes fonctionnels. Cet assemblage permet une amélioration des performances des dispositifs (capacité opérationnelle plus rapide, oscillateurs plus minces avec des fréquences de résonance plus hautes, capteurs avec une sensibilité améliorée de détection²) tout en leur proposant de nouvelles propriétés physiques intéressantes pour les applications futures. Sous-catégorie des oxydes fonctionnels, les matériaux piézoélectriques trouvent utilité dans les domaines militaires (eg. capteurs de mouvement), médicaux (eg. biopuces) et environnementaux (eg. capteur de pression, capteur de gaz). En effet, leurs propriétés font d'eux des éléments clés des détecteurs de mouvement et des résonateurs présents dans de nombreux capteurs. L' α -quartz est largement utilisé comme matériau piézoélectrique en raison de ses capacités exceptionnelles³⁴. Abondant et écologique, il présente une excellente stabilité physique (température à 573°C et pression à 2 GPa³⁴) et un facteur de qualité mécanique élevé (jusqu'à 1 000 000), ce qui en fait l'un des meilleurs candidats pour les dispositifs de contrôle de fréquence et les dispositifs acoustiques⁹⁷. Cependant, l'intégration monolithique actuelle de cet oxyde sur silicium est limitée. En effet, les dispositifs à base de quartz ont été jusqu'à présent micro-usinés à partir de cristaux massifs par méthodes hydrothermales dont l'épaisseur minimale atteinte est de 10 μm ² (ref 2). De plus, ces cristaux de quartz nécessitent d'être collés sur un substrat de silicium. Ces inconvénients représentent une limitation importante pour l'industrie de la microélectronique. Un effort scientifique est nécessaire afin d'obtenir des plaques de quartz monocristallines plus minces par rapport aux cristaux amincis pour la création de dispositifs plus rapides et à plus haute fréquence ayant la capacité de réduire les niveaux de détection avec une meilleure sensibilité. Malgré de récents aboutissements pour micro-usiner des cristaux d' α -quartz par la lithographie par interférence laser⁹⁸, la gravure angulaire en cage de Faraday⁷³ et le faisceau d'ions focalisés⁹⁹, l'intégration de couches minces d' α -quartz à motifs sur silicium reste un défi majeur. La motivation de cette thèse est de répondre à ce challenge en utilisant la voie chimique. Récemment, des couches minces d' α -quartz ont été épitaxiées sur du silicium (100) par une méthode chimique douce à faible coût CSD (Chemical Solution Deposition) développé au sein de l'IES⁹. Cette méthode permet de contrôler la cristallinité de la couche de quartz, sa microstructure et son épaisseur à l'échelle nanométrique tout en garantissant la parfaite intégration de cet oxyde sur un substrat en silicium. Combiner cette avancée aux méthodes de micro-fabrication afin de développer une nouvelle famille de micro dispositifs piézoélectriques avec une interface avec le silicium cohérente, plus sensibles, bas coût avec une meilleure facilité de réalisation et plus écologiques permettrait de répondre au défi actuel. Le but de cette thèse est donc la réalisation de micro capteurs innovants à partir de l'intégration monolithique réalisée par voie chimique du matériau actif qu'est l' α -quartz en forme de couches minces nanostructurées sur silicium.

Ce doctorat s'effectue dans le cadre de l'ERC SENSiSOFT Starting Grant 2018. Ce projet soutenu financièrement par le Conseil Européen de la Recherche porte sur la création de nouveaux dispositifs de détection basés sur des oxydes fonctionnels nanostructurés assistés par la chimie douce sur des systèmes intégrés en silicium. La création de dispositifs piézoélectriques à l'échelle nanométrique reste un grand challenge actuel pour l'industrie de la microélectronique et peut se réaliser que grâce à l'association du domaine de la chimie douce avec celui de la micro fabrication. Le projet SENSiSOFT a donc pour objectif final le développement d'un dispositif piézoélectrique nouveau, non toxique et évolutif à l'échelle nanométrique avec une limite de détection repoussée pour les capteurs mécaniques sans fil. Des applications sont possibles dans le biomédical et la détection photoacoustique ouvrant de nouvelles perspectives économiques, scientifiques, stratégiques, et sociétales.

Pour répondre à ce besoin, trois stratégies ont été mises en place :

1. L'implantation d'une chimie douce unifiée qui crée un processus monolithique permettant l'intégration d'oxydes fonctionnels comme l' α -quartz, les hollandites et les pérovskites épitaxiés sur un substrat en silicium avec une haute réponse piézoélectrique.
2. La nanostructuration de couches minces piézoélectriques épitaxiées dans des morphologies de nanostructuration contrôlables.
3. La fabrication puis la caractérisation de capteurs nanostructurés à base de ces oxydes fonctionnels épitaxiés sur silicium pour le contrôle des paramètres mécaniques (masse, forces, pression...) en utilisant la technologie MEMS dans le but de façonner des structures résonantes par le micro-usinage du silicium.

Le but de cette thèse est d'apporter de nouvelles avancées dans le troisième objectif en associant les techniques de micro fabrication classiques aux oxydes fonctionnels réalisés par chimie douce tout en respectant leur nature et leur qualité.

II. Objectifs

Le premier objectif de cette thèse est de vérifier la compatibilité entre un oxyde fonctionnel réalisé par voie chimique avec les techniques classiques de micro usinage en façonnant une micro structure résonnante composée d' α -quartz épitaxiée sur silicium(100) dans un substrat SOI (Silicon On Insulator). Une collaboration entre ces deux domaines est nécessaire afin de les rendre accessibles l'un à l'autre. La microstructure de l' α -quartz doit être adaptée aux processus de photolithographie et de gravure physique et chimique tout en garantissant sa qualité cristalline et sa nanostructuration. Deux procédés de micro fabrication différents avec deux morphologies différentes (cantilever et membrane) ont été mis en place permettant de valider la fonctionnalité de l' α -quartz en application capteur.

Le deuxième objectif de ces travaux concerne la caractérisation des micro capteurs piézoélectriques obtenus afin d'analyser leurs performances en étudiant les propriétés structurelles, piézoélectriques et électromécaniques :

- par diffraction par rayon X afin de vérifier la qualité cristalline du matériau après les diverses étapes de microfabrication ;
- par Direct Piezoelectric Force Microscopy (DPFM), la microscopie à force piézoélectrique directe afin de contrôler l'aspect piézoélectrique de la couche épitaxiée d' α -quartz ;
- par AFM via une mesure avec contact afin de déterminer la sensibilité du dispositif en $\mu\text{N/Hz}$;
- par vibrométrie laser à effet doppler afin de déterminer la fréquence de résonance du système et donc d'extraire le facteur de qualité du dispositif développé.

Enfin, le troisième objectif de cette thèse est d'optimiser la forme du capteur pour le rendre plus opérationnel. Le potentiel du dispositif avec la nouvelle morphologie membrane comme capteur de gaz sera démontré pour la détection d'espèce chimique par effet photo acoustique.

III. Organisation du manuscrit

Ce manuscrit démarre par un premier chapitre qui introduit les oxydes fonctionnels, leurs intérêts pour la microélectronique ainsi qu'un état de l'art de leur méthode d'intégration sur silicium. Après une rapide présentation de l'effet piézoélectrique, ce chapitre se focalise sur le quartz, matériau qui est au cœur de ces travaux. Puis, il expose les applications des oxydes fonctionnels grâce à leurs nombreuses propriétés. Un état de l'art des MEMS piézoélectriques en fonction de leur méthode d'intégration sur substrat est par la suite réalisé. Ce chapitre introductif permet de positionner l'intérêt de la thèse aux vues des limitations technologiques actuelles.

Le deuxième chapitre expose les motivations et les objectifs de ces travaux de thèse.

Le troisième chapitre est le premier chapitre expérimental. Il relate la création du premier micro capteur à partir d' α -quartz épitaxié nanostructuré par méthode chimique sur substrat SOI sous forme de cantilever. Après avoir détaillé l'adaptation à la micro fabrication des couches minces d' α -quartz, il explique la mise en place du procédé en salle blanche en détaillant les verrous rencontrés et le cheminement mis en place pour les contourner. Puis, ce chapitre expose la caractérisation réalisée sur le cantilever réalisé avec la mesure de ses capacités structurelles, piézoélectriques et électromécaniques. Il finit par la démonstration de la biocompatibilité de la couche d' α -quartz nanostructurée avec des cellules épithéliales. Enfin, il expose les limites de la morphologie actuelle du cantilever justifiant l'intérêt du chapitre suivant.

Le quatrième chapitre est le deuxième chapitre expérimental. Il explique le choix de la morphologie de la membrane comme nouveau capteur. La nécessité et la mise en place d'un tout autre procédé de micro fabrication est détaillé ainsi que les difficultés rencontrées lors de son élaboration. Puis, le capteur sous forme de membrane est caractérisé par excitation directe et indirecte. Enfin, ce chapitre prouve la maîtrise de sa fréquence de travail et de son amplitude de déplacement en fonction de sa taille et de son épaisseur. Ce contrôle permet de sélectionner

la morphologie de la membrane la mieux adaptée en fonction de l'application visée, comme dans le chapitre suivant.

Le cinquième chapitre, troisième chapitre expérimental, évoque l'utilisation de la membrane piézoélectrique pour une application en photo acoustique. En fonction de sa fréquence de résonance, il a été démontré qu'une membrane piézoélectrique est capable de détecter des espèces chimiques par mesures optiques.

Le sixième chapitre expose les matériaux et méthodes utilisés tout au long de ces travaux. Il explique en détail les deux procédés de micro fabrication mis en place afin d'obtenir la morphologie du cantilever puis celle de la membrane. Chaque équipement utilisé pour la réalisation des dispositifs et leurs caractérisations est référencé ainsi que les manipulations réalisées.

Le septième chapitre est la conclusion de cette thèse et donne comme perspectives les futurs travaux et applications dont elle a ouvert la voie.

Chapitre 3 : Développement d'un micro capteur piézoélectrique sous forme de cantilever en α -quartz nanostructuré épitaxié sur Si(100)

Un capteur est un système qui détecte différentes grandeurs physiques et les convertit en forme analogique ou numérique. Leurs performances sont évaluées par différents paramètres caractéristiques, tels que la sensibilité, la résolution et la précision. La réduction de la taille de ces dispositifs permet une augmentation de leurs capacités. Pour cela, les microsystèmes électromécaniques (MEMS) offrent d'excellentes possibilités de miniaturisation des capteurs en raison de leur petite taille, de leur faible consommation d'énergie, de leurs performances supérieures et de leur fabrication en masse. Le couplage des matériaux piézoélectriques aux MEMS a permis de diversifier la fonctionnalité de ces micro systèmes. Les matériaux piézoélectriques tels que le quartz, l'oxyde de zinc, le matériau céramique plomb zirconate titanate (PZT) et le difluorure de polyvinylidène (PVDF) sont généralement utilisés pour la fabrication de MEMS dans les applications de capteurs et d'actionneurs. Récemment, des micro capteurs sous forme de MEMS à base d'oxydes métalliques, tels que le dioxyde de titane (TiO_2), le dioxyde d'étain (SnO_2) et l'oxyde de zinc (ZnO) sont devenus attractifs pour la détection de gaz¹⁰⁰. Ceux en titano zirconates de plomb (PZT) sont utilisés pour la collecte d'énergie en raison de leur fort coefficient de couplage piézoélectrique et électromécanique ainsi de leur compatibilité avec les hautes températures¹⁰¹. Cependant, la fabrication de micro capteurs en quartz est actuellement limitée en sensibilité à cause de leur méthode de fabrication qui inclus des cristaux amincis par méthodes hydrothermales ne pouvant pas atteindre une épaisseur plus fine que $10 \mu\text{m}^2$. Également, il n'existe pas de méthodologie d'intégration sur silicium des couches nanométriques épitaxiées d' α -quartz compatible avec les technologies CMOS, rendant possible la fabrication de MEMS piézoélectriques. Dans ce chapitre, nous exposons la fabrication du premier capteur MEMS sous forme de cantilever piézoélectrique nanostructuré à base de (100) α -quartz/(100)Si épitaxié en tirant parti de la complémentarité de la chimie douce et des techniques de lithographie douce combinées à la technologie SOI (silicon on insulator - silicium-isolant-silicium). L'interface quartz/silicium conçue est cohérente avec une épaisseur de quartz supérieure à 1000 nm et une nanostructuration contrôlée. Une caractérisation structurelle, piézoélectrique et électromécanique a permis de vérifier la conservation de l'aspect piézoélectrique de l' α -quartz tout en garantissant un bon comportement mécanique du dispositif. Ceci permet la fabrication de dispositifs sensibles sur puce, capables de mesurer, grâce à la piézoélectricité de l' α -quartz, des forces, et des masses extrêmement faibles par une variation de la fréquence de résonance. Nous avons également prouvé que la surface de quartz nanostructurée est biocompatible et qu'elle induit l'auto-organisation des protéines sur les membranes cellulaires. En conséquence, les MEMS quartz/Si nanostructurés pourraient être exploités pour des applications en biodétection. Par exemple, cette nanostructuration permettrait la quantification d'un grand nombre de processus cellulaires qui sont sensibles à la topographie de la surface (la migration cellulaire, le trafic et la signalisation membranaires, et les interactions hôte-pathogène), processus déjà observés sur des substrats en verre haute performance¹⁰².

I. Adaptation à la micro fabrication des couches minces de quartz synthétisées par sol gel

Un objectif important de cette thèse est de vérifier la compatibilité entre les nanomatériaux à base de quartz intégrés par chimie douce sur silicium et les techniques de micro fabrication. Ce chapitre décrit l'étroite collaboration mise en place entre la synthèse et l'intégration chimique des couches d' α -quartz et le micro usinage du capteur. Pour cela, le procédé chimique sol-gel a été adapté aux substrats SOI (Silicon – On – Insulator) et optimisé pour trouver la bonne microstructure des couches d' α -quartz (rugosité, cristallinité, épaisseur, etc) afin d'accomplir les différentes étapes de micro fabrication.

1.1. Utilisation de la technologie SOI (Silicon – On – Insulator) pour la conception du MEMS

Le procédé d'épitaxie de l' α -quartz précédemment mis au point au sein de l'équipe projet Nanochemlab de l'IES était réalisé sur un substrat en silicium¹¹ alors que le procédé de micro fabrication du cantilever doit être réalisée sur un substrat SOI (silicon on insulator). Le substrat SOI (figure 22) consiste en un empilement d'une couche de silicium (de 50 nm à quelques μm d'épaisseur) sur une couche d'isolant, du SiO_2 (500nm). L' α -quartz doit être épitaxié et nanostructuré sur la couche en silicium du substrat SOI (figure 22).

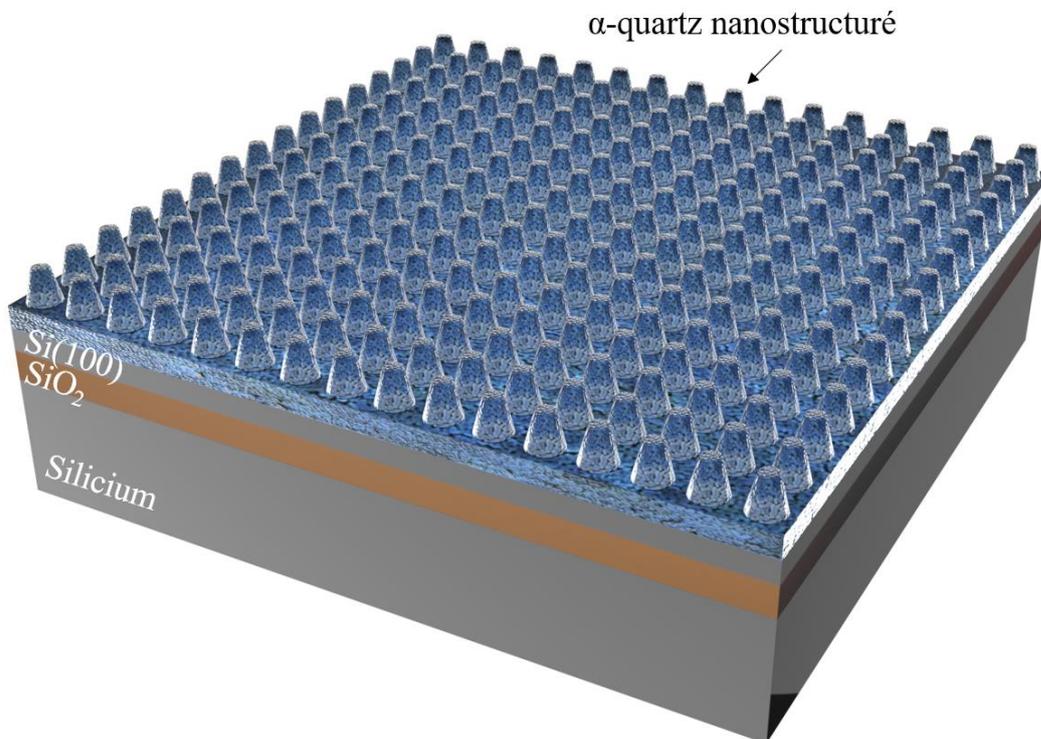


Figure 22, Schéma du substrat SOI avec la couche fine d' α -quartz épitaxié sur le Si(100)

La technologie SOI est pertinente pour la réalisation de capteur suspendu car elle utilise le principe de la couche sacrificielle (ici le SiO_2) qui permet la libération de la structure. La figure 23 montre la forme classique d'un cantilever dont la partie « capteur » est la micro poutre suspendue composée de l' α -quartz épitaxié sur $\text{Si}(100)$.

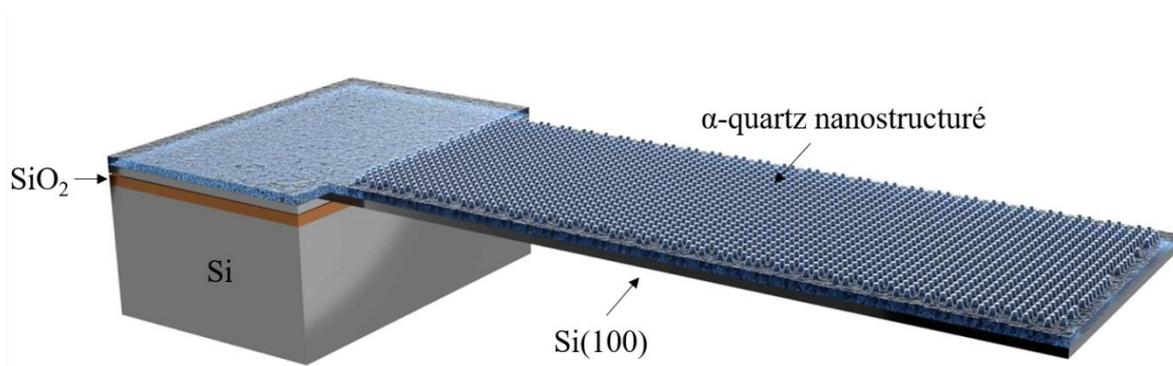


Figure 23, Schéma du micro capteur avec la morphologie cantilever à micro façonner à partir de la technologie SOI

Cette suspension autorise le mouvement mécanique vertical du capteur (figure 24) dont les variations, caractérisées par la fréquence de résonance, dépendent d'un changement d'un paramètre environnant (masse, pression, force, température).

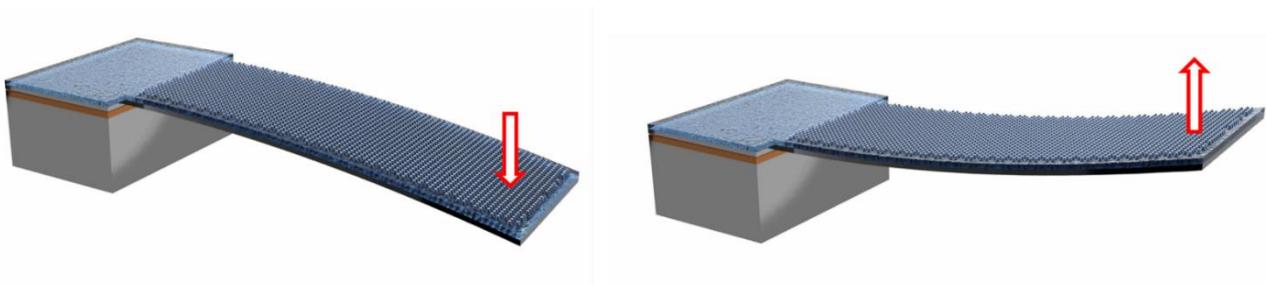


Figure 24, Schéma du cantilever fabriqué grâce à sa libération par le procédé de la couche sacrificielle. Les flèches rouges montrent le résultat du mouvement du cantilever subissant une déformation.

Le SOI choisi doit donc avoir plusieurs critères :

- Les différentes épaisseurs du silicium et de l'oxyde doivent correspondre à la morphologie du capteur souhaité et doivent pouvoir être façonnés en salle blanche ;
- La couche de silicium doit être polie, un dopage précis en bore assure à la fois une correcte cristallisation de la couche de quartz et une conductivité électrique.

Matériau semi-conducteur par excellence, la couche de silicium sert également d'électrode inférieure (voir section II.). Le SOI retenu pour cette étude a les caractéristiques suivantes :

Tableau 1, Caractéristique du SOI utilisé dans ces travaux de thèse

Orientation	{100}
Polish	Single Side Polished
Epaisseur	675 μm
Resistance	1 – 10 $\Omega.\text{cm}^{-1}$
Caractéristique	Device (Si) : 2 μm , Box (SiO_2): 500 nm

1.2. Contrôle et adaptation de la microstructure de la couche d' α -quartz

L'aboutissement du procédé sur SOI non couplé avec l' α -quartz suggéra que la rugosité du substrat, celle-ci ne dépassant pas quelques nanomètres, était un critère primordial. Ainsi, l'évolution de la rugosité de la couche d' α -quartz épitaxié a été épitaxié en fonction des différents paramètres chimiques. Les résultats ont montré que la concentration du catalyseur le strontium Sr^{2+} R_{Sr} , composant chimique essentiel du procédé sol-gel, avait une influence sur la morphologie de la couche, modifiant sa microstructure et donc sa rugosité, appelée R_{ms} (figure 25.a)⁹.

Cette étude a mis en lumière la dépendance entre R_{Sr} et la microstructure de la couche d' α -quartz (figure 25.a). Ainsi, une couche poreuse d' α -quartz réalisée avec une concentration de strontium de 0,033 permet d'obtenir une rugosité de 4,6 nm (figure 25.b) contrairement à une couche dense d' α -quartz ($R_{\text{Sr}}=0.1$) qui possède une rugosité de 25,7 nm (figure 25.c). Une concentration de strontium $R_{\text{Sr}}=0.033$ sera donc utilisée par la suite afin d'obtenir une couche poreuse avec une faible rugosité.

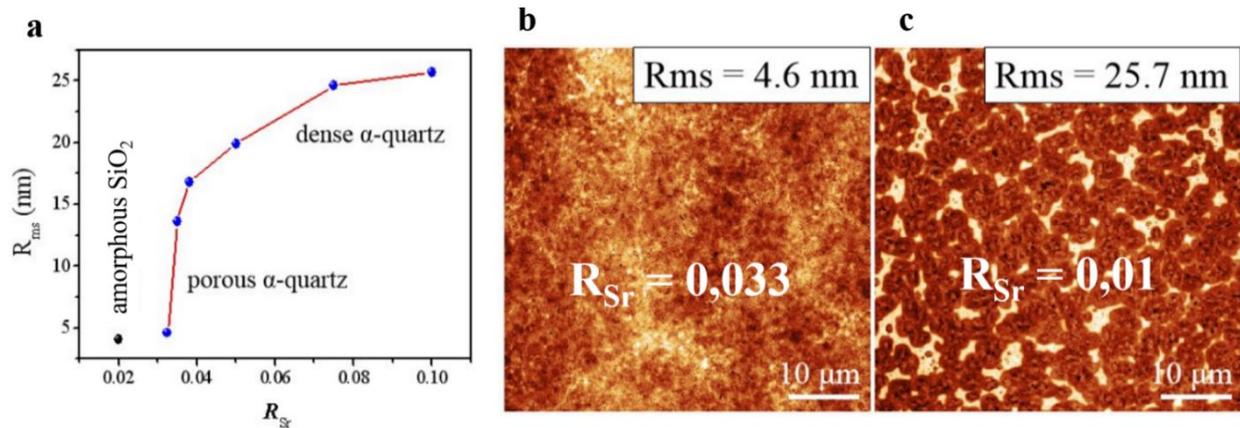


Figure 25, Etude topographique pour différentes concentrations de strontium, R_{Sr} . Relation entre R_{Sr} et la rugosité d'une couche (Rms) (a), Image AFM topographique d'une couche poreuse avec $R_{Sr}=0.033$ avec le Rms le plus faible (b), Image AFM topographique d'une couche dense avec $R_{Sr}=0.1$ présentant le Rms le plus élevé (c)⁹.

1.3. Optimisation de l'épaisseur de la couche d' α -quartz

L'épaisseur de la couche d' α -quartz est un critère déterminant puisque la fréquence et le signal piézoélectrique du futur capteur dépendront fortement de cette dimension. Cependant, le procédé de dépôt par solution chimique de couches d' α -quartz était limité à une valeur d'épaisseur maximale de 300 nm⁹. Ainsi, une méthode de dépôt multi couches capable de contrôler et d'augmenter l'épaisseur des couches d' α -quartz jusqu'à l'échelle du micromètre a été développé par Zhang *et al.*⁹

La méthode multicouche permet d'obtenir une couche d' α -quartz de 800 nm d'épaisseur (figure 26.a et 26.b). Cette technique permet d'augmenter la qualité cristalline de la couche déposée comme le prouve la diminution du désalignement des domaines de la matière avec l'augmentation des couches déposées (figure 26.c). De plus, la cristallinité et l'orientation des cristaux sont conservés (figure 26.d).

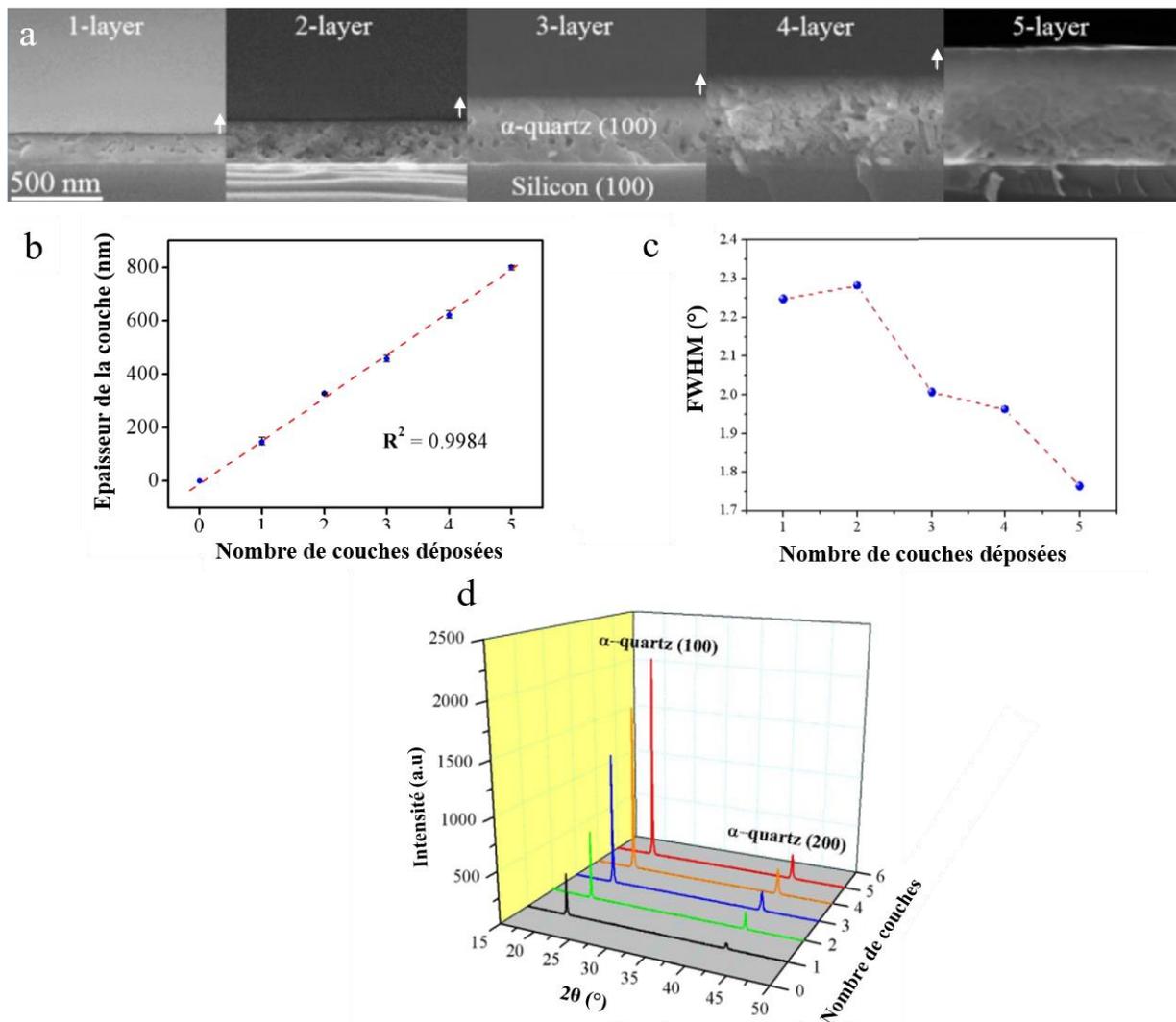


Figure 26, Étude de l'épaisseur du dépôt multicouche. Images MEB de la section transversale des couches de α -quartz préparées avec différents nombres de couches déposées (a), Augmentation linéaire de l'épaisseur avec l'ajout du nombre de couches déposées (b), Mesure de la FWHM pour différents échantillons multicouches basée sur l'analyse de la courbe de basculement (c), Analyse par diffraction XRD $\theta - 2\theta$ montrant l'augmentation linéaire des réflexions α -quartz(100) lorsque le nombre de couches augmente (d)⁹

Ainsi, le couplage de la micro fabrication avec l'épitaxie par chimie douce a permis d'optimiser différents paramètres rendant la couche d' α -quartz plus épaisse et plus poreuse avec une faible rugosité rendant l' α -quartz produit par chimie douce adapté aux techniques de micro usinage.

1.4. Nanostructuration de l' α -quartz sur substrat SOI

L'obtention d'une couche d' α -quartz nano structurée épitaxié sur substrat SOI est possible grâce à la combinaison d'une méthode chimie douce (le procédé sol gel en multi déposition) avec la méthode Nano Imprint Lithography (NIL) (figure 28). Cette méthode est basée sur l'utilisation de tampons. Ces derniers servent à réaliser la nano impression douce sur la couche de silice qui se cristallise en α -quartz après un traitement thermique à 1000°C (figure 28.2-4). Ces procédés d'épitaxie par procédé sol-gel et de nanoimpression douce sont détaillés dans le chapitre 6 Matériels et Méthode dans la section I.1.1. Procédé du cantilever : de l'épitaxie de l' α -quartz jusqu'au micro usinage du dispositif. Les images de microscopie électronique en transmission en haute résolution (METHR) de la figure 27 montrent les couches d' α -quartz 1,2 μm d'épaisseur (composées de 600 nm de couche dense et de 600 nm de couche nanostructurée) épitaxiées sur le substrat SOI avec une interface cohérente entre le matériau actif et le silicium.

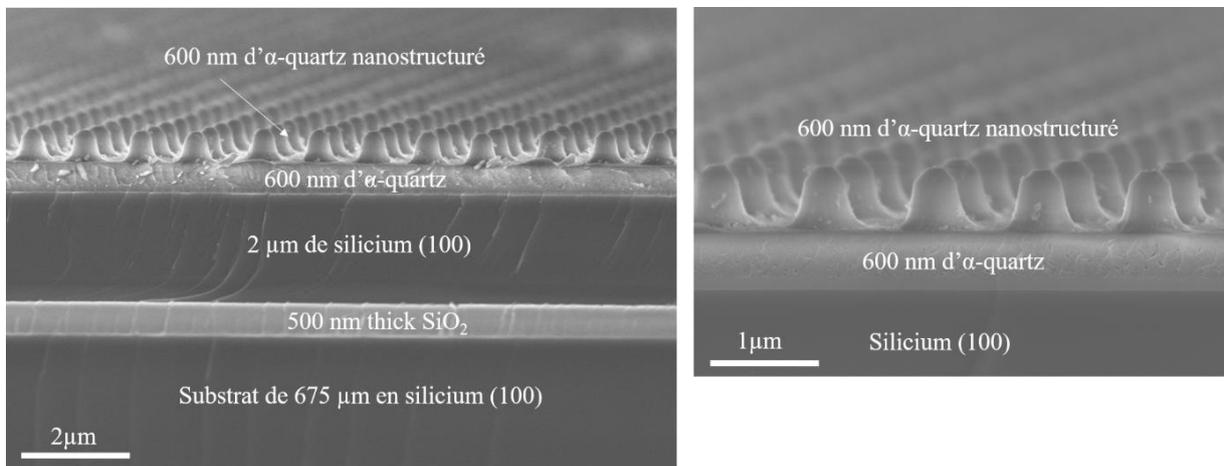


Figure 27, Image METHR de la tranche d'un substrat SOI ayant une couche de quartz épitaxiée et nanostructurée

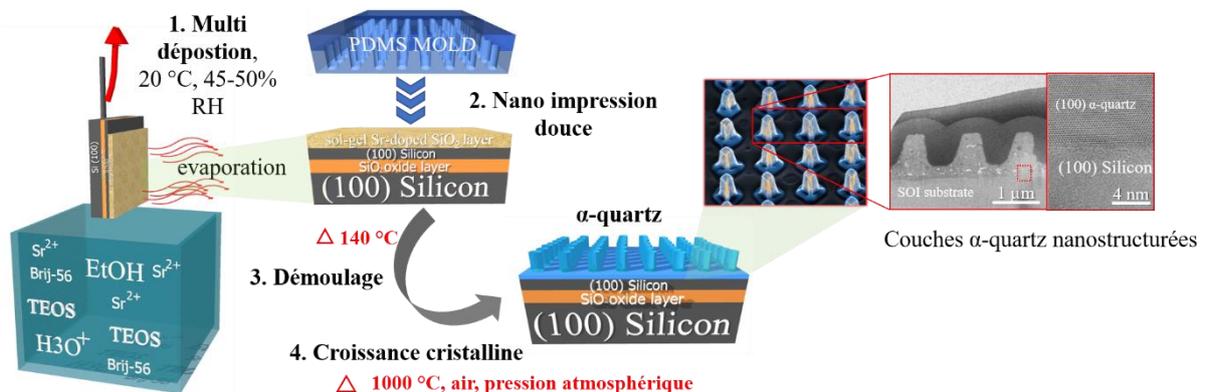


Figure 28, Dépôt multicouche d'une solution de Sr-silice sur un substrat SOI par trempage, suivi de la nano impression de la couche par le procédé NIL. Le recuit de l'échantillon à 1000 °C permet la cristallisation de la couche de quartz nanostructurée.

1.5. Analyse de la piézoélectricité de la couche par DPFM

L'activité piézoélectrique des couches épitaxiées de quartz sur SOI a été évaluée en utilisant la microscopie à force piézoélectrique directe (DPFM) (figure 29), une méthodologie puissante récemment développée par notre équipe en collaboration avec l'institut de science des matériaux de Barcelone (ICMAB), qui permet de quantifier la constante piézoélectrique des couches minces d_{33} au travers de l'effet piézoélectrique direct et à l'aide d'une pointe d'AFM ¹⁰³. La figure 29.a illustre que lorsqu'une force non constante F est appliqué sur la couche nanostructurée de quartz, un courant Q est mesuré, preuve de la fonction piézoélectrique du matériau étudié selon l'équation : $Q=2d_{33}.F$. Ce courant est positif lorsque la valeur de la force augmente et deviendra négatif lorsque la force diminue. La figure 29.b prouve le niveau élevé d'homogénéité et de reproductibilité de cette expérience après avoir effectué nombreux cycles. A partir de la quantification de la charge piezo-générée par application d'une force, un d_{33} de $4 \pm 2 \text{ pC.N}^{-1}$ de la couche d' α -quartz est obtenu. Les constantes piézoélectriques référence du quartz massif sont $d_{11} = 2.3 \text{ pC.N}^{-1}$ et $d_{14} = - 0.7 \text{ pC.N}^{-1}$ ¹⁰⁴ rendant les valeurs obtenues par DPFM cohérentes.

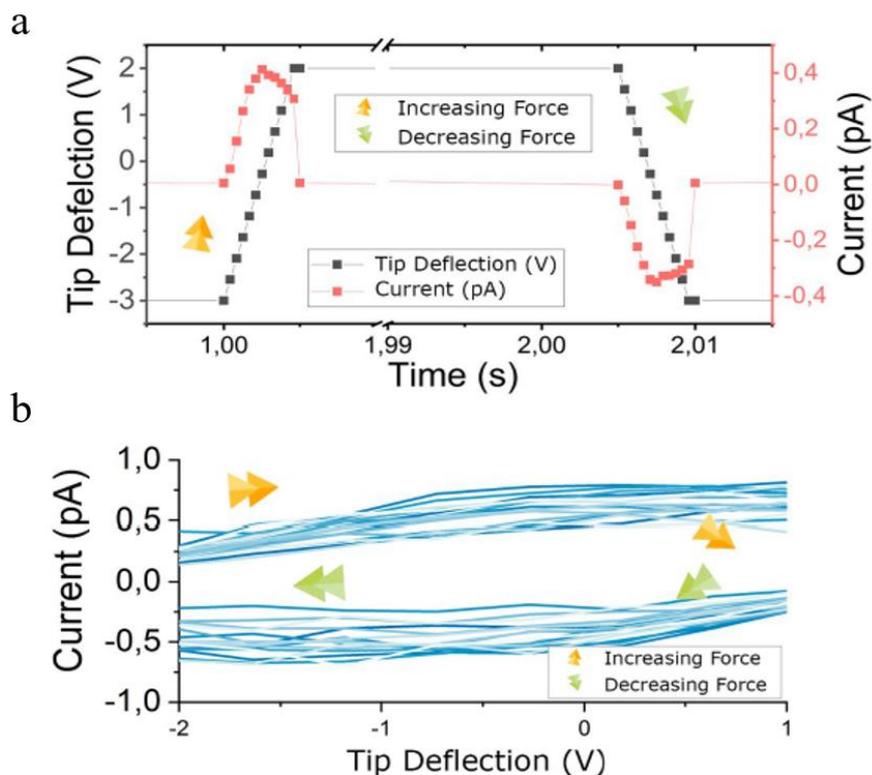


Figure 29, Evaluation de l'activité piézoélectrique de la couche mince épitaxiale de quartz avant le procédé de micro fabrication en utilisant la méthode de DPFM (Direct Piezoelectric Force Microscopy). Données de spectroscopie à événement unique représentant la force appliquée(déviatation de la pointe) et le courant (pA) en fonction du temps (s) (a) Profils de courant obtenus à partir de plusieurs expériences de spectroscopie consécutives comme décrit dans a (b)

La constante piézoélectrique de couches de quartz nanostructures a également été calculée par la méthode plus classique PFM (*microscopie a force piézoélectrique*) (figure 30). Il s'agit d'une mesure indirecte au travers de l'effet piézoélectrique converse, où une pointe d'AFM métallique statique applique un courant alterne dans la couche de quartz pour la faire vibrer ¹⁰⁵. La valeur obtenue pour le d_{33} est de $2 \pm 0.5 \text{ pm.V}^{-1}$ ce qui reste du similaire à la valeur obtenue par la technique DPFM.

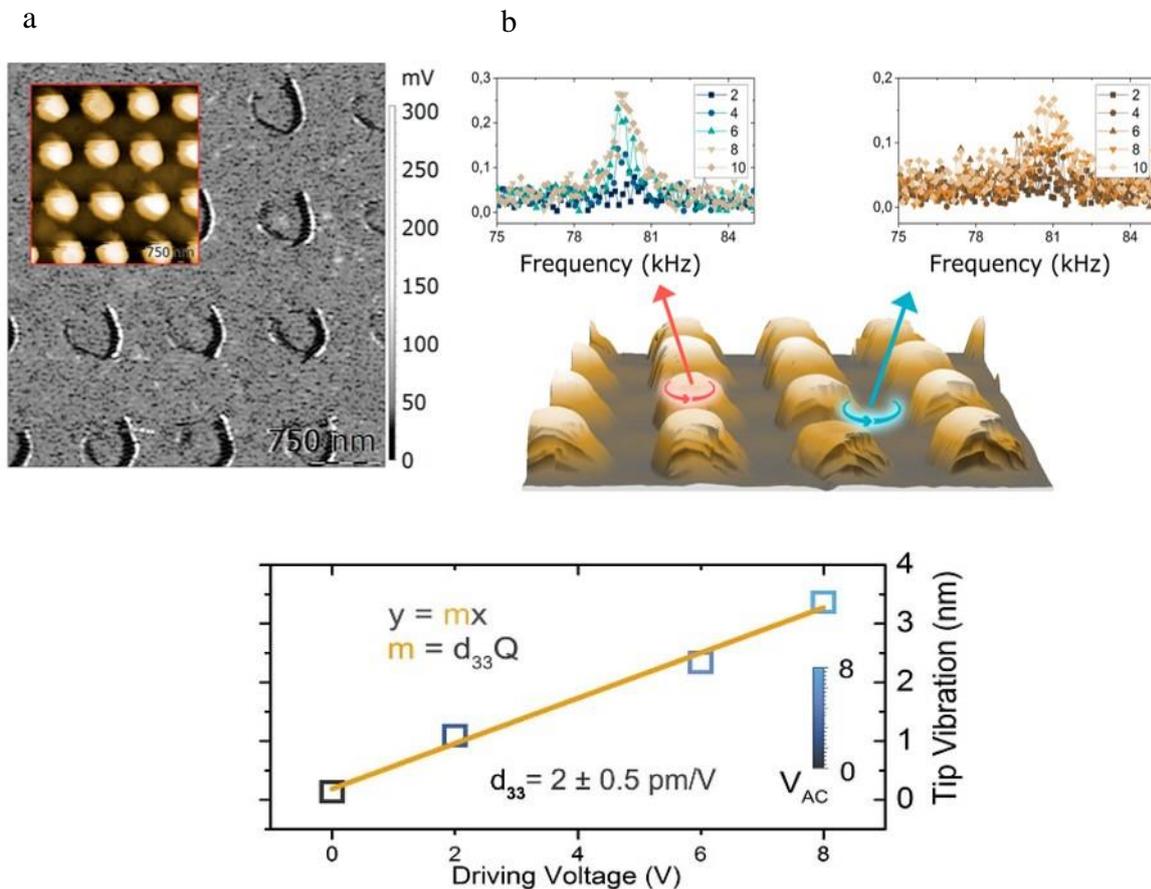


Figure 30, Réponse piézoélectrique des couches de quartz nanostructurées épitaxiées par le procédé lithographique NIL. (a) Amplitude et topographie PFM enregistrées simultanément lors de l'application d'une tension alternative pointe-substrat de 10 V, montrant une zone similaire au niveau de vibration de la pointe au niveau de la couche inférieure et des nanostructures supérieures. Mesures de spectroscopie de pointe enregistrées sur le dessus des structures et la couche inférieure pour différentes polarisations appliquées. (b) Les données montrent une augmentation de l'amplitude de la fréquence de résonance PFM avec une augmentation de la polarisation appliquée, confirmant notre attente que la fonctionnalité piézoélectrique est préservée.

II. Procédé de micro fabrication du capteur piézoélectrique

Une fois que les étapes d'intégration par épitaxie de l' α -quartz sur SOI, de nanostructuration par nano impression douce et d'analyse de piézoélectricité ont été réalisées, vient l'étape de micro fabrication du capteur. Il est fondamental que l'ensemble de la séquence technologique soit réalisée dans un environnement contrôlé.

La figure 31 présente les 5 étapes combinant des techniques de chimie douce et de micro fabrication permettent la création complète du dispositif piézoélectrique. Toute la procédure est présentée, de la structure atomique de l' α -quartz s'épitaxiant grâce à sa conformité avec les paramètres de maille du Si(100) jusqu'au capteur fonctionnel. Parmi ces 5 étapes, les 4 premières étapes utilisent la chimie douce, permettant la croissance de l' α -quartz nanostructuré sur Si(100) par le procédé de multi déposition, la nano-impression douce par tampon, le démoulage et la croissance cristalline par traitement thermique. La 5^{ème} étape est le procédé de micro fabrication permettant l'aboutissement du micro capteur résonant ayant la morphologie d'un cantilever.

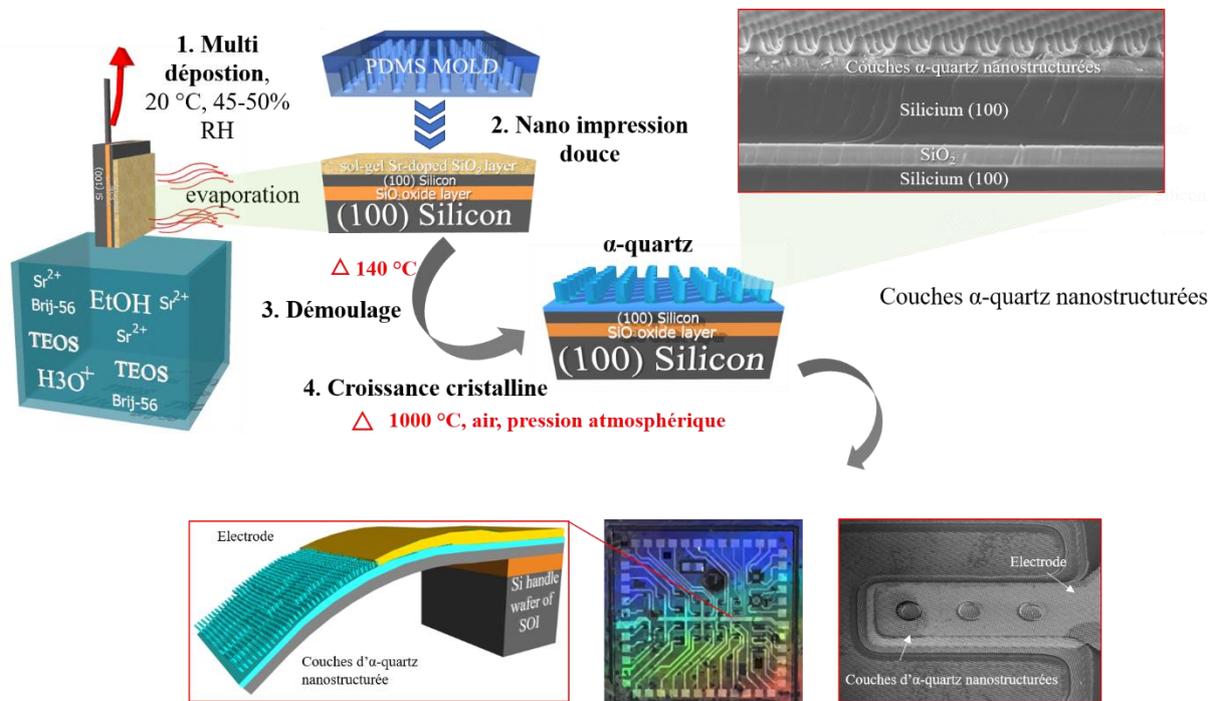


Figure 31, Schémas généraux de la synthèse et de la microfabrication de cantilever de quartz nanostructuré. Dépôt multicouche d'une solution de Sr-silice sur un substrat SOI par trempage, suivi de l'impression du film par le procédé NIL. Le recuit de l'échantillon à 1000 °C permet la cristallisation du film de quartz nanostructuré. Enfin, un cantilever en quartz nanostructuré est fabriqué. L'image optique colorée correspond au motif de nanostructuration sur la surface du dispositif qui est associé à la diffraction de la lumière naturelle par les nanopiliers de quartz.

La partie suivante les étapes mises en place afin d'obtenir le micro-capteur sous forme de cantilever. Il expose le processus du procédé de micro-fabrication.

2.1. Etapes technologiques de micro fabrication du micro capteur piézoélectrique en α -quartz

Ces étapes sont réalisées au sein de la Centrale de Technologie en Micro et nanotechnologie (CTM) de l'Université de Montpellier.

Quatre étapes de micro fabrication sont nécessaires pour obtenir le cantilever (figure 23) à partir du substrat SOI avec l' α -quartz épitaxié (figure 22). Ce procédé enchaîne des étapes de photolithographie (réalisées à partir d'un masque spécifique) puis de gravure physique (reactive ion etching (RIE) ou chimique (via acide fluorhydrique).

La première étape consiste à graver une surface du quartz pour créer une zone de contact avec le silicium grâce à une première étape de photolithographie et de gravure plasma (reactive ion etching – RIE).

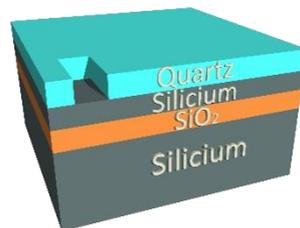


Figure 32, Schéma de l'étape 1 du procédé de micro fabrication

La deuxième étape permet le dépôt d'une double couche de métaux composée de 50 nm de chrome (couche d'accroche) et de 120 nm de platine sur le quartz par lift off (partie jaune de la figure 33). Le design du deuxième niveau de photolithographie permet de créer deux électrodes distinctes, une déposée directement sur l' α -quartz, l'autre contactant la couche de silicium.

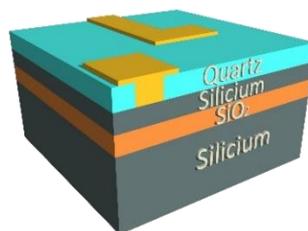


Figure 33, Schéma de l'étape 2 du procédé de micro fabrication

La troisième étape grave successivement une couche de quartz puis les 2 μm de silicium pour créer une ouverture sur le SiO_2 grâce à une troisième lithographie et une deuxième gravure physique par plasma RIE.

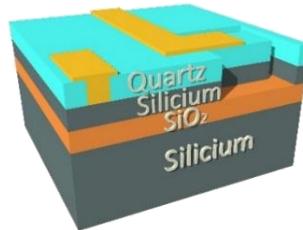


Figure 34, Schéma de l'étape 3 du procédé de micro fabrication

La quatrième étape consiste à enlever les 500 nm de SiO₂ grâce à une attaque chimique via l'acide fluorhydrique afin de réaliser la suspension nécessaire à la création de la poutre. Cette étape nécessite une quatrième photolithographie. L'attaque chimique par acide fluorhydrique la rend complexe, l'aspect dangereux de cet élément chimique demande en effet beaucoup de précautions.

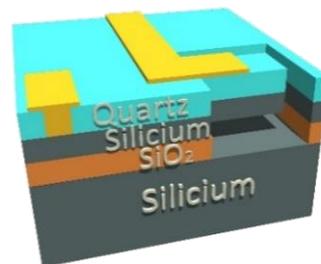


Figure 35, Schéma de l'étape 4 du procédé de micro fabrication

Malgré son apparence simple, ce procédé a demandé un an et demi de mises au point en salle blanche, la Centrale de Micro et Nano Technologie de Montpellier (CTM) de l'IES. La partie micro usinage d'un tel capteur n'avait pas encore investiguée au sein de l'équipe, le développement technologique était entièrement à concevoir. La mise en place d'un procédé de micro fabrication est une étape longue et complexe. De plus, chaque étape de ce procédé représente un enjeu scientifique important car le quartz épitaxié n'est pas un matériau courant pour la micro fabrication. Ainsi, peu de littérature existe sur le sujet et le comportement du quartz face aux diverses manipulations comme les gravures plasmas ou chimiques est encore méconnu. Plusieurs verrous technologiques sont apparus demandant différentes phases d'essais. Les sections suivantes décrivent les différentes difficultés rencontrées et les solutions mises en place pour lever les verrous technologiques.

Afin de simplifier le travail d'investigation, le procédé de micro fabrication a d'abord été mis au point sur une couche d' α -quartz dense sans nano structuration.

2.1.1. Succès des trois premières étapes du procédé de micro fabrication du cantilever

Les trois premières étapes n'ont pas présenté de difficultés majeures comme le montrent les images MEB de la figure 36. Elles consistent en une alternance classique de photolithographie, de gravure plasma et dépôt d'électrode via un lift-off. La difficulté technique fut l'alignement qu'il est nécessaire de maîtriser entre les différents niveaux de masquages afin de ne pas compromettre la morphologie de la structure finale.

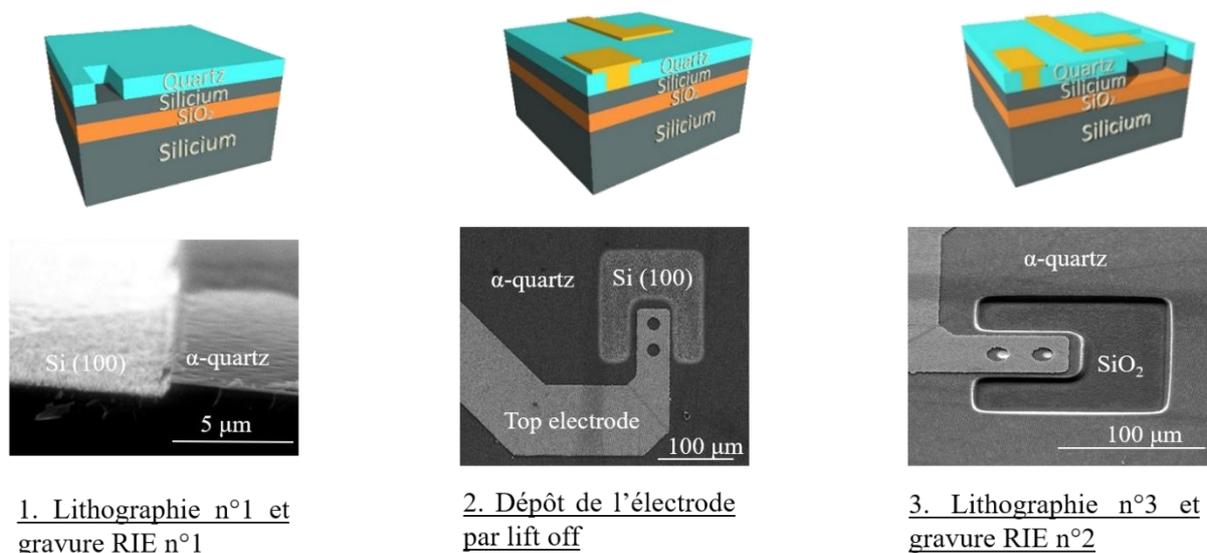
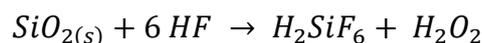


Figure 36, Images MEB correspondant aux trois premières étapes du procédé de micro fabrication

2.1.2. Non sélectivité de la gravure humide par acide fluorhydrique

La dernière étape est la plus compliquée, il s'agit de l'attaque chimique à l'acide fluorhydrique (figure 35). En effet à ce stade de fabrication, se trouve une couche de quartz couplée à une électrode en chrome/platine reposant sur un support SOI. Le but de la gravure chimique est de créer la suspension en retirant la couche d'oxyde de silicium. L'acide fluorhydrique réagit très vite avec le SiO_2 en le désintégrant selon l'équation :



Or, la formule chimique du quartz est également SiO_2 , ce qui le rend vulnérable face à cette attaque même si cet élément se présente sous une forme cristallisée. L'acide fluorhydrique attaque et amorphise le quartz et altère sa qualité ainsi que ses propriétés piézoélectriques. Il est donc primordial de le préserver. De plus, cet acide attaque le chrome avec dégagement d'hydrogène (seuls le platine, l'or, l'argent, le mercure ne sont pas attaqués¹⁰⁶). Ainsi, l'électrode peut facilement partir.

Les images MEB de la figure 37, montrent l'impact de 30 secondes d'attaque chimique avec de l'acide fluorhydrique (HF) à 40% alors que l'échantillon a été préalablement projeté par de la résine AZ2020. Il apparaît clairement que le chrome est désintégré par le HF aboutissant au retrait de l'électrode comme le montre la figure 37. De plus, la résine commence à partir ce qui provoque une infiltration du HF au niveau de l' α -quartz retirant ainsi le matériau actif. Ce résultat présente le premier challenge du procédé de micro fabrication de cette thèse. Il faut suspendre le cantilever en désintégrant l'oxyde par acide fluorhydrique sans abîmer la couche de quartz et son électrode. Cette étape n'est pas triviale car l'acide fluorhydrique reste l'élément le plus dangereux se trouvant dans une salle blanche mais le plus efficace en termes de gravure chimique d'oxyde. En effet, il permet une gravure isotropique, particulièrement adaptée dans le cadre de réalisation de suspension. La mise au point d'un procédé de micro fabrication demande beaucoup de temps et diverses batteries de tests. Le premier capteur a été réalisé après 1 an et demi d'essais grâce aux déblocages des trois points clés expliqués dans la partie suivante.

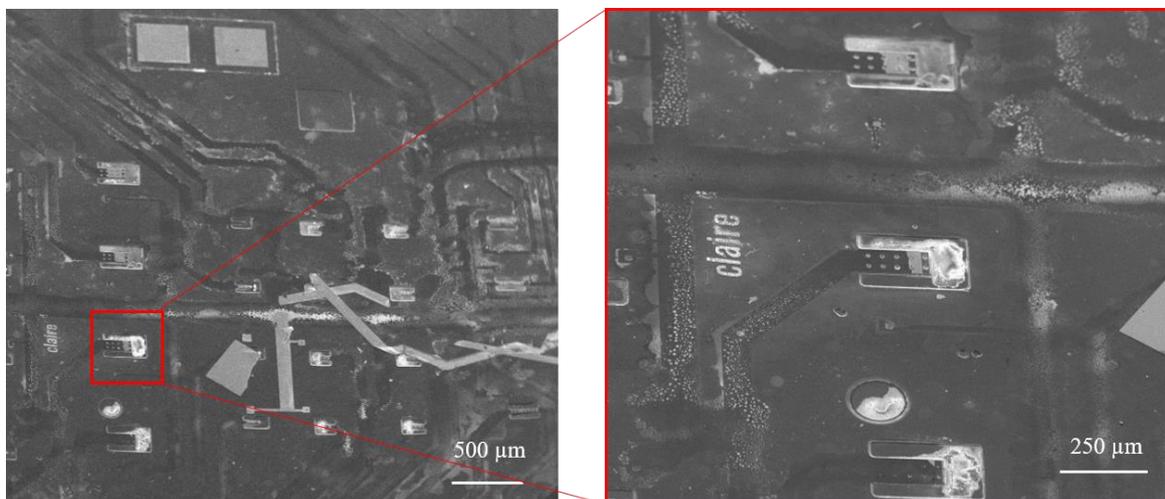
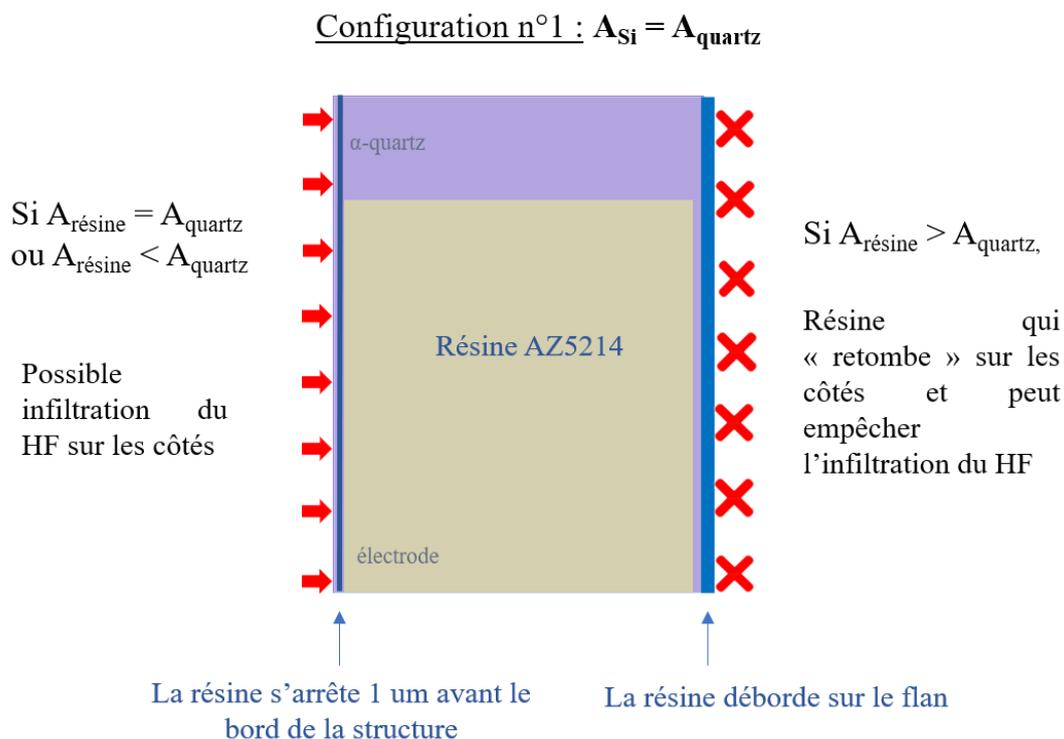


Figure 37, Image MEB du substrat après 30 sec dans l'acide fluorhydrique 40%

2.2. Résolution du problème de non sélectivité de la gravure humide lors de la dernière étape du procédé de micro fabrication

2.2.1. Système de protection de la couche d' α -quartz

Le premier masque de photolithographie dessiné permettait la protection de la surface du quartz lors de l'attaque acide. Après plusieurs essais, il s'est avéré que seule la surface de la couche d' α -quartz était protégée mais pas ses côtés. Cette dernière est certes d'une épaisseur nanométrique mais cela suffisait pour permettre l'infiltration de l'acide fluorhydrique. Il est donc essentiel de protéger les côtés latéraux de la surface du quartz, comme le montrent les configurations 1 et 2 représentant une coupe vue de dessus.

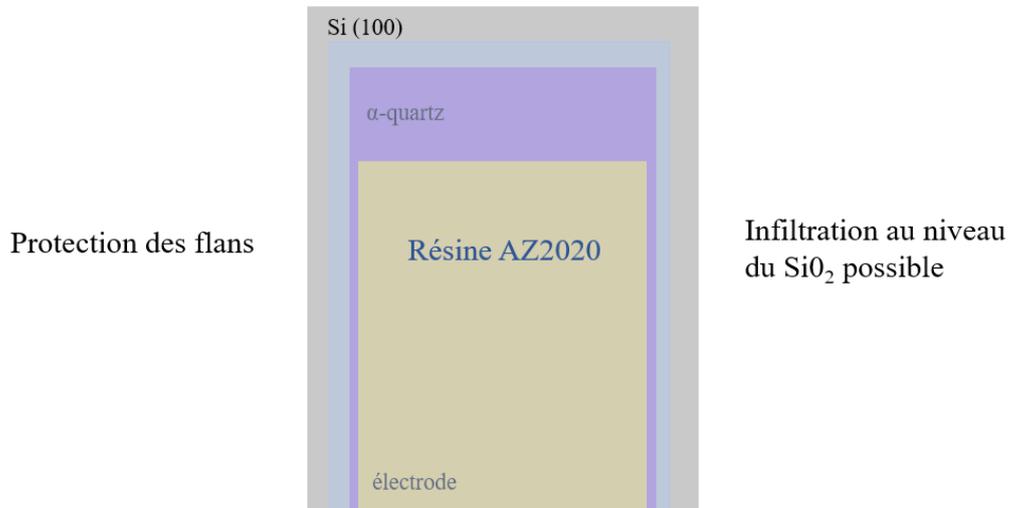


Le premier masque de photolithographie fait que la surface du silicium A_{Si} (et de l'oxide A_{SiO_2}) sur laquelle est épitaxié la surface de l' α -quartz A_{quartz} ont exactement les mêmes dimensions, soit $A_{Si} = A_{SiO_2} = A_{quartz}$. De plus, ce masque provoque un dépôt de résine, $A_{résine}$ égale à la surface de l' α -quartz tel que $A_{résine} = A_{quartz} = A_{Si} = A_{SiO_2}$.

- Si $A_{résine} = A_{quartz}$ ou si $A_{résine} < A_{quartz}$ alors les côtés de la surface de quartz ne sont pas protégés, provoquant ainsi une infiltration de l'acide fluorhydrique dans la couche.
- Si $A_{résine} > A_{quartz}$ alors $A_{résine} > A_{Si}$ par conséquent $A_{résine} > A_{SiO_2}$, alors la résine couvre les côtés du quartz mais également ceux de la couche de silicium et de l'oxide, bloquant l'infiltration de l'acide fluorhydrique et empêchant ainsi la suspension du cantilever.

Ainsi, comme l'explique le schéma de la configuration 1, si $A_{Si} = A_{SiO_2} = A_{quartz}$ alors le procédé de micro fabrication n'est pas possible.

Configuration n°2 : $A_{Si} > A_{quartz}$



Pour protéger les côtés latéraux de la couche d'α-quartz sans bloquer l'infiltration de l'acide fluorhydrique dans la couche d'oxyde, il faut donc que $A_{Si} > A_{quartz}$ et que $A_{Si} > A_{résine} > A_{quartz}$. La configuration 2 montre que la couche de résine peut venir « enrober » la couche de quartz (protégeant ainsi ses flans) en se déposant sur le silicium sans bloquer l'accès de l'acide fluorhydrique à l'oxyde permettant ainsi la suspension du cantilever.

La figure 38 illustre le procédé en vision latérale.

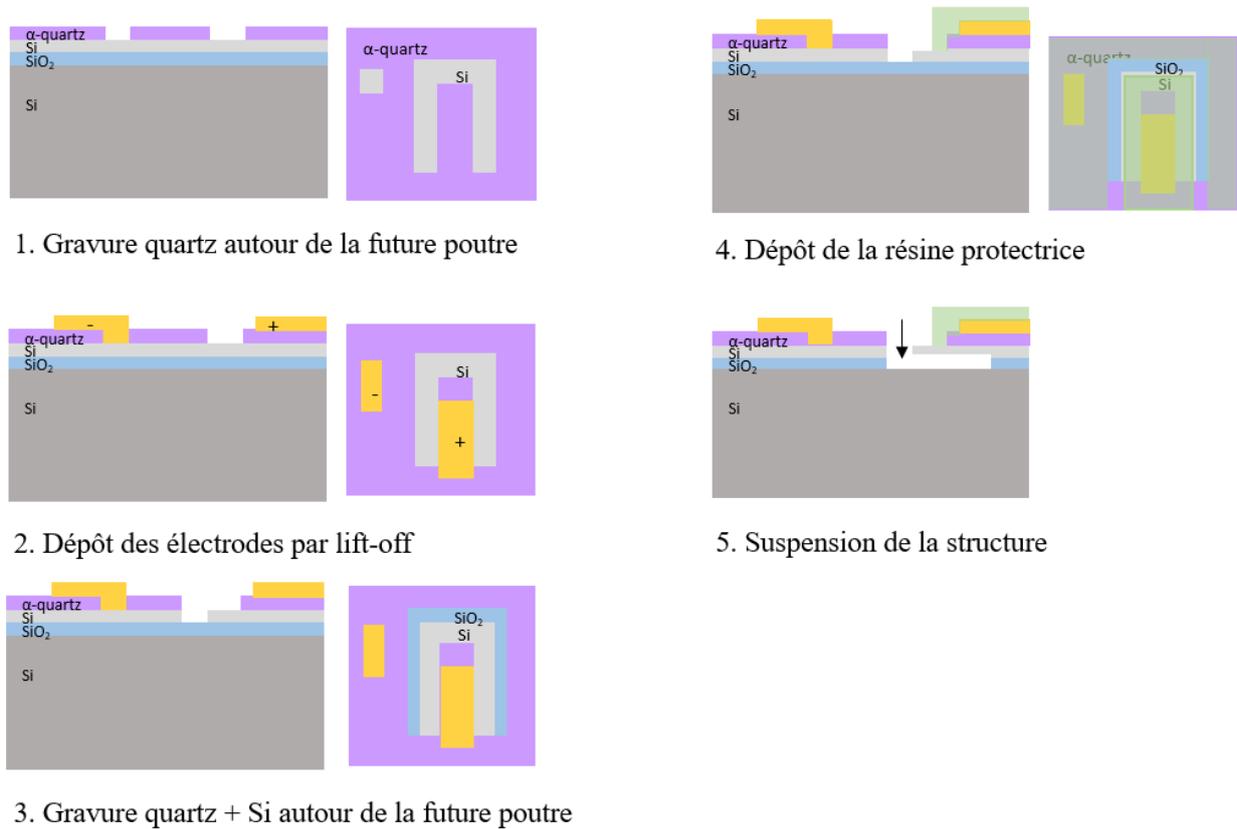


Figure 38, Schéma représentant les modifications du procédé de micro fabrication

Un 2ème masque de photolithographie a donc dû être dessiné afin d'insérer cette « marche » en Si qui permet la protection des cotés latéraux du quartz tout en assurant l'infiltration du HF au niveau de la couche du SiO₂ et ainsi permettre la suspension du cantilever.

2.2.2. Utilisation d'une solution d'acide fluorhydrique à plus basse concentration

Au début du projet, il a été décidé que seule la concentration 40% de l'acide fluorhydrique (HF) serait utilisée dans le cadre de cette étude. En effet, la cinétique du HF dosé à 40% et à 20% a été déterminé expérimentalement. Il en résulte que l'HF 40% a une vitesse de gravure de 929,4 nm.mn⁻¹ contre 184,3 nm.mn⁻¹ pour le HF 20%. Le HF 40% est donc 5 fois plus rapide que le HF 20% dont la concentration volumique a été divisée par 2. Aux vues des dimensions de certaines structures du masque et de la cinétique de l'acide, six minutes d'attaque chimique suffisaient. Ce temps semblait raisonnable et la manipulation parfaitement réalisable. A cet instant de l'étude, les tests effectués laissaient supposer que le maintien de la résine sur la surface du quartz dépendait de la microstructure de la couche, celle-ci devant être parfaitement plane. La résine photosensible alors retenue était la AZ5214 (ce choix et son évolution seront expliqués plus en détail dans la section 2.3.3). Or comme expliqué dans la section 2.2., malgré les nombreuses tentatives, ce procédé n'a jamais abouti. L'utilisation de l'HF 40% a été remis en question au profit de l'HF BOE (*buffered oxide etch*), acide fluorhydrique 7:1 ayant une cinétique plus lente, 130 nm.mn⁻¹ et étant moins agressive envers le substrat. Le temps

nécessaire à la gravure a donc dû être rallongé au bénéfice de l'utilisation d'une solution plus « douce ». Ce dernier a été estimé à 150 min après plusieurs essais.

2.2.3. Résine photosensible plus résistante

Lors des phases de tests, un développement technologique important a permis de déterminer empiriquement les meilleures conditions expérimentales pour réaliser la gravure humide par acide fluorhydrique. Un processus se basant sur la résine AZ5214 combiné à l'utilisation de l'HF 40 % a été élaboré en premier lieu. Cette résine est l'une des plus complexes et demande un protocole lourd à réaliser pour permettre sa réversibilité¹⁰⁷. L'abandon de l'utilisation de l'HF 40 % au profit de l'HF BOE permet d'utiliser une résine photosensible plus classique, la AZ 2020. Un deuxième processus a été établi afin de trouver l'épaisseur optimale de l'AZ 2020 pour qu'elle résiste pendant 150 min. En étant centrifugé à 2000 rpm, son épaisseur atteint 2,3 μm , puis une vitrification de 15min à 125°C permet de renforcer son adhérence au quartz et sa solidité.

2.2.4. Aboutissement du capteur

Ainsi, l'optimisation de ces trois points clés a permis l'aboutissement du procédé de micro fabrication du MEMS à base de α -quartz comme le montre l'image MEB de la figure 39. Il s'agit d'une poutre faisant 40 μm de large, 100 μm de long et 2,6 μm d'épaisseur (composée de 600 nm d' α -quartz épitaxié sur 2 μm de Si(100)). La figure 39 est la première image MEB prise du premier capteur en α -quartz dense épitaxié sur Si ayant une structure de poutre suspendue vibrante réussie.

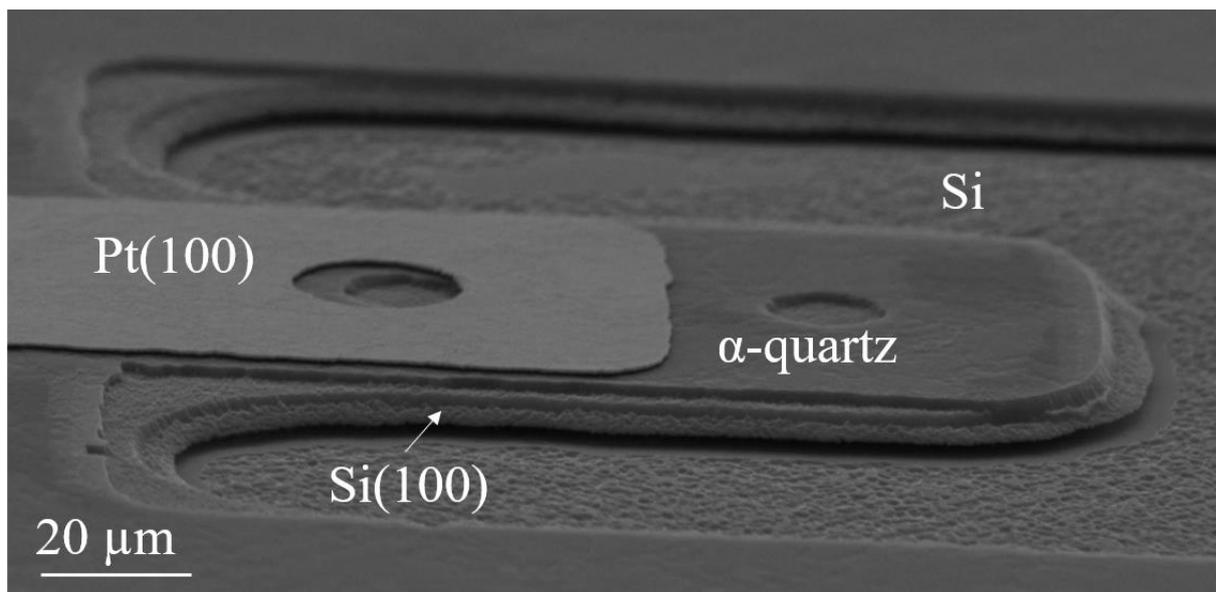


Figure 39, Image MEB du premier dispositif réussi de cette thèse

2.3. Adaptation du procédé de micro fabrication à la nanostructuration

Une fois le procédé de micro fabrication validé avec une couche d' α -quartz dense, il a fallu le tester sur une couche d' α -quartz nano structuré. Le changement principal résidait dans l'épaisseur de la couche de l' α -quartz. Cette dernière a doublé d'épaisseur, passant de 600 nm à 1,2 μm , rendant la première gravure RIE plus longue. La résine photosensible utilisée devait donc être plus épaisse afin de tenir plus longtemps lors de cette gravure. L'AZ2020 a été changé au profit de l'AZ2070 résine négative donnant une épaisseur de 7 μm lorsqu'elle est centrifugée à 4000 rpm. En effet, l'AZ2020 (donnant une épaisseur de 2 μm) n'était pas suffisamment robuste et était complètement retirée avant que la couche de quartz soit intégralement gravée. Le matériau piézoélectrique était donc endommagé réduisant ainsi les capacités et fonctionnalités du futur capteur. Également, la gravure RIE doit être parfaitement contrôlée grâce au suivi laser qui renseigne sur l'évolution du retrait du quartz. L'image SEMFEG (MEB à émission de champ) de la figure 40 montre l'aboutissement et la réalisation du premier micro capteur résonant à base d' α -quartz nano structuré et épitaxié sur Si(100).

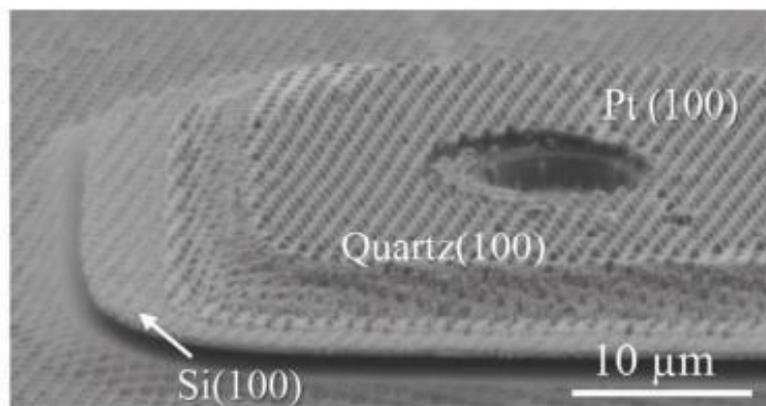


Figure 40, Image SEMFEG (MEB à émission de champ) du premier capteur en α -quartz nano structuré réalisé

2.4. Procédé final de micro fabrication du micro capteur piézoélectrique en α -quartz nanostructuré sous forme de cantilever

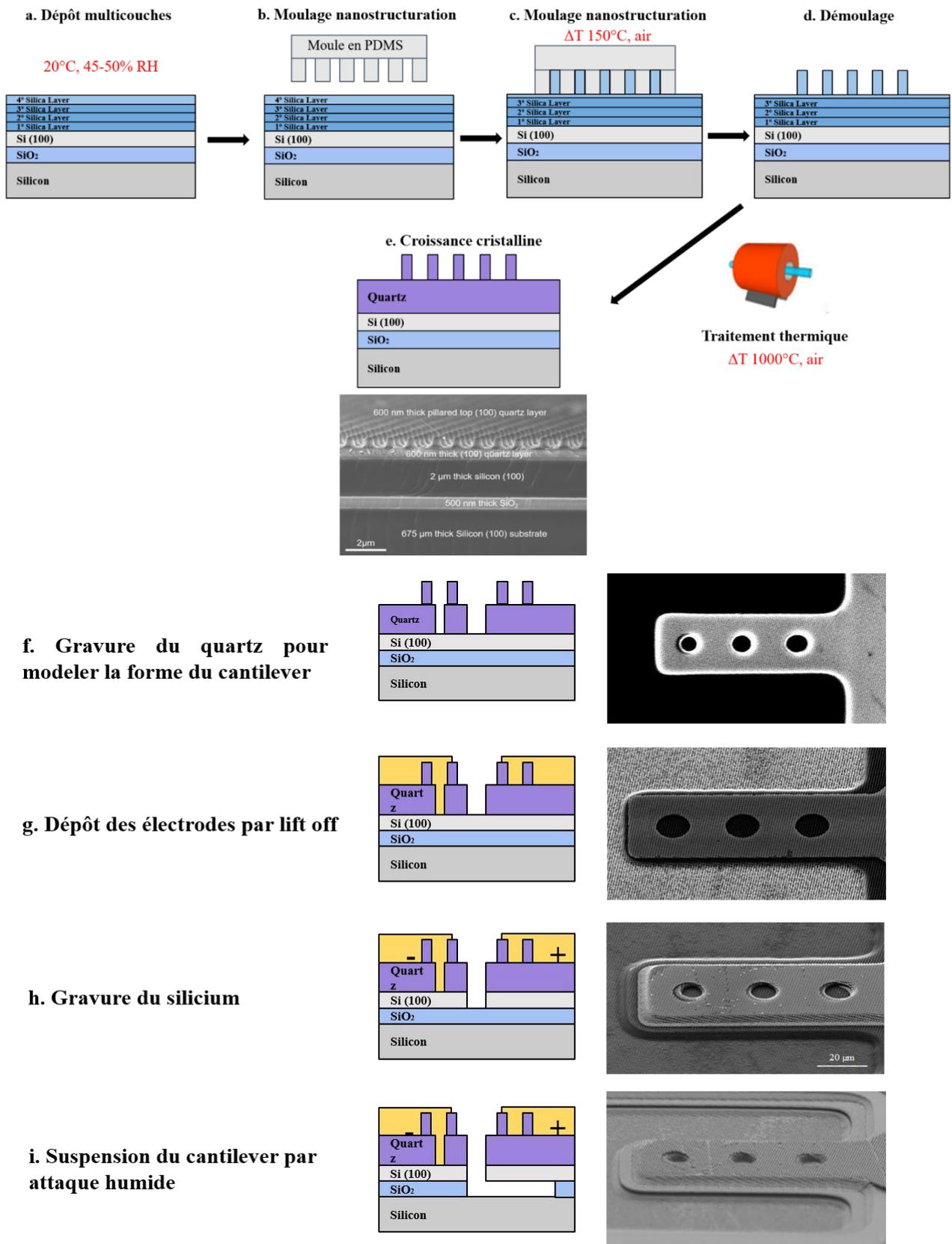


Figure 41, Process flow de l'ensemble du procédé permettant d'aboutir à un capteur en quartz nano structuré

A chaque étape du procédé de micro fabrication (figure 41), l'image MEB associée valide le processus et permet de visualiser l'évolution du procédé permettant de réaliser le cantilever.

Ce procédé (figure 41) a été publié dans le Journal of Visualized Experiments en octobre 2020 dans l'article intitulé « Epitaxial Nanostructured α -Quartz Films on Silicon: From the Material to New Devices » (DOI: 10.3791/61766). Cette vidéo protocole détaille l'ensemble de ce procédé en expliquant chaque étape dans son intégralité avec les équipements et les produits/solutions chimiques spécifiques utilisés. En finalité, une vidéo illustrative a été réalisée mettant en scène l'ensemble des étapes de la partie chimie et de la partie micro fabrication aboutissant à la création du capteur piézoélectrique en α -quartz nanostructuré.

De plus, ce procédé est détaillé dans le chapitre Matériel et Méthode dans la section I.1.1. Procédé du cantilever : de l'épitaxie de l' α -quartz jusqu'au micro usinage du dispositif.

III. Caractérisation physique du capteur piézoélectrique nano structuré

3.1. Caractérisation structurelle par diffraction de rayons-X

Une fois le procédé de micro fabrication achevé, il s'agit de vérifier si celui n'a pas endommagé la qualité cristalline de l' α -quartz ni ses propriétés piézoélectriques. Pour cela, une étude par micro diffraction des rayons X est effectuée dans une poutre individuelle. Cette analyse permet de déterminer la cristallinité, orientation et mosaïcité des couches et d'identifier les différentes phases cristallines.

La figure 42 présente la caractérisation atomique, nano et micro structurelle du cantilever piézoélectrique nanostructuré réalisé (figure 42.a). La figure 42.b. indique que la qualité cristalline du cantilever possédant 600 nm de quartz dense et 600 nm de nano piliers denses et verticaux n'a pas été altéré lors des étapes de photolithographie et de gravure chimique. Le diffractogramme 2D confirme la présence du plan cristallin 100 du platine qui correspond à l'électrode déposé par évaporation par faisceau d'électrons. Le caractère polycristallin de l'électrode en Pt est mis en évidence par un détecteur bidimensionnel sous forme d'un arc de diffraction (petits cristaux poly-orientés qui correspondent à la réflexion (100) de la structure cristalline du platine). On observe aussi grâce au diffractogramme, les plans cristallographiques du quartz (100) et (200) de façon ponctuelle à $2\theta = 20,8^\circ$ pour l' α -quartz (100) et à $2\theta = 42,5^\circ$ pour l' α -quartz (200), preuve que la couche du quartz est bien texturée. Finalement, la réflexion (200) autour de $2\theta = 33^\circ$ du silicium témoigne de la présence du substrat.

Les images de haute résolution MEB de la figure 42.d exposent la conformité et la continuité de l'électrode polycristalline de 150 nm en platine, garantissant un bon signal électrique lors des diverses étapes de caractérisation électromécaniques. L'image MEB de la figure 42.c prouve que l'interface entre l' α -quartz et le silicium est cohérente sans la présence d'une couche d'oxyde native, preuve de l'épitaxie de la phase α -quartz sur Si(100).

La couleur verte de la figure 42.e dans l'image optique correspond à la diffraction de la lumière naturelle produite par l'interaction de la lumière et des nano piliers de quartz qui agissent comme des cristaux photoniques. La figure de pole (figure 42.f) et l'analyse 2D XRD révèlent la même texture et la même valeur FWHM du quartz (100) (FWHM = $1,83^\circ$, figure 42.g) hors du plan des couches avant le processus de micro fabrication (figure 42 f – g).

Ces résultats prouvent que le procédé de micro fabrication n'affecte pas la qualité cristalline du quartz, confirmant la compatibilité entre le procédé de chimie douce appliqué pour la synthèse de couches de quartz et les techniques de micro usinage en salle blanche.

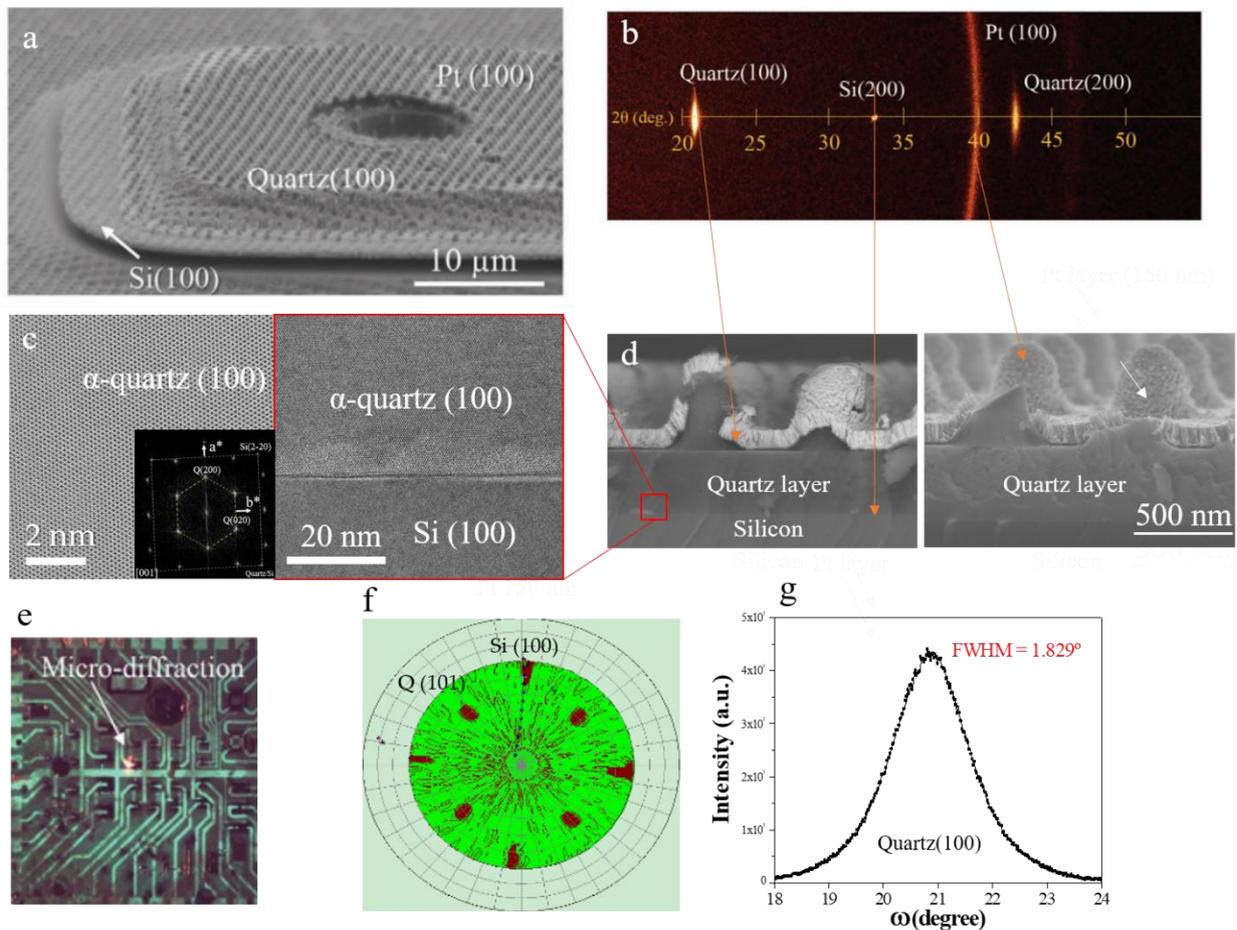


Figure 42, Image SEMFEG d'un cantilever réalisé avec une couche de quartz nanostructurée (a) Diffractogramme XRD $\theta/2\theta$ de la couche de quartz nanostructurée après le procédé de micro fabrication (b) Images METHR de l'interface entre l' α -quartz et le Si(100) (c) Images MET prouvant la continuité de l'électrode en platine sur les piliers de la nanostructure (d) Image optique de la puce entière pendant les mesures de micro diffraction dans la zone pointée par un faisceau laser (e) Figure polaire 2D d'un cantilever nanostructuré α -quartz(100)/Si(100) (f) Rocking courbe du cantilever quartz/si (g)

3.2. Caractérisation structurale par analyse chimiques élémentaire

La figure 43 expose l'analyse chimique élémentaire réalisée sur le cantilever piézoélectrique nanostructuré. La figure 43.a est une image de microscopie électronique à balayage à émission de champ (SEM-FEG) inclinée d'un cantilever nano structuré à base de quartz, où les différentes couches cristallines observées dans le diffractogramme 2D XRD sont mises en évidence : une couche de quartz (100) épitaxiale orientée qui comprend une couche de quartz dense de 600 nm d'épaisseur et une couche de quartz nano structurée de 600 nm d'épaisseur, le substrat de silicium (100) et la couche polycristalline conforme de 150 nm d'épaisseur. La figure 43.b-e présente une analyse de composition réalisée par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) et une cartographie élémentaire. Cette analyse montre que le cantilever contient une composition homogène de Si, O et Pt, ce qui correspond à la couche de quartz piézoélectrique et au revêtement de l'électrode supérieure tandis que le silicium est détecté dans le substrat comme un élément unique.

Ainsi, l'ensemble de ces résultats (figure 42-43) confirment la compatibilité entre le processus de fabrication des MEMS par micro usinage et un matériau piézoélectrique nanostructuré (ou non) synthétisé par un procédé chimique.

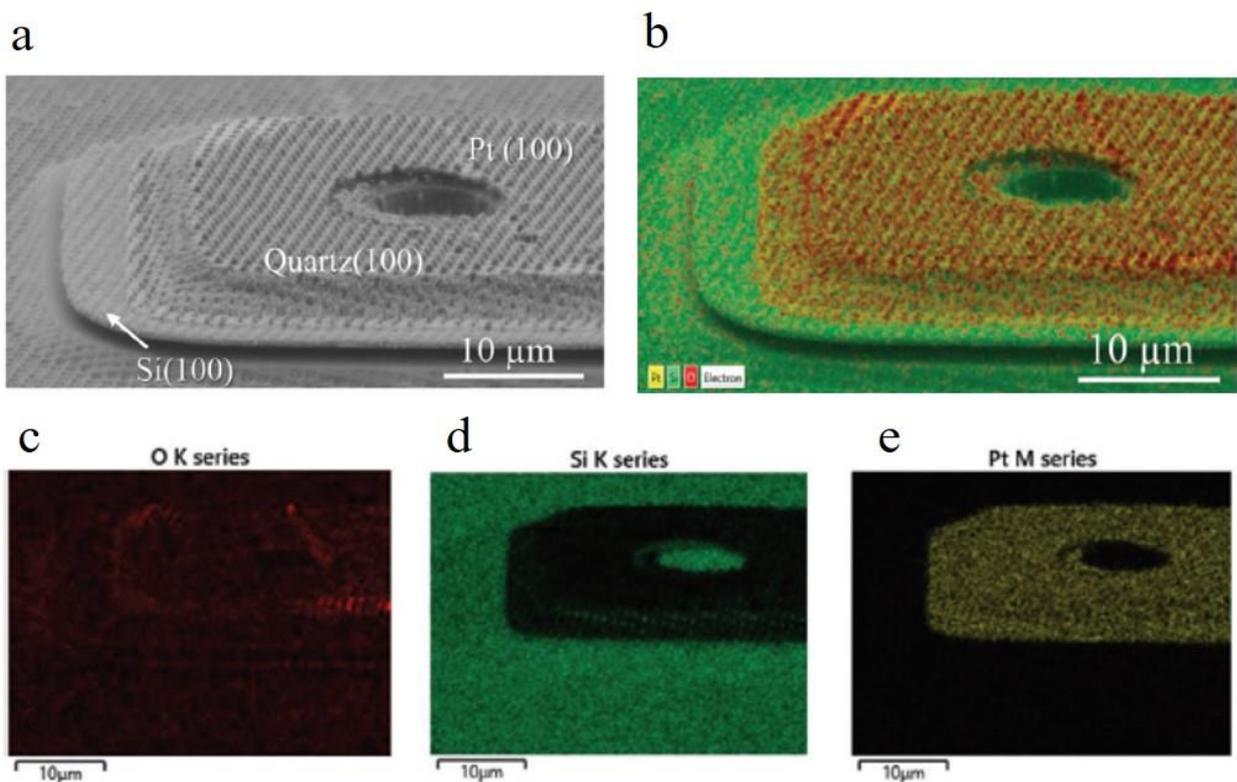


Figure 43, Image SEM-FEG inclinée de cantilevers nanostructurés montrant les différentes couches du matériau utilisé (a) Cartographie chimique des éléments O, Si, Pt d'un cantilever en quartz/Si(100) (b – e)

3.3. Caractérisation électromécanique par vibrométrie laser

La réponse mécanique des cantilevers a été étudiée à l'aide d'un vibromètre laser à effet Doppler (LDV) équipé d'un faisceau laser, d'un photodétecteur et d'un générateur de fréquence en collaboration avec l'équipe du Dr. Vicet et Dr. Bahriz et avec l'aide de l'ingénieur Nicolas Maurin.

Cette caractérisation électromécanique consiste à injecter un courant avec un balayage en fréquence dans deux électrodes reliées à celles du cantilever et d'induire une réponse piézoélectrique du résonateur. Cette activation piézoélectrique va engendrer un mouvement de la partie suspendue, dont l'amplitude des vibrations est récupérée via un laser et analysée par vibrométrie laser Doppler (figure 44). Cette technique est un outil de mesure optique des phénomènes vibratoires basé sur le phénomène de l'effet Doppler et employant le principe de l'interférométrie. La mesure sans contact permet de s'affranchir du problème récurrent de masse ajoutée qui peut impacter les valeurs de certaines caractéristiques comme la fréquence de résonance. Le premier principe utilisé dans le vibromètre laser est l'effet Doppler. Il désigne le phénomène physique se manifestant par le décalage de fréquence d'une onde acoustique ou électromagnétique entre la mesure à l'émission et la mesure à la réception lorsque la distance entre l'émetteur et le récepteur varie au cours du temps. En effet, lorsqu'une onde de fréquence f_e est émise par une source mobile elle sera reçue par un observateur immobile placé en un point donné avec une fréquence f_r différente de f_e . Le décalage fréquentiel ou le glissement de fréquence entre les deux points dépend de la vitesse de la source mobile. Dans le fonctionnement du vibromètre, un rayon laser monochromatique est envoyé sur la surface à analyser. Il est ensuite renvoyé par cette dernière vers le vibromètre. Si la surface vibre, le vibromètre reçoit le rayon réfléchi avec une fréquence différente. Un interféromètre est utilisé pour mesurer ce décalage de fréquence du faisceau réfléchi avec une très haute précision. Cela implique d'interférer le faisceau réfléchi avec une lumière depuis la même source laser que celle qui a voyagé via un deuxième chemin. Enfin, le photodétecteur convertit les variations de luminosité en signaux électriques (figure 44). Cette mesure peut se réaliser sous vide, dans l'air ou dans l'eau.

Dans ce cas, la réponse électromécanique d'un cantilever à base de quartz de 40 μm de large et 100 μm de long composé d'une couche de quartz à motifs de 1200 nm d'épaisseur est analysée sous vide primaire à la pression $P = 2,3 \cdot 10^{-2}$ mbar.

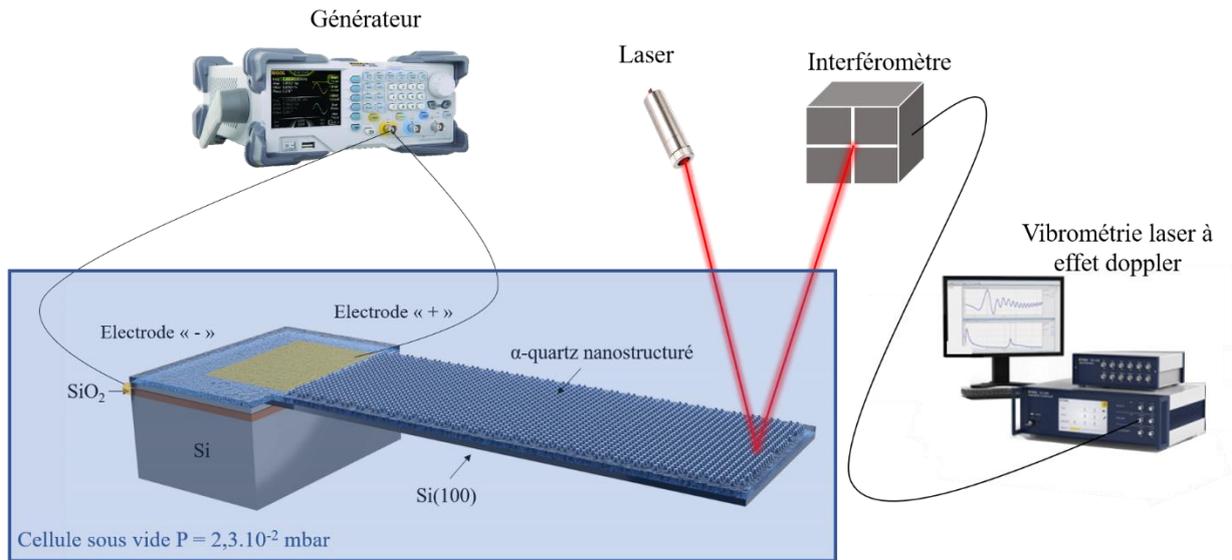


Figure 44, Configuration d'expérience pour l'analyse fréquentielle du cantilever piézoélectriquement activé par un générateur. Analyse de la réponse électromécanique du cantilever par vibrométrie laser à la pression $P = 2,3.10^{-2}$ mbar.

Afin d'effectuer cette analyse, il faut relier électriquement les cantilevers microusinés au générateur et ensuite les placer dans une chambre sous vide reliée à une pompe. L'ensemble de ce système doit ensuite être placé sous le laser du vibromètre (figure 45). La pompe primaire associée à la chambre sous vide permet de diminuer la pression à $2,3.10^{-2}$ mbar (figure 45.c).

Les cantilevers (figure 45.a) se trouvent sur un substrat SOI collé sur une plaquette comportant des pins (qui permet leur intégration dans la chambre). Les électrodes déposées sur les cantilevers sont reliées électriquement aux pins via un pontage par micro fils en argent (figure 45.b). Ces pins sont reliés à des fils qui permettent la connexion électrique à la sortie coaxiale de la chambre sous vide où se branche par la suite le générateur de courant.

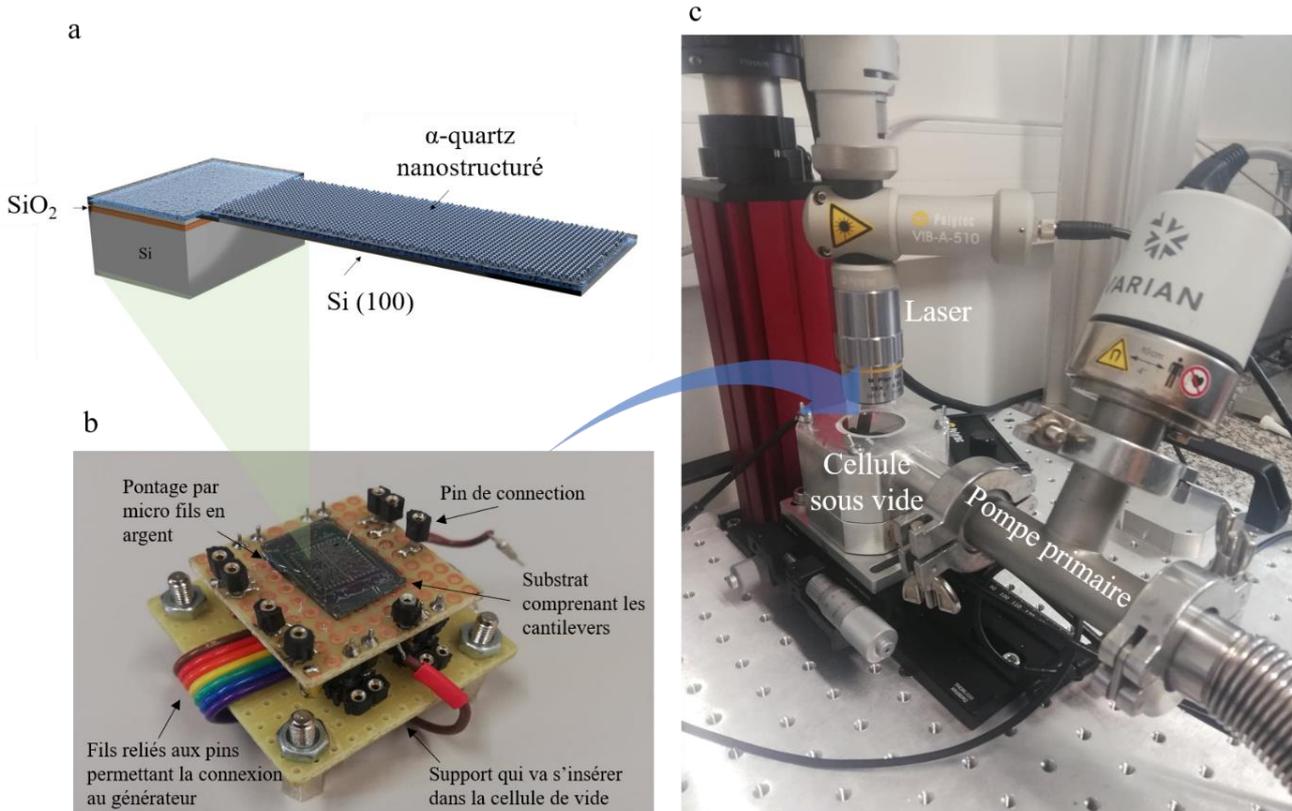


Figure 45, Schéma du micro capteur avec la morphologie cantilever piézoélectrique en α -quartz nanostructuré (a) Montage de microélectronique qui permet de relier électriquement le cantilever piézoélectrique à une source excitante (b) Photo du montage d'analyse de vibrométrie laser réalisé sous vide primaire ($P = 2,3 \cdot 10^{-2}$ mbar) (c)

Lors de l'analyse fréquentielle, une fréquence de résonance de 267 kHz a été mesurée (figure 46). Le facteur de qualité de la structure mécanique, mesuré sous vide primaire ($P = 2,3 \cdot 10^{-2}$ mbar) est de $Q \approx 398$. La figure 47 montre la dépendance linéaire de l'amplitude de déplacement du cantilever par rapport à la tension alternative appliquée, pouvant atteindre 1nm pour 10 V, preuve de la caractéristique piézoélectrique du cantilever. Cette valeur est du même ordre de grandeur que le facteur de qualité mécanique des cantilevers similaires en silicium non piézoélectriques qui se situent typiquement entre 50 et 1000¹⁰⁸.

Parmi les différentes techniques existantes employées pour calculer le facteur de qualité mécanique (Q) des résonateurs MEMS, la technique de balayage de fréquence a été utilisée pour extraire le facteur de qualité du cantilever en quartz/Si. En appliquant un signal sinusoïdal lors d'un balayage de fréquence sur le matériau piézoélectrique, le cantilever est mis en mouvement grâce au courant modulé entrant. L'amplitude de sortie est alors amplifiée et mesurée par un amplificateur linéaire intégré (LIA) pour enregistrer uniquement la partie alternative du signal. Ensuite, le signal est ajusté en utilisant une fonction lorentzienne et le Q est extrait de la pente de la fonction. La relation entre le facteur de qualité, la fréquence de résonance et la largeur de bande est supposée telle que : $Q = f_0 / (f_1 - f_2)$ où f_0 est la fréquence de résonance, f_1 et f_2 , les fréquences de la bande passante à mi-hauteur du pic.

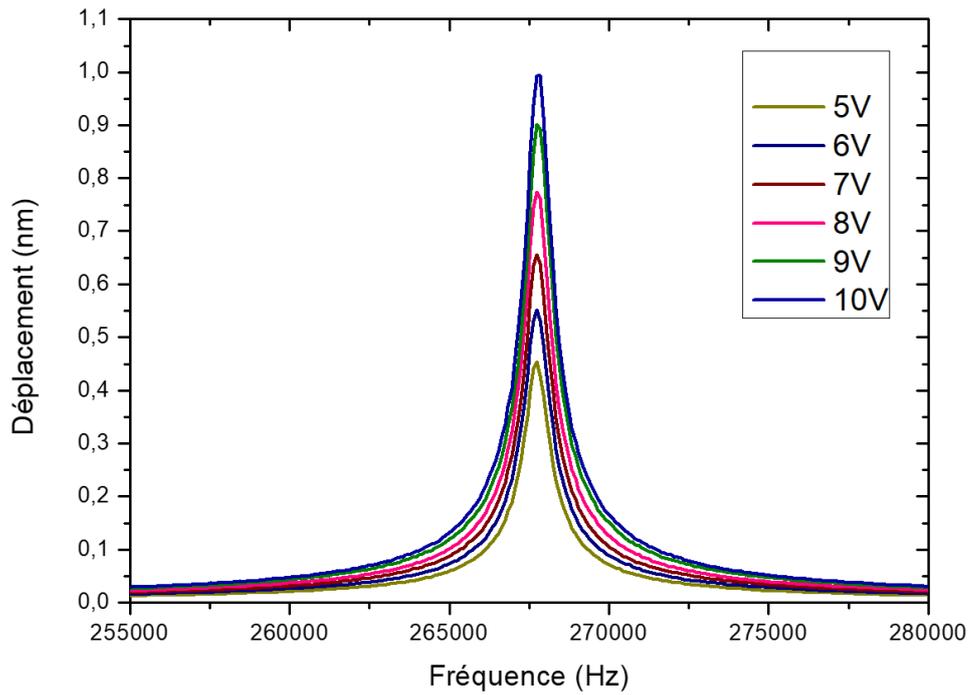


Figure 46, Caractérisation électromécanique par mesures vibrométriques sans contact sous vide d'un cantilever à base de quartz de $40\ \mu\text{m}$ de large et $100\ \mu\text{m}$ de long composé d'une couche de quartz à motifs de $1200\ \text{nm}$ d'épaisseur. Analyse de la réponse fréquentielle du cantilever sous vide primaire à $P = 2,3 \cdot 10^{-2}\ \text{mbar}$. Les déplacements du résonateur sont maximum à la fréquence de résonance du dispositif.

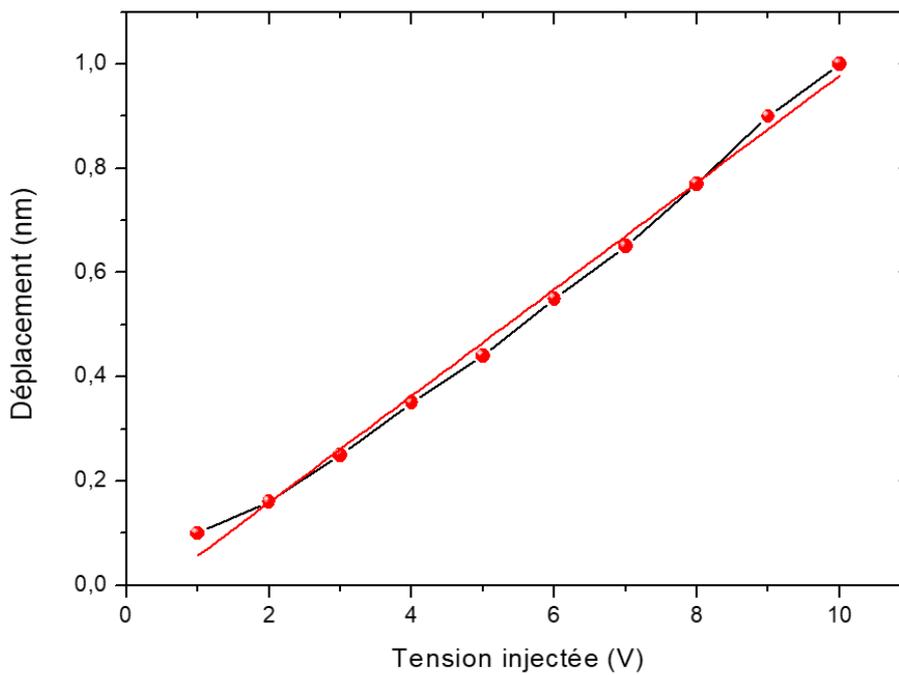


Figure 47, Déplacement en nm du cantilever en fonction de la tension injectée

3.4. Caractérisation électromécanique par microscope à force atomique (AFM)

3.4.1. Analyse d'un possible effet capacitif du substrat SOI

La structure du cantilever dans le substrat SOI comporte un matériau conducteur (le silicium), un milieu isolant (l'air d'une épaisseur de 500 nm) et à nouveau un matériau conducteur. L'effet capacitif peut être la cause du mouvement du résonateur au détriment de l'effet piézoélectrique. Afin de vérifier l'origine du mouvement perçu par le vibromètre laser, des expériences de microscopie à force électrostatique (EFM) ont été menées avec des cantilevers en silicium commercialisés non piézoélectriques sans pointe similaires à ceux créés dans cette thèse. Ils ont été excités par effet capacitif (figure 48). Les mesures ont été effectuées dans les mêmes conditions que celles du quartz, c'est-à-dire dans l'air et à une distance de 500 nm des cantilevers. Les figures (48.a et 48.b) montrent une évolution résiduelle de l'amplitude de vibration de 0,04 nm due aux forces électrostatiques agissant sur le cantilever sans pointes et recouvert de silicium sous une tension injectée de 10 V. Les déplacements relevés sont négligeables par rapport à l'espacement de 500 nm se trouvant entre les deux couches de Si du substrat SOI. L'hypothèse que l'effet capacitif soit responsable des déplacements des cantilevers à base de quartz est donc écartée¹⁰⁹.

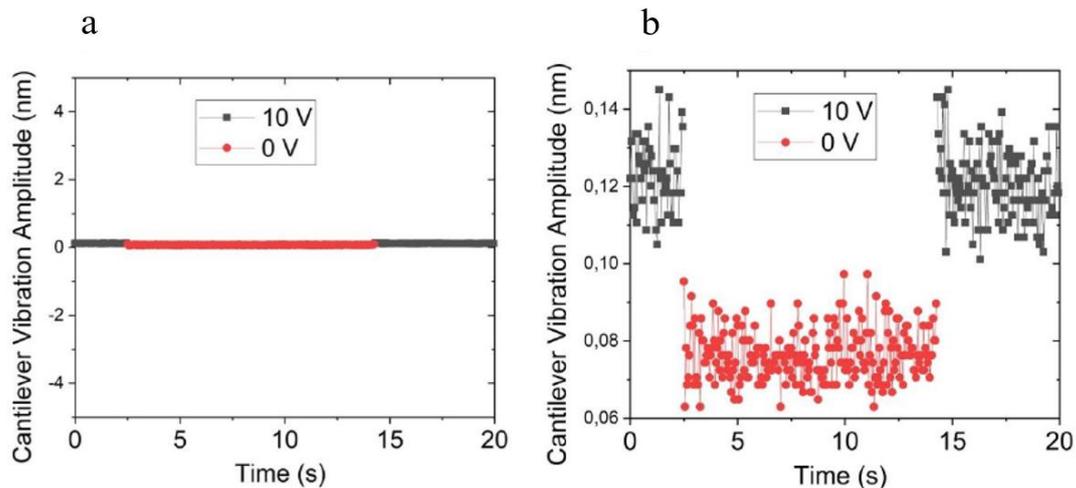


Figure 48, Expériences de microscopie à force électrostatique (EFM) avec des cantilevers commercialisés similaires en silicium non piézoélectriques et sans pointes, recouverts de métal et ayant les mêmes dimensions ainsi que les mêmes caractéristiques que les cantilevers développés dans ces travaux de thèse. Ces cantilevers proviennent de la société NanoAndMore GMBH (ref: HQ:NSC35/tipless/Cr-Au, fréquence de résonance: 205 kHz (130 - 290 kHz), longueur : 110 μm (105 - 115 μm), largeur : 35 μm (32 - 38 μm) et épaisseurs : 2 μm (1.5 - 2.5 μm) - NanoAndMore GMBH <https://www.nanoandmore.com/AFM-Probe-nsc35-tipless-cr-au>)

3.4.2. Analyse électromécanique du cantilever piézoélectrique nanostructuré par microscope à force atomique

Les capacités mécaniques et vibratoires du cantilever ont été testées par contact à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM) (figure 49). Les mesures et résultats présentés dans cette section ont été réalisés sur un cantilever faisant $26\ \mu\text{m} \times 90\ \mu\text{m}$ à l'ICMAB (Institut de Ciència de Materials de Barcelona) de Barcelona en collaboration avec l'ingénieur Andrés Gomez.

La figure 49.a décrit le principe de fonctionnement de ces mesures AFM qui consiste à injecter une tension AC au travers d'une pointe métallique d'AFM pour exciter le cantilever. Le substrat de Si dopé fonctionne dans ce cas-là comme une électrode inférieure (en Si) et le contact en chrome et platine comme électrode supérieur. Les vibrations engendrées par l'effet piézoélectrique du quartz sont analysées par le système de photo détection de l'AFM.

Les figures 49.b et 49.c montrent les oscillations qu'effectuent la pointe d'AFM avant et après l'actionnement des signaux brut du générateur de tension, c'est-à-dire 0 V (figure 49.b) et 10 V (figure 49.c). Ces résultats confirment la réponse électromécanique active du micro cantilever à base de quartz ;

La figure 49.e illustrent les déplacements de 12 nm pouvant être obtenus à l'air lors de l'injection d'une tension de 10V prouvant un couplage électromécanique robuste entre le Si (100) et la couche de quartz épitaxiée actionnée par l'effet piézoélectrique. Cette caractéristique indique que le cantilever à base de quartz n'est pas affecté par les phénomènes d'amortissement de l'air et aussi par le serrage provenant de la pointe AFM qui reste en contact avec la surface de l'échantillon pendant les mesures.

Un comportement linéaire entre l'amplitude du déplacement de la vibration et la tension d'actionnement a été observée, prouvant ainsi que les dispositifs ont été activés par effet piézoélectrique inverse (figure 49.e).

La résonance du système a ensuite été analysée à différentes positions des micro cantilevers (figure 49.f) via la pointe AFM en contact avec la surface du capteur. L'amplitude de la vibration du système résonateur (pointe + cantilever) devient de plus en plus importante à mesure qu'elle se rapproche de l'extrémité du cantilever et disparaît totalement lorsque la pointe AFM est positionnée hors du résonateur.

Enfin, la résolution en force donc en masse du système a été testée expérimentalement en appliquant différentes forces dans la gamme des micronewtons avec la pointe d'AFM et en enregistrant in situ la fréquence de résonance du système résonateur (pointe + cantilever) (figure 49.g). Une sensibilité de $1\ \mu\text{N}/\text{Hz}$ a été obtenue, induisant une sensibilité de détection de masse de $100\ \text{ng}/\text{Hz}$. Par conséquent, ce type de capteur permettrait de détecter de faibles masses ouvrant ainsi un large champ de possibilité d'applications dans différents domaines comme la biologie.

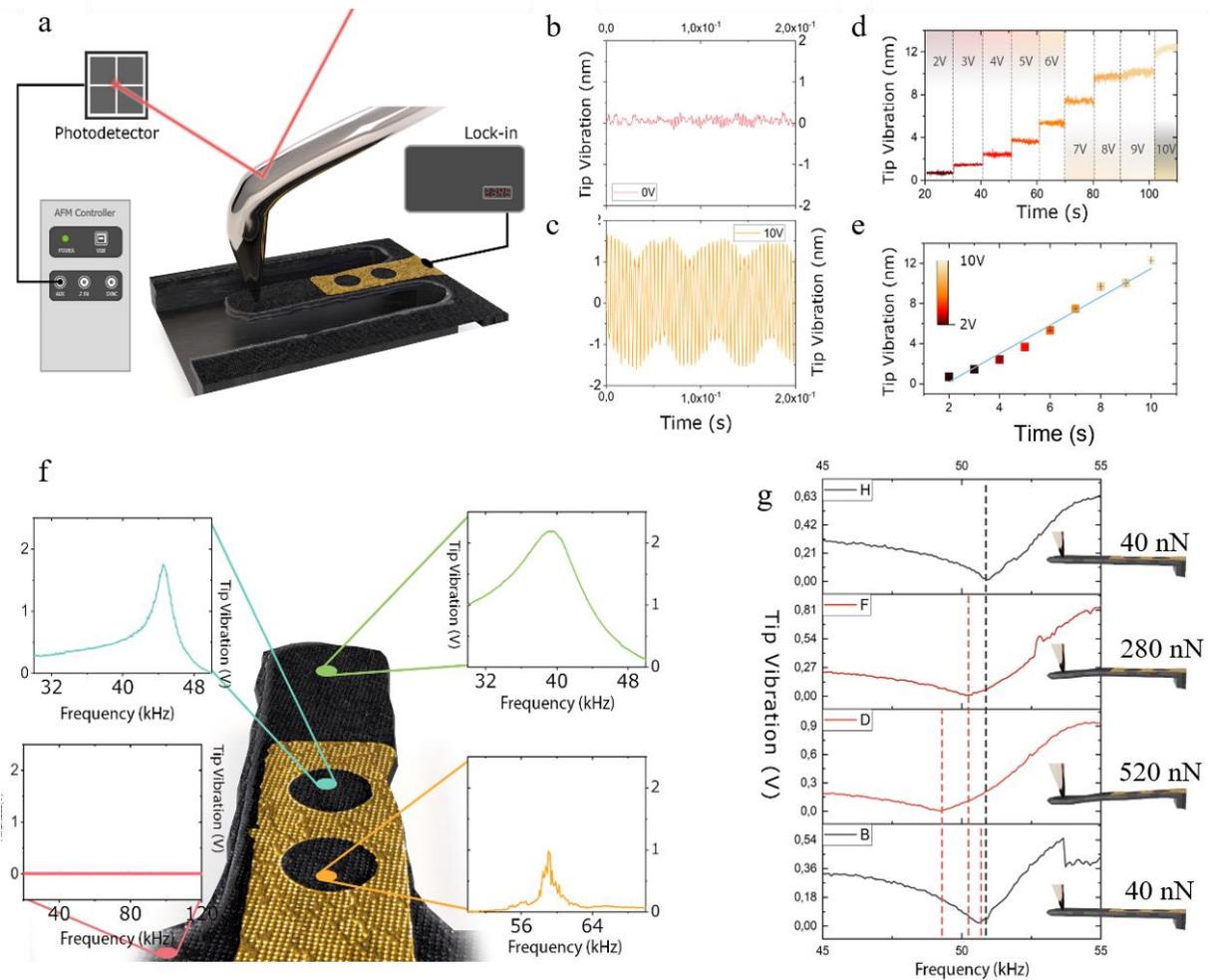


Figure 49, Caractérisation de cantilevers en quartz à l'aide d'un microscope à force atomique. (a) Configuration des mesures dans lesquelles la sortie de commande en courant alternatif d'un amplificateur de verrouillage est alimentée aux électrodes supérieure et inférieure de l'échantillon, tandis que la vibration est enregistrée avec le système de déviation du faisceau optique de l'AFM. (b et c). Oscillations de la pointe de l'AFM avant l'acheminement des signaux vers l'entrée du LIA et après l'entrée d'un signal de 10 V, respectivement (d et e). Amplitude du LIA en fonction du temps pour différentes amplitudes de tension appliquées (de 2 à 10 VAC) (d). Courbes de résonance obtenues à partir de la combinaison de la constante de ressort de l'échantillon et de la pointe en différents points du cantilever (f). Evolution de la courbe de résonance en fonction de la charge appliquée sur la pointe (g)

IV. Etude de biocompatibilité du cantilever piézoélectrique en α -quartz nanostructuré

Les dispositifs à base de quartz sont très utilisés pour les applications chimiques et de biodétection, telles que les montages à base de microbalance en quartz. Il a été déterminé la biocompatibilité entre les couches minces de quartz nano structurées avec des cellules épithéliales humaines. Cette étude se fait dans le cadre d'une collaboration avec l'Institut de Recherche en Infectiologie de Montpellier (IRIM).

4.1. Impact de la nanostructuration de l' α -quartz sur la cellule et l'adhésion de cellules épithéliales humaines

Des cellules HT1080 sont cultivées sur du (100) quartz/(100)Si à motifs pendant 12 heures dans des conditions de culture contrôlées (37 °C et 5 % de CO₂). Les images MEB de la figure 50 confirment que des cellules HT1080 adhèrent et peuvent être cultivées sur des couches minces d' α -quartz.

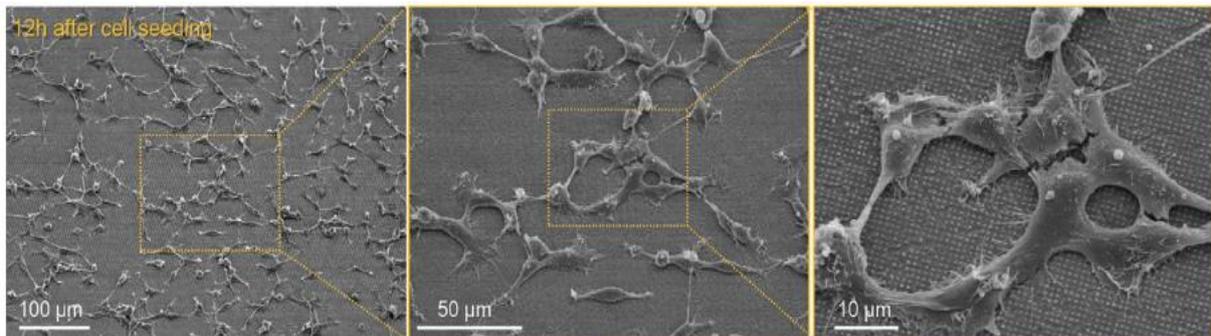


Figure 50, Images représentatives de microscopie électronique à balayage montrant des cellules HT1080 cultivées sur du (100) quartz/(100)Si à motifs pendant 12 heures dans des conditions de culture (37 °C et 5 % de CO₂)

Ensuite, la croissance et la prolifération des cellules ensemençées sur des lamelles de verre conventionnelles utilisées dans les études de biologie avec du (100)quartz/(100)Si ont été comparées dans des conditions de culture cellulaire (37 °C et 5 % de CO₂) (figure 51.a). La même quantité de cellules a été ensemençée sur trois substrats différents (figure 51.b) : le substrat amorphe SiO₂ (qui est le substrat conventionnel utilisé dans les études de microscopie), un substrat en Si(100) et un substrat à motifs en quartz(100)/Si(100). Les cellules ont été cultivées 12h avant la prise d'image. Le quartz/Si(100) et le SiO₂ à motifs ont présenté une biocompatibilité équivalente pour 84 heures de culture comme le démontre la quantification du nombre de cellules par champ (N = 6) affiché dans la figure 51.a.

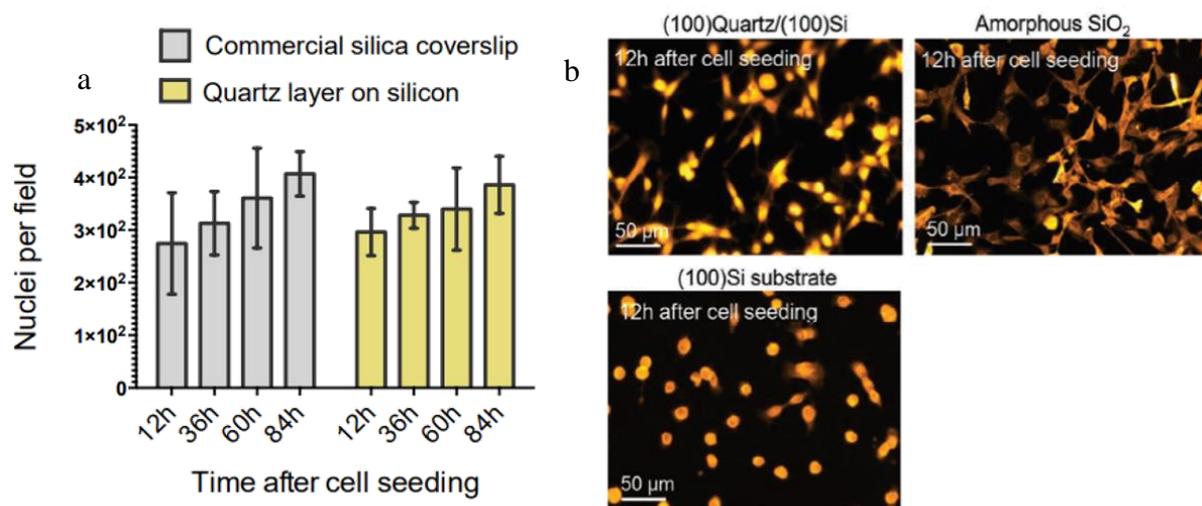


Figure 51, Quantification du nombre de noyaux par champ d'image à différents moments (c'est-à-dire 12, 36, 63 et 84 h) après l'ensemencement de cellules HT1080 exprimant EGFR-GFP sur du SiO₂ amorphe (gris) et du (100)quartz/(100)Si à motifs (jaune) (a) Images représentatives à grand champ de cellules HT1080 exprimant l'EGFR-GFP pour visualiser la membrane cellulaire (b)

Également, il est important de noter que les couches minces de quartz nanostructuré peuvent induire une auto organisation du récepteur du facteur de croissance épidermique (EGFR) sur les membranes cellulaires (figure 52) comme le confirme l'espacement de $1,05 \mu\text{m}$ dans les fonctions d'autocorrélation 2D.

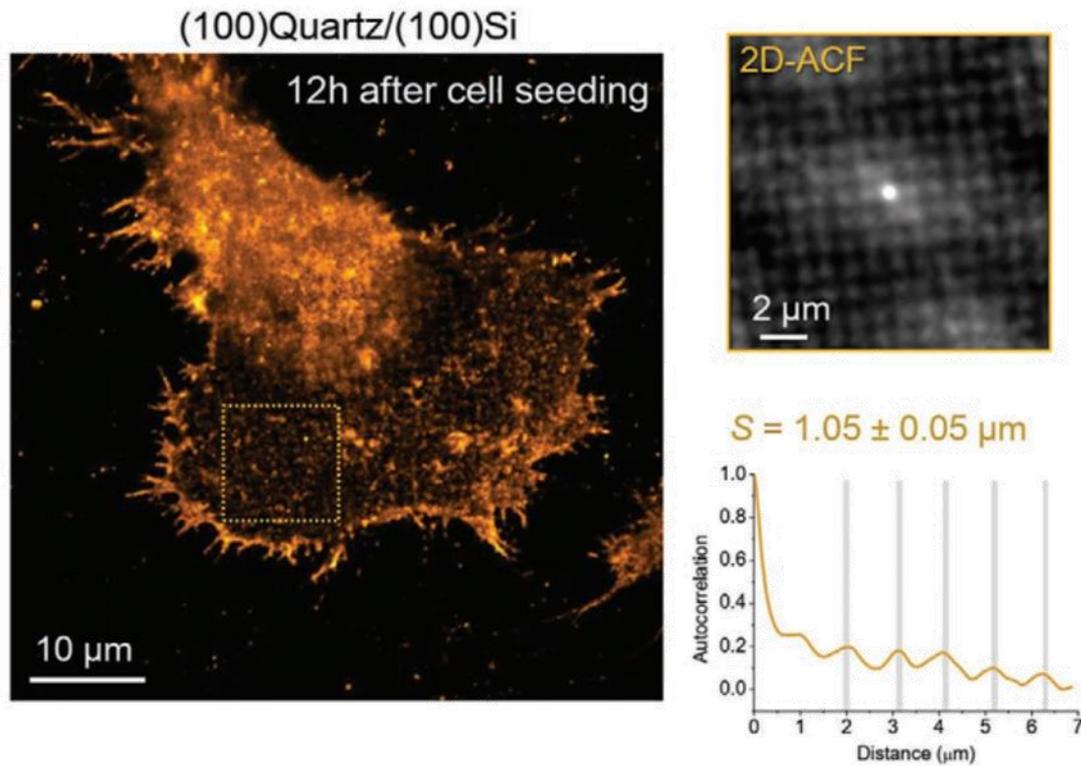


Figure 52, Intensité maximale d'une image Airyscan représentative de cellules HT1080 exprimant l'EGFR-GFP et ensemencées sur des substrats (100)quartz/(100)Si à motifs

En conclusion, les MEMS piézoélectriques biocompatibles nanostructurés à base de quartz pourraient être utilisés pour des applications de bio détection dans un proche avenir pour quantifier la contribution de la topographie de surface sur les processus cellulaires tels que la migration cellulaire, le trafic membranaire, la signalisation membranaire, et les interactions hôte-pathogène, etc. Ces résultats démontrent la mise en œuvre d'une intégration rentable à grande échelle de couches de quartz épitaxiées piézoélectriques nanostructurées dans des dispositifs électromécaniques innovants qui peuvent être utilisés pour de futures applications de capteurs dans les domaines de l'électronique, de la biologie et de la médecine.

4.2. Performance du cantilever en milieu biologique

Les résultats de caractérisation présentés dans la section 3.3. ont été établis à une pression de $2,3 \cdot 10^{-2}$ mbar permettant d'obtenir un facteur de qualité proche de 400. Cette condition d'expérimentation n'est pas représentative du milieu biologique dans lequel une possible application du cantilever est envisagée. En effet, un tel environnement se situe dans un milieu de culture généralement liquide car nécessaire pour la régulation du CO_2 , du pH, et pour apporter la source d'énergie et les nutriments nécessaires aux cellules étudiées. Une analyse par vibrométrie laser a ainsi été effectuée sur un cantilever nanostructuré de $40 \times 100 \mu\text{m}$ à l'air (figure 53) puis en milieu liquide (figure 54) afin de voir quelles sont ses capacités dans un milieu plus proche de celui biologique.

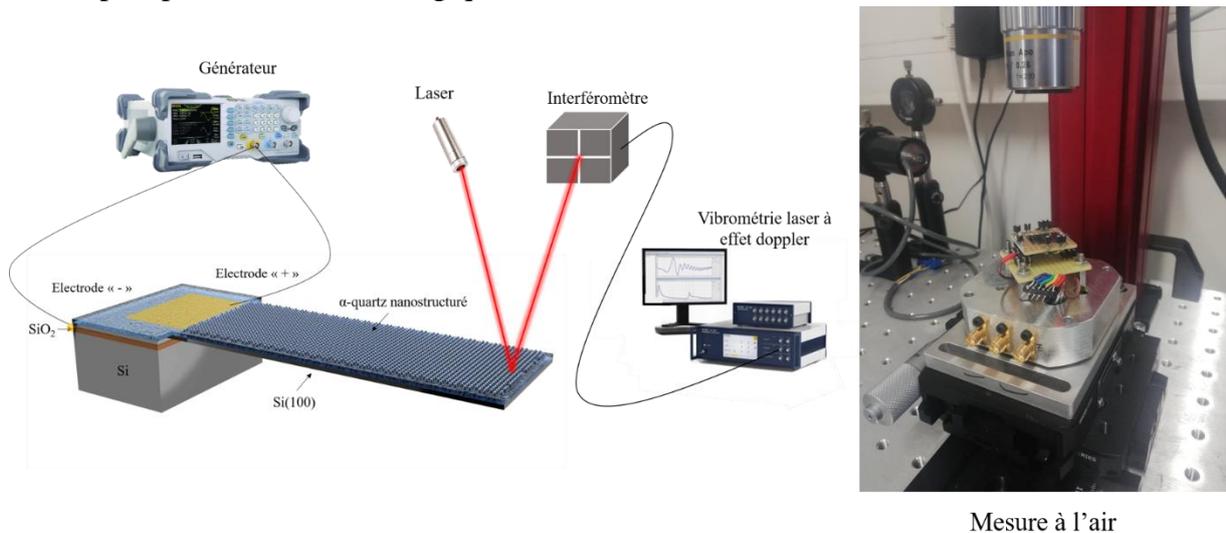


Figure 53, Configuration d'expérience pour l'analyse fréquentielle du cantilever piézoélectriquement activé par un générateur. Analyse de la réponse électromécanique du cantilever par vibrométrie laser à l'air

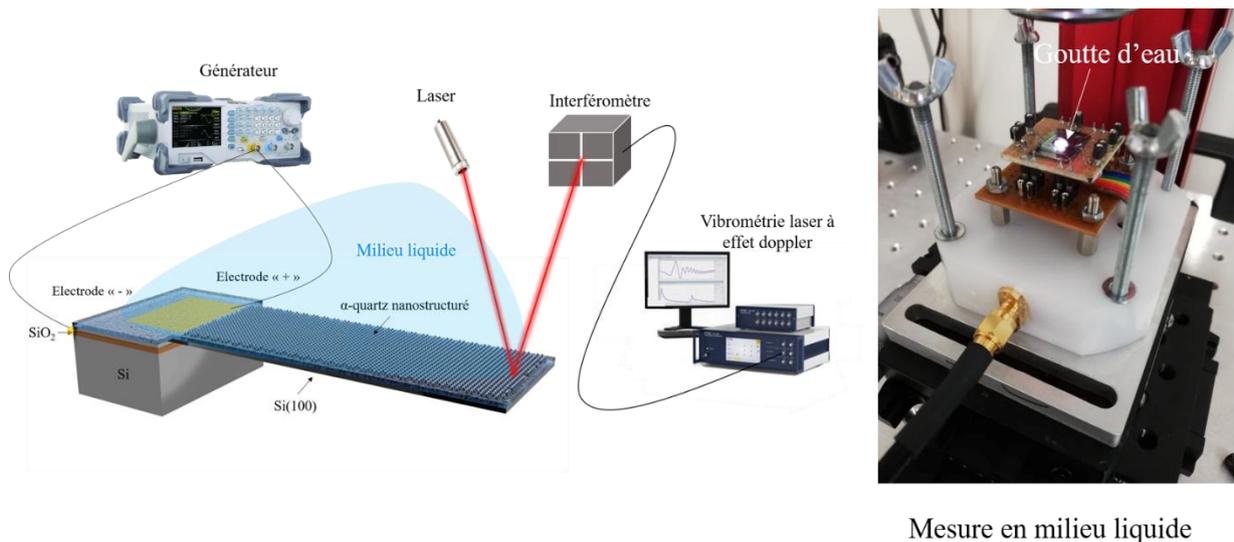


Figure 54, Configuration d'expérience pour l'analyse fréquentielle du cantilever piézoélectriquement activé par un générateur. Analyse de la réponse électromécanique du cantilever par vibrométrie laser sous milieu liquide

Le facteur de qualité Q du cantilever et son déplacement d est comparé selon le milieu dans lequel il se trouve (vide, air, eau) (figure 55). Il en résulte une forte chute du facteur de qualité, le rendant de 30 à l'air et de 4 dans un milieu liquide du déplacement pour la même tension injectée (comparaison réalisée à 10 V).

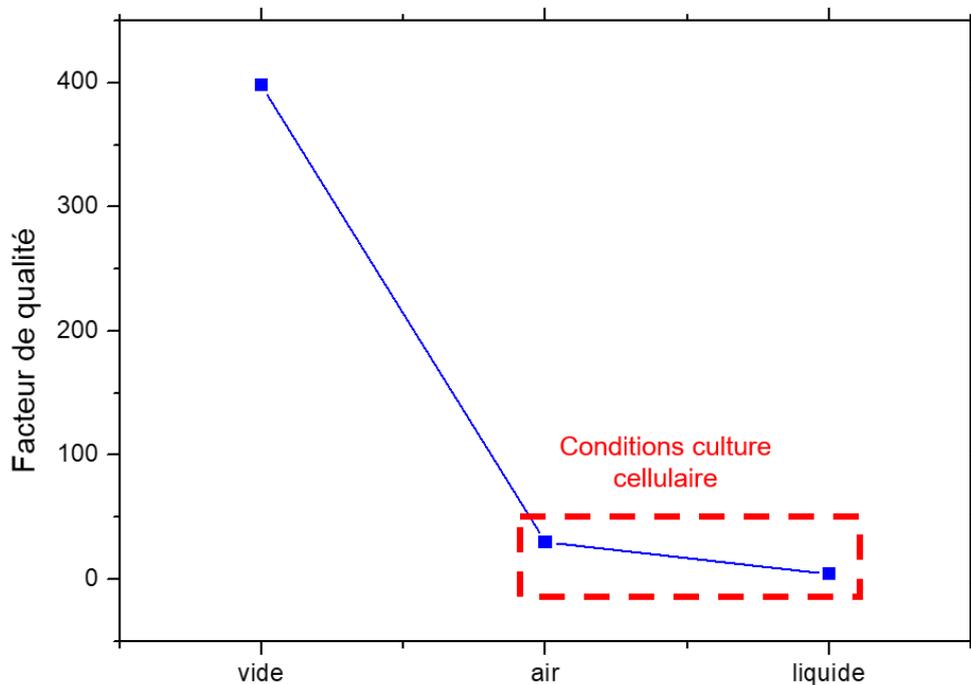


Figure 55, Comparaison de l'évolution du facteur de qualité lors de la caractérisation par vibrométrie laser d'un cantilever de $40 \times 100 \mu\text{m}$ dans le vide ($P = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$), dans l'air et dans l'eau.

Ces résultats remettent en question la forme du cantilever choisie pour le développement d'application car dans l'état actuel, son utilisation en tant que capteur en milieu biologique ne semble pas possible vu les faibles performances obtenues. Une autre morphologie doit être pensée, ce qui est le sujet du quatrième chapitre de cette thèse.

Conclusion

En conclusion, ce premier chapitre de thèse confirme pour la première fois la réalisation de micro-cantilevers épitaxiaux nanostructurés à base de quartz piézoélectrique grâce à la combinaison d'une méthode chimique bas coût et évolutive avec la lithographie par nano-impression douce et le micro-usinage du silicium. En utilisant la technologie SOI et un procédé en salle blanche adapté au quartz épitaxié et nanostructuré, des capteurs de dimensions différentes sous la forme de cantilever ont pu être façonnés tout en préservant une interface cristalline cohérente (100)quartz/(100)silicium. Par rapport à la production actuelle de dispositifs en quartz par des méthodes basées sur la miniaturisation de grands cristaux obtenus par synthèse hydrothermale, la méthodologie de la chimie douce permet d'obtenir des couches de quartz plus fines sur des substrats SOI avec des épaisseurs comprises entre 200 et 1000 nm et une nanostructuration précise. Cette innovation a permis dans un premier temps la création de micro dispositifs piézoélectriques à motifs de différentes dimensions grâce à la mise au point d'un procédé de micro fabrication innovant compatible avec un matériau développé par voie chimique. Une analyse de diffraction par rayon X a permis de confirmer la préservation de la qualité cristalline et de la texture de l' α -quartz lors du micro usinage des cantilevers en α -quartz. Des mesures de PFM et de DPFM ont prouvé l'aspect piézoélectrique de l' α -quartz. Des mesures de vibrométrie laser à effet doppler sans contact et de AFM par contact ont révélé un mouvement électromécanique à l'échelle nanométrique dans l'air et sous faible vide. L'interface cohérente quartz/Si et la géométrie du cantilever donnent lieu à un facteur de qualité de 398 dans des conditions de faible vide, ce qui est du même ordre de grandeur que les cantilevers en silicium standards non piézoélectriques. La résolution en force a été testée grâce à un microscope à force atomique. Une sensibilité de 1 $\mu\text{N}/\text{Hz}$ a été obtenue, ce qui donne une sensibilité de détection de masse de 100 ng/Hz. La biocompatibilité des couches épitaxiales de quartz nanostructurées a été prouvée grâce à une adhésion et une prolifération des cellules équivalentes à celles engendrées par des lamelles de verre haute performance conventionnelles utilisées dans les études biologiques. D'un point de vue technologique, ces nouveaux dispositifs à base de quartz offrent des avantages majeurs par rapport au quartz massif en termes de taille, de consommation d'énergie, de coût d'intégration et de capacité à fournir des fréquences de fonctionnement multiples (possibilité d'atteindre des hautes fréquences de travail grâce au haut facteur de qualité du quartz). Cela permettrait la réalisation de solutions monopuces pour les dispositifs multifréquences tout en préservant la miniaturisation et les procédés à faible coût. Par conséquent, ceci ouvre la voie à des applications dans le domaine de l'électronique, du domaine HF et de la médecine avec des MEMS actifs biocompatibles conçus à partir de matériaux d'oxyde ferroélectrique sans plomb. Par conséquent, les applications de biodétection visant à surveiller la contribution de la topographie de la surface dans les processus cellulaires tels que le trafic et la signalisation membranaire sont envisageables. Cependant, la morphologie actuelle du cantilever n'est pas applicable en milieu biologique car elle présente de trop faibles performances à cause d'un amortissement visqueux sévère. Une nouvelle morphologie pour le capteur a donc été réfléchi et celle de la membrane a été choisie. En effet, les membranes à l'échelle nano/micrométrique offrent des avantages par rapport aux formes de cantilever, notamment grâce à un facteur de qualité plus élevé pour une masse équivalente et une meilleure adaptation aux applications de détection de masse dans les liquides ou les gaz¹¹⁰. Ce changement impliquant un nouveau développement technologique est l'objet du quatrième chapitre de thèse.

Chapitre 4 : Développement d'un micro capteur sous forme de membrane piézoélectrique en α -quartz

Plusieurs types de microstructures comme les microcantilevers, les micromembranes et les microponts, ont été étudiés pour des applications de détection de masse en mode dynamique^{111 112 113}. Dans ce domaine, les microcantilevers résonants actionnés par des couches minces piézoélectriques ont reçu la plus grande attention en raison de leur grande sensibilité, de leur capacité de détection en temps réel et de leur simplicité^{111 114}. Cependant, ils présentent un faible facteur de qualité dans les réelles conditions d'exploitation lors de leur fonctionnement dans des liquides visqueux¹¹¹. Pour surmonter ce problème, plusieurs capteurs sous forme de membrane piézoélectrique ont été développés avec succès pour des applications de détection de masse^{111 114 115 116 117}. La morphologie membrane est avantageuse par rapport à celle du cantilever pour plusieurs raisons. Les membranes sont plus rigides que les cantilevers, ce qui minimise le problème de fragilité structurelle et leur facteur de qualité n'est pas affecté par la variation de la viscosité du liquide dans certaines limites¹¹⁵. Le cantilever créé dans le chapitre précédent est une preuve de concept prouvant la compatibilité entre la chimie douce intégrant des couches minces à base d' α -quartz épitaxiées sur silicium dont l'orientation cristalline et l'homogénéité sont parfaitement contrôlées, et le micro usinage permettant la création de nouveaux micro capteurs piézoélectriques. Cette avancée technologique ouvre la voie à de nouveaux micro dispositifs capables de fournir des fréquences de fonctionnement multiples tout en préservant la miniaturisation et les procédés à faible coût. Cette preuve de concept était la première étape nécessaire qui a permis d'approfondir la connaissance et la maîtrise de l'équipe sur l'adaptation de la croissance de l' α -quartz par procédé sol gel aux techniques de micro fabrication ainsi que sur les techniques de micro usinage en découvrant les points clés à respecter pour un bon aboutissement de l'ensemble du procédé. La prochaine étape consiste à rendre cette assemblage fonctionnel et utilisable dans divers domaines. Une nouvelle morphologie a donc été réfléchié et celle de la membrane a été choisie. De nombreuses approches de fabrication peuvent être utilisées pour créer de tels dispositifs où les structures suspendues sont obtenues par gravure d'une couche sacrificielle (comme le cantilever présenté dans le chapitre précédent et de très nombreux exemples se trouvant dans la littérature) ou par gravure de la face arrière du silicium¹¹⁸. Ces techniques sont actuellement limitées en termes de matériaux actifs utilisés et de morphologie obtenue. A ce jour, il n'existe pas de méthode simple, reproductible, bas coût et extensible capable d'intégrer un matériau piézoélectrique de haute qualité avec une interface cohérente sur un substrat en silicium façonné en forme de membrane. Ce chapitre a pour objectif de relater la partie expérimentale réalisée en vue de l'obtention de la première membrane piézoélectrique à base de quartz épitaxié sur substrat Si en combinant une méthode chimique bas coût et un procédé de micro fabrication simple et facilement extensible. Après avoir expliqué l'intérêt de cette morphologie pour la détection de paramètre, il se focalise sur le procédé de micro fabrication mis en place afin d'obtenir le dispositif. Une nouvelle manipulation de gravure chimique par tetramethylammonium hydroxide (TMAH) a dû être mise en place au sein de la Centrale de Technologie de Micro et Nanoélectronique (CTM). La caractérisation structurelle et mécanique de la membrane a permis

de révéler ses capacités, notamment un potentiel en détection photo acoustique ouvrant ainsi la voie à de futures applications. De plus, une étude systématique a été menée afin de comprendre l'impact des dimensions et de l'épaisseur de la membrane sur sa fréquence de résonance, son amplitude de déplacement et son facteur de qualité.

I. Intérêt de la structure membrane

1.1. Présentation de la membrane à réaliser

La figure 56 est une représentation en 3D du logiciel Blender de la membrane piézoélectrique réalisée dans ce chapitre de thèse. La zone dite membrane fait référence à la partie amincie du silicium ayant une surface de plusieurs mm^2 (allant de 1mm^2 à 16mm^2) et une épaisseur micrométrique (de $2\mu\text{m}$ jusqu'à $13\mu\text{m}$). Cette partie amincie réalisée par gravure est suspendue faisant que la couche de piézoélectrique épitaxiée au-dessus (figure 56.a) se retrouve avec un degré de liberté, lui permettant de subir une déformation mécanique. La gravure de la plaque de silicium se fait par face arrière suivant le plan cristallin du silicium (100). Le matériau piézoélectrique actif de la membrane est l' α -quartz, épitaxié sur du silicium (100) par une méthode chimique douce à faible coût CSD (Chemical Solution Deposition). Une fois la figure 55.a réalisée, un dépôt d'or est réalisé (figure 56.b) sur la couche de quartz. Le silicium dopé est utilisable comme électrode grâce à sa conductivité.

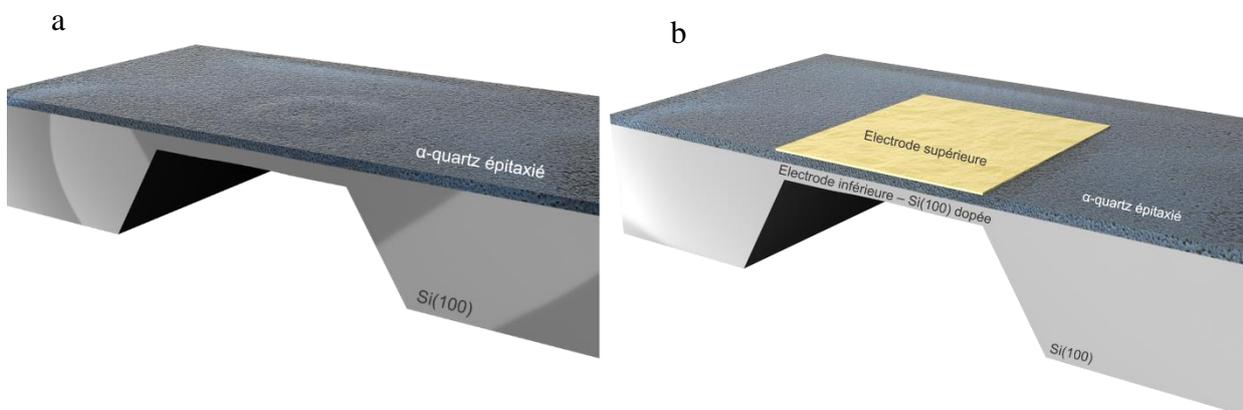


Figure 56, Images 3D de la membrane piézoélectrique à base de quartz épitaxié sur substrat Si à réaliser. La structure membrane s'obtient par gravure du Si(100) par face arrière par voie chimique. Membrane constituée d' α -quartz et d'une couche de Si(100) (a) Membrane constituée d' α -quartz avec un dépôt d'or pulvérisé faisant office d'électrode supérieure et d'une couche de Si(100) dopée faisant office d'électrode inférieure (b)

Les membranes sont réalisées sur des substrats en silicium faisant 6 cm de long et 2 cm de large (figure 57). Sur la face avant se trouve l' α -quartz épitaxié et sur la face arrière se trouvent les endroits de gravure. Ces gravures du silicium permettent d'obtenir les parties amincies appelées membranes. Un éclairage par face arrière permet de visualiser les membranes par les carrés « rouges » car l'épaisseur du silicium est suffisamment fine pour permettre la diffusion de la lumière.



Figure 57, Substrat en silicium de 2cm par 6cm avec de l' α -quartz épitaxié sur la face avant et des gravures réalisées sur la face arrière. Quatre séries de quatre membranes sont réalisées. Leurs formes carrées donnent respectivement des surfaces de 6,25mm², 9mm², 12,25mm² et 16mm². Les gravures réalisées permettent d'obtenir des membranes de 2 μ m d'épaisseur permettant la diffusion de la lumière (carrés rouges).

1.2. Théorie des modes de vibration d'une structure membranaire

Le déplacement d'une membrane depuis son point d'équilibre est exprimé par η , fonction du temps t et de la position de la membrane selon l'axe (x,y) . L'équation de la vibration de la membrane est alors :

$$\frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \eta}{\partial y^2} = \frac{1}{C^2} \frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} \quad (1)$$

avec $C = \sqrt{\frac{T}{\sigma}}$ où T est la tension sur la longueur du bord ($N.m^{-1}$) et σ la densité de la membrane ($kg.m^{-2}$).

- Cas de la membrane rectangulaire de côté a et b :

Les travaux de P. M. Morse¹¹⁹ et D. J. Inman¹²⁰ ont permis de résoudre (1) avec comme condition aux limites $\eta(x, y, t) = 0$ (x correspondant au côté de longueur a et y correspondant au côté de longueur b) :

$$\eta(x, y, t) = A\Psi_{m,n}(x, y) \cos(2\pi v_{m,n}t - \phi) \quad (2)$$

avec $\Psi_{m,n}(x, y) = \sin\left(\frac{\pi mx}{a}\right) \sin\left(\frac{\pi ny}{b}\right)$

$v_{m,n} = \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{T}{\sigma}\right) \left[\left(\frac{m}{a}\right)^2 + \left(\frac{n}{b}\right)^2\right]}$, la fréquence d'oscillation, ϕ la phase de l'angle entre les ondes stationnaires générées et (m, n) les modes de résonance générés.

- Cas de la membrane carrée de côté a :

Quand $a = b$, la membrane devient carrée. La solution de l'équation (1) des vibrations de la membrane devient :

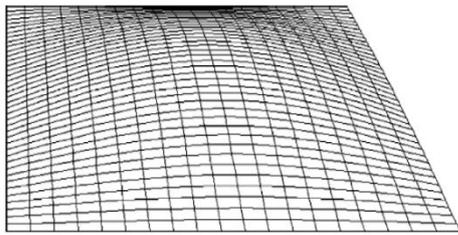
$$\eta(x, y, t) = (\Psi_{m,n} \cos \gamma + \Psi_{m,n} \sin \gamma) \cos(2\pi v_{m,n}t)$$

$$\Psi_{m,n}(x, y) = \sin\left(\frac{\pi mx}{a}\right) \sin\left(\frac{\pi ny}{a}\right)$$

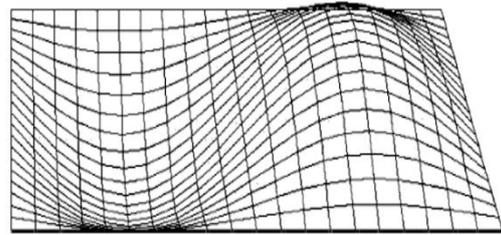
$$v_{m,n} = \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{T}{\sigma}\right) \left[\left(\frac{m}{a}\right)^2 + \left(\frac{n}{a}\right)^2\right]}$$

γ la constante de la longueur d'onde de la membrane.

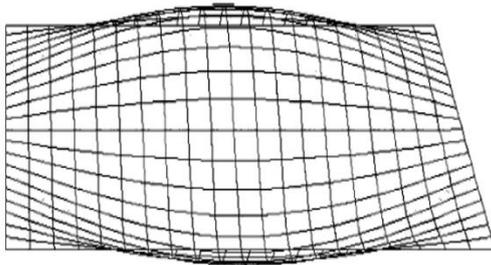
Une simulation de ce problème mathématique sur MATLAB est réalisée et permet d'obtenir une visualisation des quatre premiers modes de vibrations attendus ¹²¹ (figure 57).



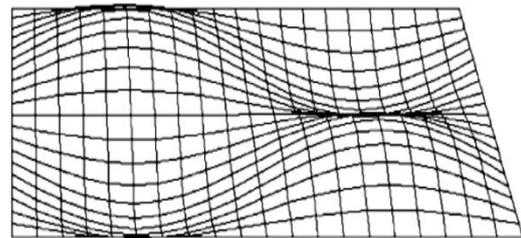
1^{er} mode de vibration



2^e mode de vibration



3^e mode de vibration



4^e mode de vibration

Figure 58, Simulation des vibrations des quatre premiers modes d'une membrane carrée

Cette rapide étude théorique prouve qu'une membrane piézoélectrique a un potentiel en tant que capteur. En effet, celle-ci possède une grande sensibilité en masse grâce à sa fine épaisseur, un facteur de qualité plus élevé pour une masse équivalente et une meilleure adaptation aux applications de détection de masse dans les liquides ou les gaz¹¹⁰.

Une membrane piézoélectrique à base de quartz épitaxié sur substrat Si combinant une méthode chimique bas coût et un procédé de micro fabrication simple et facilement extensible offre des avantages écologiques, économiques et en termes de performances en étant utilisable dans des milieux plus contraignants.

1.3. Intérêt pour la détection de masse

L'ajout d'une masse extérieure a un impact sur la fréquence de résonance comme le prouve la démonstration mathématique suivante :

La fréquence de résonance de la membrane diminue lorsqu'une masse extérieure rencontre sa surface, une proportionnalité s'établit donc entre ces deux valeurs :

$$\Delta f \propto \Delta m \quad (1)$$

avec Δf la valeur correspondant au changement de fréquence et Δm la valeur de la masse ajoutée sur la surface de la membrane. La sensibilité de masse que peut traduire le capteur de masse piézoélectrique se définit comme ⁱ:

$$S_M = \lim_{\Delta M \rightarrow 0} \frac{\Delta f}{f_0} \frac{1}{\Delta M} \quad (2)$$

avec f_0 , la fréquence de résonance du système, ΔM la masse par unité de surface rencontrant la surface du capteur, $\Delta f = f - f_0$ est le changement de réponse à ΔM . L'unité de S_M est m^2/kg .

La fréquence de résonance d'une membrane carré de côté a peut être exprimée comme :

$$f_0 = \frac{\lambda_{ij}^2}{2\pi a^2} \sqrt{\frac{D}{\rho d}} = \frac{\lambda_{ij}^2}{2\pi a^2} \sqrt{\frac{D}{M}} \quad (3)$$

avec $D = \frac{Ed^3}{12(1-\nu^2)}$ est la rigidité à la flexion, λ_{ij} la constante du mode de résonance ij , ρ et d sont respectivement la densité et l'épaisseur de la membrane et $M = \rho d$.

La dérivée de (3) selon M et en l'injectant dans (2) permet la réécriture de la formule de la sensibilité de masse :

$$\lim_{\Delta M \rightarrow 0} \frac{\Delta f}{\Delta M} = -\frac{1}{2} M^{-\frac{3}{2}} \frac{\lambda_{ij}^2 \sqrt{D}}{2\pi a^2}$$

$$S_M = -\frac{1}{2} M^{-\frac{3}{2}} M^{\frac{1}{2}}$$

$$S_M = -\frac{1}{2M} \quad (4)$$

Thundat *et al* en 1995, puis les travaux de Ilic *et al* en 2000 ont permis de développer une définition alternative de la sensibilité de la masse :

$$S_m = -\frac{\Delta f}{\Delta m} \quad (5)$$

avec Δf le changement de fréquence due à une masse Δm détectée par la membrane. Les équations (3) et (4) peuvent nous donner une relation entre S_m et S_M .

$$S_m = -\frac{\Delta f}{\Delta m} = -\frac{f_0}{A} S_M \quad (6)$$

avec A la surface de la membrane.

En utilisant (4) et (6), une relation de proportionnalité entre Δm et Δf apparaît :

$$\Delta m = \frac{A}{S_M f_0} \Delta f \quad (7)$$

Ainsi, cette démonstration mathématique est la preuve qu'une membrane carrée vibrante peut agir comme capteur de masse.

1.4. Etat de l'art des membranes piézoélectriques

De nombreuses membranes piézoélectriques sont apparues avec divers procédés de micro usinage et plusieurs applications allant de la détection en biologie par onde acoustique¹²² à la génération d'énergie¹²³.

En 2003, Ko *et al.* présentent une membrane piézoélectrique de 3mm x 3 mm x 0,003 mm comme dispositif acoustique fonctionnant comme un microphone et un micro-haut-parleur¹²⁴. Il comporte une couche mince piézoélectrique d'oxyde de zinc (ZnO) de 0,5 μm d'épaisseur sur une membrane de nitrure de silicium à faible contrainte de 1,5 μm d'épaisseur, réalisée par LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition).

En 2005, Ericka *et al.* étudient la possibilité de récolter l'énergie électrique à partir de vibrations mécaniques dans un environnement dynamique à l'aide d'un transducteur à membrane piézoélectrique en PZT unimorphe¹²³. Une puissance de 1,8 mW a été générée à la fréquence de résonance (2,58 kHz) à travers une résistance optimale de 56 k Ω et pour une accélération de 2 g.

En 2006, Ayela *et al.* cherchent à solutionner la chute du facteur de qualité des cantilevers dans une solution liquide en introduisant les membranes piézoélectriques circulaires (figure 59) micro-usinées comme une alternative potentielle aux cantilevers pour les applications biologiques¹¹⁵. Des facteurs Q élevés (jusqu'à 150) de membranes piézoélectriques en PZT micro-usinées résonnant dans divers mélanges liquides (eau/glycérol et eau/éthanol) sont ainsi rapportés.

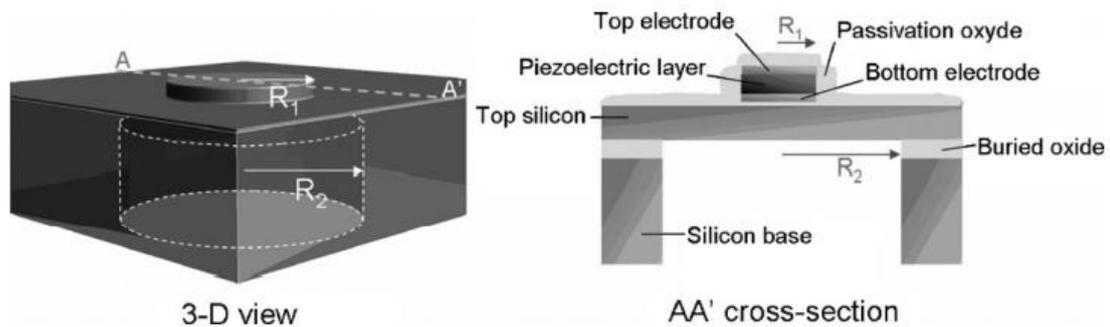


Figure 59, Schémas en 3D de la membrane circulaire¹¹⁵

En 2008, Xu *et al.* présentent un réseau de biocapteurs micro-usinés à base de membrane piézoélectrique pour les essais immunologiques¹²⁵. La membrane carrée en PZT a pour dimensions de 3,5 μm x 500 μm x 500 μm avec une sensibilité de masse du dispositif estimée à environ 6,25 ng/Hz.

En 2010, Alava *et al.* rapportent pour la première fois la coïntégration physique de l'actionnement piézoélectrique et de la détection piézo résistive sur des micro membranes résonantes dédiées aux applications de bio détection micro gravimétrique¹²⁶. Les micro membranes subissent une déformation par le phénomène piézoélectrique inverse assuré par une

couche mince de $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ déposé par pulvérisation cathodique avec une épaisseur de 1 μm . Ce dispositif possède un facteur de qualité de 417 dans l'eau.

En 2012, une nouvelle conception de membrane piézoélectrique est introduite pour améliorer les performances d'une plateforme de biocapteur à base de diaphragme¹²². Dans cette conception, la contrainte est introduite dans le diaphragme par une chambre à vide permettant d'augmenter la sensibilité et le facteur de qualité de la membrane, deux paramètres critiques pour un bio détecteur d'onde photoacoustique.

En 2013, Aslam crée une membrane robuste à faible capacité thermique comme substrat de capteur de gaz à couche mince en polyimide² avec une attaque chimique par TMAH.

En 2020, Shevchenko *et al.* proposent l'utilisation de membranes en nitrure d'aluminium (AlN) agissant comme éléments sensibles pour la mesure de l'accélération par ondes acoustiques de surface (SAW). Les membranes en AlN présentent une robustesse presque double contre les déformations mécaniques irréversibles ce qui permet de multiplier par 1,5 la sensibilité des capteurs généralement utilisés dans ce domaine¹²⁷. Ces travaux prouvent que des membranes en AlN sont de bons candidats pour des mesures à haute accélération.

En 2021, Sharma et al. présentent un nouveau procédé de fabrication pour les systèmes micro-électromécaniques piézoélectriques (MEMS) en utilisant une membrane sur une cavité scellée formée dans du silicium en utilisant sa capacité de migration¹²⁸ par le procédé Silicon-on-Nothing (figure 60).

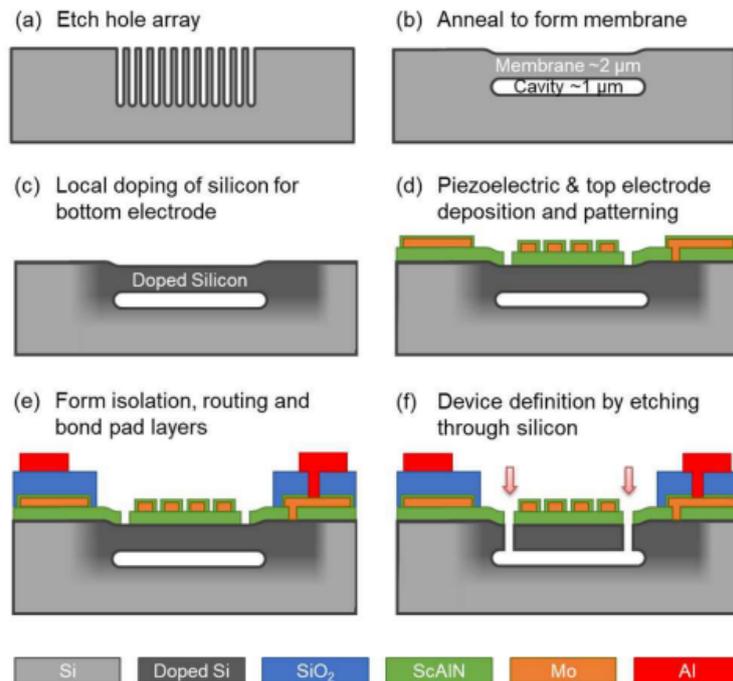


Figure 60, Illustration du procédé Silicon-on-Nothing (pSON) (a) gravure d'un réseau de trous (b) formation de la membrane par un procédé de migration du silicium (c) dopage local de silicium pour l'électrode inférieure (d) dépôt et modelage de l'électrode piézoélectrique et dépôt et modelage de l'électrode supérieure en Mo (e) l'isolation, le routage et formation de plots de connexion (f) définition de la structure du dispositif par une gravure de silicium dans la cavité

Cet état de l'art montre l'évolution des membranes piézoélectriques au cours de ces deux dernières décennies. Les matériaux piézoélectriques utilisés sont le ZnO, le PZT et l'AlN. L'application la plus courante est leur utilisation comme détecteur de paramètres en biologie et comme capteur d'onde acoustique. En 2013 est introduite la gravure TMAH pour la gravure face arrière du silicium en vue de la création du capteur de gaz. Également, de nouvelles méthodes de micro usinage sont apparues rendant le procédé de micro fabrication plus complexe (figure 59). Ainsi, à ce jour, il n'existe pas de méthode simple, reproductible et scalable permettant la création de membrane piézoélectrique à base d' α -quartz épitaxiée par voie chimique douce sur substrat Si(100). De par son aspect piézoélectrique, l' α -quartz est un excellent candidat pour la détection de masse ou de gaz. En couplant ses performances structurelles d'actionneur ou de transducteur à la structure mécanique de la membrane vibrante, cette alliance ouvre la voie d'une nouvelle famille de capteur plus facile à réaliser, moins couteux, moins toxiques et facilement industrialisables.

II. Elaboration du procédé de micro fabrication de la membrane piézoélectrique à base d' α -quartz épitaxié sur Si(100)

La figure 56 présente un dispositif dont la morphologie est complètement différente du cantilever développé en première partie de la thèse. Un nouveau procédé de micro fabrication a du être mis au point au sein de la Centrale Technologique de Micro et nanoélectronique (CTM) de l'université de Montpellier. Ce procédé fut complexe à élaborer car il nécessite une attaque chimique par tetramethylammonium hydroxide, TMAH, base qui n'était pas encore introduite au sein de la CTM. Ce sel d'ammonium de formule moléculaire $N(CH_3)_4^+OH^-$ est l'un des agents de gravure anisotrope les plus couramment utilisés pour le micro-usinage du silicium par voie humide. Il présente des caractéristiques de gravure exceptionnelles, telles que la compatibilité avec les procédés de fabrication de semi-conducteurs, et offre une sélectivité de gravure élevée entre le silicium et le dioxyde de silicium. Cependant, le TMAH peut provoquer de graves brûlures de la peau et présente une toxicité importante. Une concentration de plus de 25% est létale¹²⁹. Une toute nouvelle manipulation a dû être entièrement conçue et mise en place tout en respectant les règles de sécurité et en contrôlant la cinétique de gravure. Ce nouveau poste de gravure par TMAH introduit au sein de la CTM a été pensé afin de prévenir tout risque de contamination de l'utilisateur. Également, plusieurs blocages techniques de micro fabrication sont apparus, nécessitant investigation afin de les résoudre. Le paragraphe suivant expose le raisonnement aboutissant à un nouveau procédé de micro fabrication permettant la création de membrane piézoélectrique à base d' α -quartz épitaxié sur Si(100). Ce procédé est protégé intellectuellement via un brevet déposé au CNRS innovation.

2.1. Etapes du procédé de micro fabrication

La figure 61 présente l'ensemble du procédé de micro fabrication qui permet l'aboutissement de la membrane piézoélectrique. Il démarre par l'épitaxie de l' α -quartz par procédé sol gel sur substrat en Si(100) (figure 61.a). Puis une tri couche de protection de SiN/SiO₂/SiN est déposée par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD – Plasma-enhanced chemical vapor deposition) à 280° sur la face arrière polie du substrat (figure 61.b). Cette couche est ensuite gravée à certains endroits pour créer des ouvertures par une étape de photo lithographie (figure 61.c à 61.h). L'ensemble est ensuite placé dans un support de la société AMMT afin de protéger la couche de quartz (figure 61.i) avant d'être plongé dans du TMAH chauffé à 80°C par bain marie (figure 61.j). Le TMAH est une base qui va attaquer le silicium selon le plan cristallin (100). La gravure s'opère avec une cinétique de 0.4 $\mu\text{m}/\text{mn}$ en moyenne et s'arrête quand l'épaisseur de la membrane souhaitée est obtenue. Un dépôt d'or permet de rendre la membrane exploitable électriquement (figure 61.k).

L'ensemble de ce procédé ainsi que les produits et outils utilisés est détaillé dans le chapitre Matériel et Méthode (section 1.2. Procédé de micro fabrication de la membrane piézoélectrique).

Les parties suivantes évoquent le raisonnement qui a permis d'obtenir ce procédé de micro fabrication fonctionnel et reproductible.

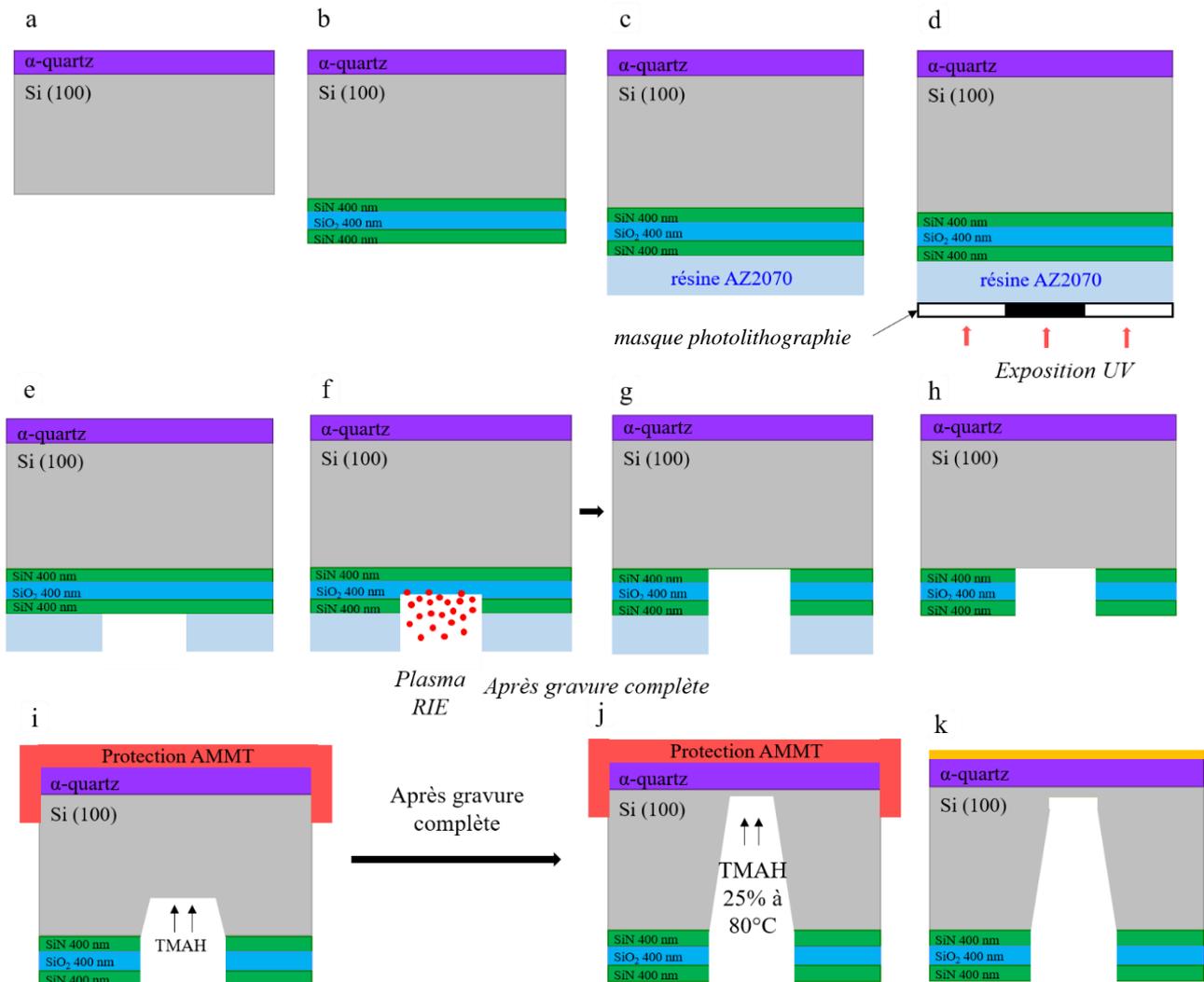


Figure 61, Procédé de micro fabrication d'une membrane piézoélectrique d' α -quartz par gravure chimique par TMAH à 80°C

2.2. Design du masque de photolithographie

Un masque de photo lithographie doit être dessinée puis réalisé en amont. Ce masque comporte un seul niveau de masquage avec différents carrés de tailles variables, correspondant aux futures membranes. La taille des carrés est à calculer en fonction de la taille des membranes voulues mais également en fonction de la profondeur de gravure à réaliser. En effet, cette gravure chimique est effectuée sur du Si(100), elle suit donc le plan cristallin du silicium créant ainsi une gravure avec un angle de $54,7^\circ$. En fonction de l'épaisseur du substrat, il faut prévoir une ouverture d suffisamment grande capable de traverser l'ensemble de cette épaisseur b avec cet angle. Un rapide calcul de trigonométrie permet de prévoir les longueurs nécessaires.

Dans la figure 62, b représente l'épaisseur du substrat à graver et c la taille de la membrane voulue et d l'ouverture nécessaire permettant d'obtenir c .

D'après les règles de trigonométrie,

$$a = \frac{b}{\tan(54,7^\circ)}$$
$$d = 2.a + c$$

Ce masque se réalise simplement par une étape de lithographie laser.

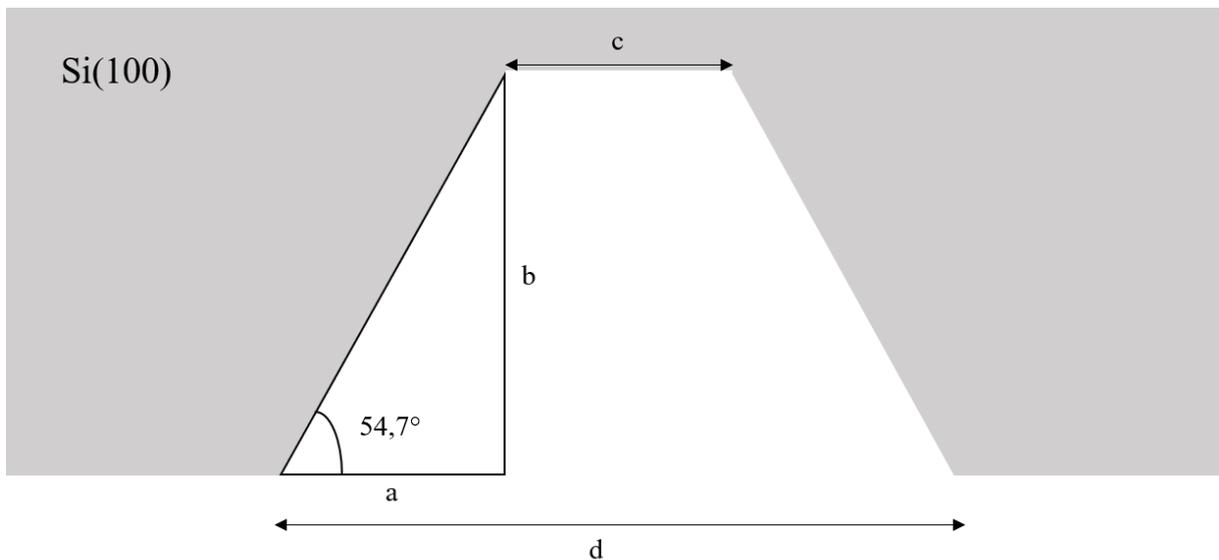


Figure 62, Schéma permettant de calculer la largeur de l'ouverture d afin d'obtenir une membrane de largeur c

2.3. Levés des verrous technologiques permettant l'aboutissement du procédé de micro fabrication de la membrane piézoélectrique

2.3.1. Gravure du silicium par voie chimique

La gravure chimique du silicium se fait généralement par hydroxyde de potassium¹³⁰ (KOH). Or la protection pour la face arrière nécessaire pour une gravure par KOH nécessite du nitrure déposé par dépôt chimique en phase vapeur à basse pression¹³¹ (LPCVD) créant un dépôt uniforme sur l'ensemble du substrat donc également sur la face avant de l'échantillon sur laquelle se trouve l' α -quartz. Aucune solution viable n'a été trouvée pour enlever le nitrure sans abîmer l' α -quartz. De plus, la CTM ne possède pas de tel équipement. Un dépôt de nitrure par PECVD (dépôt faisable que sur la face arrière et réalisable au sein de la CTM) à 280°C a été réalisé puis plongé dans une solution KOH à 20% avec une température allant de 50°C à 90°C. Il en résultait un retrait de la couche protectrice et une attaque de l'ensemble de l'échantillon. Aucune configuration n'a été concluante car l'attaque KOH n'était pas assez sélective. La gravure chimique par solution KOH a été abandonnée au profit de celle réalisée par TMAH permettant une gravure plus lente et moins agressive.

2.3.2. Couche de protection utilisée lors de la gravure chimique par TMAH

Malgré son aspect moins agressif, l'utilisation du TMAH nécessite une protection de la face arrière. Celle-ci consiste en un dépôt d'isolant réalisé par PECVD. Au sein de la CTM, le nitrure et l'oxide sont les deux isolants pouvant être déposés par PECVD. La température de dépôt choisie est 280°C, température maximale atteignable. La résistance de ces deux matériaux face au TMAH a donc été éprouvée sous plusieurs configurations (Figure 63).

La figure 62 expose les différents essais réalisés pour trouver la protection adéquate à la gravure TMAH. Plusieurs couches de nitrure et de silice ont été déposées avec une épaisseur de 300nm, de 400 nm et de 500nm à 280°C. Ces échantillons ont ensuite été plongés dans du TMAH chauffé à 84°C pendant 3h. Une fois sortis de la solution, leur aspect surfacique est analysé (figure 63). Deux conclusions en résultent :

- Le dépôt tri couche est privilégié par rapport au dépôt mono couche. En effet, le dépôt mono couche n'offre pas une assez grande résistance car il s'enlève au bout de 3h d'attaque (cf photos de la figure 63 qui montrent un retrait complet de la protection et une attaque du silicium). Le dépôt tri couche montre une plus grande résistance. L'alternance de SiN/SiO₂/SiN dont chaque couche est déposée avec une épaisseur de 400nm est la combinaison qui offre une résistance optimale face à l'attaque TMAH.
- Le dépôt doit se réaliser sur une face polie du substrat. En effet, une surface non polie possède une rugosité qui empêche la bonne adhérence de la couche déposée par PECVD. Une surface polie garantit le maintien du SiN/SiO₂/SiN. Cette configuration a été testée pendant 20h au TMAH à 80°C et n'a subi aucune modification, prouvant la pérennité de cette solution même si une gravure très profonde doit être réalisée (gravure de plus de 500 μ m de Si(100)).

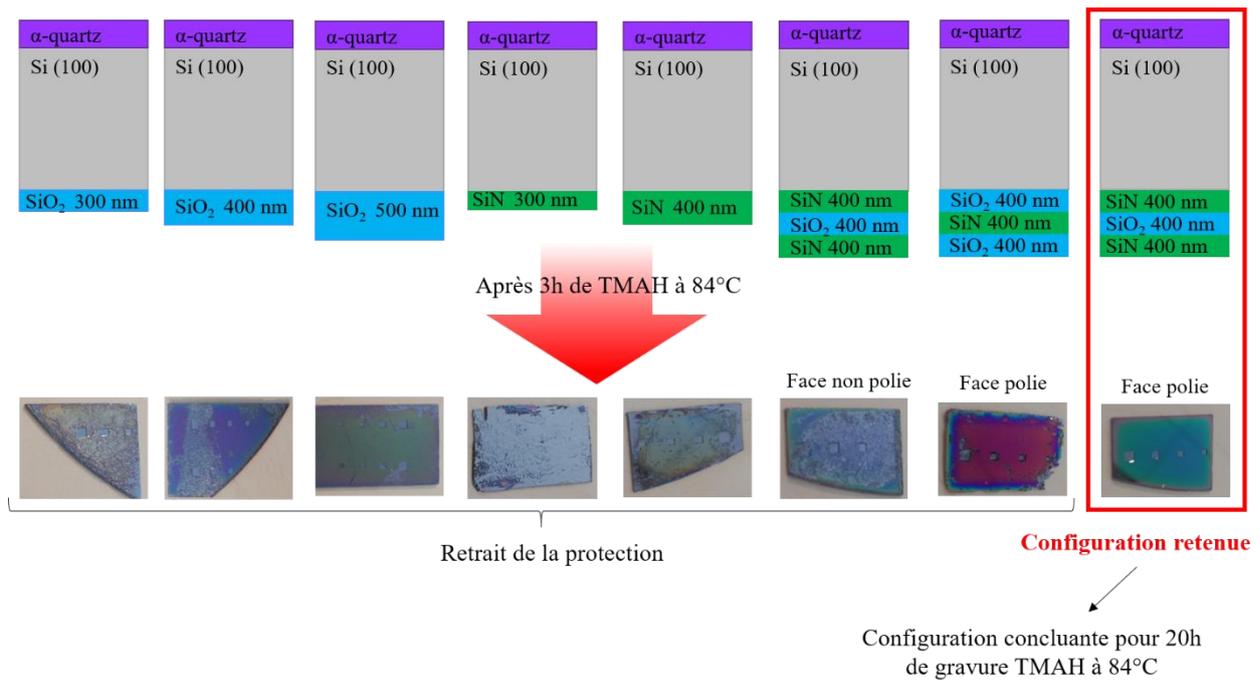


Figure 63, Différentes configurations de dépôt par PECVD à 280°C pour protéger la face arrière du substrat en Si(100) lors de l'attaque chimique TMAH. Dépôt de SiO₂ à 300 nm, 400 nm et 500 nm et SiN à 300 nm et 400nm. Dépôt de tri couche dont chaque couche fait 400 nm, SiO₂/SiN/SiO₂ et SiN/SiO₂/ SiN sur la face polie et non polie du substrat. Chaque configuration est restée 3h dans du TMAH chauffé à 80°C.

2.3.3. Contrôle de la gravure TMAH

Après avoir déposé la tri couche SiN/SiO₂/SiN sur la face arrière de l'échantillon, les ouvertures par une étape de photolithographie et de gravure physique par plasma sont réalisées. Cette étape (figure 61.c à 61.h) permet d'enlever la tri couche pour mettre le silicium à nu. Elle définit aussi la future morphologie des membranes (leur forme et leur taille). Puis ces dernières sont créées par gravure face arrière du substrat en Si(100) grâce à l'attaque chimique réalisée par TMAH. La gravure par face arrière par TMAH nécessite l'utilisation d'une protection afin de protéger la face avant du substrat où se trouve l' α -quartz. Celle-ci a été dimensionnée sur mesure par la société AMMT pour convenir au substrat de 2 cm x 6 cm (figure 64). Le substrat est inséré côté face avant dans ce support de téflon puis est maintenu dans une partie amovible venant se visser par-dessus. Cette partie comporte un trou de la taille de 2cm x 6 cm (figure 65.a)). L'utilisation de ce support garantit la protection de l' α -quartz tout en exposant la face arrière au TMAH permettant la gravure du silicium préalablement mis à nu.

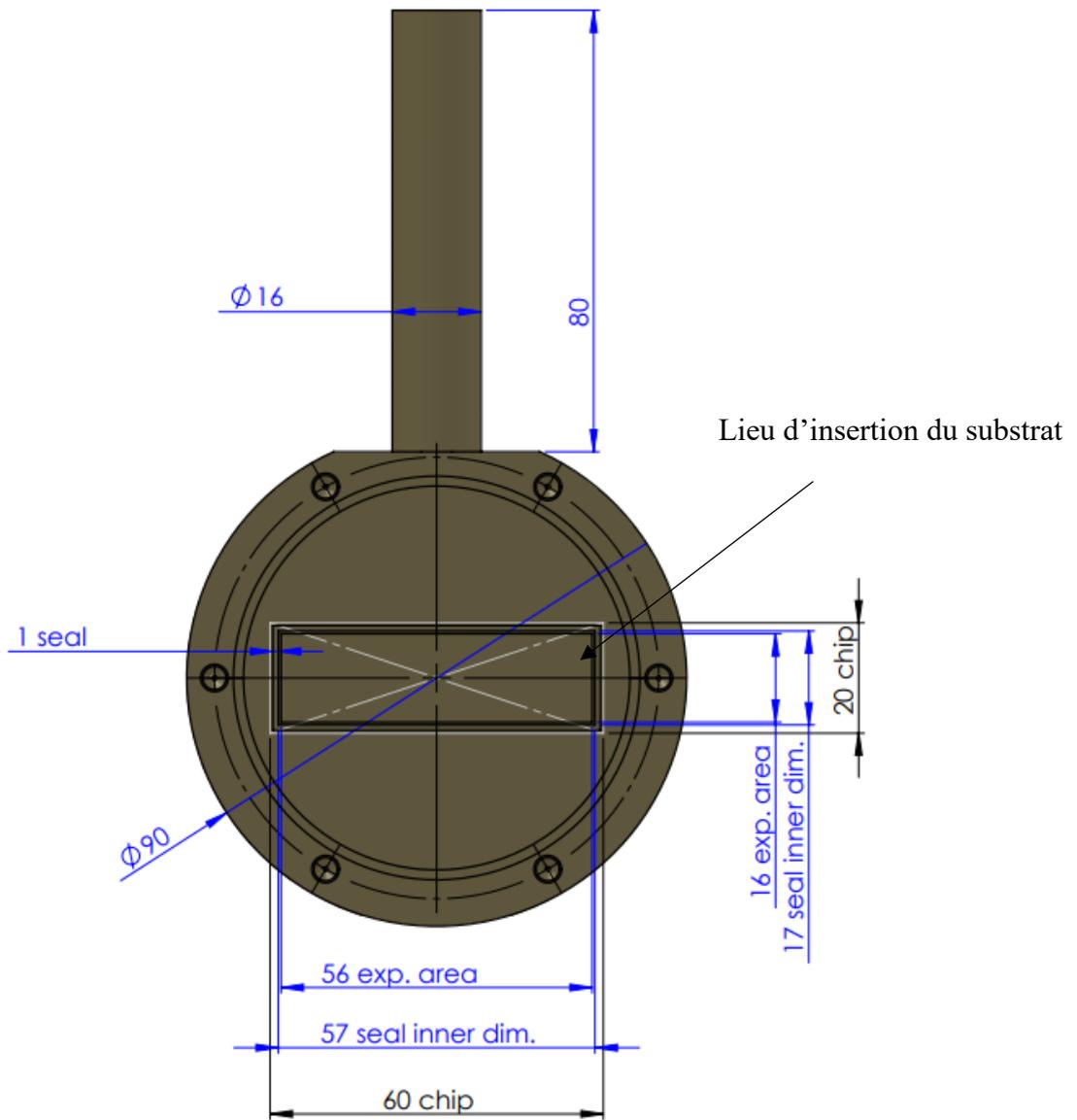


Figure 64, Schéma de la protection AMMT utilisée pour protéger l' α -quartz de l'attaque TMAH

La figure 64 expose la méthode utilisée pour réaliser la gravure chimique par TMAH.

Avant le début de la gravure chimique, un bain marie est installé (figure 65.b). Celui-ci contient 20 L d'eau ionisée chauffée à 84°C. A l'intérieur de ce bain, se trouve un support fermé en téflon, appelé réacteur, contenant 100 mL de TMAH chauffé à 84°C de manière uniforme. Cette quantité de TMAH a été minimisée au maximum au vue de sa dangerosité. De plus, chauffer ce produit par bain marie permet d'avoir une augmentation de la chaleur du TMAH uniforme et surtout d'entourer le réacteur d'une quantité d'eau conséquente. En effet, si le réacteur se renverse au sein du bain marie, le TMAH est immédiatement dilué et contenu au sein de la cuve sans risque pour l'utilisateur. Également, le réacteur en téflon (figure 66) a été spécialement conçu et désigné pour cette manipulation afin de minimiser les risques de contamination au maximum. Le support AMMT avec l'échantillon (figure 65.a) est immergé dans le TMAH, marquant ainsi le début de la gravure chimique (figure 65.c).

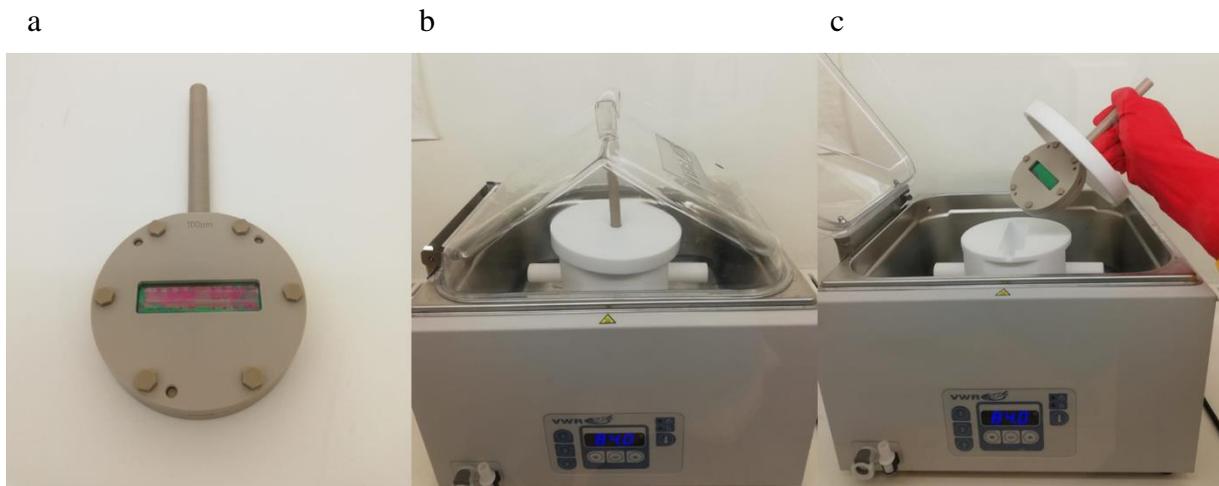


Figure 65, Procédé de micro fabrication d'une membrane piézoélectrique d' α -quartz par gravure chimique par TMAH utilisant un système de protection utilisant un réacteur en téflon et un bain marie

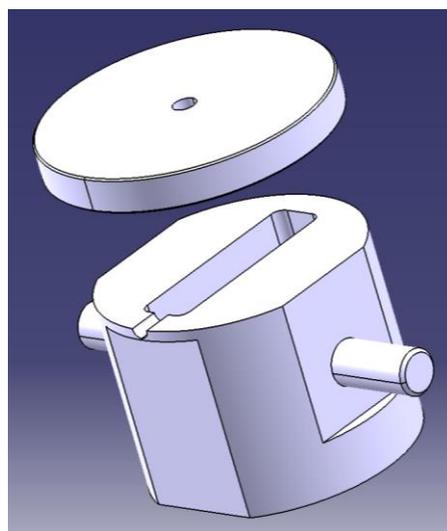


Figure 66, Images CATIA du réacteur en téflon spécialement conçu pour la gravure par TMAH

Ainsi, comme l'illustre la figure 67, l'ensemble de ces éléments (utilisation de la protection adaptée de la société AMMT, dépôt d'une tri couche sur une surface polie et utilisation du TMAH chauffé par bain marie) a permis d'aboutir aux premières membranes piézoélectriques en α -quartz épitaxié sur Si(100) (figure 65.c).

La figure 67.b montre que la vitesse de gravure moyenne du TMAH sur le Si(100) est de $0,4 \mu\text{m}/\text{mn}$. Celle-ci est atteinte au bout de 60 minutes avant d'atteindre un plateau oscillant entre $0,4 \mu\text{m}/\text{mn}$ et $0,45 \mu\text{m}/\text{mn}$. Le silicium est gravé de manière homogène en fonction du temps (figure 67.a) ce qui permet de contrôler cette attaque et d'obtenir la profondeur de gravure souhaitée, ici de $198 \mu\text{m}$ pour un substrat de $200 \mu\text{m}$ donnant une membrane épaisse de $2 \mu\text{m}$. (figure 67.c).

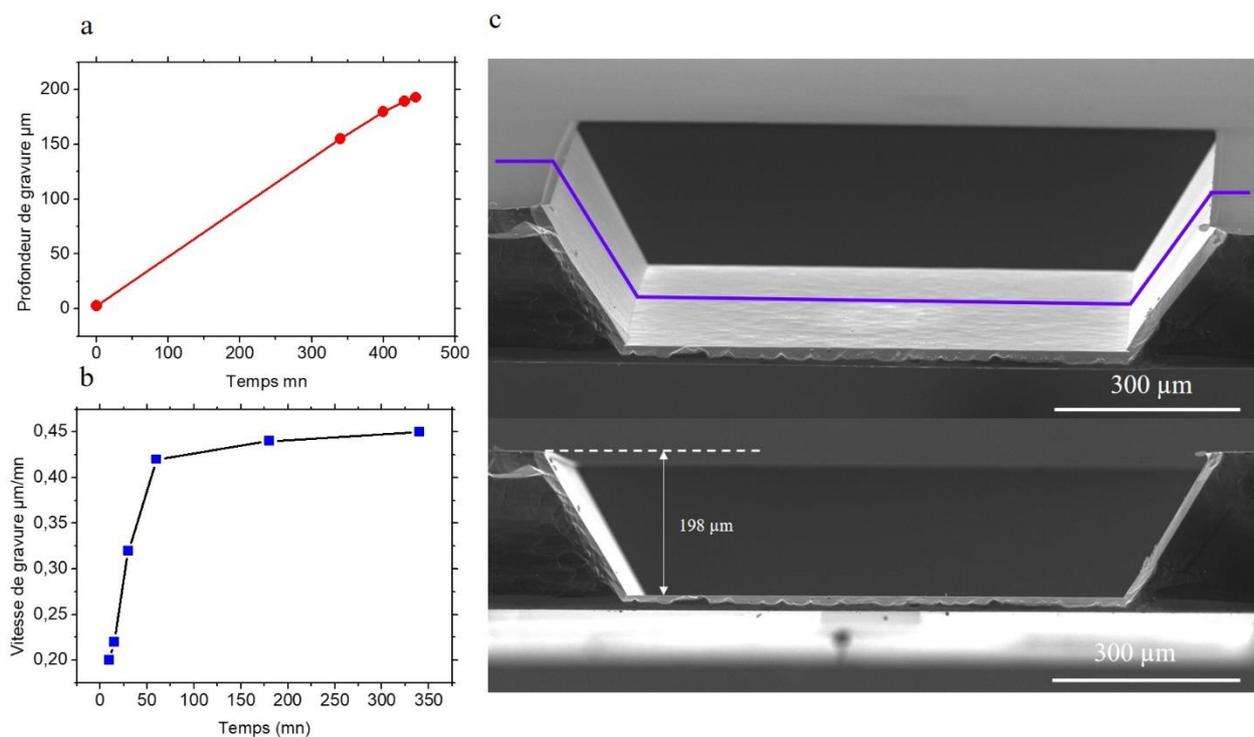


Figure 67, Gravure du silicium par attaque chimique TMAH chauffé à 84°C . Evolution de la profondeur de gravure du silicium en fonction du temps (figure 7a). Evolution de la cinétique de gravure du Si(100) par le TMAH en fonction du temps (figure 7b). Profilomètre optique d'une représentation 3D de la cavité créée par la gravure montrant qu'une profondeur de $198 \mu\text{m}$ est réalisée sur un substrat en Si(100) de $200 \mu\text{m}$ d'épaisseur (figure 7c)

III. Aboutissement des membranes piézoélectriques à base d' α -quartz épitaxié sur Si(100)

3.1. Fabrication des membranes par gravure TMAH

La figure 68 nous montre le bon aboutissement de l'ensemble du procédé. La figure 68.a représente une couche de silice sur un wafer de silicium de 2 pouces avant et après cristallisation en quartz ainsi qu'une cartographie de la mosaïcité de la couche de quartz (valeur du FWHM sur plus de 250 points de mesure) montrant une valeur comprise entre $1,5^\circ$ et $1,8^\circ$.

Les images de la figure 68.b. et 68.d sont respectivement l'image MEB et l'analyse optique 3D de la gravure réalisée lors de l'attaque chimique par TMAH. Ces images sont une preuve de la bonne morphologie obtenue correspondant à celle souhaitée comme représentée dans la figure 68.c. Une image MEB (figure 68.e) de la membrane en coupe confirme l'angle de gravure suivant le plan (100) du Si ainsi de la profondeur de gravure de $90\ \mu\text{m}$ sur un échantillon de $100\ \mu\text{m}$ d'épaisseur.

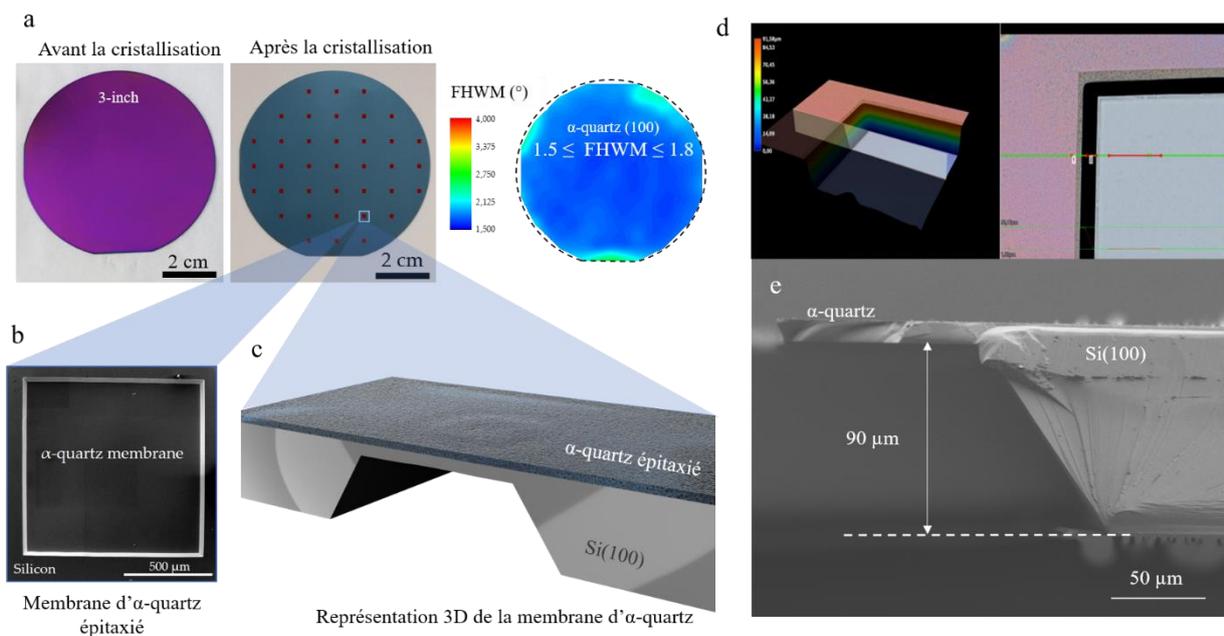


Figure 68, Visualisation d'une membrane réalisée par le procédé de micro fabrication sur un substrat de $100\ \mu\text{m}$. Image du wafer 2 pouces avant et après cristallisation ainsi qu'une cartographie de la valeur du FWHM de l' α -quartz (a). Image MEB de l'ouverture réalisée par gravure chimique au TMAH (b) Schéma 3D du dispositif (c) Image microscope en représentation 3D de la gravure réalisée (d) Image MEB d'une coupe d'une membrane montrant l'angle de gravure suivant le plan (100) du Si et une gravure de $90\ \mu\text{m}$ sur $100\ \mu\text{m}$ de Si (e)

3.2. Fabrication des membranes par gravure hybride combinant gravure chimique et gravure laser

Une deuxième méthode a été développée en collaboration avec l'ingénieur de l'IES le Dr. Ricardo Garcia pour la fabrication des membranes piézoélectriques. Dans le procédé réalisé par voie chimique, la gravure TMAH peut durer pendant plus de 8 heures si l'épaisseur du substrat dépasse les 200 μm . Afin de réduire ce temps, une gravure hybride a été pensée en couplant la gravure TMAH avec une gravure laser (figure 69). Après avoir effectué le dépôt tri couche (figure 69.b), elle consiste à créer les ouvertures grâce à une gravure laser (figure 69.c) puis à réaliser une pré gravure dans le silicium grâce au laser (figure 69.d). Ce couplage avec le laser LPKF ProtoLaser U4 représente plusieurs avantages :

- des substrats en silicium plus épais donc moins chers sont utilisables ;
- le temps de gravure chimique est considérablement réduit. Par exemple, prenons un substrat de 200 μm . Avec une puissance de 2W, le laser grave 160 μm de silicium en 10 passages (cf. figure 70). Une attaque chimique par TMAH d'une heure est ensuite nécessaire pour obtenir des membranes piézoélectriques contre 8,5 h de gravure si seulement la voie chimique était utilisée ;
- le laser peut définir la géométrie des membranes directement sans passer par une étape de photolithographie.

La profondeur de gravure souhaitée est à définir en fonction de l'énergie du laser (cf. figure 70 et 71). Ensuite, la suite du procédé est le même que celui expliqué précédemment. Le silicium est affiné jusqu'à l'obtention des membranes par voie chimique avec la même méthode et outils exposés précédemment.

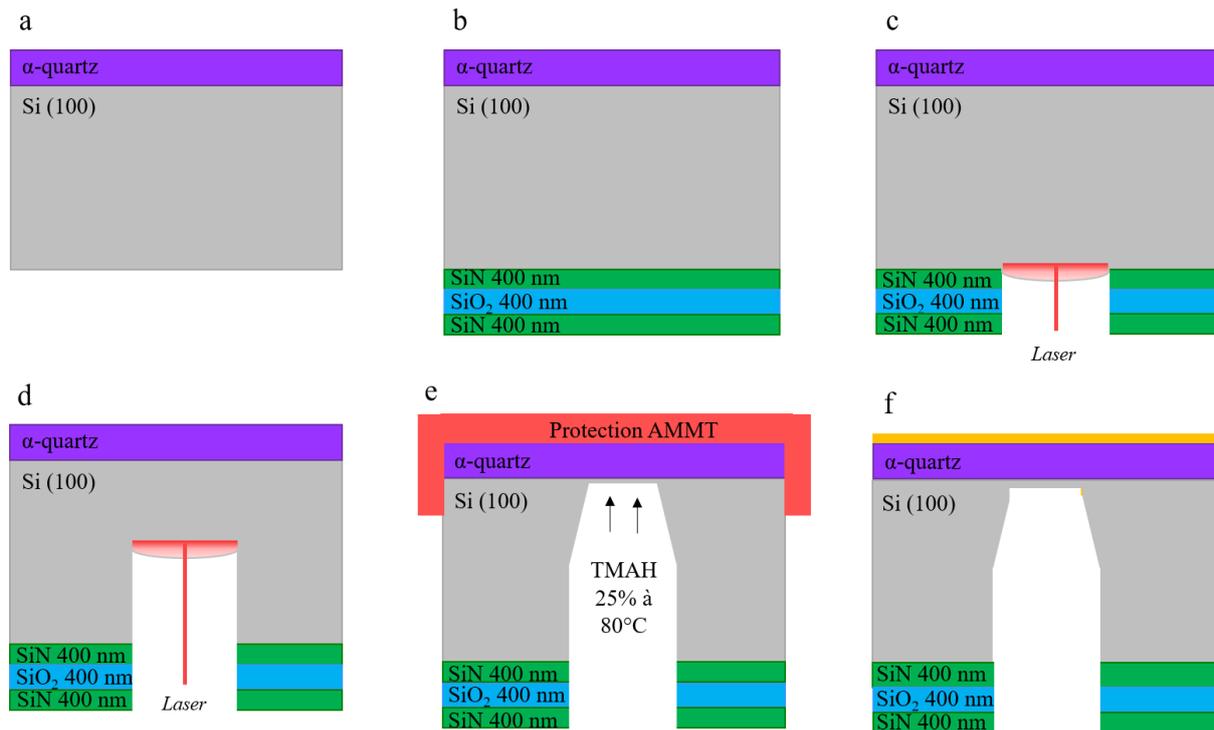


Figure 69, Procédé de micro fabrication d'une membrane piézoélectrique d' α -quartz par gravure laser combinée à la gravure chimique par TMAH

La gravure laser sur Si a été investie afin de trouver la puissance optimale à utiliser ainsi que le nombre de passage. De nombreux essais ont été réalisés comme expliqué dans le paragraphe suivant.

Pour étudier l'impact de la gravure laser sur le Si(100), différents tests en fonction de sa puissance (1W – 4W) ainsi que son nombre de passage (1 – 10) sur la zone à graver ont été réalisés. Le laser est utilisé à une fréquence de 57 MHz. Les figures 70.a et 70.b représentent l'évolution de la profondeur des gravures obtenues en fonction de ces différents paramètres. Plus la puissance augmente et plus le nombre de passage est élevé, plus la profondeur est importante. La gravure laser permet d'obtenir une profondeur de gravure de 500 μm à une puissance de 4 W en quelques secondes faisant d'elle une bonne alternative à la gravure profonde réalisée par DRIE (deep reactive ion etching).

Une puissance de 2W a été sélectionnée et différentes gravures variant en fonction du nombre de passage du laser ont été réalisées. La figure 70.c montre l'évolution de la profondeur de gravure. Une puissance de 2 W permet de graver en moyenne 15 μm par passage du laser. L'intérêt de cette étape est de pouvoir graver très rapidement (la durée de gravure est de l'ordre de quelques secondes car le laser se déplace à la vitesse de 170 mm/s) une profondeur de Si(100) assez conséquente sans utiliser des moyens technologiques plus complexes et coûteux comme la DRIE ou nécessitant plus de temps comme la gravure chimique par KOH ou TMAH.

Gravure par laser avec $f = 57 \text{ MHz}$, speed = 170 mm/s

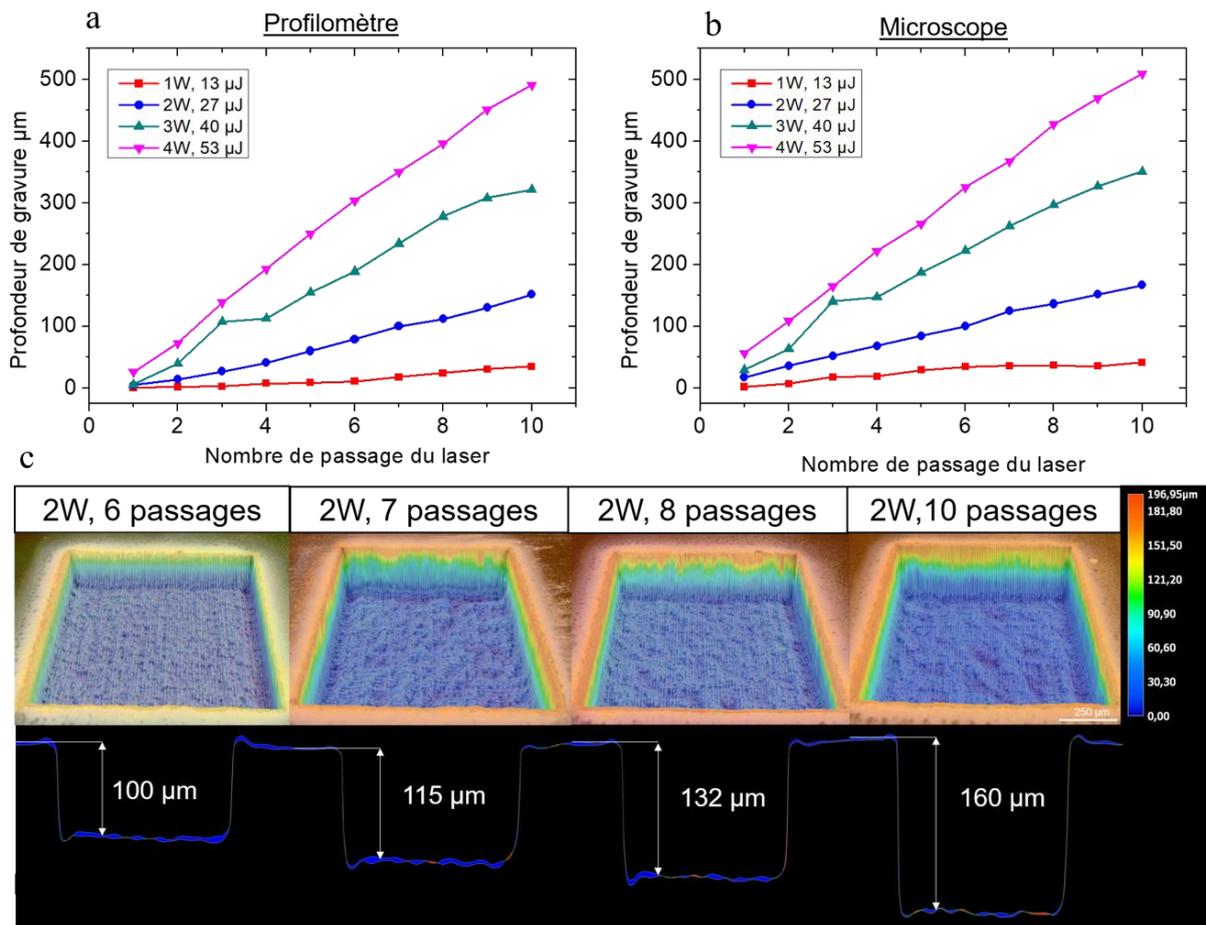


Figure 70, Gravure hydride combinant gravure laser et gravure chimique. Comparaison des profondeurs de gravure obtenues en fonction de la puissance du laser et de son nombre de passage réalisée par profilomètre (a). Comparaison des profondeurs de gravure obtenues en fonction de la puissance du laser et de son nombre de passage réalisée par microscope optique KEYENCE (b). La précision des deux méthodes est égale. Profilomètre par microscope optique de gravure laser à une puissance fixée 2W avec variation du nombre de passage du laser (c).

Cependant, à la suite de cette gravure laser, l'état de surface des futures membranes est très rugueux comme le montrent les images 3D de la figure 71.c. Afin de lisser cette surface et de finir la gravure plus doucement, pour obtenir exactement la profondeur souhaitée, une gravure chimique par TMAH (chauffé à 84°C dans un bain marie) est effectuée. La cinétique obtenue est de 0,8 $\mu\text{m}/\text{mn}$ (figure 71.a). Le TMAH va venir lisser l'état de surface (figure 71.c), caractéristique essentielle au bon fonctionnement mécanique de la membrane. Une attaque chimique de 3h30 grave 171 μm de Si(100) (figure 71.b).

La combinaison de ces deux méthodes permet d'améliorer la qualité, la rapidité et le contrôle de la gravure tout en assurant un bon état de surface de la membrane.

Ce nouveau procédé de micro fabrication a été déposé au CNRS innovation sous forme de brevet afin d'être protégé. Cette mise à l'échelle et optimisation du procédé d'intégration de α -quartz épitaxié sur silicium et micro-usinage pour le prototypage de MEMS piézoélectriques combine un procédé d'industrialisation de l'intégration par voie chimique des couches minces à base de quartz- α épitaxiés sur silicium et son micro usinage permettant la réalisation de MEMS de haute qualité avec diverses applications, notamment dans le domaine l'électronique et la biomédecine.

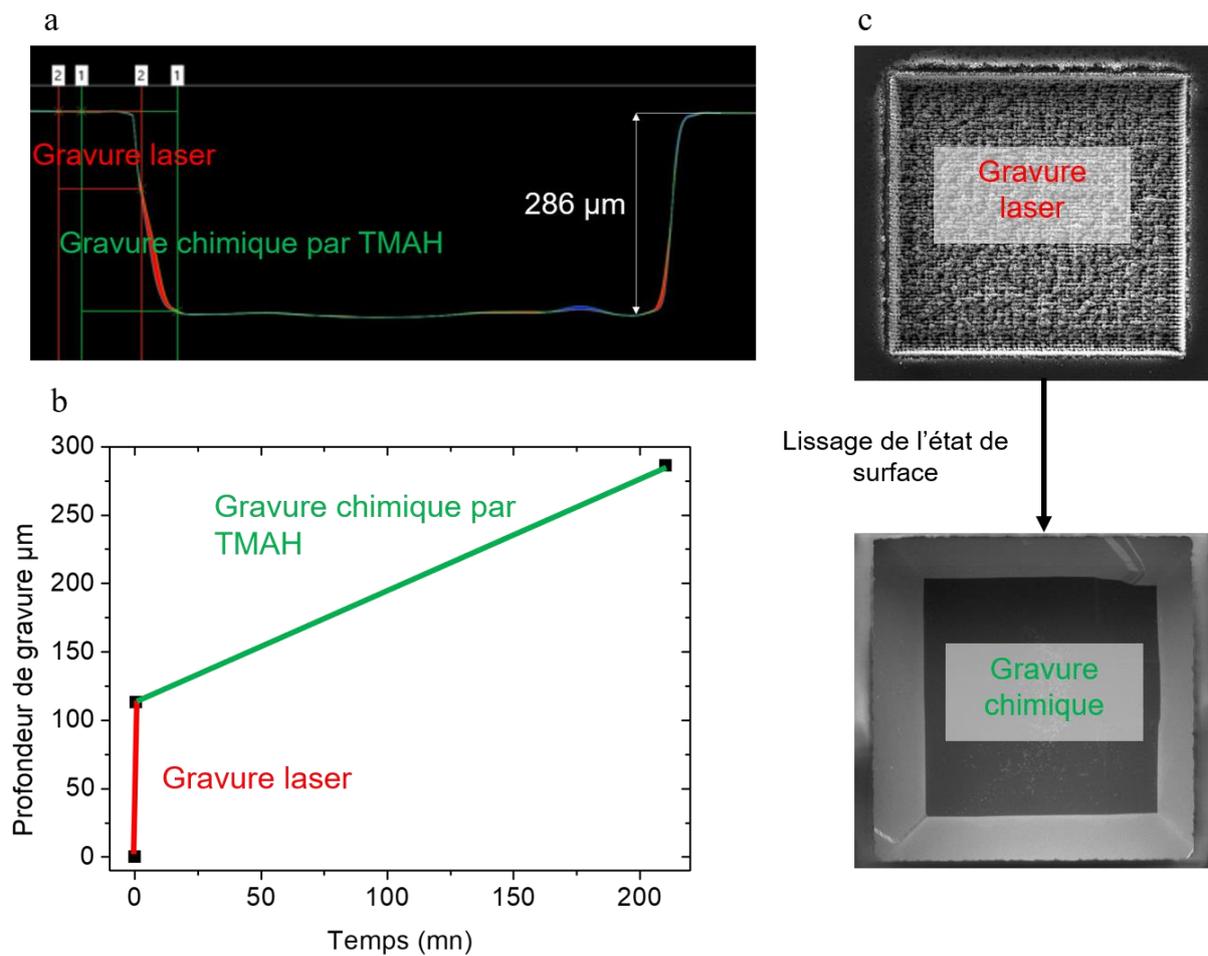


Figure 71, Les images optiques obtenues sont des représentations 3D des différentes cavités. 6 passages permettent d'obtenir $100 \mu\text{m}$, 7 passages $115 \mu\text{m}$, 8 passages $132 \mu\text{m}$ et 10 passages $160 \mu\text{m}$. Combinaison de la gravure laser avec une gravure chimique par TMAH chauffé à 84°C par bain marie (figure 10.d). La cinétique de gravure pour 3h30 d'attaque est de $0,8 \mu\text{m}/\text{mn}$. Images MEB de l'état de surface avant et après l'attaque TMAH (figure 10.e). Une amélioration de l'état de surface de la zone gravée grâce à l'attaque chimique est constatée. Profilomètre de la profondeur obtenue après la gravure laser couplée à 3h30 de gravure chimique par TMAH (figure 10.f). La profondeur finale obtenue est de $286 \mu\text{m}$

IV. Caractérisation physique des membranes piézoélectriques

4.1. Caractérisation structurale par diffraction de rayons-X

Une fois le procédé de micro fabrication effectué, il s'agit de vérifier si la qualité cristalline du quartz a été préservée lors de son application en réalisant une analyse de la couche d' α -quartz par X ray diffraction après le procédé de micro fabrication (figure 70). Les figures 70.a et 70.c sont les résultats du diffractogramme effectué et prouvent que la couche du quartz n'a pas subi de modification structurale lors du procédé. La diffraction ponctuelle des rayons X donne un résultat de $2\theta = 20,8^\circ$ pour l' α -quartz (100) et de $2\theta = 42,5^\circ$ pour l' α -quartz (200). Les rocking courbes effectuées sur la couche de l' α -quartz de la membrane (figure 70.b1) et en dehors de la membrane (figure 70.b2) exposent un degré de mosaïcité de $1,56^\circ$ et $1,67^\circ$ respectivement, preuve de la très bonne qualité cristalline de l' α -quartz. De plus, les images de la figure 70.d montrent la capacité de transmission de la lumière de la membrane.

L'ensemble de ces résultats nous prouvent que l' α -quartz a bien été protégé lors de ce procédé de micro fabrication.

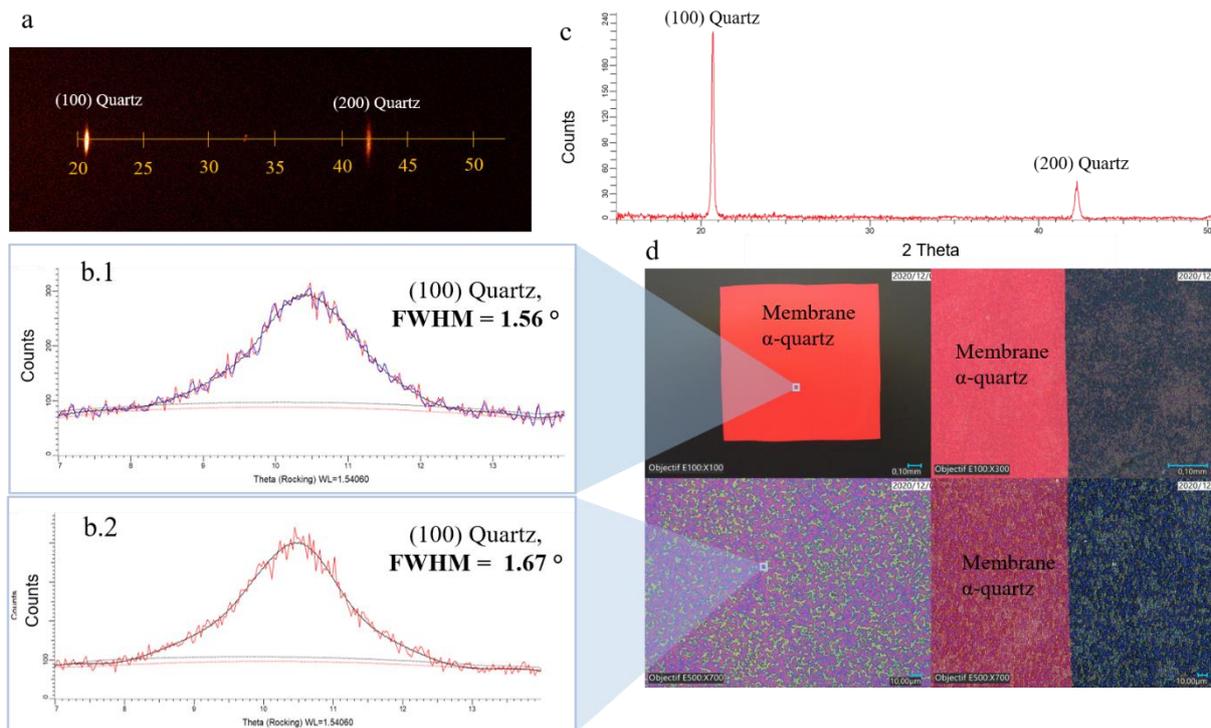


Figure 72, Analyse de la couche de quartz par X ray diffraction après le procédé de micro fabrication. Diffractogramme de la couche de quartz de la membrane (a). Rocking courbe du quartz de la membrane montrant une $FWHM = 1.56^\circ$ (b.1) Rocking courbe du quartz à côté de la membrane montrant une $FWHM = 1.67^\circ$ (b.2). X ray diffraction θ - 2θ . (c) Images microscopes montrant la capacité de transmission de la lumière de la membrane (d).

4.2. Caractérisation électromécanique par vibrométrie laser des membranes piézoélectriques via une excitation indirecte par PZT

La réponse mécanique des membranes a été étudiée à l'aide d'un vibromètre laser à effet Doppler (LDV) équipé d'un faisceau laser, d'un interféromètre et d'un générateur de fréquence. Cette analyse se réalise via une excitation indirecte par un PZT couplée à une caractérisation par vibrométrie laser afin de déterminer les performances mécaniques de la membrane piézoélectrique en α -quartz(100)/Si(100) (figure 73). L'onde mécanique générée par le PZT va venir activer la déformation de la membrane. Ses vibrations sont enregistrées via un laser et analysées par vibrométrie laser à effet Doppler.

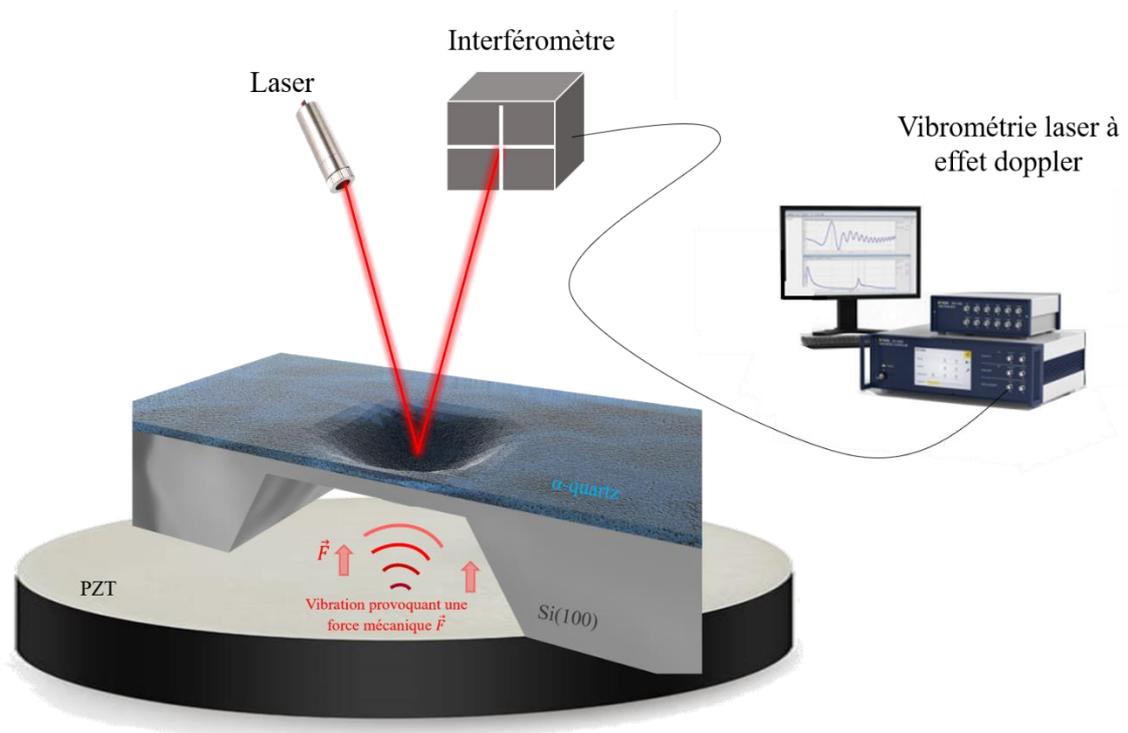


Figure 73, Configuration d'expérience pour l'analyse fréquentielle de la membrane piézoélectrique activée par une excitation indirecte via un PZT

Ces résultats sont présentés pour une membrane faisant une surface de 4mm^2 et ayant une épaisseur de Si(100) de $12,5\ \mu\text{m}$ avec $600\ \text{nm}$ d' α -quartz épitaxié.

Un balayage en fréquence a été réalisé afin de trouver la fréquence de résonance de la structure i.e. la fréquence à laquelle la membrane piézoélectrique a la plus grande amplitude d'oscillation (figure 74). Une fréquence de résonance de $54,25\ \text{kHz}$ a été trouvée. De plus une excitation de 10V provoque un déplacement de 22nm . Également, l'amplitude des vibrations est proportionnelle à l'amplitude de courant injecté (entre 2nm et $2,4\text{nm}$ par volté injecté), ce qui confirme le caractère piézoélectrique de la membrane. Un facteur de qualité de 1346 a été calculé à l'air ambiant, preuve de l'aspect sélectif de cette membrane piézoélectrique.

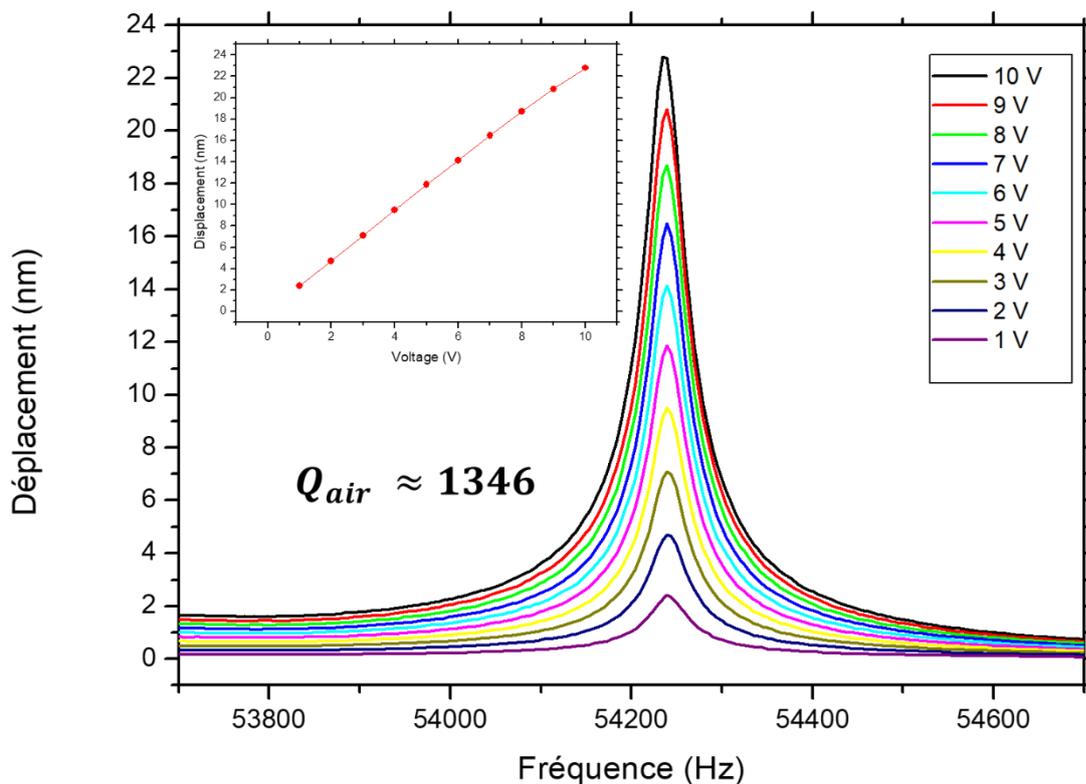


Figure 74, Caractérisation par vibrométrie laser d'une membrane piézoélectrique de 4mm^2 en α -quartz(100)/Si(100) activée par une excitation indirecte via un PZT. Vibrométrie laser révélant une fréquence de résonance de $54,25\ \text{kHz}$ et un facteur de qualité de 1346 à l'air. Dépendance linéaire entre l'amplitude de déplacement de la membrane et la tension injectée dans le PZT (b).

Une visualisation des mouvements dynamiques de la membrane à ses différents modes de fréquence de résonance a été ensuite réalisée par une caractérisation dynamique 3D par une analyse puis une reconstitution des mouvements dans le plan et hors plan (figure 75). Cette cartographie en 3D a permis de constater le mouvement mécanique de celle-ci, mouvement correspondant à celui espéré (mode 1 de la figure 75). Puis les 3 autres modes de résonances ont été visualisés aux modes propres de la membrane à $f = 88,7$ kHz, $f = 128,7$ kHz et $f = 198,1$ kHz (figure 73).

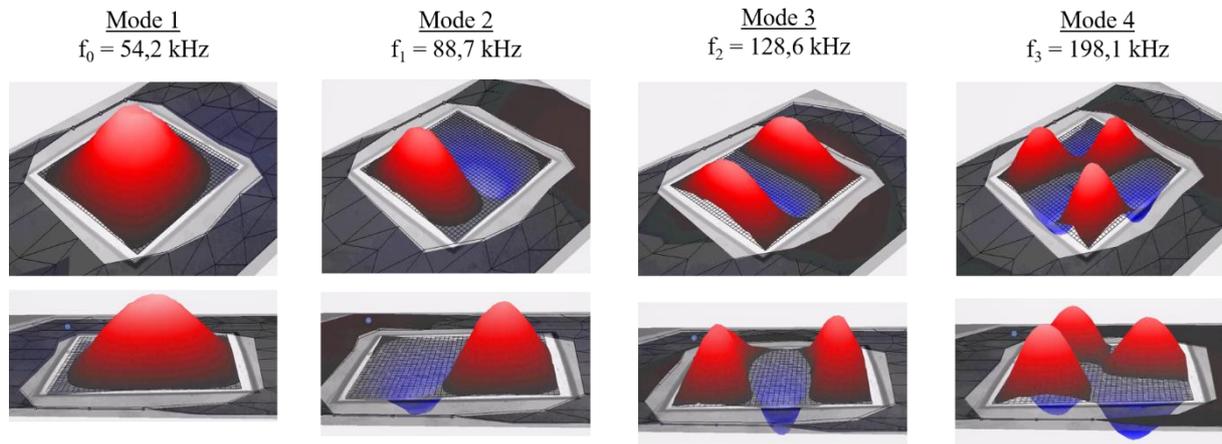


Figure 75, Différents modes mécaniques de la membrane piézoélectrique à $f = 54,25$ kHz et aux différentes harmoniques à $f = 88,7$ kHz, $f = 128,7$ kHz et $f = 196,4$ kHz.

L'ensemble de ces mesures sont réalisées avec le MSA 600 de Polytec (figure 76). Cet appareil permet de cartographier la structure vibrante. A chaque point défini, une analyse ponctuelle est effectuée. L'assemblage des informations collectées pour l'ensemble des points de la cartographie permet de reconstituer le mouvement en 3D de la membrane.



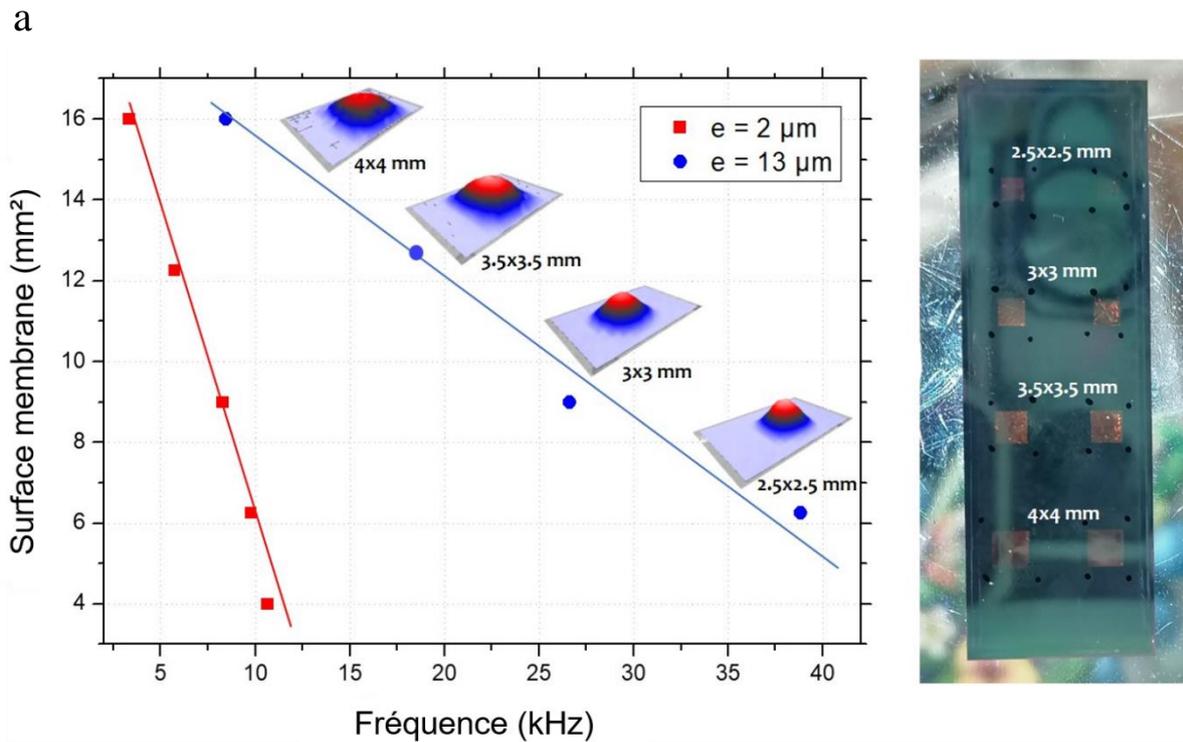
Figure 76, Photographie d'une membrane de 4mm^2 analysée par le MSA 600 lors d'une excitation par vibration en contact

4.3. Influence dimensions et épaisseur de la membrane sur son mouvement mécanique

La fréquence de résonance et le déplacement des membranes piézoélectriques en α -quartz dépend de leur surface et de leur épaisseur ¹²¹. Maitriser ces deux paramètres morphologiques permet de contrôler précisément la fréquence de résonance et d'adapter la morphologie de la membrane à la gamme de fréquence de l'application visée. Pour cela, l'étude de l'influence de la surface et de l'épaisseur de la membrane sur son mouvement mécanique est nécessaire. Plusieurs membranes piézoélectriques avec différentes dimensions ont été fabriquées. Ces membranes sont des carrés de côté de 2mm, 2,5 mm, 3 mm, 3,5 mm et 4mm. Chacune de ces membranes est réalisée en deux séries, une série avec une épaisseur de 2 μ m et une série avec une épaisseur de 13 μ m. Les membranes sont excitées acoustiquement. Une onde acoustique va venir activer la déformation de la membrane dont les vibrations engendrées sont enregistrées via un laser et analysées par vibrométrie laser à effet Doppler. Chaque fréquence de résonance obtenue ainsi que le déplacement maximal associé sont comparés (figure 77).

Cette étude prouve une maîtrise de la taille et de l'épaisseur des membranes. Elle met en lumière l'impact de ces paramètres sur la fréquence de résonance et l'amplitude maximale des dispositifs. Une augmentation de la surface des membranes diminue la valeur de la fréquence de résonance mais augmente son déplacement maximal. Pour une épaisseur de 2 μ m, une membrane de 4mm² résonne à une fréquence de 10,66 kHz avec un déplacement de 1,5 nm alors qu'une membrane de 16mm² résonne à 3,35 kHz avec un déplacement de 36,35 nm.

Également, la figure 77 montre qu'une membrane plus fine résonnera à plus basse fréquence qu'une membrane plus épaisse. Deux membranes ayant une surface de 9mm², celle dont l'épaisseur est de 2 μ m résonne à 8,16 kHz avec un déplacement de 16,58 nm alors que celle dont l'épaisseur est de 13 μ m résonne à 26,55 kHz avec un déplacement de 6,6 nm. De plus, une membrane de 13 μ m d'épaisseur balaie une gamme de fréquence plus large qu'une membrane de 2 μ m d'épaisseur.



b

	2 μm	13 μm
4 mm²	$f_r = 10,66 \text{ kHz}$ $D_{\text{max}} = 1,5 \text{ nm}$	$f_r = 54,25 \text{ kHz}$
6,25 mm²	$f_r = 9,88 \text{ kHz}$ $D_{\text{max}} = 15,31 \text{ nm}$	$f_r = 38,95 \text{ kHz}$ $D_{\text{max}} = 3 \text{ nm}$
9 mm²	$f_r = 8,16 \text{ kHz}$ $D_{\text{max}} = 16,58 \text{ nm}$	$f_r = 26,55 \text{ kHz}$ $D_{\text{max}} = 6,6 \text{ nm}$
12,25 mm²	$f_r = 5,68 \text{ kHz}$ $D_{\text{max}} = 20,98 \text{ nm}$	$f_r = 18 \text{ kHz}$ $D_{\text{max}} = 7,5 \text{ nm}$
16 mm²	$f_r = 3,35 \text{ kHz}$ $D_{\text{max}} = 36,35 \text{ nm}$	$f_r = 8,66 \text{ kHz}$ $D_{\text{max}} = 11,8 \text{ nm}$

Figure 77, Evolution de la fréquence de résonance et de la déformation maximale de la membrane piézoélectrique en fonction de son épaisseur et de sa surface (à droite) Photographie d'un substrat comportant des membranes 2,5x2,5mm, 3x3mm, 3,5x3,5mm et 4x4mm (à gauche) (a). Tableau regroupant les valeurs des données expérimentales comprenant la fréquence de résonance et le déplacement maximal pour chaque membrane de surface 4, 6,25, 9, 12,25, 16 mm² et d'épaisseur 2 et 13 μm (b)

La figure 78.a montre l'impact de la morphologie d'une membrane sur son amplitude de déplacement à sa fréquence de résonance. Le déplacement augmente avec la surface de la membrane pouvant être 2 fois supérieur lorsque la taille double. Une membrane de 6,25 mm² a un déplacement de 15,31 nm alors qu'une membrane de 16 mm² présente un déplacement de 36,35 nm. De plus, la figure 78.b montre l'évolution du déplacement de la membrane en fonction de sa fréquence de résonance. Le déplacement diminue lors de l'augmentation de la fréquence de résonance. Une membrane plus rigide résonnera à une fréquence plus haute qu'une membrane plus souple et déformable. Ces interprétations sont réalisées sur des membranes de 2 μm d'épaisseur.

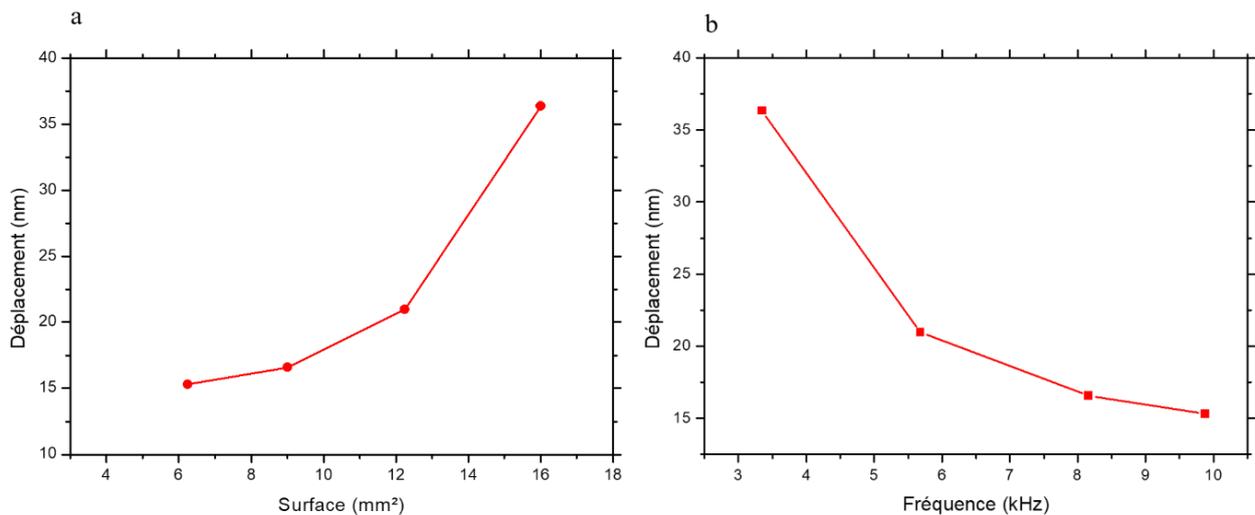


Figure 78, Evolution du déplacement maximal de la membrane piézoélectrique en fonction de de sa surface à sa fréquence de résonance (a) Evolution du déplacement maximal de la membrane piézoélectrique en fonction de sa fréquence de résonance (b)

Enfin, une membrane de 3x3 mm de 13 μm d'épaisseur a été excitée sans contact par onde acoustique en positionnant le PZT à quelques dizaines de centimètres. Une onde sonore a permis d'obtenir le spectre de vibration de cette membrane et de visualiser ses 5 premiers modes (figure 79) avec $f_1 = 24,9$ kHz et $f_2 = 50$ kHz. Le facteur de qualité du premier mode est de 250 à l'air. Cette diminution s'explique à cause de la taille de la membrane. Plus elle devient grande, plus elle est souple et déformable et plus elle résonne à basse fréquence (cf. figure 78.b).

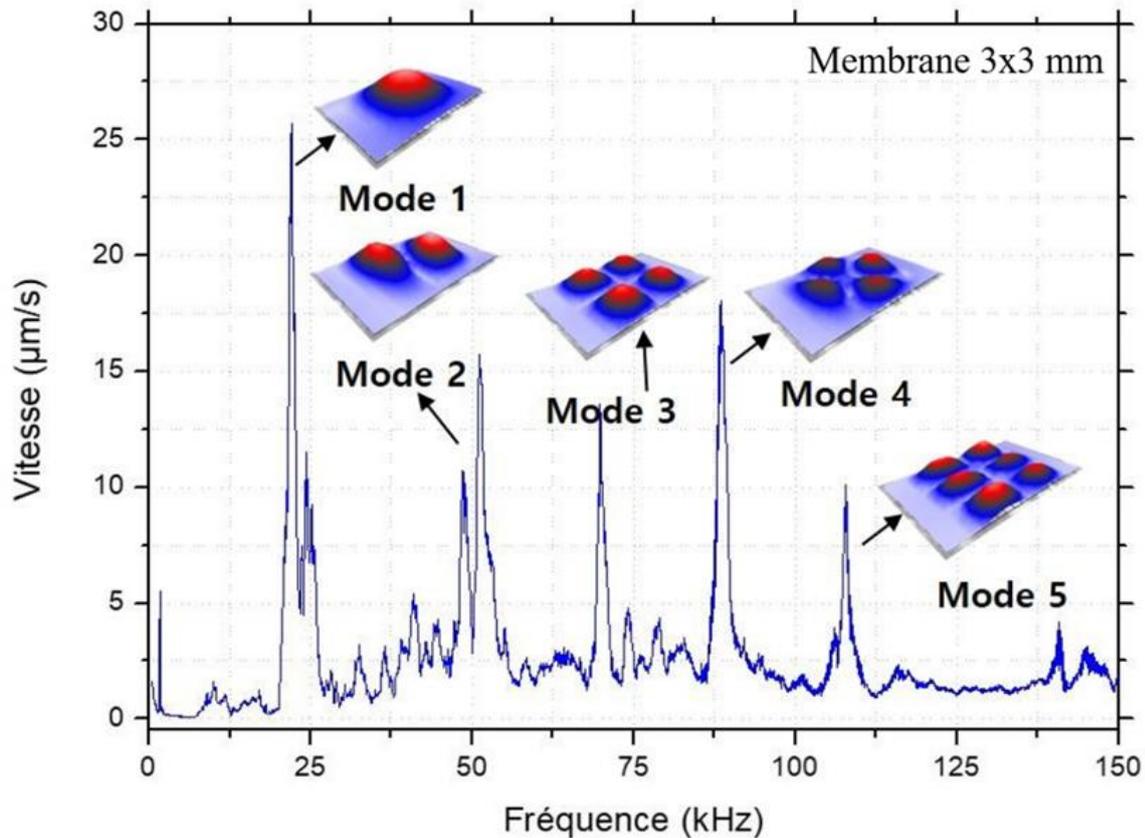


Figure 79, Spectre de vibration d'une membrane de 3x3 mm excitée indirectement par PZT sans contact par onde sonore

Cette étude démontre une maîtrise de la fréquence de résonance de la membrane. Elle ouvre la voie à diverses applications en permettant de définir la morphologie adaptée (taille et épaisseur) en fonction de la fréquence de travail visée. Comme démontré dans le chapitre suivant, les membranes piézoélectriques résonant à plus basse fréquence ont un potentiel en détection photoacoustique.

4.4. Caractérisation électromécanique par vibrométrie laser des membranes piézoélectriques via une excitation électrique

L'effet piézoélectrique des membranes est ensuite vérifié à l'aide d'une caractérisation de leur réponse électromécanique par vibrométrie laser. Le matériau piézoélectrique, l' α -quartz, permet de diversifier la fonctionnalité du dispositif, le rendant utilisable en tant que capteur, d'actionneur et de transducteur. Cette analyse par excitation directe se réalise grâce à deux électrodes contactées sur l' α -quartz et le Si afin d'injecter un courant dans le circuit et d'engendrer un mouvement mécanique de la structure membranaire (figure 80). Ses vibrations sont enregistrées via un laser et analysées par vibrométrie laser Doppler.

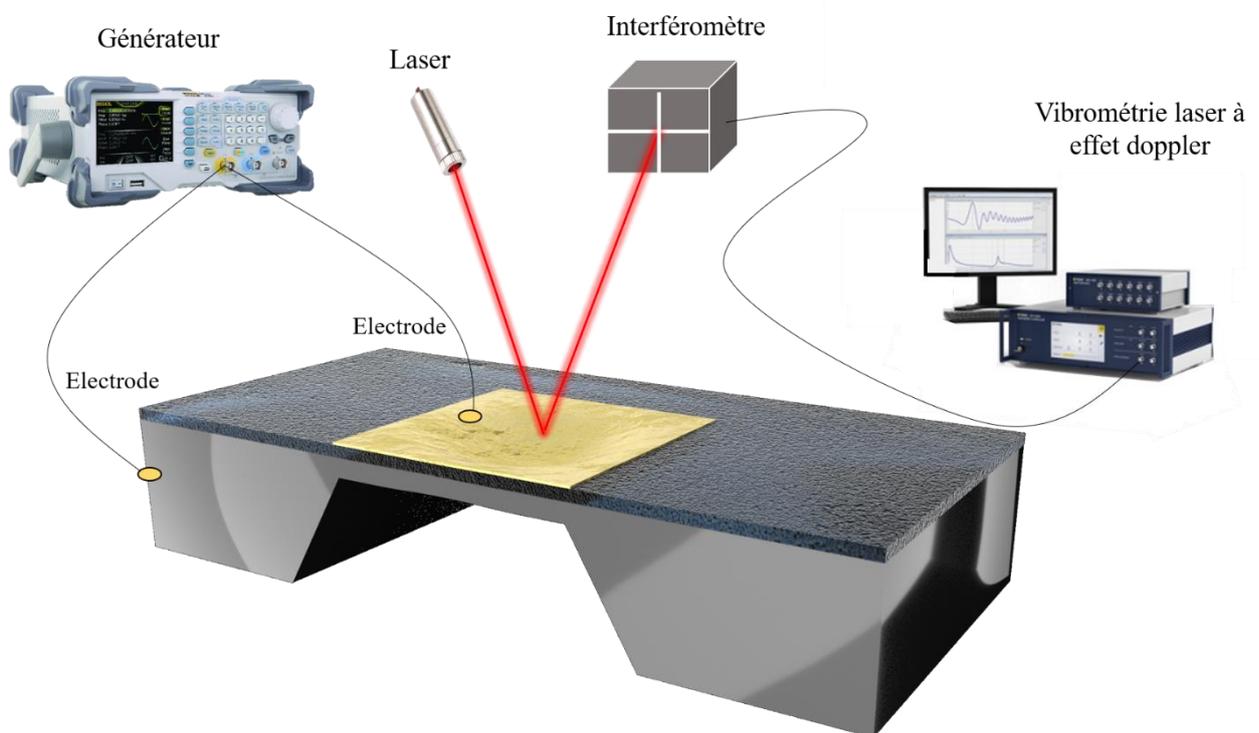


Figure 80, Configuration d'expérience pour l'analyse fréquentielle de la membrane piézoélectrique activée par une excitation directe via un générateur

Ces résultats sont présentés pour une membrane faisant 1mm^2 et ayant une épaisseur de Si(100) de $10\ \mu\text{m}$ avec $500\ \text{nm}$ d' α -quartz épitaxié. Un balayage en fréquence est d'abord réalisé afin de trouver la valeur du fondamental, celui-ci étant à $98\ \text{kHz}$ pour une membrane de 1mm^2 (figure 81). Une fois celle-ci trouvée, un sinus est envoyé à la fréquence de résonance afin d'avoir le signal le plus précis possible. Cette méthode permet de vérifier la linéarité du mouvement de la membrane en fonction de la tension injectée. Également, l'amplitude des vibrations est proportionnelle à l'amplitude de courant injecté (le déplacement de la membrane augmente de $0,018\ \text{nm}$ par volt), ce qui confirme le caractère piézoélectrique de la membrane.

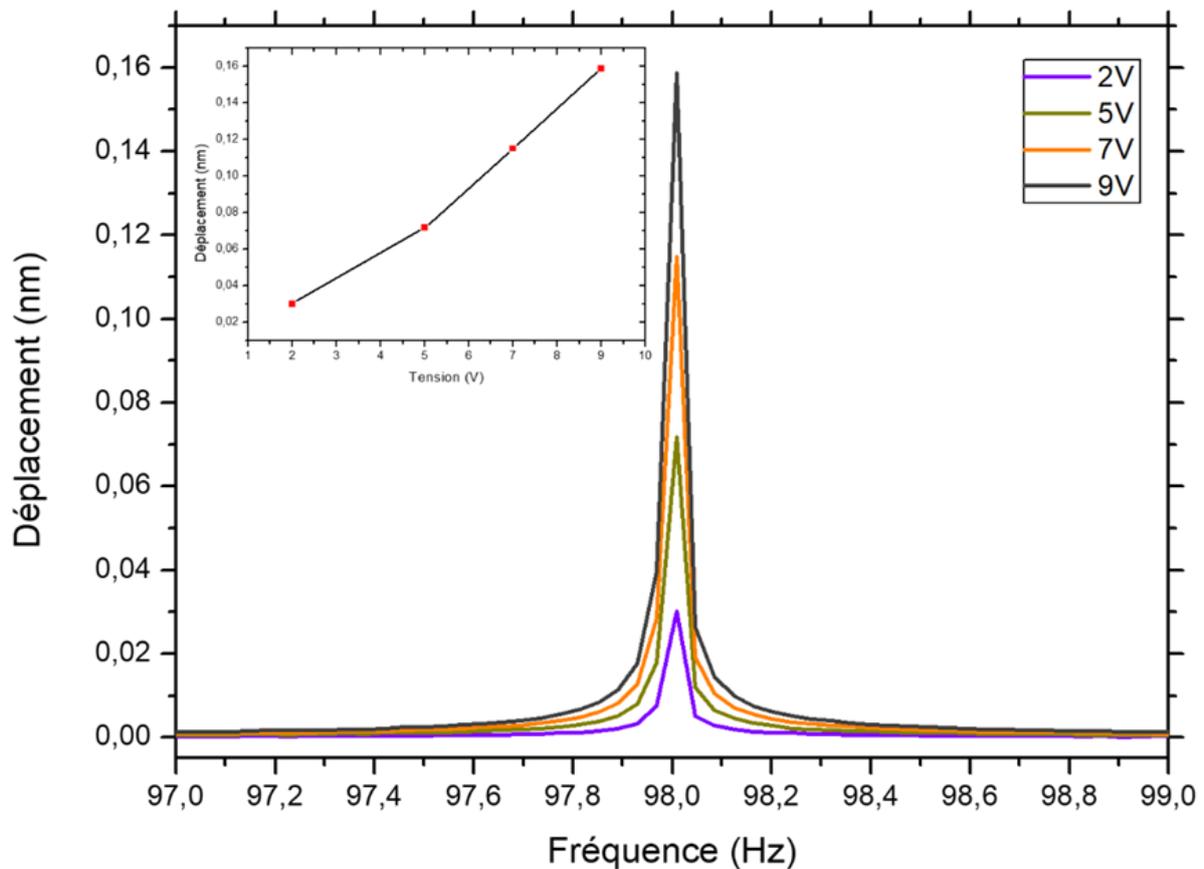


Figure 81, Caractérisation par vibrométrie laser d'une membrane piézoélectrique de 4mm^2 en α -quartz(100)/Si(100) activée par une excitation directe. Vibrométrie laser révélant une fréquence de résonance de $98\ \text{kHz}$. Dépendance linéaire entre l'amplitude de déplacement de la membrane et la tension imposée.

Le spectre de fréquence de cette membrane (figure 82.a) permet de connaître la valeur de la fréquence fondamentale ($f_1 = 98 \text{ kHz}$) et des harmoniques ($f_2 = 196 \text{ kHz}$, $f_3 = 294 \text{ kHz}$ et $f_4 = 392 \text{ kHz}$) et de visualiser les modes de résonance. L'amplitude de déformation de la membrane est dépendante de son mode de résonance, étant maximale au fondamental (figure 82.b) et diminuant d'un facteur 100 à la 4^{ème} harmonique (figure 82.b).

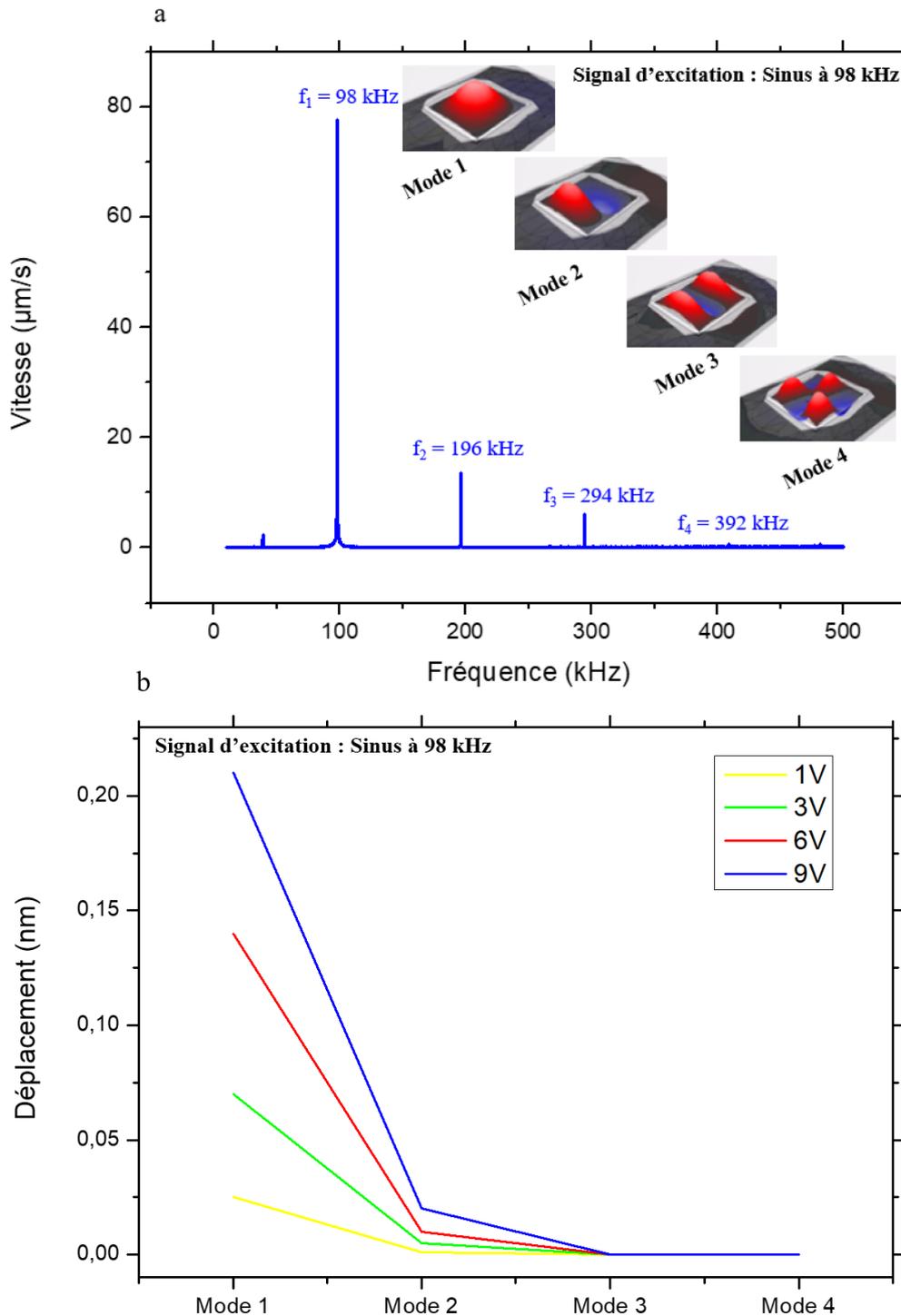


Figure 82, Spectre de fréquence de résonance d'une membrane ayant une fréquence de résonance de 98 kHz (a) Evolution du déplacement de la membrane en fonction de ses modes de résonance lors d'une excitation à 98 kHz (b).

V. Vers un capteur ultrasensible à transduction piézoélectrique

La membrane piézoélectrique développée dans ce chapitre de thèse peut être utilisée comme transducteur piézoélectrique en transformant une déformation mécanique en charge électrique en tirant parti des propriétés piézoélectriques du matériau. Cette transduction en ferait un capteur ultra-sensible compact intégrable dans un système électronique. La quantification de la génération de charges se fait à partir de la valeur du d_{33} . Cette constante propre à chaque matériau piézoélectrique traduit la proportionnalité entre la charge et l'amplitude de déformation de la membrane. Le d_{31} du quartz épitaxié dans ces travaux a été calculé dans la section 1.5 du chapitre 3. Sa valeur est de $2 \pm 0.5 \text{ pm.V}^{-1}$. Une excitation mécanique, électrique, acoustique ou photoacoustique F vient exciter la membrane piézoélectrique. Celle-ci subit une déformation engendrant une déformation du quartz. Ses propriétés piézoélectriques engendrent l'apparition d'une polarisation électrique à sa surface par l'effet piézoélectrique direct générant une apparition de charges piézogénérées Q selon l'équation $Q = 2d_{31}F$. Afin de quantifier les charges piézo générées du quartz, un amplificateur de transimpédance sera utilisé (figure 83). La récupération de charges piézo générées par une membrane piézoélectrique permettrait de quantifier la valeur évolutive du paramètre étudié (masse, pression, température) en faisant ainsi un capteur à transduction piézoélectrique ultra compact n'ayant plus besoin de transduction optique.

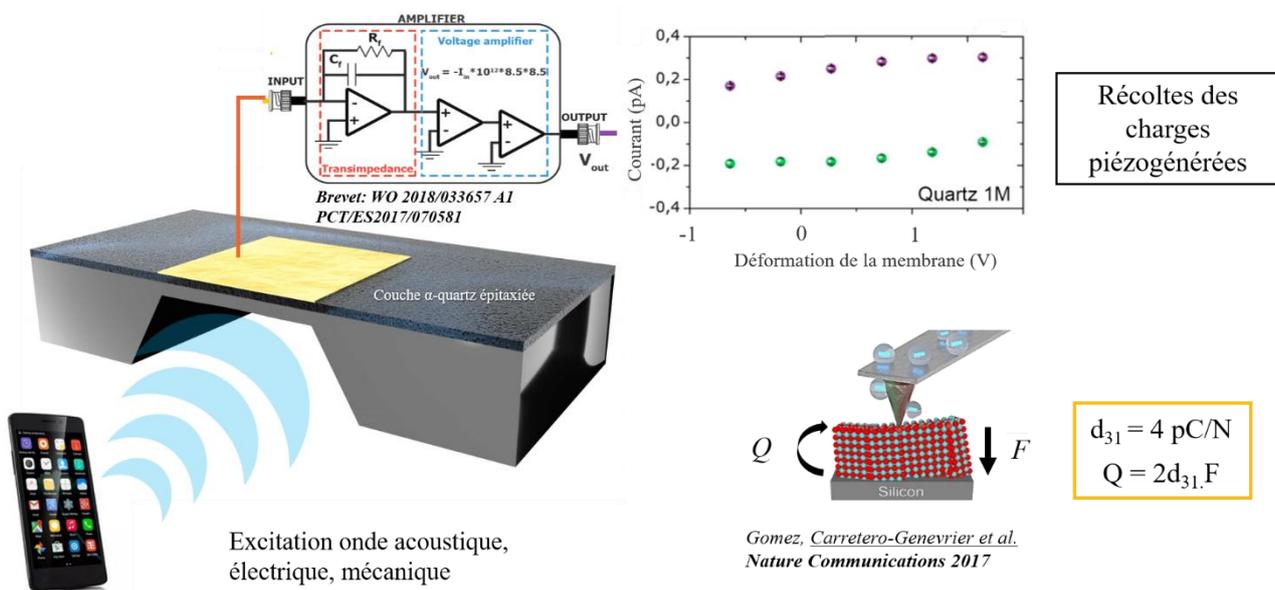


Figure 83, Exemple d'un transducteur piézoélectrique biomorphe à base de α -quartz sur puce avec une sensibilité en force de piconewton

Conclusion

En conclusion, ce deuxième chapitre expérimental de thèse relate la création de la première membrane piézoélectrique en α -quartz épitaxié sur silicium grâce à la combinaison d'une méthode chimique bas coût et évolutive et le micro usinage du silicium par gravure chimique. Un nouveau procédé de micro fabrication a été entièrement conçu et mis en place au sein de la centrale de micro et nanotechnologies de Montpellier. En combinant la gravure par face arrière du silicium grâce à la base TMAH avec l'utilisation d'une protection réalisée sur mesure, des membranes piézoélectriques avec un parfait contrôle de leur taille et épaisseur sont obtenues. L'utilisation de la chimie douce avec ce nouveau procédé de micro fabrication permet d'obtenir une méthode simple, reproductible et scalable permettant d'obtenir une nouvelle famille de capteurs piézoélectriques. Une analyse structurale par diffraction par rayon X après le procédé de micro fabrication a confirmé le maintien de la qualité cristalline de l' α -quartz. Une analyse électro mécanique par vibrométrie laser de ces structures résonantes a permis de déterminer un haut facteur de qualité de 1400 à l'air ambiant, faisant d'elles d'excellentes candidates pour la détection de masse ou de gaz avec une sensibilité très élevée. Ce nouveau type de membrane piézoélectrique ouvre la voie d'une nouvelle famille de capteur plus facile à réaliser, moins couteux, moins toxiques et facilement industrialisables. De plus, le contrôle de leur taille et épaisseur permet de cibler précisément la fréquence de résonance et d'adapter la morphologie de la membrane à la gamme de fréquence de l'application visée. Cette étude a mis en lumière la relation de dépendance entre la fréquence de résonance, l'amplitude de déplacement de la membrane et ses paramètres géométriques (taille et épaisseur). Ce contrôle a permis d'appliquer ces dispositifs à la détection d'espèce chimique en photo acoustique grâce à l'effet piézoélectrique et fera l'objet du troisième chapitre expérimental de cette thèse. Enfin, une récupération de charges piézo générées par l' α -quartz est envisageable grâce à la morphologie de la membrane. Cette possibilité en ferait un capteur ultra-sensible à transduction piézoélectrique. En termes d'application, une nouvelle thèse a débuté en 2021 afin d'appliquer ces dispositifs à la biologie et plus précisément à la détection de virus en milieu cellulaire. Finalement, l'ensemble de ces résultats sont protégés par le dépôt d'un brevet au CNRS innovation.

Chapitre 5 : Détection de gaz multi-espèces par mesure photoacoustique avec la membrane piézoélectrique

La mesure du spectre d'absorption de l'infrarouge (IR) est un principe bien connu pour analyser les gaz en laboratoire. La puissance IR transmise est directement détectée à l'aide de photodiodes refroidies. Au début des années 1970, Kreuzer et al.¹³² ont démontré que de faibles concentrations de gaz peuvent être mesurées en utilisant le principe de la photo acoustique. Le principe est basé sur le fait que l'absorption des IR entraîne une température, ce qui entraîne une augmentation de la pression si le volume est maintenu constant. Plus tard, la détection photo acoustique est devenue une technique éprouvée et rentable pour les capteurs de gaz grâce aux travaux de développement d'Oehler^{133 134} à la fin des années 1980. Les principaux avantages des capteurs de gaz photo acoustiques sont la sélectivité (absorption à la longueur d'onde IR caractéristique), la sensibilité et la réponse linéaire à la concentration de gaz à l'état de trace¹³⁵. Également, il n'y a pas de problème de vieillissement du matériau de détection. Les cantilevers à couches minces piézoélectriques sont des micro dispositifs utilisés pour un certain nombre d'applications, telles que les accéléromètres¹³⁶ ou les sondes AFM¹³⁷. Lee et al ont proposé en 1996 le concept de cantilever pour un microphone audio ($f > 200$ Hz) basé sur une couche mince piézoélectrique de ZnO¹³⁸. Des capteurs acoustiques piézoélectriques en $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ sous forme de cantilever et de pont ont été micro fabriqués et intégrés dans des détecteurs de gaz photo acoustiques miniaturisés¹³⁹. La membrane piézoélectrique à base d' α -quartz épitaxié sur Si(100) développé dans le chapitre 4 est un candidat prometteur pour la détection de gaz. Son haut facteur de qualité, sa capacité d'implantation sur puce, combinée à l'intégration par épitaxie de l' α -quartz, son scalabilité et son contrôle de fréquence de travail présentent des atouts particulièrement intéressants pour une détection d'espèce chimique. Ce chapitre de thèse relate la capacité de détection d'espèce chimique, ici le méthane, que possède cette membrane piézoélectrique. Également, il a été démontré une amélioration du seuil de détection en corrélation avec la dimension de la membrane.

I. Effet photo acoustique

1.1. Principe de la photo acoustique

L'effet photo acoustique fut découvert en 1880 par Alexander Graham Bell en constatant que des ondes sonores pouvaient émaner d'objets illuminés à la fréquence de modulation par la lumière du soleil, bloquée périodiquement. L'effet photo acoustique commença réellement à être investi dans les années 1970 avec l'essor du laser¹⁴⁰.

Une onde lumineuse, de fréquence ν , traverse un gaz. Si la valeur de $h\nu$ correspond au gap ΔE entre deux niveaux d'énergies, E_0 et E_1 pour cette espèce moléculaire, alors les molécules de gaz passent dans un état excité. Les molécules excitées retournent à leur état fondamental E_0 en dissipant l'énergie absorbée par collision avec les molécules voisines, sous forme de chaleur. Un échauffement local transitoire est observé, donnant naissance à une onde de pression lorsque l'amplitude de l'onde lumineuse est modulée périodiquement à une fréquence donnée. Cette onde de pression peut être détectée par un capteur résonant tel qu'un diapason. La réponse acoustique est analysée en fonction de la longueur d'onde d'excitation et permet l'obtention du spectre d'absorption de la molécule. La figure 84 résume l'ensemble de cette technique qui a fait l'objet de progrès significatifs au cours des dernières décennies. Elle a progressivement bénéficié des avancées majeures en termes de sources optiques (invention du laser, puis des sources optiques non linéaires, des diodes lasers, des lasers à cascade quantique...), de microphones et de MEMS. Ces avancées permettent aujourd'hui le développement de détecteurs de gaz à l'état de traces par méthode photo acoustique, aussi bien en laboratoire que dans l'industrie.

Pour générer un son, l'absorption des molécules doit être modulée temporellement à une fréquence f typiquement comprise entre 100 Hz et 50 kHz. D'une part, cela correspond à la bande spectrale de détection des capteurs acoustiques utilisés et d'autre part cela permet de détecter la plupart des gaz, puisque la période de modulation laser doit être très supérieure au temps de relaxation du gaz. L'intensité de la source (ici un laser) est modulée en fonction de la longueur d'onde (figure 84). L'amplitude de modulation doit être adaptée à la largeur de la raie d'absorption balayée.

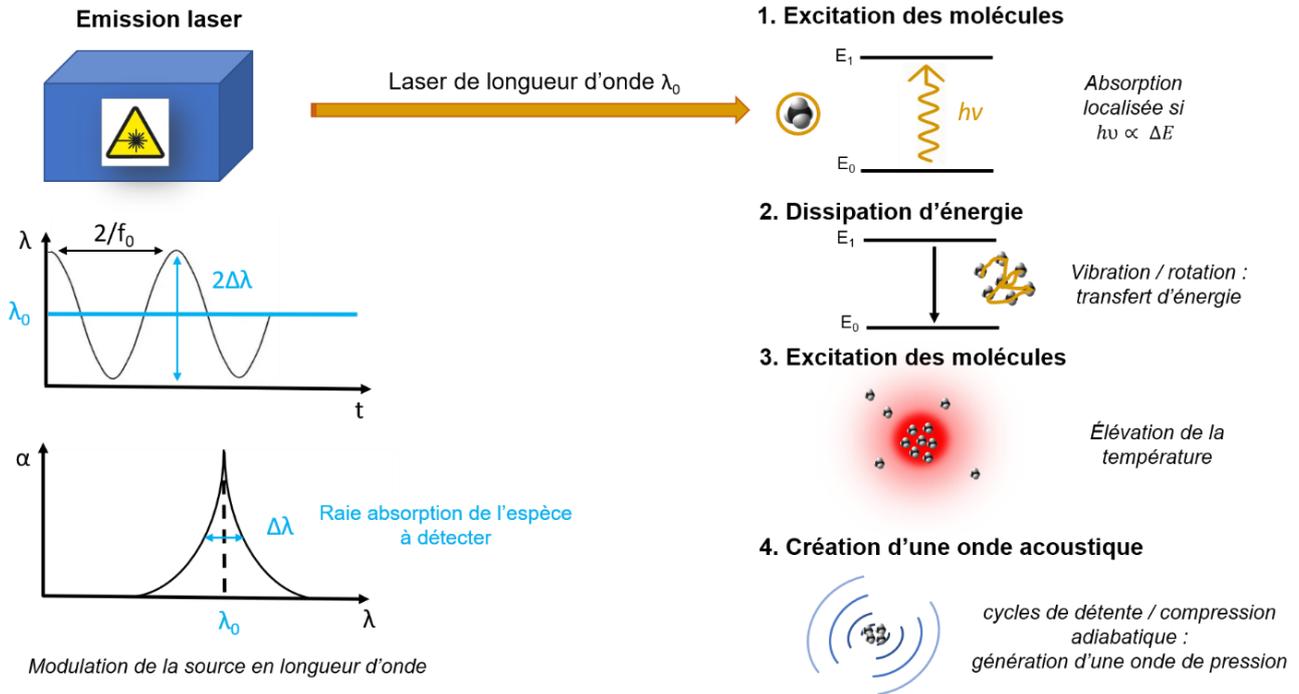


Figure 84, Principe de l'effet photoacoustique : le faisceau lumineux modulé en longueur d'onde est absorbé par les molécules, qui se désexcitent par collisions, générant une onde sonore

1.2. Etat de l'art pour la détection d'onde photo acoustique dans un gaz

De nombreuses méthodes existent aujourd'hui pour détecter une onde photo acoustique dans un gaz en fonction du mécanisme de transduction et de l'interaction entre le capteur et la force photo acoustique. Les trois transducteurs acoustiques les plus couramment utilisés dans la détection de gaz sont :

- le microphone ;
- le diapason en quartz ;
- le cantilever.

La sensibilité d'un capteur photo acoustique est calculée en utilisant l'absorption équivalente au bruit normalisé (NNEA) [$W \cdot cm^{-1} \cdot Hz^{-\frac{1}{2}}$]. Ce critère permet de comparer les performances des différentes techniques utilisées en spectroscopie. Le NNEA se calcule selon l'équation suivante :

$$NNEA = \frac{\alpha_{LOD} \cdot P_L}{\sqrt{\Delta f}}$$

ou P_L est la puissance du laser, α_{LOD} est le coefficient de la limite de détection d'absorption et Δf est la largeur de la bande passante électrique.

1.2.1. Les microphones

Les microphones, premiers dispositifs à être utilisés pour la détection photo acoustique sont des transducteurs qui convertissent une onde acoustique en un signal électrique. Ces microphones à condensateur sont divisés en deux catégories : les microphones à condensateur à électret (ECM) et les microphones à système micro électro mécanique (MEMS). Malgré leurs principes de fonctionnement similaires, les microphones MEMS dominent le marché en raison de leur capacité d'intégration due à leurs petites tailles, de leur faible consommation d'énergie et de leurs excellentes performances ¹⁴¹.

Constitués d'une fine partie mobile, les microphones sont les détecteurs les plus utilisés en photo acoustique. La technologie la plus répandue est celle des microphones à condensateurs (figure 85). Ils sont constitués de deux éléments : une fine membrane métallisée, mise en vibration par les ondes de pression et une fine plaque métallique fixe, constituant ainsi un condensateur dont la capacité varie selon l'amplitude du déplacement de la membrane.

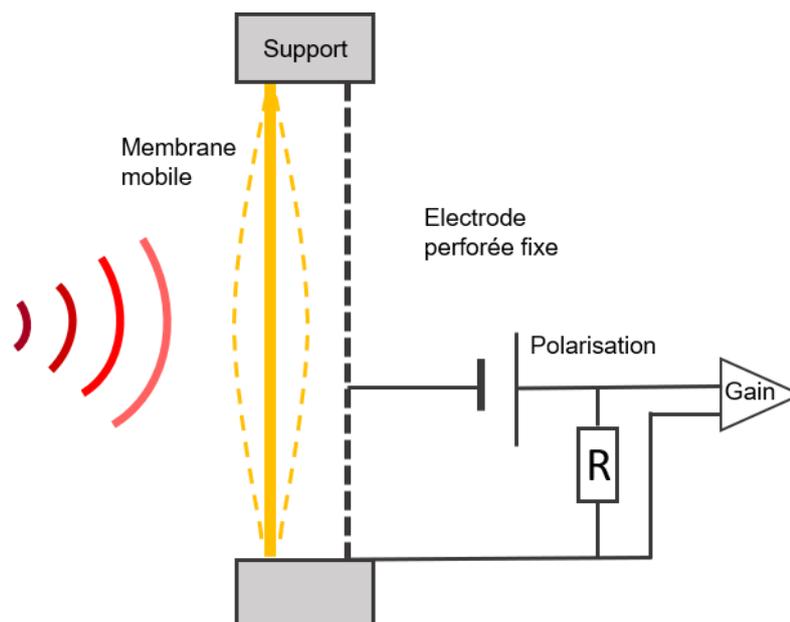


Figure 85, Schéma d'un microphone à condensateur

L'amplitude de la pression acoustique générée par l'effet photo acoustique est faible. Il en résulte que le rapport signal/bruit d'un seul microphone dans la détection photo acoustique de gaz est faible. Pour surmonter ce problème, des cavités acoustiques sont utilisées pour restreindre et amplifier l'onde de pression (justifiant l'intérêt d'utiliser la membrane piézoélectrique dans la détection de gaz).

Le microphone le plus performant a un NNEA de $3,1 \cdot 10^{-9} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-\frac{1}{2}}$ pour l'absorption de gaz¹⁴².

Le principal avantage des microphones (outre leur mécanisme de fonctionnement bien connu) est leur maturité de fabrication et leur facilité d'intégration dans un circuit électronique intégré rendant les systèmes plus compacts. Cependant, leur faible facteur de qualité les rend sensible au bruit du système et les oblige à être utilisés dans une chambre acoustique.

1.2.2. Le diapason en quartz

En 2002, Kosterev *et al.* présentent l'utilisation d'un diapason en quartz (quartz tuning fork QTF) (figure 86.a) pour la détection d'une onde photo acoustique¹⁴³ et appellent cette technique quartz enhanced photoacoustic spectroscopy (QEPAS) traduit en français par spectroscopie photo acoustique améliorée par le quartz. Ce résonateur piézoélectrique se distingue par un haut facteur de qualité dans son mode fondamental de vibration.

Une onde photo acoustique est confinée entre les dents du diapason en quartz (figure 86.a) couplé à un laser aligné dans le plan (figure 86.b). Le meilleur NNEA des diapasons en quartz commerciaux avec cavité acoustique a été obtenu pour un QTF sur faisceau avec résonateur acoustique avec un NNEA de $3,3 \cdot 10^{-9} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-\frac{1}{2}}$ ¹⁴³.

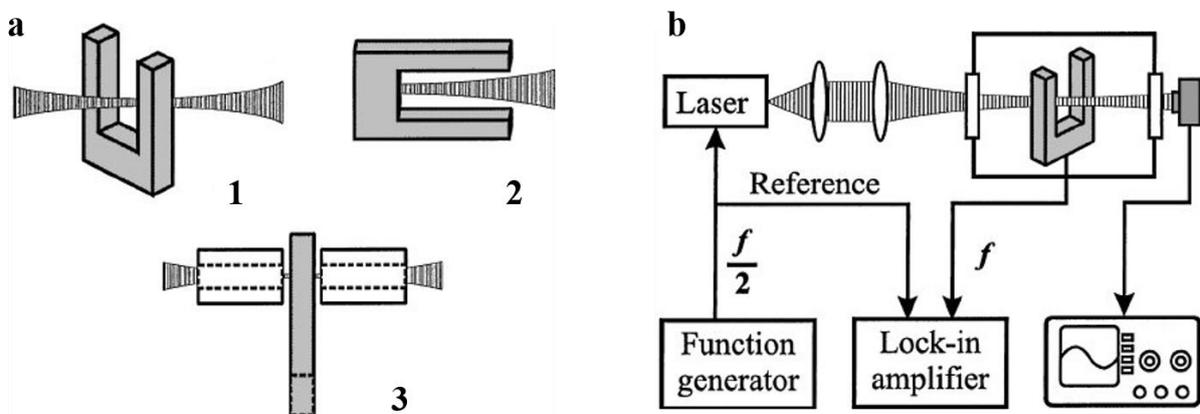


Figure 86, a. Configurations optiques pour la détection de signaux photoacoustiques avec un QEPAS. (1) Le faisceau laser est perpendiculaire au plan du diapason. (2) Le faisceau laser est dans le plan du diapason. (3) Un résonateur acoustique (tube sonore) est ajouté pour améliorer le signal. b. Set up expérimental pour une détection de gaz avec un QEPAS¹⁴³

Les principaux avantages des QTF sont leur coût de production peu onéreux, leur compacité et leur facteur de qualité élevé, ce qui les rend résistants au bruit acoustique et permet d'éviter les cavités acoustiques. Néanmoins, l'utilisation du quartz sous forme de bulk aminci nécessite

une intégration par collage sur le dispositif résonant. Ceci peut poser des limites technologiques en termes de micro usinage et de sensibilité (cf limites exposées dans le chapitre introductif).

1.2.3. Le cantilever

En 2004, Kauppinen et al. ont proposé un nouveau concept de capteurs de gaz photo acoustique¹⁴⁴, le cantilever enhanced photoacoustic spectroscopy (CEPAS) (figure 87). Il est basé sur un transducteur acoustique de type cantilever en silicium avec un mécanisme de lecture optique.

L'interféromètre détecte la déformation d'un cantilever sous l'effet d'une force acoustique, permettant une détection de déplacement avec une sensibilité extrêmement élevée (inférieure au picomètre). Dans ce transducteur acoustique de type cantilever, l'effet d'amortissement est considérablement réduit par rapport aux microphones rendant le déplacement du cantilever cent fois supérieur à celui des microphones¹⁴⁵.

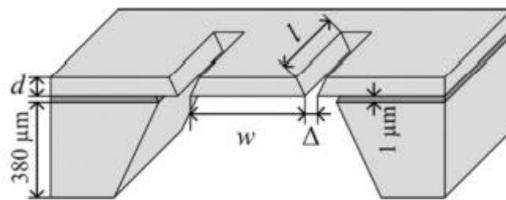


Figure 87, Schema d'un CEPAS¹⁴⁷

Le meilleur résultat reporté par calcul du NNEA dans la configuration CEPAS est $1,7 \cdot 10^{-10} \text{ W.cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-\frac{1}{2}}$ ¹⁴⁶.

Les principaux avantages du CEPAS sont leur haute sensibilité et l'utilisation du silicium compatible avec les technologies CMOS. Le principal inconvénient est la taille du capteur. Celle-ci est conséquente car nécessite un mécanisme de lecture optique et une cavité acoustique. Augmenter la sensibilité des CEPAS déjà existants reste un défi actuel.

Ainsi, aux vues des différentes limites exposées dans cet état de l'art, une membrane piézoélectrique en α -quartz épitaxié sur silicium pourrait être une solution à ces différentes contraintes. Son haut facteur de qualité, sa capacité d'implantation sur puce, combinés à l'intégration par épitaxie de l' α -quartz et sa mise à l'échelle présentent des atouts particulièrement intéressants pour une détection d'espèce chimique.

II. La photo acoustique couplée à la membrane piézoélectrique en α -quartz épitaxié sur Si(100)

2.1. La membrane piézoélectrique comme capteur de gaz

Comme expliqué précédemment, la miniaturisation des microphones a permis leur intégration dans des résonateurs acoustiques, formant ainsi les cellules photo acoustiques. Malgré leur très grande disponibilité et leur coût réduit, l'utilisation des microphones est pourtant limitée par leur sensibilité. En effet, comme ils sont sensibles sur une très large bande fréquentielle (souvent en correspondance avec le spectre auditif de l'oreille humaine), ils n'offrent qu'une faible amplification de la fréquence acoustique d'intérêt et ne permettent pas une bonne réjection des fréquences parasites provenant de l'environnement. De plus, l'intégration du quartz sous forme de bulk dans les QEPAS reste un frein technologique. La taille et la nécessité d'intégrer d'une cavité acoustique limitent fortement la sensibilité des capteurs CEPAS.

C'est dans cet optique que la structure de la membrane couplée à l'épitaxie du quartz sur Si(100) par procédé sol gel a un haut potentiel dans la détection photo acoustique car cette configuration contourne les 3 points bloquants de l'état de l'art. Avec sa fréquence de résonance fixée, son haut facteur de qualité et l'épitaxie du matériau piézoélectrique, l' α -quartz sur sa structure permet d'augmenter la sensibilité du dispositif. L'échauffement local des molécules de méthane du au laser provoque une onde photoacoustique qui va entrainer une déformation de la membrane (figure 88).

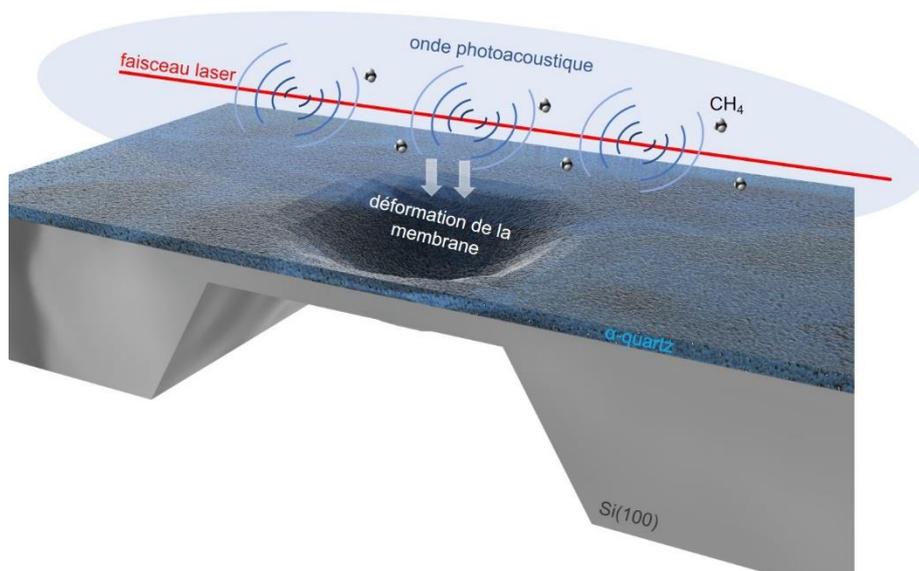


Figure 88, Déformation de la membrane piézoélectrique par l'effet photo acoustique

2.2. Détection de méthane avec la membrane piézoélectrique

2.2.1. La configuration d'expérience pour la caractérisation de la membrane piézoélectrique par effet photo acoustique

La membrane piézoélectrique à partir d' α -quartz épitaxié sur Si(100) développée dans ces travaux de thèse (cf chapitre 4) a donc été testée dans une manipulation standard de photo acoustique afin de vérifier le potentiel de ces structures type membranes en termes de détection d'espèces chimiques (figure 89). Ces résultats ont été obtenus en collaboration le Dr. Michael Bahriz et la Dr. Aurore Vicet, MC à l'IES de Montpellier, de l'équipe Nanomir dirigé par le Pr. Thierry Talercio.

La figure 89.a illustre la configuration d'expérience utilisée pour la détection photo acoustique. Un pilote laser et contrôleur TEC permettent de régler la température et la modulation du courant d'alimentation du laser qui va exciter les molécules de gaz. Ces paramètres sont réglés en fonction du pic d'absorption de l'espèce utilisé. La figure 89.b est une photo de la configuration d'expérience utilisée. Le faisceau du laser est ensuite positionné en parallèle au niveau de la membrane qui se situe dans une cellule de gaz, fermée hermétiquement (figure 89.b). L'excitation du laser va générer une onde photo acoustique comme expliqué dans la figure 84 entraînant un mouvement mécanique de la membrane. Un balayage en fréquence est effectué avec le laser du LDV pointé perpendiculairement sur la membrane. Le LDV récolte l'amplitude de mouvement de la membrane piézoélectrique qui est maximale à sa fréquence de résonance. Une variance d'Allan est ensuite effectuée via un logiciel développé par le Dr. Michael Bahriz à partir du langage de programmation python afin de connaître la limite de la détection de la membrane. Cette grandeur mathématique est utilisée pour déterminer le rapport signal sur bruit (SNR) sur une durée définie, t , d'une mesure. Elle se détermine selon le pas d'échantillonnage, τ , durée sur laquelle on l'estime selon la séquence de calcul :

$$\sigma_y^2(\tau) = \frac{1}{2} \langle (y_{n+1} - y_n)^2 \rangle$$

où y_n sont les échantillons successifs d'écart de fréquence de l'oscillateur et $\sigma_y(\tau)$ est la déviation d'Allan, racine carrée de la variance, valeur de la largeur de la gaussienne de la dispersion du bruit par rapport à la valeur du signal. Chaque durée t se découpe en fonction de différents « paquets » selon la valeur de τ . Pour chaque paquet, $\sigma_y(\tau)$ est calculé. Le moyennage de cette valeur permet de quantifier le nombre de molécules de gaz détectés par la membrane par rapport à τ .

Cette manipulation implique l'utilisation du méthane. Son pic d'absorption est ciblé à $\nu = 4300.36 \text{ cm}^{-1}$ (figure 89.c). Pour cela, le Thorlabs Laser Driver ITC4002QCL LDITC régule la température du laser à 25°C et le courant à $138,5 \text{ mA}$. La réponse en fréquence du résonateur H est récolté par un balayage du laser (laser VIB – A - 510, Polytech) relié à MFLI Lock-in amplifieur (OFV-500D, Polytech) à la fréquence de modulation.

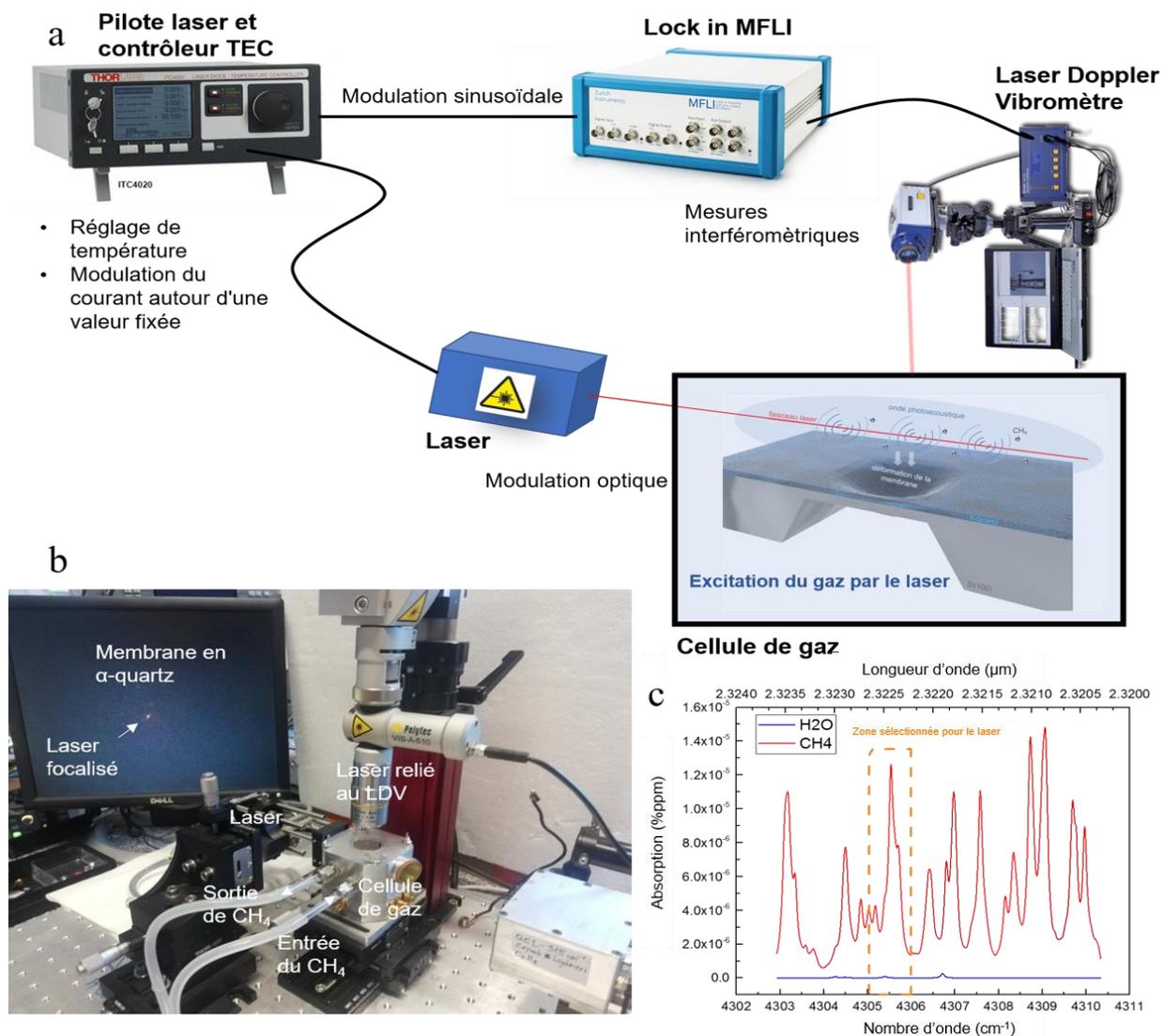


Figure 89, Configuration d'expérience pour la caractérisation de la membrane piézoélectrique par effet photo acoustique

2.2.2. Détection de méthane

La figure 90 représente l'amplitude de mouvement de la membrane dans différentes configurations. Du méthane est injecté dans la chambre à gaz et le laser est paramétré pour exciter les molécules de CH_4 au pic d'absorption à $\nu = 4300.36 \text{ cm}^{-1}$. Le laser du LDV est positionné au centre de la membrane puis sur un bord de celle-ci lors d'un balayage en fréquence. Il en résulte que le centre de la membrane a un mouvement mécanique 5 fois plus intense qu'en son bord qui présente de faibles oscillations par effet de propagation de l'onde. On en déduit que seule la partie membrane (qui possède un degré de liberté selon l'axe y) effectue un mouvement et non l'ensemble du dispositif. Une deuxième comparaison est effectuée en fonction de la nature du gaz : l'analyse est exécutée avec du méthane puis avec de l'air ambiant. Aucun mouvement n'est enregistré avec de l'air alors que la déformation de la membrane avec du méthane est indéniable. De ces deux résultats, on en conclut que si la membrane piézoélectrique subit une déformation mécanique lors d'une excitation photo acoustique c'est uniquement dû à l'onde générée par l'excitation du méthane via un laser. L'ensemble de ces résultats ont été obtenus à l'aide d'un vibromètre laser, il s'agit donc d'une transduction optique.

La membrane peut ainsi fonctionner comme capteur de gaz par effet photo acoustique.

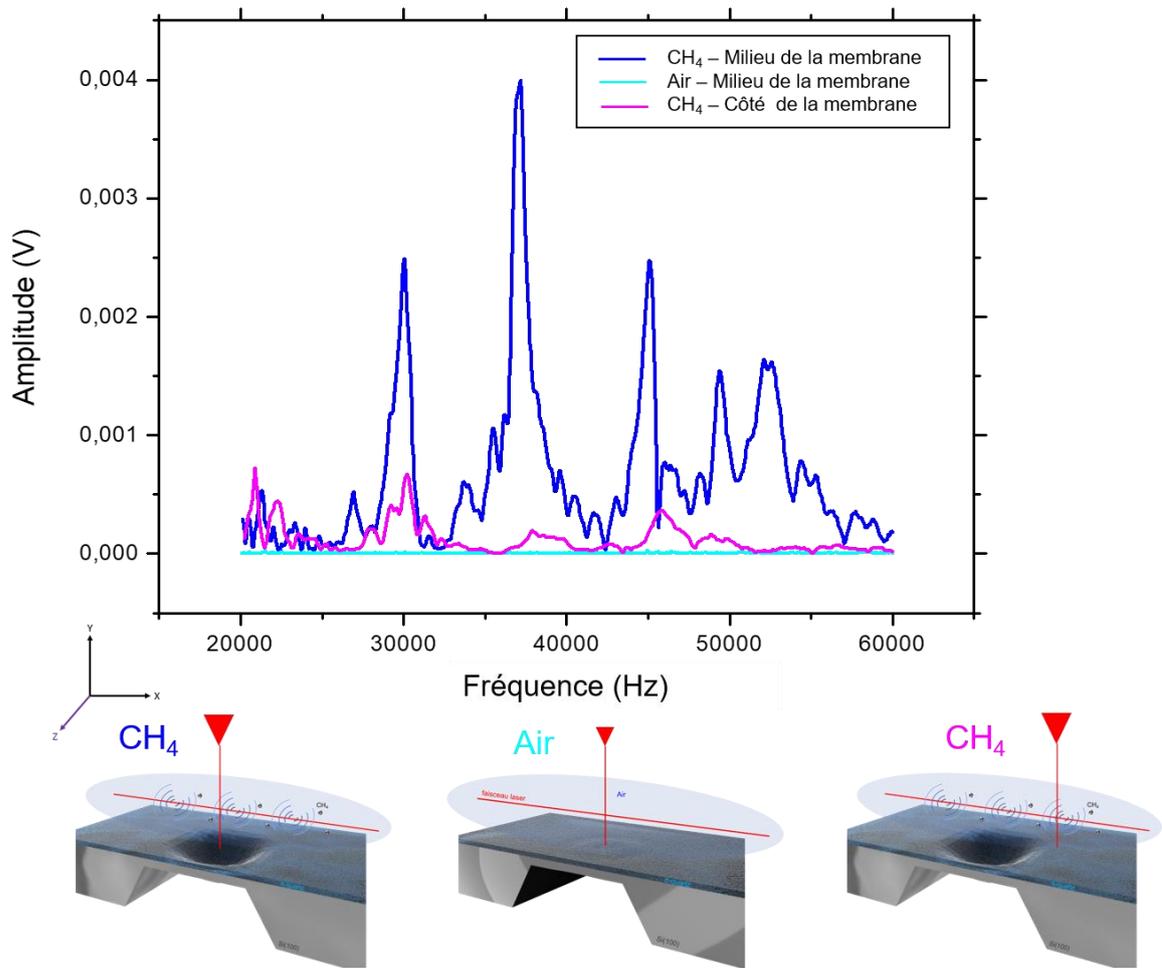


Figure 90, Preuve du mouvement de la membrane par l'effet photo acoustique généré par l'onde dégagée du méthane excité par le laser. On compare le mouvement en amplitude de la membrane en présence de méthane et d'air ambiant. Une autre comparaison est effectuée en présence de méthane avec le laser pointé au centre de la membrane et le laser pointé sur le bord de la membrane

2.2.2.1. Optimisation des paramètres

Afin d'avoir la réponse optique la plus précise, plusieurs paramètres sont à optimiser. Pour cela, il suffit de pointer le laser du LDV sur le centre de la membrane lorsque que le méthane est excité et modifier certains paramètres. Chaque paramètre doit être modifié un à un afin d'obtenir la meilleure intensité du signal (figure 91).

Les premiers paramètres à optimiser sont les différentes positions en x, y et z du laser qui excite le gaz. En effet, ce dernier doit être rasant et au centre de la membrane. L'ajustement de chaque direction se fait facilement par voie manuelle.

Une optimisation de l'amplitude du signal lors du balayage en fréquence (générée par la MFLI) doit également être effectuée, c'est-à-dire qu'il faut trouver la tension optimale provoquant la plus grande amplitude de déplacement de la membrane. Pour cela, un balayage en tension est réalisé (figure 91.a). Il en résulte que la tension 24mV donne une réponse optimale pour la membrane piézoélectrique. Comme le montre la figure 91.b, la membrane a une amplitude de mouvement plus importante pour 24mV comparée à 16mV.

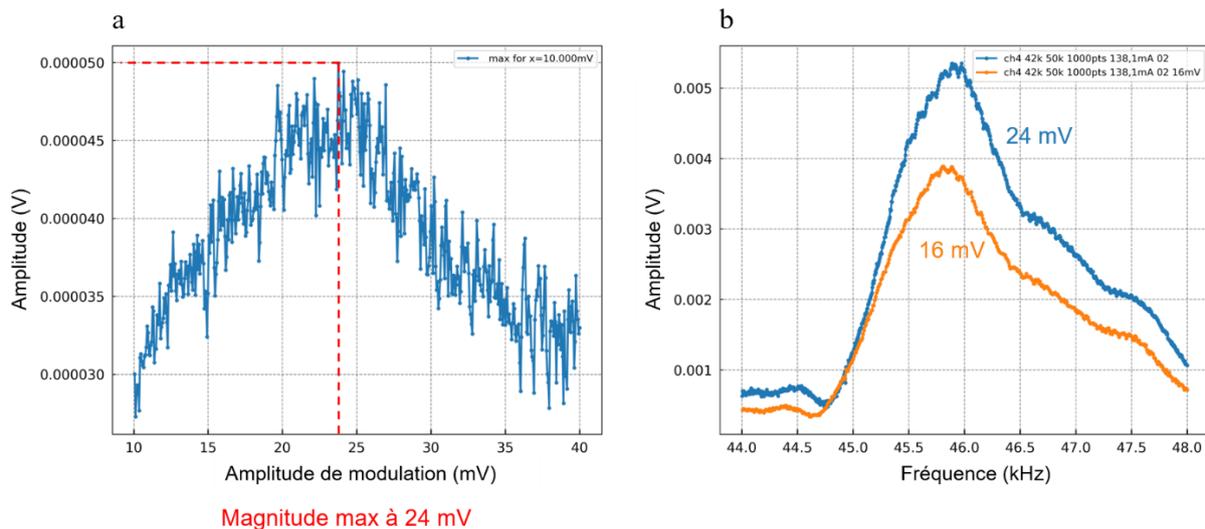


Figure 91, Optimisation de la modulation en amplitude du signal. (a) Un balayage en tension est effectuée en fonction de l'amplitude du signal. (b) Comparaison de l'intensité du signal à 24 mV et 16 mV à 138,1mA.

2.2.2.2. Capacité de détection de méthane de la membrane

Ces résultats ont été obtenus pour une concentration de 5% de CH₄ avec une membrane de dimensions 2x2mm et de 12 μm d'épaisseur. Ils sont présentés dans la figure 92.

Une fois l'ensemble des paramètres optimisés, un balayage en fréquence est effectué. Pour une membrane piézoélectrique de 4mm² lors d'une excitation photo acoustique, la fréquence de résonance trouvée est la même que celle observée avec le vibromètre MSA 600 (cf. chapitre 4 sur la membrane piézoélectrique) telle que $f_r = 49,3 \text{ kHz}$ (figure 92.a). La concentration du gaz est de 5% ce qui correspond à 0.5 pN. La variance d'Allan est alors réalisée à la deuxième harmonique à cette fréquence de résonance devenue fréquence d'excitation du gaz. De cette analyse, il en résulte que la membrane a une limite de détection de 571 ppm de CH₄ à 1s et de 152 ppm à 21s (figure 92.b). A titre de comparaison, un QTF commercialisé a une limite de détection de 163 ppm de CH₄ à 1s et de 66 ppm à 10s⁹⁶ avec 10% de CH₄.

Ces résultats sont très prometteurs et démontrent l'intérêt d'utiliser une membrane piézoélectrique épitaxié par voie chimique comme détecteur de gaz. Plusieurs paramètres sont à étudier (comme la taille et l'épaisseur de la membrane) afin d'augmenter la sensibilité de détection.

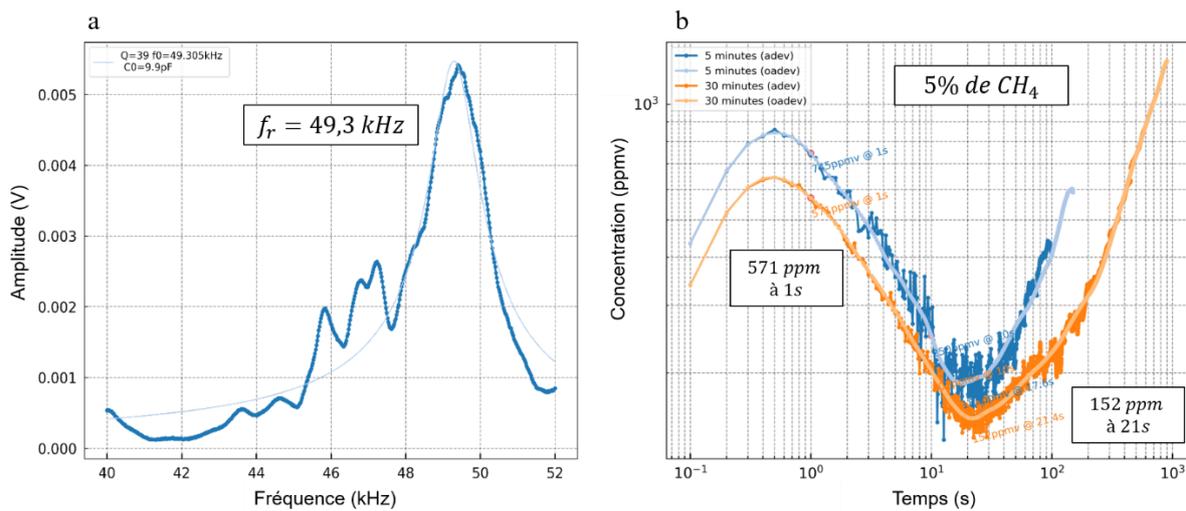


Figure 92, Détection d'éléments chimiques par effet piézoélectrique. (a) Balayage en fréquence afin de trouver la résonance de la membrane piézoélectrique. (b) Variance d'Allan à la fréquence de résonance 49,3 kHz lors de l'injection de 5% de CH₄ dans la chambre de gaz.

III. Evolution de la détection d'espèce en fonction de la taille et de l'épaisseur des membranes

La pression acoustique maximale du méthane se situe à la fréquence d'excitation de 20 kHz⁹⁶. Afin d'obtenir une meilleure réponse photo acoustique et donc un seuil de détection plus fin, il faut donc utiliser une membrane piézoélectrique dont la fréquence de résonance est proche de 20 kHz. L'étude réalisée à la fin du chapitre expérimental 4 permet de déterminer la taille et l'épaisseur de la membrane la plus adaptée pour une détection de méthane.

Différentes réponses photo acoustiques de plusieurs membranes de tailles et d'épaisseurs différents ont été comparées avec une concentration de méthane injectée dans la chambre de 1%. Pour chaque membrane, la méthode d'optimisation des paramètres reste la même que celle exposée précédemment. Différentes analyses sont réalisées afin de vérifier la reproductibilité de la mesure.

La figure 93 montre la variance d'Allan pour une membrane de 3x3mm épaisse de 13 μm excitée à 13kHz. Pour $\tau = 1\text{s}$, après un moyennage sur 30 minutes, la membrane a une limite de détection de 89 ppm de CH_4 .

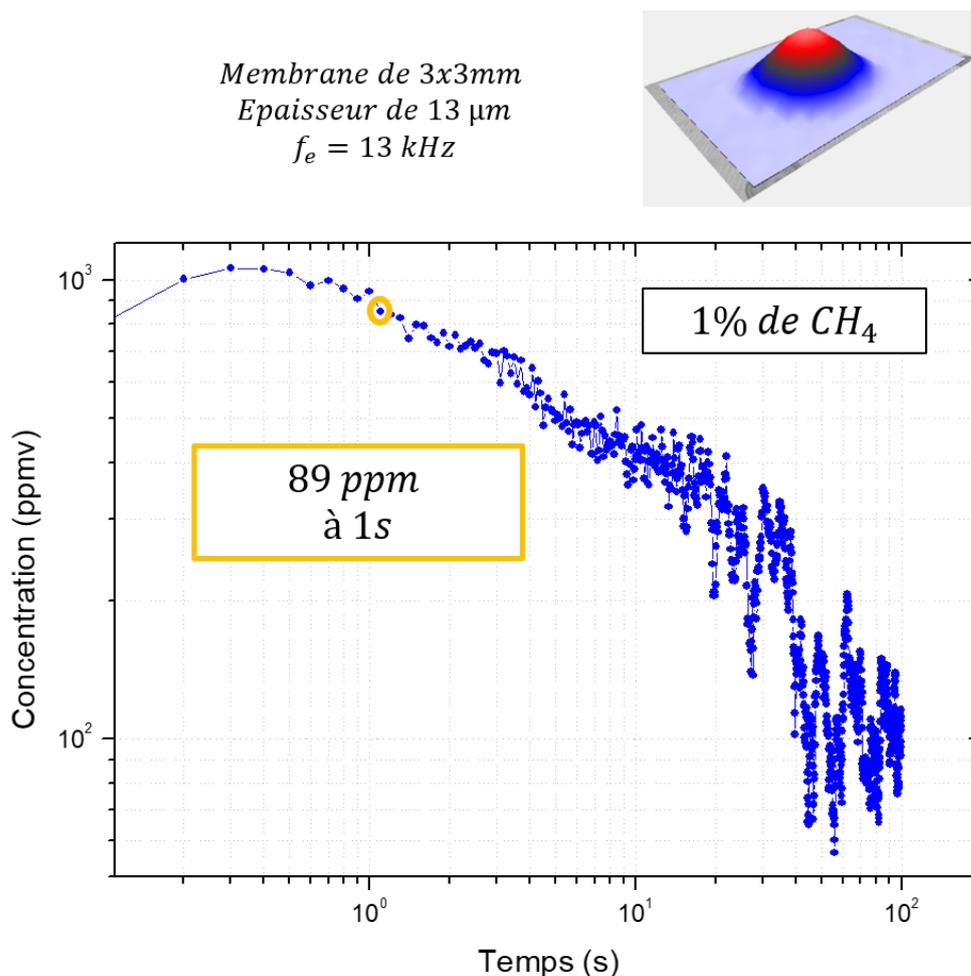


Figure 93, Variance d'Allan à la fréquence de résonance 18,16 kHz lors de l'injection de 1% de CH_4 dans la chambre de gaz sur une membrane de 3x3mm avec une épaisseur de 13 μm

La figure 94 montre la variance d'Allan pour une membrane de 4x4mm épaisse de 13 μm excitée à 15,5 kHz. Pour $\tau = 1\text{s}$, la membrane a une limite de détection de 58 ppm de CH_4 .

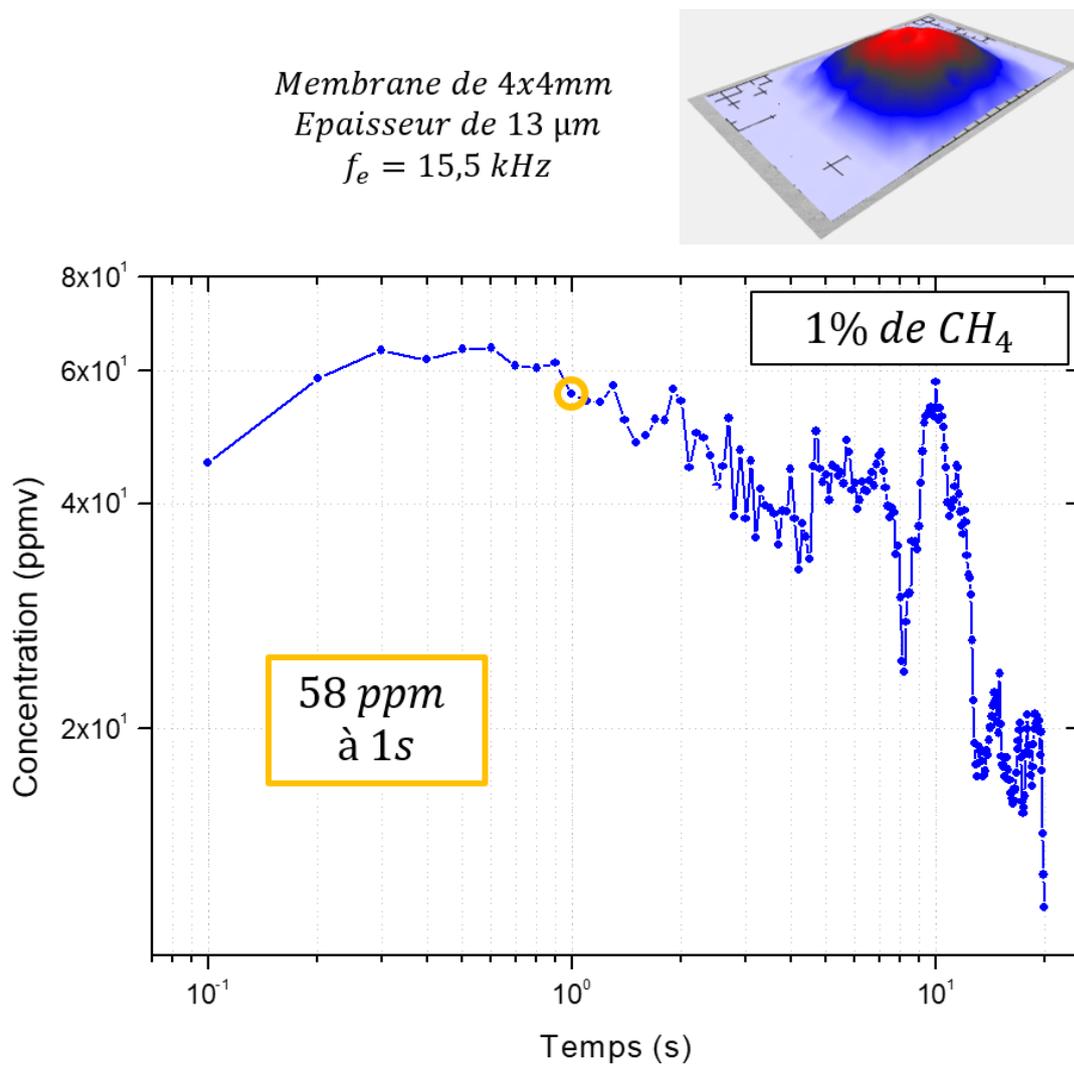


Figure 94, Variance d'Allan à la fréquence de résonance 8,66 kHz lors de l'injection de 1% de CH_4 dans la chambre de gaz sur une membrane de 4x4mm avec une épaisseur de 13 μm

La figure 95 montre la variance d'Allan pour une membrane de 4x4mm épaisse de 2 μm résonant à 13,43 kHz. Une mesure avec appui sur la chambre de gaz a été réalisée afin de stabiliser l'ensemble du système et d'avoir un signal plus net. Pour $\tau = 1\text{s}$, la membrane a une limite de détection de 36 ppm de CH_4 .

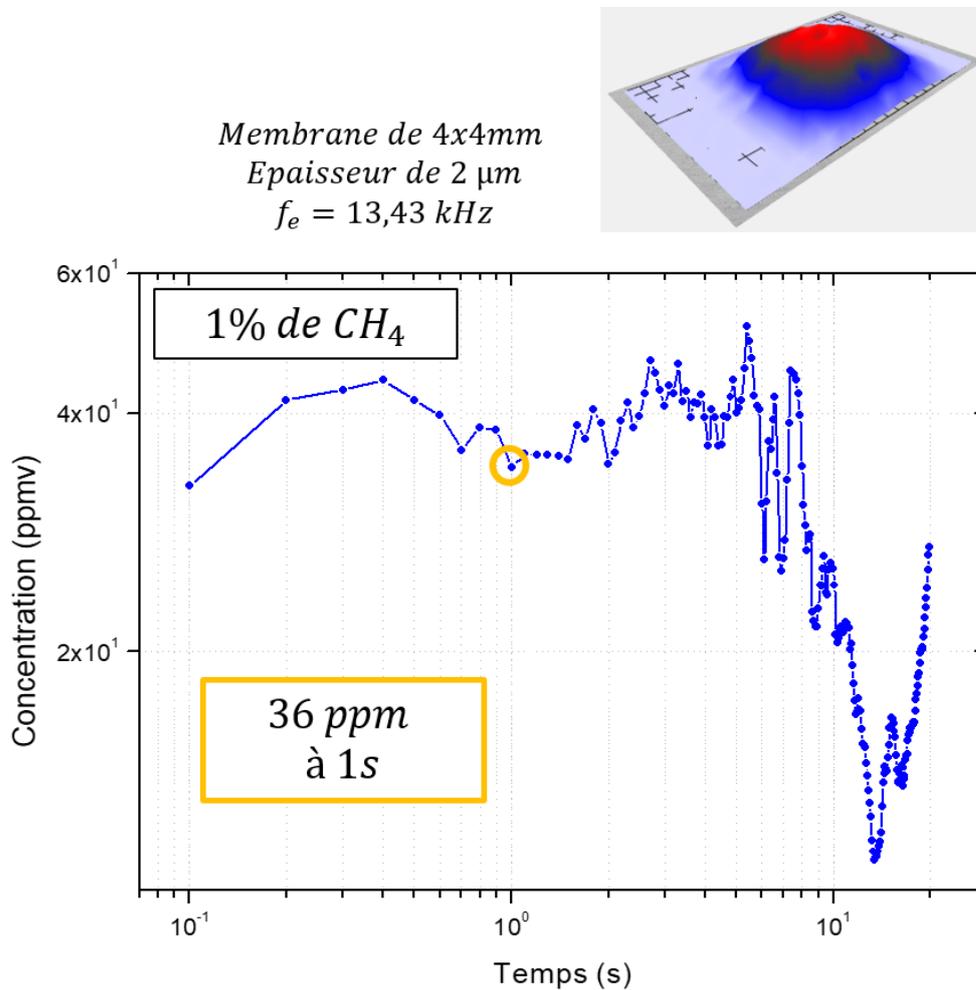


Figure 95, Variance d'Allan à la fréquence de résonance 13,43 kHz lors de l'injection de 1% de CH_4 dans la chambre de gaz sur une membrane de 4x4mm avec une épaisseur de 2 μm

La figure 96 synthétise les données des figures 93 à 95 et permet d'effectuer une comparaison de la détection de gaz en ppm en fonction de la taille, de l'épaisseur et de la fréquence d'excitation des membranes piézoélectriques. La sensibilité de détection des particules de méthane de la membrane augmente à mesure que sa superficie s'agrandit. En effet une augmentation de sa taille entraîne une diminution de sa fréquence de résonance, la faisant se rapprocher de la fréquence de travail optimale des 20 kHz pour la détection de méthane. Comme exposé dans la figure 78 du chapitre 4, cette augmentation de taille entraîne une augmentation de l'amplitude de déplacement de la membrane. Ainsi pour une épaisseur de 13 μm avec 600nm d' α -quartz épitaxié sur le Si(100), une membrane de 2x2mm a une limite de détection de 571 ppm de CH_4 à 1s pour 5% de CH_4 alors qu'une membrane de 3x3mm a une limite de détection de 89 ppm de CH_4 à 1s et une membrane de 4x4mm a une limite de détection de 58 ppm de CH_4 à 1s pour 1% de CH_4 . Une diminution de l'épaisseur de la membrane de 4x4mm jusqu'à 2 μm permet d'atteindre un seuil de détection de 36 ppm de CH_4 à 1s.

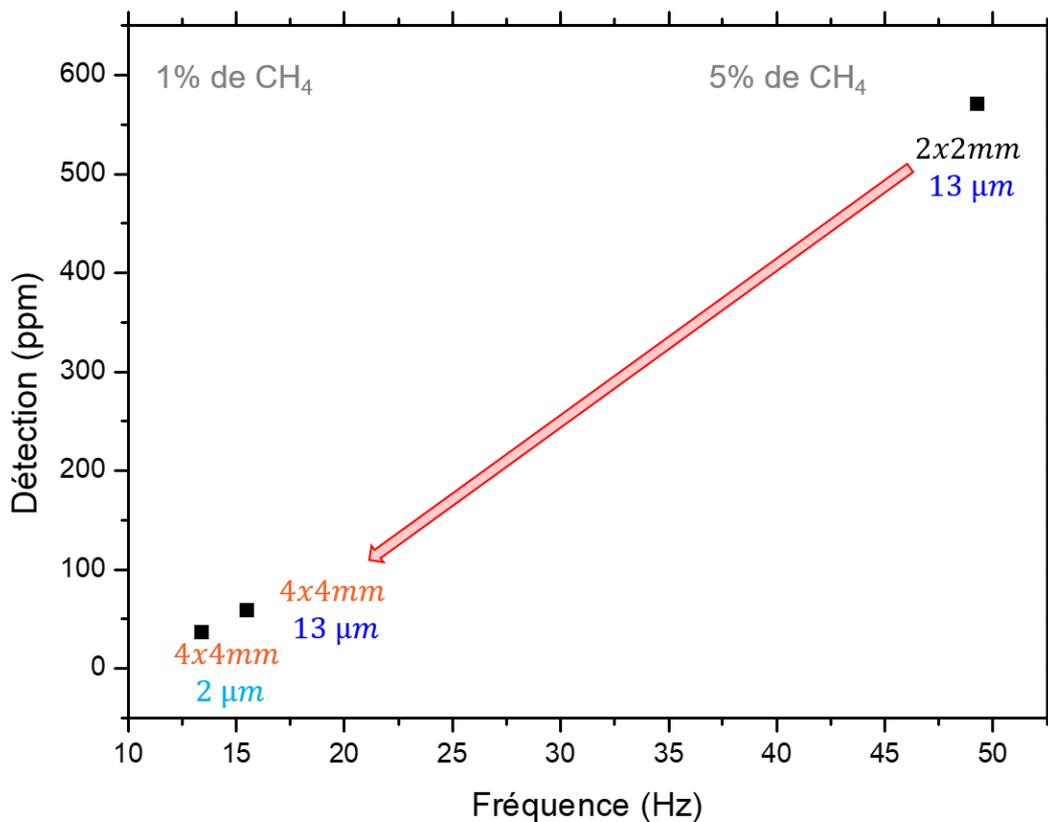


Figure 96, Comparaison de la détection de gaz de CH_4 en ppm en fonction de la taille, de l'épaisseur et de la fréquence d'excitation des membranes piézoélectriques

Le déplacement de la membrane est proportionnelle à la force acoustique appliquée¹⁴⁷. En effet, plus la force est grande, plus le transfert d'énergie est important à cause de l'excitation des molécules de méthane et plus l'onde photo acoustique générée a un impact sur le mouvement de la membrane. Ainsi, une amplitude de déplacement plus important permet d'obtenir un seuil de détection plus fin (figure 97). En effet, une membrane ayant un déplacement de 36,35 nm permet d'obtenir un seuil de détection de 36 ppm de CH₄. Ce constat peut s'expliquer d'un point de vue fréquentielle : l'augmentation du déplacement de la membrane entraîne une baisse de sa fréquence de résonance la faisant se rapprocher des 20 kHz, fréquence de travail optimale pour la détection de méthane.

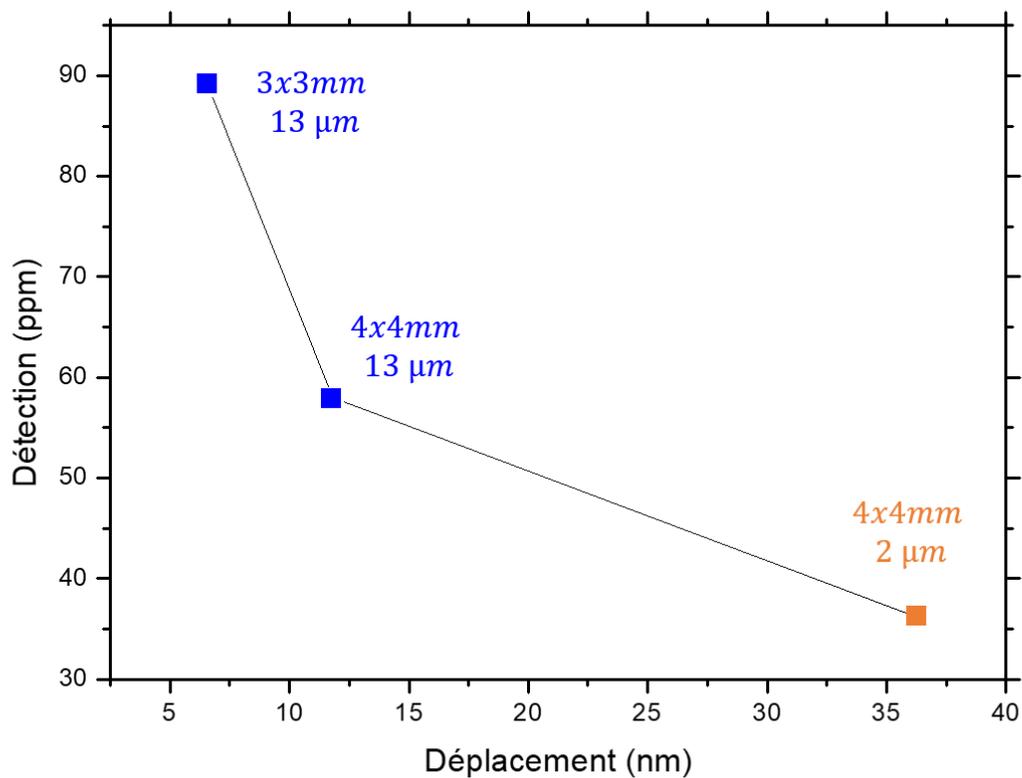


Figure 97, Comparaison de la limite de détection de gaz en ppm en fonction du déplacement des membranes piézoélectriques

Conclusion

En conclusion, ce troisième chapitre de thèse expose le potentiel de détection d'espèce chimique, ici le méthane, d'un micro capteur sous forme de membrane à base d' α -quartz épitaxié sur silicium par chimie douce. En effet, ce nouveau dispositif créé lors de ces travaux de thèse est compact, possède un haut facteur de qualité mécanique et une interface cohérente entre le matériau actif et le silicium dû à la méthode d'intégration par épitaxie. Sa morphologie de membrane lui permet de subir une déformation lors de l'excitation photo acoustique. Le contrôle de la taille et de l'épaisseur des membranes permet de cibler avec précision la fréquence de travail optimale spécifique à chaque gaz (ici pour le méthane la fréquence ciblée est 20 kHz). Il a été démontré que la taille et l'épaisseur de la membrane avait une influence sur la sensibilité en détection de gaz. En effet, une grande taille combinée à une faible épaisseur permet d'augmenter la sensibilité du capteur. Une membrane de 4x4mm avec 2 μm d'épaisseur permet d'atteindre un seuil de détection de 36 ppm de CH_4 à 1s. L'ensemble de ces résultats ont été caractérisés à l'aide d'un vibromètre laser MSA600, donc il s'agit de résultats obtenus par détection optique. A ce sujet, notre équipe, en collaboration avec l'équipe de Nanomir, travaille actuellement d'une part à améliorer le niveau de détection en changeant le design des membranes (morphologie, taille épaisseur, cavité acoustique) et d'autre part à exploiter le caractère piézoélectrique des membranes. En effet, grâce à son caractère piézoélectrique, cette membrane pourrait générer des charges lors de l'excitation photo acoustique. La récupération de cette information permettrait de remonter directement au nombre d'espèce chimique détectée, faisant ainsi de la membrane un capteur à transduction piézoélectrique autonome et intégrable dans un dispositif de micro-électronique. Afin de quantifier les charges piézo générées du quartz, le même amplificateur de transimpédance utilisé lors du développement de la méthode DPMF¹⁰³ (Brevet: WO 2018/033657 A1 PCT/ES2017/070581) sera utilisé. En effet, l'échantillon de quartz possède un d_{33} de 2.4 pC/N. Si l'onde acoustique provient du gaz elle est capable d'exercer des forces de l'ordre de μN sur la surface de la membrane générant une charge électrique après cette déformation de quelques fC. Cette charge va produire un courant de quelque fA alors que l'amplificateur est capable de mesurer moins de 1 fA avec une largeur de bande (BW) d'au moins 1 Hz. Aussi, les courants de fuite de l'amplificateur doivent être bien inférieurs au seuil souhaité de 1fA, sinon une partie importante du courant est perdue pendant les mesures. En résumé, si on est capable de maintenir la sensibilité de nos capteurs observés optiquement mais avec une transduction piézoélectrique, cette technologie pourrait être extrêmement attractive pour les marchés de ce type d'application avec un seuil de détection au-delà de l'état de l'art.

Chapitre 6 : Matériels et méthodes

I. Méthodes : procédés chimiques et de micro fabrications des micro capteurs piézoélectriques développés

1.1. Procédé du cantilever : de l'épitaxie de l' α -quartz jusqu'au micro usinage du dispositif

L'ensemble de ce procédé est schématisé par la figure 98.

1.1. Synthèse de films de quartz nanostructurés épitaxiaux :

La couche épitaxiale de (100) α -quartz sur un substrat de (100)SOI est préparée en combinant deux procédés : celui de multidéposition d'une solution de silice avec trempage et de nanostructuration de la surface par lithographie douce, NIL.

1.2. Préparation de la solution

Tout d'abord, une solution A a été préparée en ajoutant 0,7 g de Brij-58 dans 23,26 g d'éthanol absolu, puis 1,5 g de HCl (37%), et 4,22 g d'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS). Le mélange doit être agité tout le long du procédé jusqu'à son utilisation. Ensuite, une solution B a été préparée avec 1 m de $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de l'eau. Finalement, une solution C a été préparée en ajoutant 275 μL de la solution B dans 10 mL de la solution A puis en étant agitée pendant 10 min. Des couches de Sr-silica ont été préparées en déposant la solution C sur le substrat SOI par immersion par trempage. Toutes les 40 min, une nouvelle solution C doit être préparée pour préserver la stabilité de la solution déposée et ainsi ne pas compromettre la qualité de la couche. Le rapport molaire Sr/SiO₂ est de 0,05 et la composition molaire finale de TEOS:Brij-58:HCl:EtOH:SrCl₂ est de 1:0,3:0,7:25:0,05.

1.3. Dépôt d'un film de gel par trempage

Tout d'abord, la monocouche de Sr-silice sur le substrat SOI a été préparée par trempage de la solution C avec une vitesse de retrait de 5 mm s⁻¹ dans une atmosphère contrôlée. Le dip coater ND-DC300 (Nadetech Innovations) équipé d'un dispositif Miniclimate EBC10 a permis le dépôt de Sr-silica à une température ambiante à 25 °C et une humidité relative à 40%. Après l'enrobage par immersion, le film de gel est consolidé par un traitement thermique pendant 5 minutes à 450 °C sous pression atmosphérique. Le processus de dépôt monocouche doit être répété plusieurs fois en fonction de l'épaisseur de film souhaitée (figure 95.a).

1.4. Préparation de la NIL souple (préparation des moules)

Les masters en Si utilisés comme moules dans le processus NIL ont été élaborés avec différentes structures et hauteurs en utilisant la lithographie par impression laser. Les réactifs PDMS (90

% en poids de RTV141A, 10 % en poids de RTV141B de BLUESIL) ont été transférés sur le master de Si et séchés à 70 °C pendant 1 h avant le démoulage. Les moules ont été dégazés sous vide (10 mbar) pendant environ 20 minutes (figure 95.b).

1.5. Nanostructuration de la surface du film avec NIL

Tout d'abord, 500 nm de multicouche Sr-silica sur SOI a été déposé en répétant le processus de dépôt de la monocouche. Ensuite, une autre monocouche a été déposée au-dessus de 500 nm de Sr-silica avant d'être imprimée à l'aide d'un moule PDMS sans pression supplémentaire appliquée. L'ensemble est placé dans un four à 70 °C pendant 2 minutes, puis à 120 °C pendant 2 minutes supplémentaires, afin de produire un réseau de colonnes de 600 nm de hauteur avant le retrait du moule. Enfin, l'échantillon nanostructuré doit subir une consolidation à 450 °C pendant 10 minutes (figure 95.c).

1.6. Cristallisation de l' α -Quartz

L'échantillon nanostructuré (figure 95.d) est ensuite introduit dans un four à 980 °C sous pression atmosphérique pendant 300 min pour permettre la cristallisation du quartz. Puis il doit refroidir à l'air ambiant.

1.7. Procédé de microfabrication de cantilever en quartz

Le dispositif MEMS piézoélectrique intégré sur puce est conçu sur le substrat SOI acheté auprès d'Universal Wafer, avec une couche active en silicium de 2 μm d'épaisseur, une couche intermédiaire en dioxyde de silicium de 500 nm d'épaisseur et une base de 675 μm d'épaisseur. Dans la conception, la largeur et la longueur des cantilevers de forme rectangulaire sont respectivement de 40 μm \times 100 μm , 40 μm \times 200 μm , et 36 μm \times 70 μm , respectivement.

Le cantilever piézoélectrique en α -quartz est fabriqué par des techniques de microfabrication, comprenant principalement de la gravure plasma, un dépôt d'électrodes supérieure et inférieure, et une gravure humide pour la libération du cantilever. Toutes les étapes de fabrication sont présentées dans la figure 95.

Avant de commencer le processus de fabrication, tous les échantillons sont nettoyés dans une solution piranha (2:1) $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ pendant 10 minutes et rincés avec de l'eau désionisée pour se débarrasser de tous les résidus organiques présents sur la surface de l'échantillon.

L'étape de fabrication a commencé par la définition de la forme rectangulaire sur la surface du quartz en utilisant un procédé de gravure plasma. Le masque de gravure est réalisé avec la résine négative AZ2070 exposition à la lithographie UV EVG 620. Le quartz est gravé jusqu'à la couche de silicium de 2 μm (figure 95.f) par gravure ionique réactive par plasma à couplage inductif (ICP-RIE) (modèle Corial 210 IL) en utilisant le mélange gazeux $\text{CHF}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ à 22 °C. Le temps de gravure est défini grâce à l'utilisation d'un laser qui permet de détecter le point final et des mesures de conductivité en deux points pour vérifier que l'ensemble de la couche d' α -quartz a bien été gravée. Les conditions RIE pour graver l'échantillon sont : puissance

radiofréquence de 100 W, puissance basse fréquence de 200 W CHF₃ 60 sccm/O₂ 20 sccm/Ar 10 sccm à une pression de 32,5 Torr. L'étape suivante consiste à réaliser l'électrode supérieure et inférieure. Une résine négative AZ2020 est appliquée par centrifugation sur la surface de l'échantillon et structuré en utilisant la lithographie UV EVG 620. Le dépôt de 20 nm de Cr et 120 nm de Pt se réalise par pulvérisation cathodique avec l'Univex 450B SCSS (Single Chamber Sputtering System) d'Oerlikon. Après développement et dépôt des métaux, l'électrode se structure via un procédé de lift-off. L'électrode supérieure a été directement déposée sur le dessus du quartz et l'électrode inférieure a été déposée sur le dessus de la couche de 2 µm d'épaisseur sur le substrat SOI (figure 95.g). Le procédé de micro fabrication se poursuit par la gravure de la couche de Si de 2 µm d'épaisseur autour de la structure de quartz de forme rectangulaire en utilisant le procédé de gravure plasma (figure 95.h). Dans cette étape, la même procédure de gravure a été suivie que dans la première étape jusqu'à gravure complète des 2 µm de Si. Dans la dernière étape, la suspension du cantilever de quartz à partir d'une base de Si de 675 µm est réalisée par un processus de gravure humide (figure 95.i). La couche de SiO₂ de 500 nm d'épaisseur est gravée par de l'acide hydrofluorique tamponné BOE 7%. L'AZ2020 est utilisé comme masque de gravure après 15 min de cuisson dure à 140 °C afin de renforcer la résistance à l'acide. Tous les alignements dans ce procédé sont réalisés avec l'appareil de lithographie UV EVG 620.

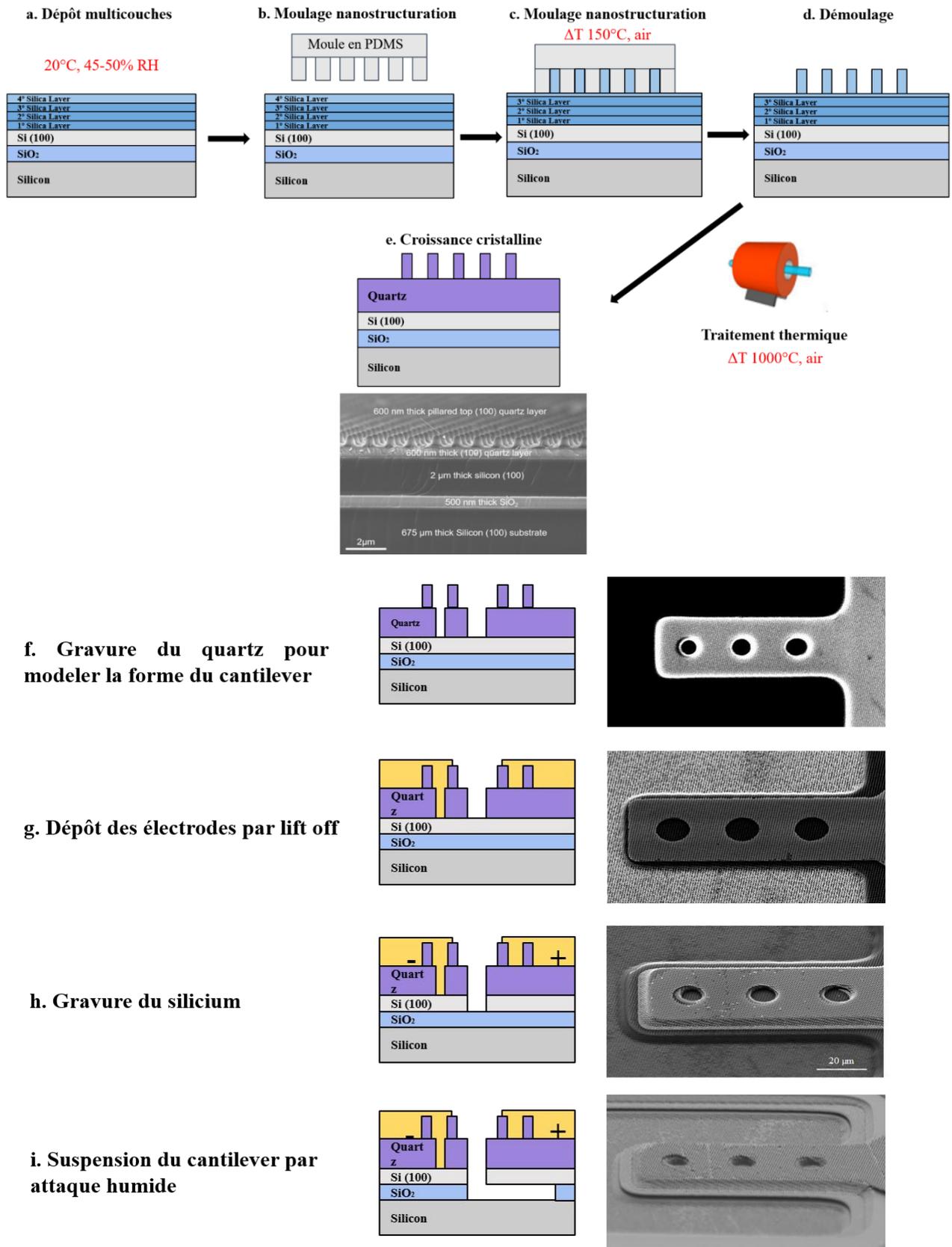


Figure 98, Fabrication du dispositif. Schémas généraux et images FEG-SEM de la synthèse et des étapes de microfabrication du cantilever en quartz. Le dépôt multicouche par immersion d'une solution de Sr-silice sur un substrat SOI est suivi par la nanostructuration du film avec le procédé NIL. Le recuit de l'échantillon à 1000°C dans l'atmosphère d'air permet la cristallisation du film de quartz nanostructuré. Enfin, un cantilever de quartz nanostructuré est fabriqué par micro-usinage au silicium.

1.2. Procédé de micro fabrication de la membrane piézoélectrique

Le procédé démarre par l'épithaxie du quartz sur Si(100) sans nanostructuration.

L'échantillon subit ensuite un nettoyage complet à l'acétone, l'éthanol et l'IPA afin d'enlever toute saleté pouvant polluer le matériau ou altérer le procédé de micro fabrication (figure 99.a et 100.a).

La prochaine étape consiste à protéger la face arrière du substrat de la future gravure chimique par TMAH (figure 99.b et 100.b). Pour cela, le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) est utilisé à 280°C. Un dépôt de trois couches est réalisé. Celui-ci comporte 400nm de SiN à 280°C, 400nm de SiO₂ à 280°C et de 400 nm de SiN à 280°C sur du Si(100). Il est très important de respecter l'ordre de dépôt de ces couches ainsi que leur température de dépôt et épaisseur.

Ensuite, il s'agit de créer les différentes ouvertures dans cette protection. Pour cela, deux méthodes existent, une méthode hybride combinant la gravure chimique par TMAH et la gravure laser (figure 99) et une méthode comprenant que la gravure chimique par TMAH (figure 100).

Une première méthode consiste à créer les ouvertures grâce à une gravure laser (figure 99.c) puis à réaliser une pré gravure dans le silicium grâce au laser (figure 96.d). Cette étape permet de dessiner les géométries voulues pour la future membrane. La profondeur de gravure souhaitée est à définir en fonction de l'intensité du laser (cf chapitre 4 figure 70).

Les étapes de la figure 99.e et 99.f permettent d'aboutir à la membrane piézoélectrique et sont les mêmes que celles décrites dans la partie suivante.

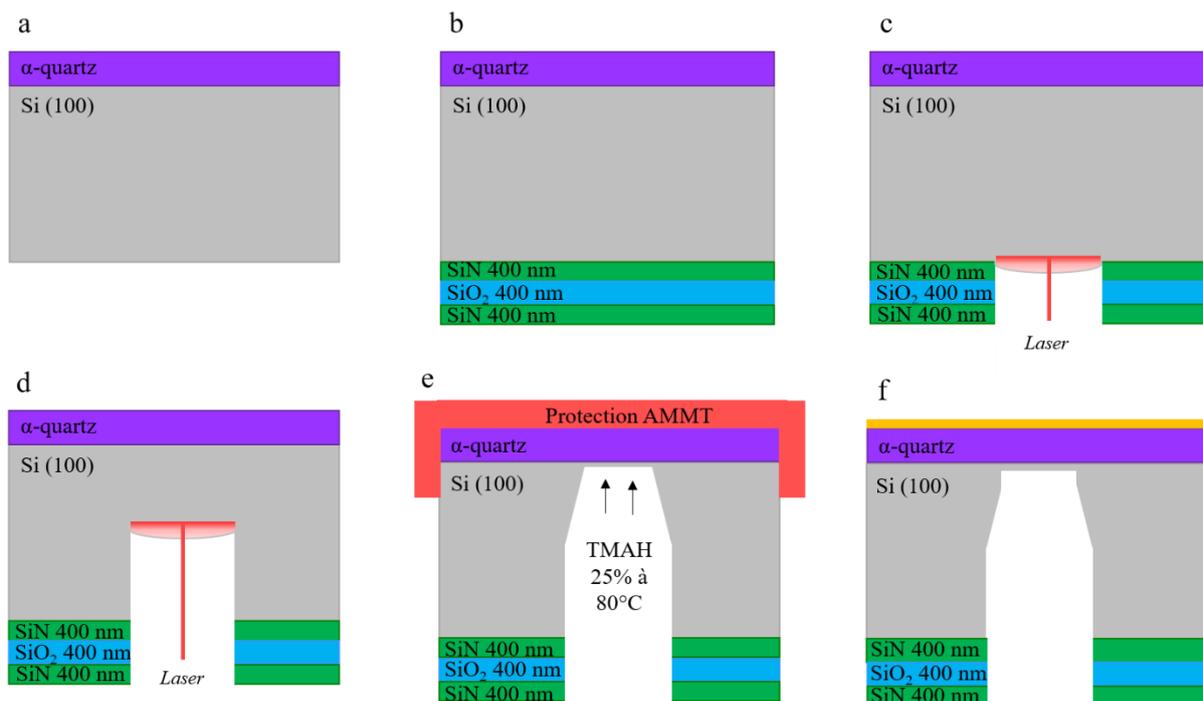


Figure 99, Procédé de micro fabrication d'une membrane piézoélectrique d'alpha-quartz par gravure laser combinée à la gravure chimique par TMAH

Pour la deuxième méthode permettant la création des ouvertures, il s'agit d'un procédé classique de photolithographie. Une déshumidification du substrat doit d'abord être réalisée à 115°C pendant 5 minutes. Puis la résine négative AZ2070 est appliquée sur la protection préalablement déposée lors d'un spin de 4000 rpm pendant 30 secondes (figure 100.c). L'ensemble est ensuite mis sur une plaque chauffante à 115°C pendant 1 minute.

Ensuite, le masque de photolithographie est placé sur la résine à l'endroit choisi. Une exposition d'UV est réalisée pendant 5 secondes. Un recuit est ensuite appliqué pendant 1 minute à 115°C (figure 100.d).

L'ensemble est ensuite plongé dans le développeur négatif MIF 726 pendant 1 minute faisant apparaître les différentes ouvertures correspondant aux carrés se trouvant sur le masque de photolithographie (figure 100.e). Une vitrification de la résine est ensuite faite en plaçant le substrat sur une plaque chauffante à 125°C pendant 5 minutes.

Une gravure ionique réactive est appliquée afin de retirer la couche protectrice aux divers endroits révélés par l'étape de photolithographie (figure 100.f). L'alternance de SiN/SiO₂/SiN est enlevé par un mélange de gaz de 60 sccm de CHF₃, 20 sccm d'O₂, et de 10 sccm d'Ar ionisé à 100W. Cette étape permet d'atteindre le Si(100) qui sera par la suite gravé (figure 100.g).

Enfin, l'excédent de résine doit être retirée grâce à un plasma oxygène pendant 10 minutes avec 90 sccm d'O₂. Un nettoyage complet est ensuite réalisé à l'acétone, l'éthanol et l'IPA (figure 100.h).

Ensuite, le substrat est placé dans un porteur adapté à sa morphologie de la société AMMT (figure 100.i), la face du quartz orienté vers l'intérieur. Le vissage des 6 vis doit être homogène afin de répartir la force pour ne pas fissurer le substrat. L'ensemble est ensuite placé dans le bain marie. La vitesse de gravure attendue est de 0.4 um/mn au bout d'une heure. Une fois l'épaisseur de membrane voulue obtenue (figure 100.j), il faut retirer délicatement l'ensemble du bain marie.

Enfin, un dépôt d'une couche d'or par pulvérisation cathodique face avant et face arrière permet de rendre le dispositif fonctionnel (figure 99.f et 100.k).

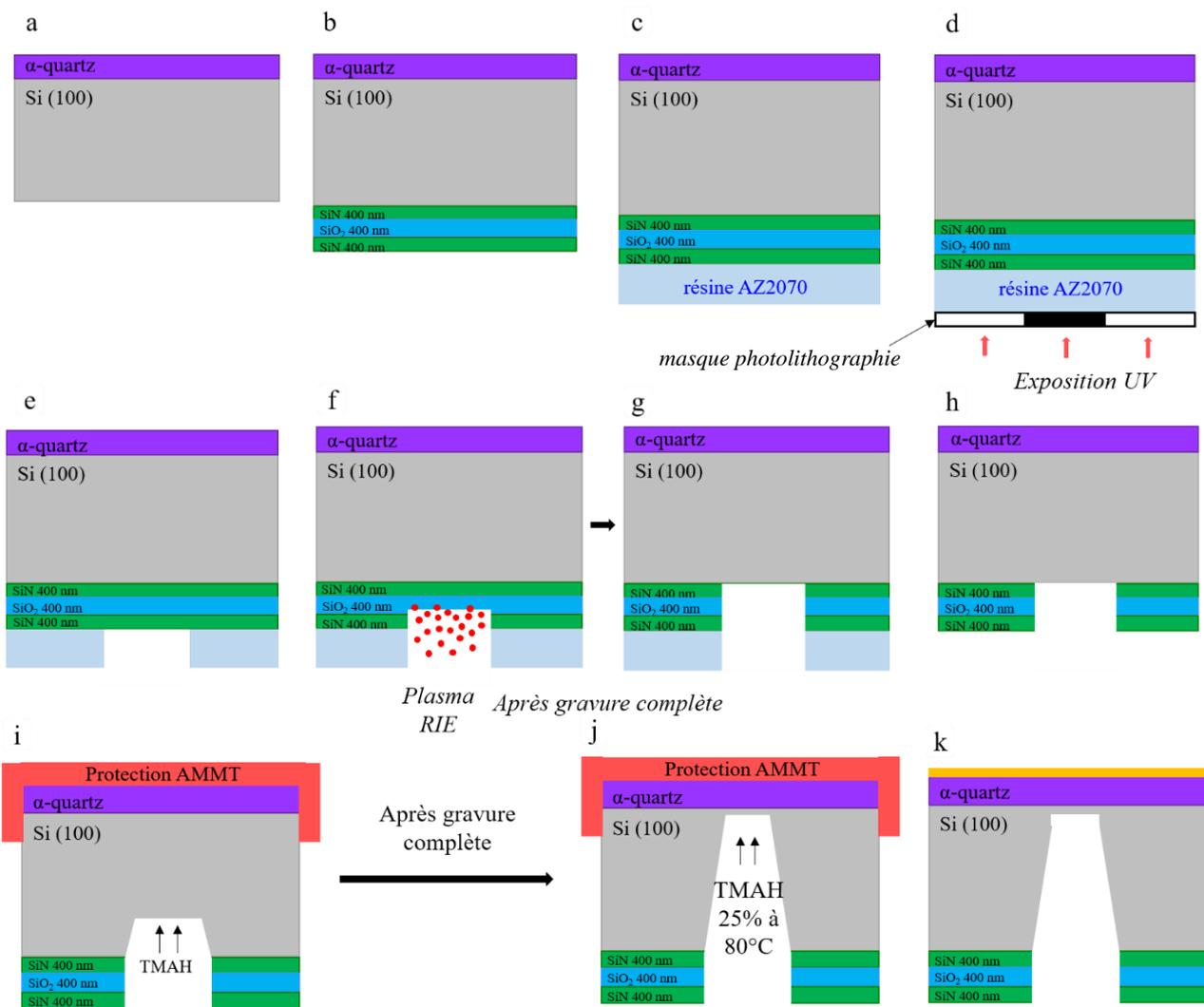


Figure 100, Procédé de micro fabrication d'une membrane piézoélectrique d' α -quartz par gravure chimique par TMAH

II. Les outils utilisés : la Centrale de Technologie en Micro et nano électronique

La réalisation de micro dispositif électronique nécessite un environnement particulièrement propre appelé salle blanche ou salle propre selon la norme ISO 14644-1. C'est une salle où la concentration particulaire est maintenue à des valeurs très basses afin de minimiser l'introduction, la génération ou la rétention de particules. La température, l'humidité et la pression relative sont également maintenus à des niveaux spécifiés de façon à pouvoir y réaliser des opérations sensibles à ces facteurs. Les entrées et les sorties se font par l'intermédiaire d'un sas afin que l'opérateur puisse vêtir une tenue de protection. En effet, le corps humain produit une quantité importante de produits contaminants comme les poils, les cheveux, les cellules de peau morte... C'est pour cela que les opérateurs qui évoluent dans la salle blanche doivent être vêtus d'un équipement plus ou moins important suivant le degré de contamination et d'empoussièrement toléré. De plus, Les outils utilisés à l'intérieur sont choisis pour produire le moins de particules possible.

La salle propre utilisée dans le cadre de cette thèse est la Centrale de Technologie en micro et nano technologie (CTM), salle blanche et microscopie en champ propre, plateforme technologique de l'Université de Montpellier (figure 98). Elle est constituée de 400m² de salle en classe ISO 7 et de 7 hottes en classe ISO 5.



Figure 101, Photo de la CTM de l'Université de Montpellier

C'est au sein d'une salle blanche que se réalisent les étapes de micro usinages permettant la création des dispositifs de microélectronique. Ces étapes sont généralement composées de photolithographie, de gravure sèche et humide et de dépôt métallique qui enchaînées dans un certain ordre aboutissent au façonnage d'un composant à l'échelle micrométrique.

2.1. Résinage et photolithographie

La photolithographie consiste en la reproduction d'une image (se trouvant sur un masque préalablement défini) sur un substrat. La forme de l'image est choisie en fonction de l'application qu'on souhaite lui conférer (contact, drain, jonction, électrodes).

Pour réaliser une photolithographie, de la résine photosensible doit d'abord être appliquée par spin-coating sur l'ensemble du substrat (figure 102.a).

Il existe deux catégories de résines, les résines positives et les résines négatives :

- La résine positive permet de reproduire le motif du masque : la partie exposée à la lumière devient soluble et la partie de résine photosensible non exposée reste insoluble ;
- La résine négative permet de reproduire l'inverse du motif : la partie exposée à la lumière devient insoluble et la partie de résine photosensible non exposée reste soluble.

La solubilité ou non solubilité se détermine lors de l'exposition à la lumière UV (figure 102.b). L'apparition du motif se réalise lors du développement de la résine après l'exposition UV (figure 102.c).

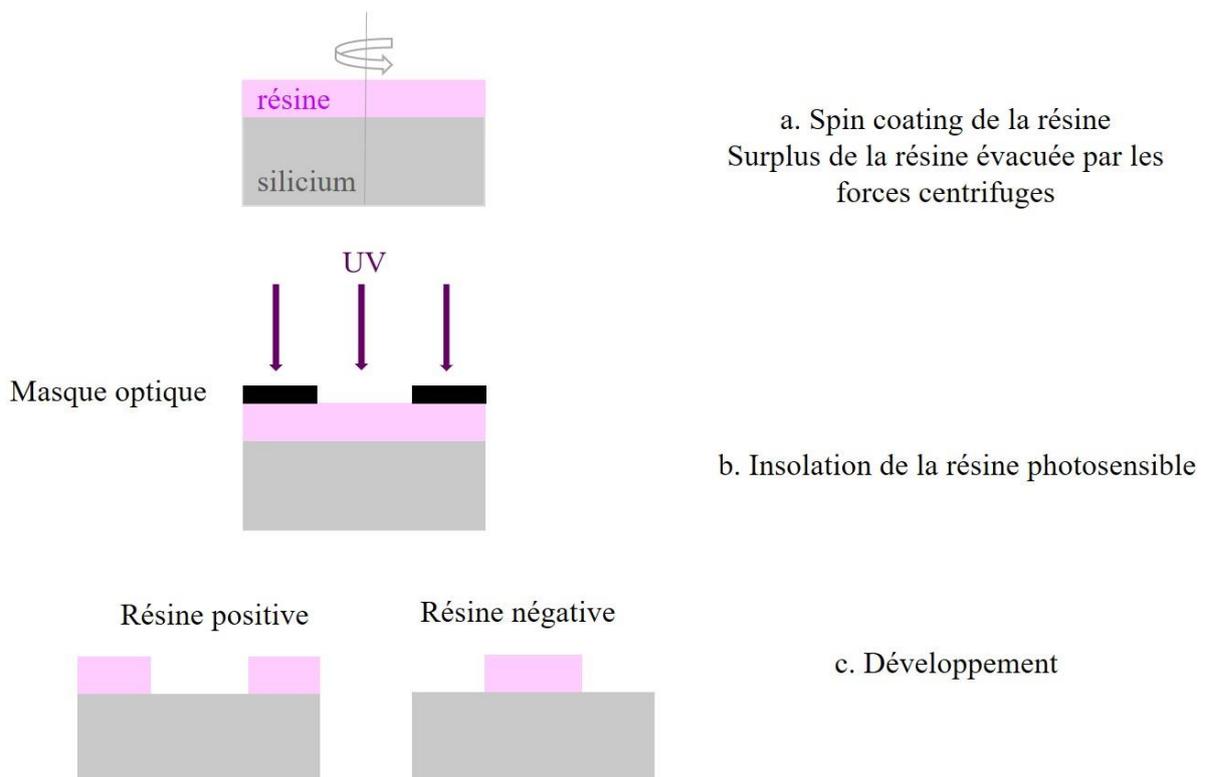


Figure 102, Schémas des étapes de photolithographie

Le résinage couplé à la photolithographie permet de protéger (avec la résine) des endroits spécifiques et de mettre à nu d'autres pour pouvoir les graver par la suite.

Dans le cadre de cette thèse, les résines négatives AZ2020 et AZ2070 sont utilisées et sont exposées avec la machine de photolithographie, l'EVG620 UV qui permet de réaliser les alignements entre les différents niveaux de masquages.

2.2. Gravure ionique réactive

La gravure ionique réactive (Reactive-Ion Etching, RIE), est une technique de gravure sèche des semi-conducteurs. Cette technique se compose de deux réactions :

- Une réaction physique assimilée à une pulvérisation cathodique (sputtering) dite gravure au plasma.
- Une réaction chimique qui retire une partie ou certaines des substances qui y ont été déposées sur la surface du substrat.

Les systèmes RIE comportent une chambre à vide, de forme cylindrique et deux plaques métalliques parallèles, agissant comme électrodes. L'électrode basse dans la partie basse de la chambre sert de support du wafer. Elle est isolée électriquement du reste de la chambre. L'autre électrode, ainsi que les murs de la chambre sont généralement reliées à la masse. Les gaz réactifs entrent par de petites ouvertures dans la chambre, et sortent par un système de pompe à vide. Le type et la quantité de gaz utilisés varient selon la gravure, et surtout selon le substrat. Dans le cas du silicium et du quartz, les gaz réactifs employés sont des dérivés fluorés ou parfois chlorés, l'hexafluorure de soufre, (SF_6), le tétrafluorure de carbone (CF_4) ou le trifluoromethane (CHF_3) étant les plus courants.

Dans le cadre de cette thèse, une gravure plasma est réalisée avec la RIE ICP Corial 210 IL avec le gaz trifluoromethane. Ce type de gravure est réalisée juste après le résinage et la photolithographie (figure 103). Le gaz ionisé va venir attaquer la surface de l'échantillon laissé à nu après l'étape de photolithographie permettant ainsi son retrait (figure 103.d). La profondeur de gravure et sa propriété (anisotropique ou isotropique) voulues sont contrôlables via plusieurs paramètres comme le temps de gravure, la puissance, la nature du gaz et du procédé mis en œuvre (rajout d'une étape de passivation dans le procédé Bosch pour les gravures anisotropiques). Le plasma est généré sous basse pression (10^{-2} à 10^{-5} .torr) par un champ électrique.

L'excédent de résine est ensuite retiré (figure 103.e) permettant le transfert complet du masque dans le substrat. Ce retrait se réalise par bain d'acétone par ultrasons, par plasma oxygène ou pour les résines les plus résistantes (généralement après une vitrification) par traitement chimique avec une solution piranha. L'ensemble du procédé photolithographie couplée à la gravure ionique réactive permet le transfert de motifs micrométriques.



Figure 103, Schémas des étapes de gravure après photolithographie

2.3. Gravure humide par voie chimique

Les gravures des substrats peuvent aussi se réaliser par voie chimique. La micro fabrication par gravure humide est réalisée en milieu aqueux par une réaction chimique de gravure typiquement composée d'une réaction d'oxydo-réduction et d'une réaction de dissolution.

La gravure du SiO_2 se fait à température ambiante par une solution tampon d'acide fluorhydrique HF BOE 5% sous hotte aspirante. La gravure du Si(100) se fait par tetramethylammonium hydroxide TMAH à 84°C en étant chauffé par bain marie.

2.4. Dépôt métallique

Le dépôt en couche mince des électrodes se réalise par pulvérisation cathodique avec l'Univex 450B SCSS (Single Chamber Sputtering System) d'Oerlikon. 50 nm de chrome à une vitesse de 4 A/s et 120 nm de platine à une vitesse de 2,5 A/s sont déposés avec un faisceau d'électrons à 10^{-6} mbar.

2.5. Procédé lift-off

Une fois le dépôt métallique réalisé, la forme de l'électrode se façonne par le procédé lift-off (figure 104). Dans le domaine de la microtechnologie et de la micro-structuration, ce procédé est une méthode de création de motifs d'un matériau cible (ici le métal) sur la surface du substrat en utilisant un matériau sacrificiel (ici la résine photosensible négative).

En amont, un procédé de photolithographie est réalisé permettant de protéger avec la résine des endroits spécifiques et de mettre à nu d'autres endroits. Le métal est déposé sur toute la surface de la plaquette, atteignant la surface du substrat dans les zones mises à nues et restant sur le dessus de la couche sacrificielle sur les zones protégées. Puis, la couche sacrificielle est enlevée par lavage (la photo-résine s'enlève grâce à un solvant) entraînant le retrait métal se trouvant sur le dessus. Après le lift-off, le métal ne reste que dans les zones où il a été en contact direct avec le substrat, créant ainsi une électrode.

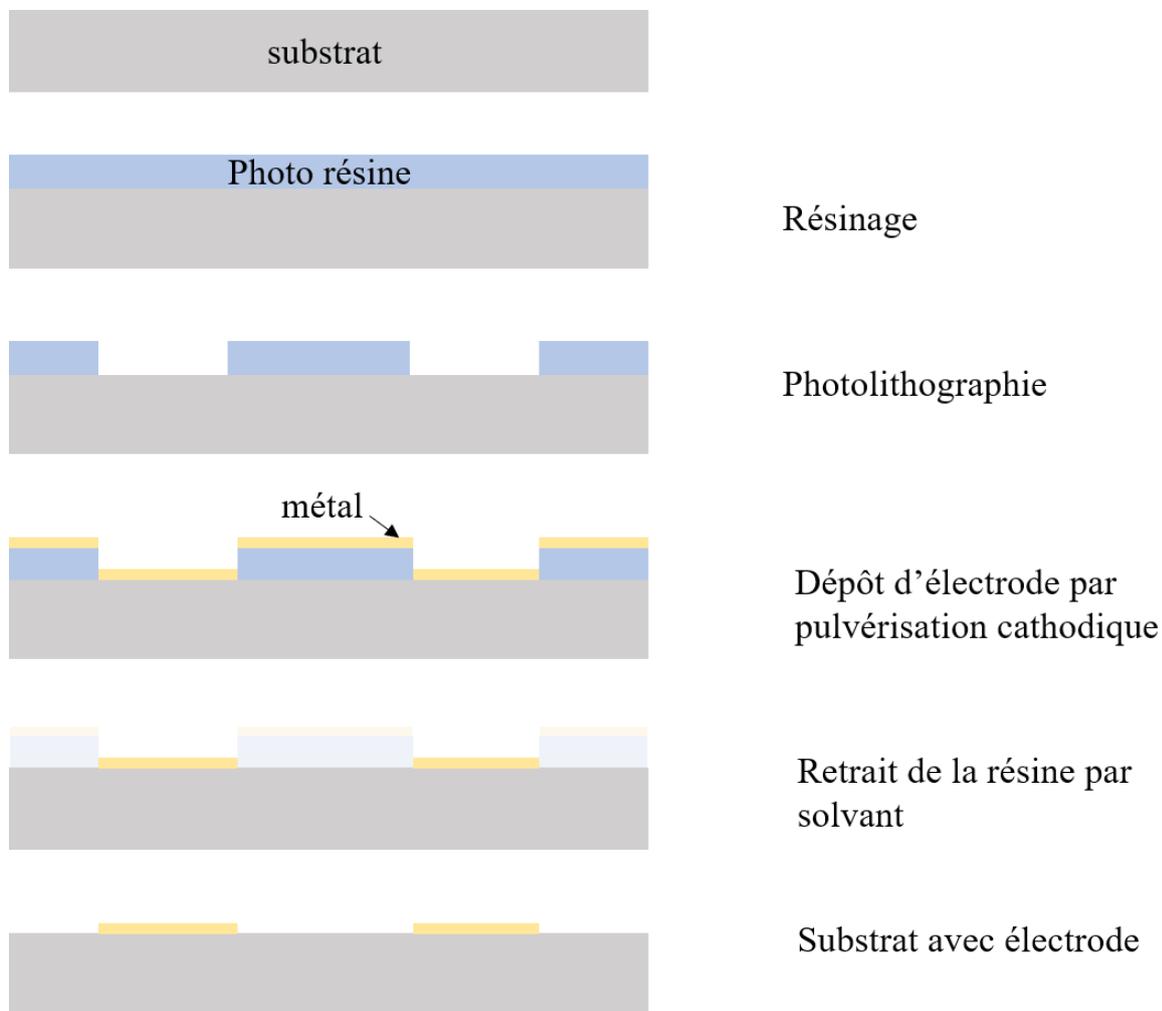


Figure 104, Procédé du lift off

III. Les outils de caractérisation

3.1. La diffractométrie de rayons X

La diffractométrie à rayon X (XRD) est une technique qui permet d'étudier et de comprendre la structure cristalline de l'échantillon en donnant des informations sur la nature, les paramètres de maille et l'orientation des monocristaux ainsi que sur la taille des cristallites, la texture ou l'orientation préférentielle des polycristaux. La diffusion élastique d'un faisceau de rayons X, dont la longueur d'onde est du même ordre que les distances inter-atomiques dans un cristal, par les électrons du matériau étudié donne lieu à des interférences qui vont refléter la symétrie de la distribution atomique due à la périodicité du cristal (figure 105).

La loi de Bragg permet de déterminer les directions qui vont donner lieu à des interférences constructives en reliant la distance interatomique d à l'angle d'incidence θ et à la longueur d'onde λ du faisceau de rayons X selon l'équation :

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

Le spectre de diffraction ainsi obtenu, lorsque la loi de Bragg est vérifiée, contient les informations structurales liées à l'arrangement des atomes dans le matériau. En analysant la position des pics il est possible de les associer à un plan cristallin repéré par les indices de Miller. Une rotation de l'échantillon par rapport au détecteur permet d'obtenir plus d'informations sur l'orientation préférentielle (2θ scan) et la distribution angulaire des cristallites hors du plan (ω scan) et dans le plan de l'échantillon (φ scan).

Afin de réaliser un θ - 2θ on fait varier simultanément l'angle d'incidence et la position du détecteur. Pour cela, l'échantillon effectue une rotation selon l'axe ω de façon à faire varier l'angle d'incidence de θ et parallèlement le détecteur se déplace de façon à faire varier l'angle de déviation de 2θ . Les mesures en balayage, quant à elles, sont réalisées en fixant l'angle de déviation 2θ et en faisant varier l'angle d'incidence autour de θ . Quant aux figures de pôles, elles nécessitent d'effectuer une rotation de la platine sur laquelle est posé l'échantillon selon les axes φ et χ tout en fixant les angles d'incidence et de déviation.

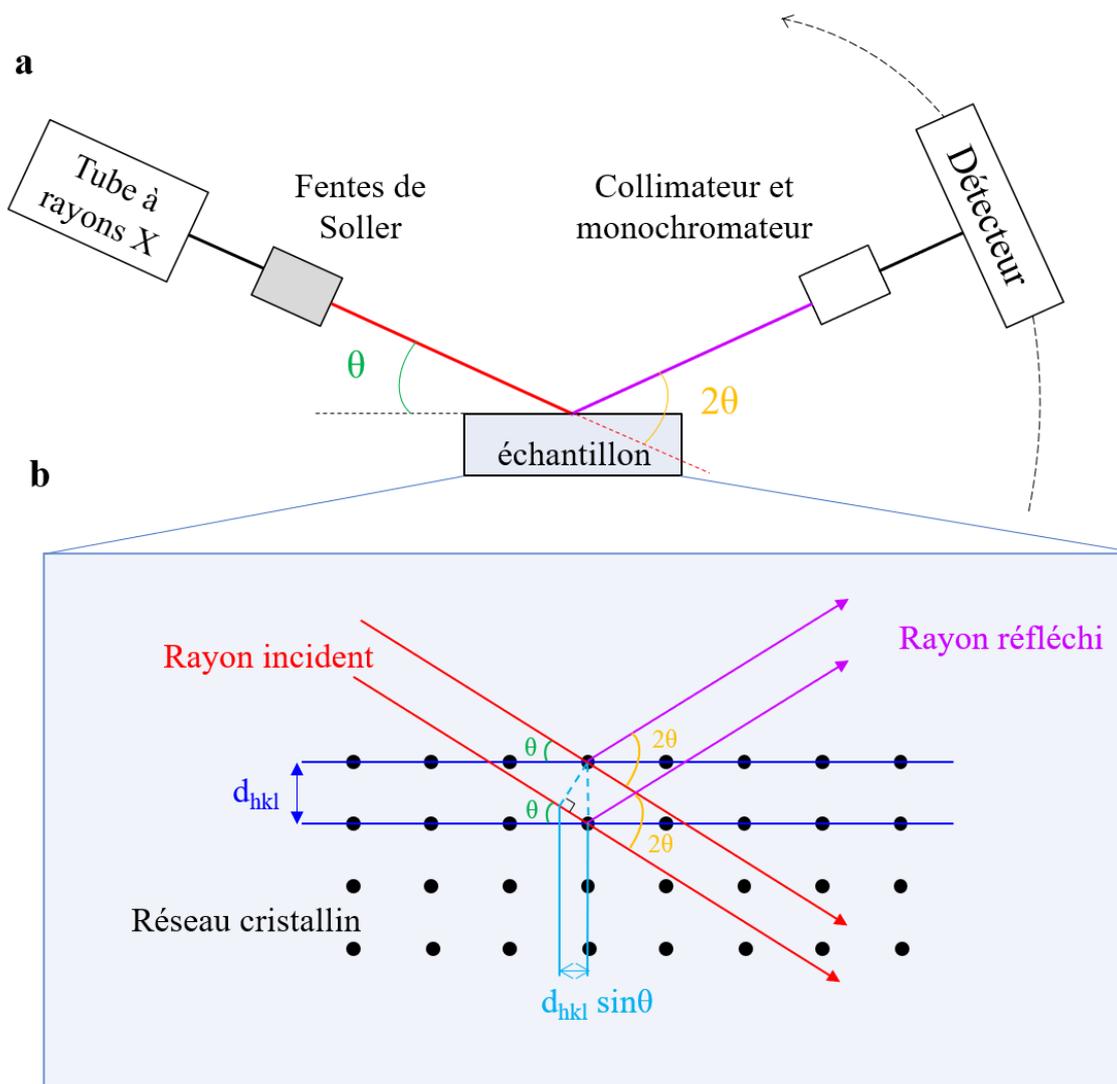


Figure 105, Configuration du montage de diffraction par rayon X (a) Schéma de principe de diffraction par rayon X dans le réseau cristallin à analyser (b)

Dans cette thèse a été utilisé le diffractomètre D8 Discover de Bruker (figure 106) équipé d'un détecteur à rayons X 2D pour réaliser les diffractogrammes, calculer le degré de mosaïcité et les figures de pôles. Ce diffractomètre utilise un rayonnement X d'une longueur d'onde $\lambda = 0.154056$ nm et est capable de faire une acquisition toutes les 3 secondes et 0.02° dans la géométrie Bragg-Brentano.



Figure 106, Photographie du diffractomètre D8 Discover de Bruker

3.2. La microscopie électronique à balayage

Grâce à sa haute résolution spatiale, la microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'examiner et d'analyser un grand nombre de caractéristiques microstructurales d'un échantillon à l'échelle micrométrique voire nanométrique. Ce microscope permet une visualisation en relief des échantillons à analyser avec plus de précisions. Son fonctionnement repose sur l'utilisation d'une sonde électronique, composé d'un faisceau d'électrons à haute énergie émis par un canon à électrons, qui va scanner la surface de l'échantillon placé dans la chambre à vide. Les électrons, ayant une longueur d'onde associée plus faible que celle des photons utilisés dans les microscopes optiques, permettant d'obtenir une résolution plus élevée et donc d'avoir plus d'informations sur l'aspect microstructurales des échantillons. L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ils sont amplifiés, détectés puis convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la typographie de l'échantillon et de fournir une image en relief.

Le MEB a été utilisé tout au long des différents procédés de micro fabrication afin de vérifier l'état de la couche de l' α -quartz. Également, de par sa capacité à regarder les échantillons sous différents angles, le MEB a permis de vérifier si les suspensions des cantilevers étaient bien réalisées et d'identifier le cas contraire les cantilevers qui avaient collapsés.

Les microstructures des films nanostructurés et des cantilevers ont été étudiés avec un FEG-SEM modèle Su-70 Hitachi, équipé d'un détecteur EDX X-max 50 mm² de Oxford Instruments.

3.3. La microscopie optique

Les images optiques des échantillons ont été obtenus à l'aide d'un microscope optique KEYENCE modèle VHX7000. Les images optiques montrent la qualité des gravures profondes réalisées ainsi que la capacité de la membrane à transmettre la lumière lorsque celle-ci est illuminée par en dessous.



Figure 107, Photographie du microscope optique haute précision VHX-7000 de Keyence

3.4. Le profilomètre

Évaluant la rugosité ou la micro géométrie de l'échantillon, le profilomètre est un instrument couramment utilisé en micro fabrication. Il va également mesurer le relief d'une surface. Les profilomètres sont à leur origine dotés d'une pointe très fine en diamant qui lit l'altitude lorsqu'on la déplace le long de la surface.

Le profilomètre sert à contrôler les profondeurs de gravure tout au long des deux procédés de micro fabrication. Celui utilisé est le DEKTAK 150 de VEECO.

3.5. Le MSA-050 Micro System Analyzer de Polytech

Le MSA-050 Micro System Analyzer de Polytec permet l'analyse ponctuelle des vibrations sur les petits composants et les microsystèmes avec un haut degré de précision sur toute la surface. Cet instrument de mesure optique permet une évaluation détaillée sans contact et non invasive.

Les spectres de vibration du cantilever en quartz ont été évalués par un LDV équipé d'un laser, d'un photodétecteur et d'un générateur de fréquence. Le vibromètre (OFV-500D, Polytech) a été utilisé en mode déplacement avec une gamme de 50 nm.V^{-1} .

3.6. Le MSA 600 Micro System Analyzer de Polytech

La version 600 du MSA (figure 108) permet la réalisation d'une cartographie en 3D de la réponse dynamique et une caractérisation statique, essentielles pour tester et développer les MEMS. Cette reconstitution 3D s'effectue à partir des données 2D de la cartographie. Ces informations sont importantes pour valider le mouvement mécanique des structures, déterminer les effets de diaphonie et mesurer la déformation de la surface.

L'analyseur de microsystème MSA-600 est une station de mesure optique tout-en-un pour caractériser la topographie de surface ainsi que les mouvements dans le plan et hors du plan. L'analyseur de microsystèmes fournit des données de topographie 3D et de données de réponse dynamique utiles pour améliorer les performances des dispositifs.

Les visualisations en 3D des modes de vibrations de la membrane, l'analyse des résonances et les mesures de récupération de charges lors des déformations ont été réalisés avec le modèle MSA 600 de la société Polytech à l'issue de la formation « Introduction à la mesure vibratoire laser mono-point » fournie par la société.



Figure 108, Le MSA 600 Micro System Analyzer de Polytech

3.7. Le microscope à force atomique

La topographie des films de quartz nanostructurés a été étudiée par microscope à force atomique dans une unité de Microscopie à Sonde Scannée NX de Park Systems.

La caractérisation piézoélectrique par effet piézoélectrique direct a été faite par microscopie à force piézoélectrique directe dans un instrument Agilent 5500LS utilisant un amplificateur à faible fuite (Analog Devices ADA4530) avec des pointes métalliques en platine (Rockymountain Nanotechnology RMN-25 PtIr200H). Un cristal niobate de lithium commercial a été utilisé comme matériau de test de référence.

Ces mesures ont été réalisées lors d'un stage de thèse à l'ICMAB de Barcelone en collaboration avec l'ingénieur Andrés Gomez.

Chapitre 7 : Conclusions et perspectives

I. Conclusions

1.1. Conclusions générales

Cette thèse s'inscrit dans la dynamique de diversification de la filière silicium dite « More than Moore », visant à terme à intégrer à bas coût, de nouvelles fonctionnalités sur la plateforme universelle du silicium. Pour cela, elle a eu pour objectif principal la réalisation de micro capteurs piézoélectriques innovants à partir de l'intégration monolithique sur silicium en forme de couche mince nanostructurée d'un matériau oxyde actif tel que l'alpha quartz. Ces travaux ont montré qu'il est possible de combiner des techniques de micro fabrication en salle blanche avec de nouvelles méthodes de fabrication de nanostructures 1D et 2D d'oxydes fonctionnels effectuées à l'IES par épitaxie réalisée par le procédé chimique sol gel. Les deux micro capteurs piézoélectriques en α -quartz développés au cours de cette thèse relèvent le défi de réduire l'écart entre la chimie douce et les techniques de micro usinage. Cette avancée ouvre la voie à une nouvelle famille de capteurs piézoélectriques plus sensibles, scalables, bas coûts, non toxiques et intégrables dans les systèmes de microélectronique offrant une large palette d'applications allant de la biologie, biomédicale, photonique/photoacoustique.

1.2. De la preuve de concept : le micro capteur sous forme de cantilever en α -quartz épitaxié sur silicium par procédé chimique

Le premier micro capteur développé dans cette thèse confirme pour la première fois la réalisation de micro-cantilevers nanostructurés à base d' α -quartz piézoélectrique épitaxié sur silicium en tirant parti de la complémentarité de la chimie douce et des techniques de lithographie douce combinées au micro-usinage du silicium. Les principaux résultats obtenus sont regroupés dans la figure 109. En utilisant la technologie SOI et un procédé en salle blanche adapté au quartz épitaxié et nanostructuré, des capteurs de dimensions différentes sous la forme de cantilever ont pu être façonnés (figure 109.a) tout en préservant une interface cristalline cohérente (100)quartz/(100)silicium (figure 109.d). Le procédé de micro fabrication a été entièrement conçu et optimisé par notre équipe au sein de la centrale de micro et nanotechnologies de Montpellier. L'analyse structurale par diffraction par rayon X a permis de confirmer la préservation de la qualité cristalline et de la texture de l' α -quartz lors du micro usinage des cantilevers en α -quartz (figure 109.b). Des mesures de PFM et de DPFM ont prouvé l'aspect piézoélectrique de l' α -quartz. Des mesures de vibrométrie laser à effet doppler sans contact et de AFM par contact ont révélé un mouvement électromécanique à l'échelle nanométrique dans l'air et sous faible vide. L'interface cohérente quartz/Si et la géométrie du cantilever donnent lieu à un facteur de qualité de 398 dans des conditions de faible vide (figure 109.c), ce qui est du même ordre de grandeur que les cantilevers en silicium standards non piézoélectriques. La résolution en force a été testé grâce à un microscope à force atomique. Une

sensibilité de $1 \mu\text{N}/\text{Hz}$ a été obtenue, ce qui donne une sensibilité de détection de masse de $100 \text{ ng}/\text{Hz}$ (figure 109.g). La biocompatibilité des couches épitaxiales d' α -quartz nanostructurées a été prouvée grâce à une adhésion et une prolifération des cellules équivalentes à celles engendrées par des lamelles de verre haute performance conventionnelles utilisées dans les études biologiques (figure 109.e et 109.f). Ce capteur est une preuve de concept prouvant l'alliance bénéfique entre la chimie douce et les techniques de micro fabrication.

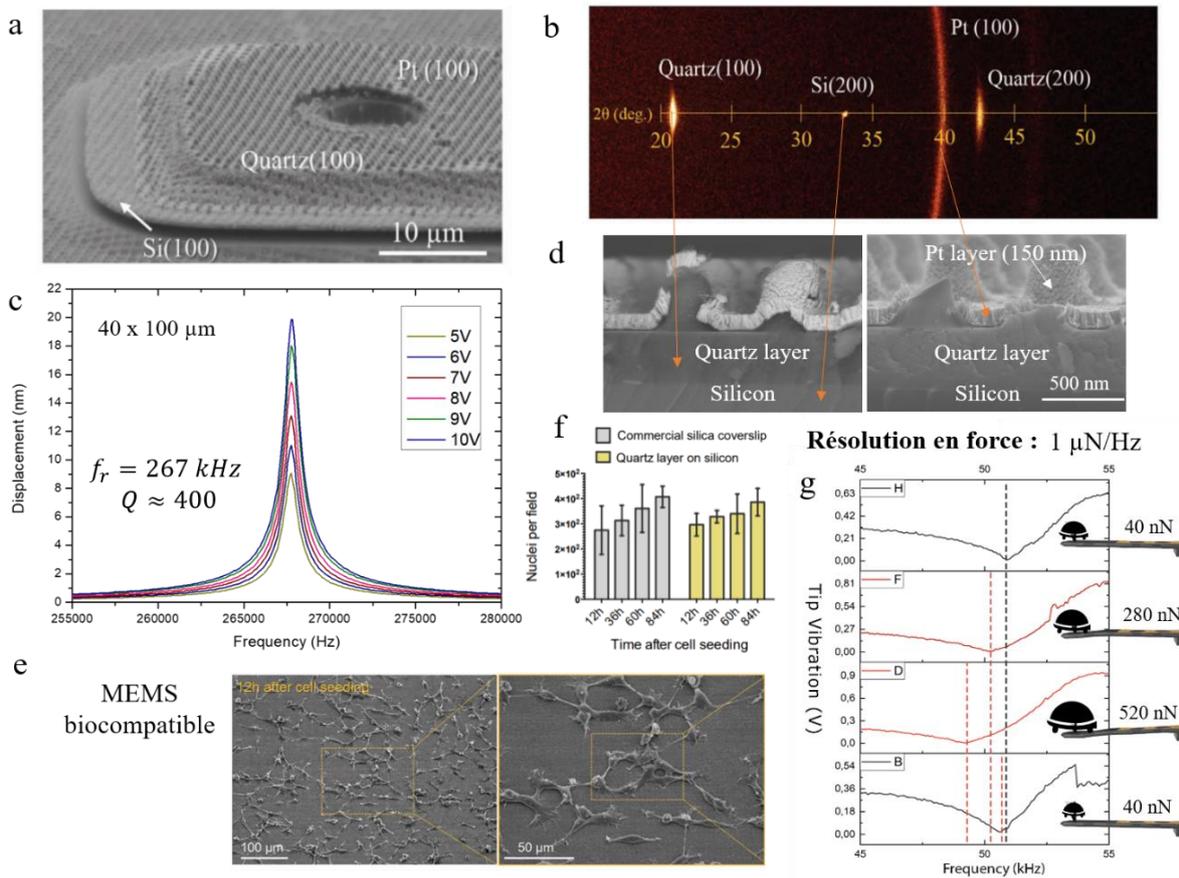


Figure 109, Résultats principaux du premier chapitre expérimental de cette thèse portant sur la création d'un nouveau micro capteur piézoélectrique en α -quartz nanostructuré et épitaxié sur Si(100). Image FEG-SEM inclinée de cantilevers nanostructurés montrant les différentes couches du matériau utilisé (a) Diffractogramme XRD $\theta/2\theta$ de la couche de quartz nanostructuré après le procédé de micro fabrication (b) Caractérisation électromécanique par mesures vibrométriques sans contact sous vide d'un cantilever à base de quartz de $40 \mu\text{m}$ de large et $100 \mu\text{m}$ de long composé d'une couche de quartz à motifs de 1200 nm d'épaisseur. Analyse de la réponse fréquentielle du cantilever. Les déplacements du résonateur sont maximum à la fréquence de résonance du dispositif (c) Images MET prouvant la continuité de l'électrode en platine sur les piliers de la nanostructure ainsi que l'interface cohérente entre l' α -quartz et le Si(100) (d) Images représentatives de microscopie électronique à balayage montrant des cellules HT1080 cultivées sur du (100) quartz/(100)Si à motifs pendant 12 heures dans des conditions de culture (37°C et 5% de CO_2) (e) Quantification du nombre de noyaux par champ d'image à différents moments (12, 36, 63 et 84 h) après l'ensemencement de cellules HT1080 exprimant EGFR-GFP sur du SiO_2 amorphe (gris) et du (100)quartz/(100)Si à motifs (jaune) (f) Evolution de la courbe de résonance en fonction de la charge appliquée sur la pointe (g)

Une nouvelle morphologie pour le capteur a été réfléchi pour améliorer la réponse électromécanique dans un milieu liquide pour développer des applications en biologie. Ce nouveau capteur fait l'objet du deuxième chapitre expérimental de cette thèse.

1.3. Vers un dispositif fonctionnel : la membrane piézoélectrique en α -quartz épitaxié sur silicium par procédé chimique

Le deuxième micro capteur développé dans cette thèse est une membrane en α -quartz épitaxié sur silicium grâce à la combinaison d'une méthode chimique bas coût et évolutive et le micro usinage du silicium par gravure chimique. Un nouveau procédé de micro fabrication avec gravure par face arrière du silicium grâce à la base TMAH a été entièrement conçu pendant cette thèse et mis en place au sein de la centrale de micro et nanotechnologies de Montpellier. Les principaux résultats obtenus sont regroupés dans la figure 110. L'utilisation de la chimie douce avec ce nouveau procédé de micro fabrication permet d'obtenir une méthode simple, reproductible et extensible d'une nouvelle famille de capteurs piézoélectriques sous forme de membrane (figure 110.a et 110.c). Une analyse structurale par diffraction par rayon X après le procédé de micro fabrication a confirmé le maintien de la qualité cristalline de l' α -quartz (figure 110.b). Une analyse électro mécanique par vibrométrie laser de ces structures résonantes a permis de déterminer un haut facteur de qualité de 1400 à l'air ambiant (figure 110.f), faisant d'elles d'excellentes candidates pour la détection de masse ou de gaz avec une sensibilité très élevée. Une visualisation des mouvements dynamiques de la membrane à sa fréquence de résonance et à ses différents modes a été ensuite réalisée par une caractérisation dynamique 3D et a permis de confirmer un mouvement mécanique cohérent (figure 110.e). Ce nouveau type de membrane piézoélectrique ouvre la voie d'une nouvelle famille de capteur plus facile à réaliser, moins coûteux, moins toxiques et facilement industriels. De plus, le contrôle de leur taille et épaisseur permet de cibler précisément la fréquence de résonance et d'adapter la morphologie de la membrane à la gamme de fréquence de l'application visée (figure 110.d). Grâce à la grande déformabilité de ces membranes, l'équipe NanoChemLab travaille actuellement dans la récupération de charges piézo générées par l' α -quartz. De la même façon qu'on est capable d'exciter le mouvement des membranes grâce à l'effet piézoélectrique indirect, nous allons récupérer les charges piézo générées à travers de la déformation de la couche de quartz. Cette possibilité en ferait un capteur ultra-sensible et compact à transduction piézoélectrique. En termes d'application, cette technologie pourrait être appliquée à la biologie et plus précisément à la détection de virus en milieu cellulaire ou à la détection d'espèces chimiques par effet photo acoustique. Finalement, l'ensemble de ces résultats sont protégés par le dépôt de trois brevets au CNRS innovation.

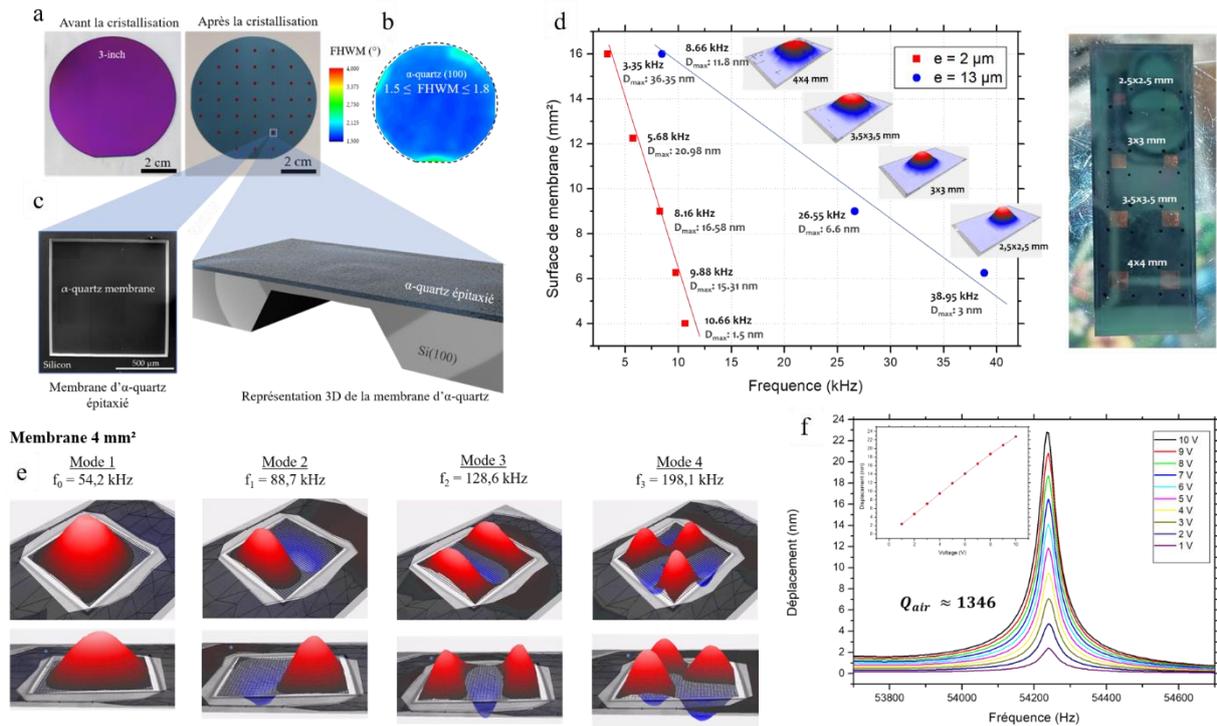


Figure 110, Résultats principaux du deuxième chapitre expérimental de cette thèse portant sur la création membrane en α -quartz épitaxié sur silicium. Visualisation d'une membrane réalisée par le procédé de micro fabrication sur un substrat de $100 \mu\text{m}$. Image du wafer 2 pouces avant et après cristallisation (a) ainsi qu'une cartographie de la valeur du FWHM de l' α -quartz (b). Image MEB de l'ouverture faite la gravure chimique et schéma 3D du dispositif (c) Evolution de la fréquence de résonance et de la déformation maximale de la membrane piézoélectrique en fonction de son épaisseur et de sa surface (à droite) Photographie d'un substrat comportant des membranes $2,5 \times 2,5 \text{ mm}$, $3 \times 3 \text{ mm}$, $3,5 \times 3,5 \text{ mm}$ et $4 \times 4 \text{ mm}$ (à gauche) (d) Différents modes mécaniques de la membrane piézoélectrique à $f = 54,25 \text{ kHz}$ et aux différentes harmoniques à $f = 88,7 \text{ kHz}$, $f = 128,7 \text{ kHz}$ et $f = 196,4 \text{ kHz}$ pour une membrane de 4 mm^2 (e) Caractérisation par vibrométrie laser d'une membrane piézoélectrique de 4 mm^2 en α -quartz(100)/Si(100) activée par une excitation indirecte via un PZT. Vibrométrie laser révélant une fréquence de résonance de $54,25 \text{ kHz}$ et un facteur de qualité de 1346 à l'air. Dépendance linéaire entre l'amplitude de déplacement de la membrane et la tension injectée dans le PZT (f)

1.4. La détection d'espèces chimiques par effet piézoélectrique

La membrane piézoélectrique à base d' α -quartz épitaxié sur Si(100) développé dans cette thèse est un capteur prometteur pour la détection de gaz. Son haut facteur de qualité mécanique, sa capacité d'implantation sur puce, combinée à l'intégration par épitaxie de l' α -quartz, son scalabilité et son contrôle de fréquence de travail présentent des atouts particulièrement intéressants pour une détection d'espèce chimie et permettent d'obtenir des sensibilités proches de l'état de l'art. Le contrôle de la taille et de l'épaisseur des membranes permet de cibler avec précision la fréquence de travail optimale, spécifique à chaque gaz. Dans ce chapitre, le méthane est le gaz cible. Plusieurs membranes ont été réalisées et caractérisées par détection photo acoustique afin de déterminer leur sensibilité (figure 111.a et 111.b). Il a été démontré que la taille et l'épaisseur de la membrane avait une influence sur la sensibilité en détection de gaz. Une grande taille combinée à une faible épaisseur permet d'augmenter la sensibilité du capteur. Ainsi, une membrane de 4x4mm avec 2 μm d'épaisseur permet d'atteindre un seuil de détection de 36 ppm de CH_4 à 1s (figure 111.c).

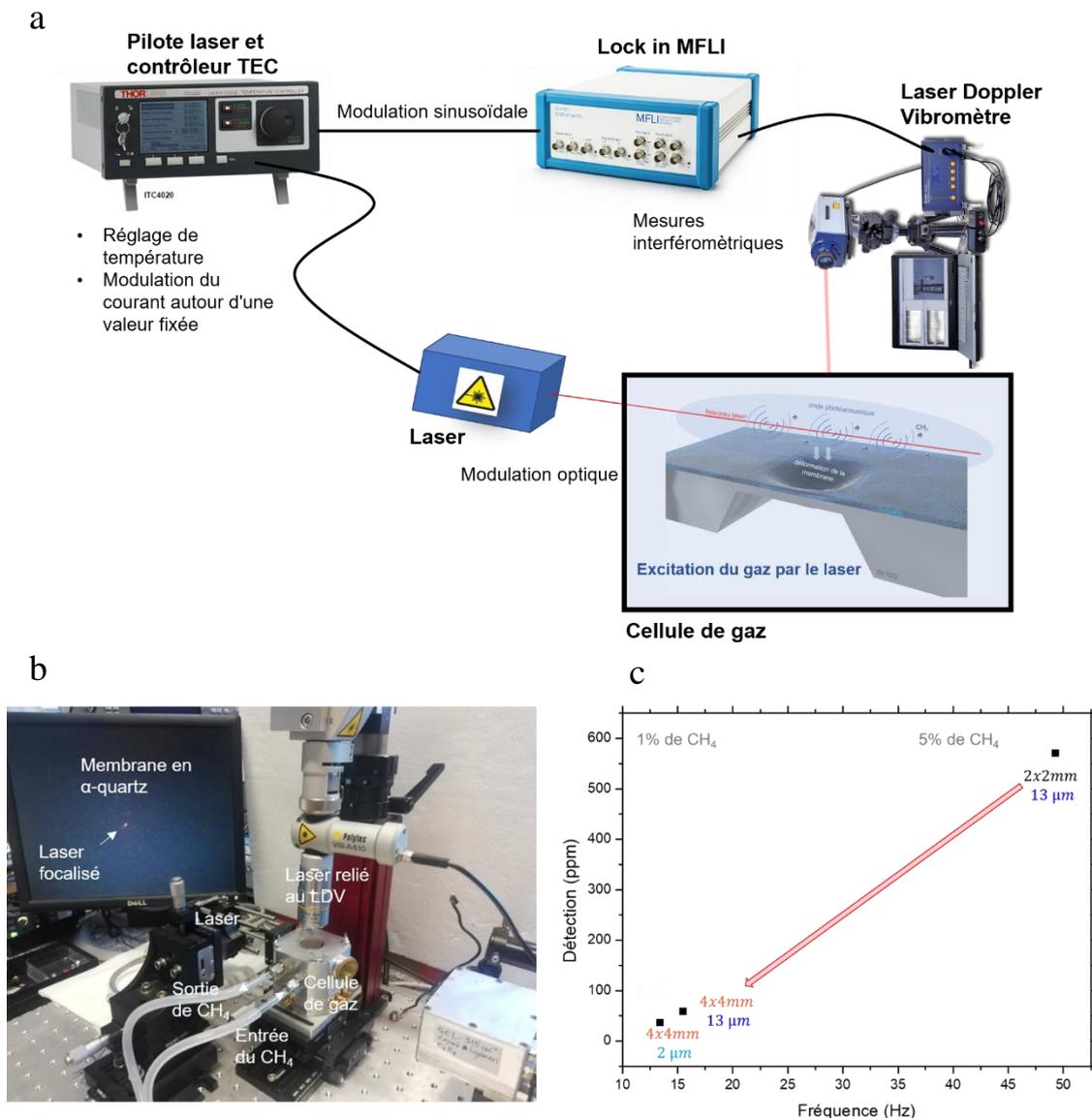


Figure 111, Configuration d'expérience pour la caractérisation de la membrane piézoélectrique par effet photo acoustique (a et b) Comparaison de la détection de gaz de CH₄ en ppm en fonction de la taille, de l'épaisseur et de la fréquence de résonance des membranes piézoélectriques (c)

Cette thèse était la première à travailler sur la combinaison des techniques de micro fabrication en salle blanche avec de nouvelles méthodes de fabrication de nanostructures 1D et 2D d'oxydes fonctionnels effectuées au sein du NanoChemLab. Elle va permettre d'appliquer ces résultats à des nouveaux matériaux oxydes intégrés sur silicium et de cette façon d'élargir les applications potentielles de ces micro capteurs innovants. Par exemple, la réalisation d'une membrane piézoélectrique avec un matériaux tel que le ZnO épitaxié sur Si permettrait d'augmenter la capacité de transduction piézoélectrique en augmentant la récupération de charge grâce à son coefficient d_{31} plus élevé faisant ainsi un capteur à transduction piézoélectrique ou un actuateur autonome, compact et implantable (figure 112).

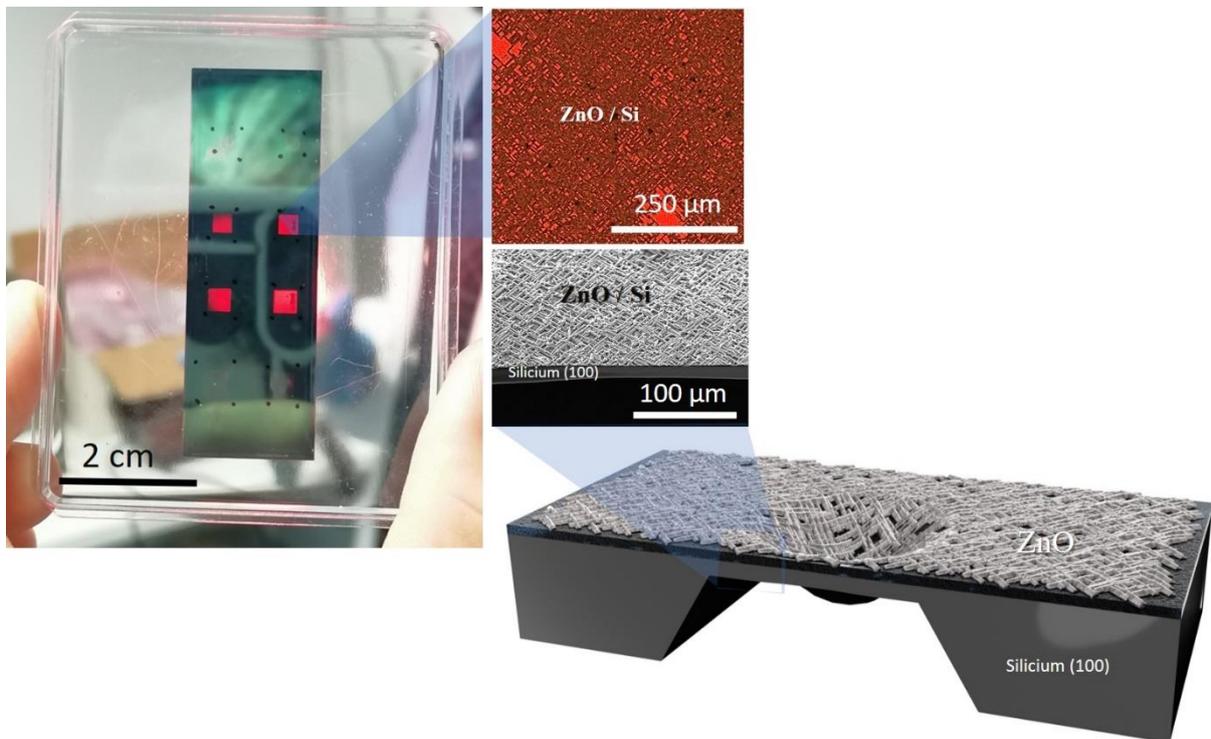


Figure 112, Réalisation d'une membrane résonante à base de ZnO épitaxié sur Si

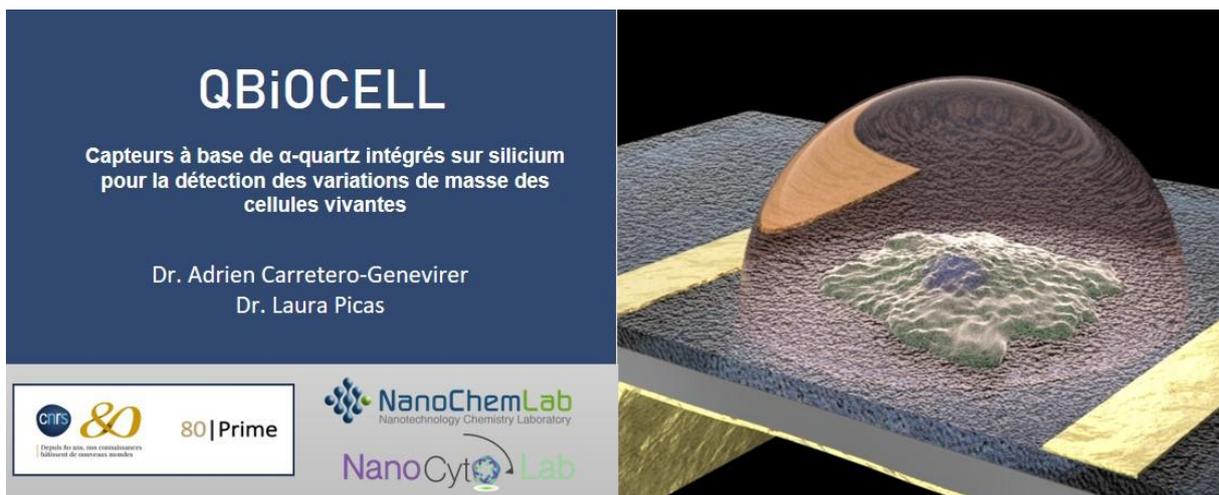
Les résultats obtenus au cours de ces années sont le résultat d'un travail d'équipe ambitieux, intense et bien coordonné, allant de l'autoassemblage de molécules, de la synthèse et de l'intégration d'oxydes sur silicium à la conception de démonstrateurs réels.

II. Perspectives

A ce jour, la miniaturisation des matériaux piézoélectriques et leur intégration sur puce sont les principaux obstacles de l'industrie électronique pour développer des dispositifs abordables et ultra-sensibles. Notre équipe travaille depuis 2016 à l'IES sur cette technologie unique, écologique et économique, permettant d'obtenir des couches minces piézoélectriques à base de α -quartz intégrées sur silicium. Cette thèse a combiné cette technologie avec la nanoimpression par lithographie douce et la micro fabrication pour concevoir des capteurs électromécaniques nanostructurés et biocompatibles avec des capacités de détection améliorées. Nos données renforcent, par conséquent, une preuve de concept sur la puissance des capteurs piézoélectriques à base de α -quartz permettant de nombreuses collaborations et participations à différents projets de recherche appliquée :

- **Projet QBIOCELL (2022-2024)**

Ce projet soutenu par le programme PRIME du CNRS, a comme objectif de mesurer des biomasses à l'échelle nanoscopique grâce au MEMS piézoélectriques. Le but de cette labellisation PRIME, est aussi de franchir une étape supplémentaire dans la consolidation du consortium entre l'IRIM et l'IES en finançant une ligne de recherche innovante et interdisciplinaire visant à décrypter les principes biologiques de la régulation de la masse cellulaire en les appliquant, subséquemment, à un contexte pathologique telle qu'une infection virale.



QBiOCELL

Capteurs à base de α -quartz intégrés sur silicium pour la détection des variations de masse des cellules vivantes

Dr. Adrien Carretero-Genevriér
Dr. Laura Picas

- Projets ERC PoC QOVID et LABEX NUMEV VIRUSENSOR (2021-2025)

L'objectif de ces projets est de faire une preuve de concept basée sur les dispositifs en α -quartz développés dans le projet ERC SENSiSOFT afin de mettre au point un biocapteur. Les biologistes pourront l'utiliser pour détecter les processus biologiques médiés par des virus notamment grâce à la relation de dépendance entre Δf et Δm . Cette nouvelle génération de MEMS piézoélectriques à quartz sur puce sera capable de mesurer des masses minuscules par une variation de la fréquence de résonance, des charges piézoélectriques ou de l'impédance sans phénomène d'amortissement. Cette nouvelle technologie permettra d'augmenter les fréquences de travail et la sensibilité limitée des transducteurs actuels fabriqués à partir de quartz. Le projet Virusensor du LABEX NUMEV soutien avec une demi bourse, la thèse de Raïssa Rathar qui travaille actuellement sur la bio fonctionnalisation et fonctionnement en milieu liquide de nos MEMS piézoélectriques.



- Collaboration avec le groupe NANOMIR

Un autre domaine dans lequel un travail approfondi pourrait être effectué concerne la détection de gaz par mesure photo acoustique, rendant possible la conception de nouveau transducteur piézoélectrique biomorphique à base de α -quartz sur puce avec une sensibilité en force de piconewton. Pour atteindre cet objectif, notre équipe travaille activement avec l'équipe Nanomir de l'IES dans le design des MEMS, de l'électronique et de l'analyse des performances de détection.

- Une application en haute fréquence : une micro balance en quartz ultra-sensible

Finally, as explained in the introductory chapter of this thesis, quartz microbalances (QCM) are the most well-known and commercialized example of piezoelectric material in the micro-electronics domain. Their sensitivity is inversely proportional to the thickness of the active layer deposited on the platform serving as a balance. Current QCMs are limited in sensitivity because their fabrication technologies do not allow for the deposition of a crystallized quartz layer thinner than 10 μm without the risk of amorphization of the material. Combining the sol-gel process, the know-how of the research team allowing for the deposition of functionalized α -quartz layers of 1.2 μm , with the micro-fabrication techniques developed in the context of this thesis would allow for the production of QCMs with unprecedented sensitivities. In fact, the goal is to epitaxially grow quartz on silicon and then to etch the substrate as much as possible, leaving only the necessary few nanometers. Obtaining only a layer of α -quartz would allow for working on the intrinsic properties of this material and thus for obtaining operating frequencies in the GHz range and a quality factor much higher.

Chapitre 8 : Bibliographie

- (1) Moore, G. E. Cramming More Components Onto Integrated Circuits, 1998.
- (2) Tadigadapa, S.; Mateti, K. Piezoelectric MEMS Sensors: State-of-the-Art and Perspectives. *Meas. Sci. Technol.* **2009**, *20* (9), 092001. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/20/9/092001>.
- (3) International Technology Roadmap for Semiconductor.
- (4) Reiner, J. W.; Kolpak, A. M.; Segal, Y.; Garrity, K. F.; Ismail-Beigi, S.; Ahn, C. H.; Walker, F. J. Crystalline Oxides on Silicon. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (26–27), 2919–2938. <https://doi.org/10.1002/adma.200904306>.
- (5) Baek, S. H.; Park, J.; Kim, D. M.; Aksyuk, V. A.; Das, R. R.; Bu, S. D.; Felker, D. A.; Lettieri, J.; Vaithyanathan, V.; Bharadwaja, S. S. N.; Bassiri-Gharb, N.; Chen, Y. B.; Sun, H. P.; Folkman, C. M.; Jang, H. W.; Kreft, D. J.; Streiffer, S. K.; Ramesh, R.; Pan, X. Q.; Troler-McKinstry, S.; Schlom, D. G.; Rzechowski, M. S.; Blick, R. H.; Eom, C. B. Giant Piezoelectricity on Si for Hyperactive MEMS. *Science* **2011**, *334* (6058), 958–961. <https://doi.org/10.1126/science.1207186>.
- (6) Wang, J.; Zheng, H.; Ma, Z.; Prasertchoung, S.; Wuttig, M.; Droopad, R.; Yu, J.; Eisenbeiser, K.; Ramesh, R. Epitaxial BiFeO₃ Thin Films on Si. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85* (13), 2574–2576. <https://doi.org/10.1063/1.1799234>.
- (7) Ramesh, R.; Schlom, D. G. Orienting Ferroelectric Films. *Science* **2002**, *296* (5575), 1975–1976. <https://doi.org/10.1126/science.1072855>.
- (8) Schlom, D. G.; Chen, L.-Q.; Pan, X.; Schmehl, A.; Zurbuchen, M. A. A Thin Film Approach to Engineering Functionality into Oxides. *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, *91* (8), 2429–2454. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02556.x>.
- (9) Zhang, Q.; Sánchez-Fuentes, D.; Gómez, A.; Desgarceaux, R.; Charlot, B.; Gázquez, J.; Carretero-Genevri, A.; Gich, M. Tailoring the Crystal Growth of Quartz on Silicon for Patterning Epitaxial Piezoelectric Films. *Nanoscale Adv.* **2019**, *1* (9), 3741–3752. <https://doi.org/10.1039/C9NA00388F>.
- (10) Spezia, G. Contribuzioni Sperimentali Alla Cristallogenesi Del Quarzo. *Atti Acad. Sci. Torino* **41**. 1906.
- (11) Carretero-Genevri, A.; Gich, M.; Picas, L.; Gázquez, J.; Drisko, G. L.; Boissiere, C.; Grosso, D.; Rodriguez-Carvajal, J.; Sanchez, C. Soft-Chemistry–Based Routes to Epitaxial α -Quartz Thin Films with Tunable Textures. *Science* **2013**, *340* (6134), 827–831. <https://doi.org/10.1126/science.1232968>.
- (12) Vila-Funqueiriño, J. M.; Gázquez, J.; Magén, C.; Saint-Girons, G.; Bachelet, R.; Carretero-Genevri, A. Epitaxial La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ Thin Films on Silicon with Excellent Magnetic and Electric Properties by Combining Physical and Chemical Methods. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2018**, *19* (1), 702–710. <https://doi.org/10.1080/14686996.2018.1520590>.
- (13) Gomez, A.; Vila-Funqueiriño, J. M.; Jolly, C.; Garcia-Bermejo, R.; Oró-Solé, J.; Ferain, E.; Mestres, N.; Magén, C.; Gázquez, J.; Rodriguez-Carvajal, J.; Carretero-Genevri, A. Crystal Engineering and Ferroelectricity at the Nanoscale in Epitaxial 1D Manganese Oxide on Silicon. *Nanoscale* **2021**, *13* (21), 9615–9625. <https://doi.org/10.1039/D1NR00565K>.
- (14) *Functional Oxides*; Bruce, D. W., O’Hare, D., Walton, R. I., Eds.; Inorganic materials series; Wiley: Chichester, 2010.
- (15) Fork, D. K.; Fenner, D. B.; Connell, G. A. N.; Phillips, J. M.; Geballe, T. H. Epitaxial Yttria-stabilized Zirconia on Hydrogen-terminated Si by Pulsed Laser Deposition. *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *57* (11), 1137–1139. <https://doi.org/10.1063/1.104220>.

- (16) Bakaul, S. R.; Serrao, C. R.; Lee, M.; Yeung, C. W.; Sarker, A.; Hsu, S.-L.; Yadav, A. K.; Dedon, L.; You, L.; Khan, A. I.; Clarkson, J. D.; Hu, C.; Ramesh, R.; Salahuddin, S. Single Crystal Functional Oxides on Silicon. *Nat. Commun.* **2016**, *7* (1), 10547. <https://doi.org/10.1038/ncomms10547>.
- (17) Herman, M. A. *Molecular Beam Epitaxy: Fundamentals and Current Status.*; Springer: Place of publication not identified, 2012.
- (18) McKee, R. A.; Walker, F. J.; Chisholm, M. F. Crystalline Oxides on Silicon: The First Five Monolayers. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81* (14), 3014–3017. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.3014>.
- (19) Vila-Funqueiri, J. M.; Bachelet, R.; Saint-Girons, G.; Gendry, M.; Gich, M.; Gazquez, J.; Ferain, E.; Rivadulla, F.; Rodriguez-Carvajal, J.; Mestres, N.; Carretero-Genevri, A. Integration of Functional Complex Oxide Nanomaterials on Silicon. *Front. Phys.* **2015**, *3*. <https://doi.org/10.3389/fphy.2015.00038>.
- (20) Izyumskaya, N.; Avrutin, V.; Gu, X.; Ozgur, U.; Xiao, B.; Kang, T. D.; Lee, H.; Morkoc, H. Growth of High-Quality Pb(ZrxTi1-x)O3 Films by Peroxide MBE and Their Optical and Structural Characteristics. *MRS Proc.* **2006**, *966*, 0966-T11-17. <https://doi.org/10.1557/PROC-0966-T11-17>.
- (21) Lapano, J.; Brahlek, M.; Zhang, L.; Roth, J.; Pogrebnnyakov, A.; Engel-Herbert, R. Scaling Growth Rates for Perovskite Oxide Virtual Substrates on Silicon. *Nat. Commun.* **2019**, *10* (1), 2464. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10273-2>.
- (22) de Coux, P.; Bachelet, R.; Gatel, C.; Warot-Fonrose, B.; Fontcuberta, J.; Sánchez, F. Mechanisms of Epitaxy and Defects at the Interface in Ultrathin YSZ Films on Si(001). *CrystEngComm* **2012**, *14* (23), 7851. <https://doi.org/10.1039/c2ce26155c>.
- (23) Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; Elsevier Science: Saint Louis, 2014.
- (24) Brinker, C. J.; Lu, Y.; Sellinger, A.; Fan, H. Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy. *Adv. Mater.* **1999**, *11* (7), 579–585. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199905\)11:7<579::AID-ADMA579>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199905)11:7<579::AID-ADMA579>3.0.CO;2-R).
- (25) Martin, R. M. Piezoelectricity. *Phys. Rev. B* **1972**, *5* (4), 1607–1613. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.1607>.
- (26) Curie, J.; Curie, P. Sur l'électricité Polaire Dans Les Cristaux Hémihédres à Face Inclinées, 1880.
- (27) Curie, J.; Curie, P. Développement, Par Pression, de l'électricité Polaire Dans Les Cristaux Hémihédres à Faces Inclinées, 1880.
- (28) Bragg, W. H. The X-Ray Spectra given by Crystals of Sulphur and Quartz. *Proceedings of the Royal Society of London*. 1914.
- (29) Bragg, W. H.; Gibbs, R. E. The Structure of Alpha- and Beta-Quartz. *Proceedings of the Royal Society of London*. 1925.
- (30) Mason, W. P. Piezoelectricity, Its History and Applications. *J. Acoust. Soc. Am.* **1981**, *70* (6), 1561–1566. <https://doi.org/10.1121/1.387221>.
- (31) Randall, C. A.; Newnham, R. E.; Cross, L. E. History of the First Ferroelectric Oxide, BaTiO3, 2004.
- (32) Gray, R. B.; Pa, E. Transducer and Method of Making the Same, 1946.
- (33) Jaffe, B.; Roth, R. S.; Marzullo, S. Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid-Solution Ceramics. *J. Appl. Phys.* **1954**, *25* (6), 809–810. <https://doi.org/10.1063/1.1721741>.
- (34) Danel, J. S.; Delapierre, G. Quartz: A Material for Microdevices. *J. Micromechanics Microengineering* **1991**, *1* (4), 187–198.

- (35) Harrell, J. A. *Utilitarian Stones*, in *UCLA Encyclopedia of Egyptology*, Edited by W. Wendrich; Los Angeles, 2012.
- (36) Harrell, J. A. *Gemstones*, in *UCLA Encyclopedia of Egyptology*, Edited by W. Wendrich; Los Angeles, 2013.
- (37) Spezia, G. La Pressione e'chimicamente Inattive Nella Solubilita e Riecostituzione Del Quarzo; Atti della Reale Accademia delle scienze di Torino, 1904; Vol. 40, p 262.
- (38) Wenk, H. R.; Bulakh, A. *Minerals : Their Constitution and Origin 1st Edition*; Cambridge University Press, 2004.
- (39) Brinker, C. J.; Clem, P. G. Quartz on Silicon. *Science* **2013**, *340* (6134), 818–819. <https://doi.org/10.1126/science.1236752>.
- (40) Ma, B.; Kuwae, H.; Okada, A.; Fu, W.; Shoji, S.; Mizuno, J. Low Temperature Direct Bonding of Single Crystal Quartz Substrates for High Performance Optical Low Pass Filter Using Amorphous SiO₂ Intermediate Layers. In *2016 IEEE 29th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*; IEEE: Shanghai, China, 2016; pp 25–28. <https://doi.org/10.1109/MEMSYS.2016.7421548>.
- (41) Sauerbrey, G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Z. Für Phys.* **1959**, *155* (2), 206–222. <https://doi.org/10.1007/BF01337937>.
- (42) Tanaka, M. An Overview of Quartz MEMS Devices. In *2010 IEEE International Frequency Control Symposium*; IEEE: Newport Beach, CA, USA, 2010; pp 162–167. <https://doi.org/10.1109/FREQ.2010.5556352>.
- (43) Vig, J. R. Quartz Crystal Resonators and Oscillators - For Frequency Control and Timing Applications - A Tutorial, 2014.
- (44) Louvel, D. Balances et Pesées. Les Techniques de l'Ingénieur, Traité Analyse et Caractérisation. **2006**.
- (45) Parveen, N.; Rydell, G. E.; Larson, G.; Hytönen, V. P.; Zhdanov, V. P.; Höök, F.; Block, S. Competition for Membrane Receptors: Norovirus Detachment via Lectin Attachment. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (41), 16303–16311. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b06036>.
- (46) Jiang, X.; Jiang, Y.-B.; Brinker, C. J. Hydrothermal Synthesis of Monodisperse Single-Crystalline Alpha-Quartz Nanospheres. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (26), 7524. <https://doi.org/10.1039/c1cc11115a>.
- (47) Takahashi, N.; Majima, J.; Nakumura, T.; Nonaka, S.; Yagi, H.; Shinriki, Y.; Tamanuki, K. Growth of a High Quality Quartz Film on Sapphire by Catalyst-Enhanced Atmospheric-Pressure Vapor-Phase Epitaxy Using Buffer Layers. *Chem. Mater.* **2003**, *15* (15), 2889–2891. <https://doi.org/10.1021/cm021712m>.
- (48) Kundu, M.; Murata, Y. Growth of Single-Crystal SiO₂ Film on Ni(111) Surface. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80* (11), 1921–1923. <https://doi.org/10.1063/1.1461052>.
- (49) Zhang, Z.; Jiang, Z.; Yao, Y.; Tan, D.; Fu, Q.; Bao, X. Preparation and Characterization of Atomically Flat and Ordered Silica Films on a Pd(100) Surface. *Thin Solid Films* **2008**, *516* (12), 3741–3746. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.06.070>.
- (50) Antoja-Lleonart, J.; Zhou, S.; de Hond, K.; Huang, S.; Koster, G.; Rijnders, G.; Noheda, B. Atomic Layer Deposition of SiO₂–GeO₂ Multilayers. *Appl. Phys. Lett.* **2020**, *117* (4), 041601. <https://doi.org/10.1063/5.0009844>.
- (51) Zhou, S.; Antoja-Lleonart, J.; Ocelík, V.; Noheda, B. Thin Films of the α -Quartz $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{O}_2$ Solid Solution. *Sci. Rep.* **2022**, *12* (1), 2010. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-05595-z>.
- (52) Xia, Y.; Whitesides, G. M. SOFT LITHOGRAPHY. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1998**, *28* (1), 153–184. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.28.1.153>.

- (53) Okabayashi, M.; Miyazaki, K.; Kono, T.; Tanaka, M.; Toda, Y. Preparation of Spherical Particles with Quartz Single Crystal. *Chem. Lett.* **2005**, *34* (1), 58–59. <https://doi.org/10.1246/cl.2005.58>.
- (54) Carretero-Genevri, A.; Gich, M. Preparation of Macroporous Epitaxial Quartz Films on Silicon by Chemical Solution Deposition. *J. Vis. Exp.* **2015**, No. 106, 53543. <https://doi.org/10.3791/53543>.
- (55) Gopal, S.; Chiappini, C.; Penders, J.; Leonardo, V.; Seong, H.; Rothery, S.; Korchev, Y.; Shevchuk, A.; Stevens, M. M. Porous Silicon Nanoneedles Modulate Endocytosis to Deliver Biological Payloads. *Adv. Mater.* **2019**, *31* (12), 1806788. <https://doi.org/10.1002/adma.201806788>.
- (56) Mendes, P. M.; Yeung, C. L.; Preece, J. A. Bio-Nanopatterning of Surfaces. *Nanoscale Res. Lett.* **2007**, *2* (8), 373–384. <https://doi.org/10.1007/s11671-007-9083-3>.
- (57) Mrksich, M.; Whitesides, G. M. Patterning Self-Assembled Monolayers Using Microcontact Printing: A New Technology for Biosensors? *Trends Biotechnol.* **1995**, *13* (6), 228–235. [https://doi.org/10.1016/S0167-7799\(00\)88950-7](https://doi.org/10.1016/S0167-7799(00)88950-7).
- (58) Wang, Z.-S.; Kawauchi, H.; Kashima, T.; Arakawa, H. Significant Influence of TiO₂ Photoelectrode Morphology on the Energy Conversion Efficiency of N719 Dye-Sensitized Solar Cell. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248* (13–14), 1381–1389. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.03.006>.
- (59) Sun, J. Z.; Webb, D. J.; Naito, M.; Char, K.; Hahn, M. R.; Hsu, J. W. P.; Kent, A. D.; Mitzi, D. B.; Oh, B.; Beasley, M. R.; Geballe, T. H.; Hammond, R. H.; Kapitulnik, A. Superconductivity and Magnetism in the High-*T_c* Superconductor YBaCuO. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58* (15), 1574–1576. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.58.1574>.
- (60) Guerrero, C.; Roldán, J.; Ferrater, C.; Garcia-Cuenca, M. V.; Sánchez, F.; Varela, M. Growth and Characterization of Epitaxial Ferroelectric PbZr_xTi_{1-x}O₃ Thin Film Capacitors with SrRuO₃ Electrodes for Non-Volatile Memory Applications. *Solid-State Electron.* **2001**, *45* (8), 1433–1440. [https://doi.org/10.1016/S0038-1101\(00\)00275-6](https://doi.org/10.1016/S0038-1101(00)00275-6).
- (61) Yang, S.; Ma, J.; Zhai, Y.; Xu, R.; Zhang, H.; Chen, Q. La_{1-x}Ca_xMnO₃:Ag_{0.2} (0.25 ≤ *x* ≤ 0.31) Ceramics with High Temperature Coefficient of Resistivity under Magnetic Field. *Ceram. Int.* **2021**, *47* (14), 19659–19667. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.303>.
- (62) Moalla, R.; Vilquin, B.; Saint-Girons, G.; Le Rhun, G.; Defay, E.; Sebald, G.; Baboux, N.; Bachelet, R. Huge Gain in Pyroelectric Energy Conversion through Epitaxy for Integrated Self-Powered Nanodevices. *Nano Energy* **2017**, *41*, 43–48. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.09.001>.
- (63) Jaffe, B.; Cook, W. R.; Jaffe, H. L. *Piezoelectric Ceramics*; Academic Press, 1971.
- (64) Ansari, I.; Feutmba, G. F.; Dieussaert, E.; George, J. P.; Beeckman, J.; Thourhout, D. V. PZT Based Actuator for an Efficient Electro-Optomechanical Interaction in Si-Photonic Integrated Circuits. In *Integrated Optics: Devices, Materials, and Technologies XXVI*; García-Blanco, S. M., Cheben, P., Eds.; SPIE: San Francisco, United States, 2022; p 67. <https://doi.org/10.1117/12.2610629>.
- (65) Setter, N.; Damjanovic, D.; Eng, L.; Fox, G.; Gevorgian, S.; Hong, S.; Kingon, A.; Kohlstedt, H.; Park, N. Y.; Stephenson, G. B.; Stolitchnov, I.; Taganste, A. K.; Taylor, D. V.; Yamada, T.; Streiffer, S. Ferroelectric Thin Films: Review of Materials, Properties, and Applications. *J. Appl. Phys.* **2006**, *100* (5), 051606. <https://doi.org/10.1063/1.2336999>.
- (66) Apreutesei, M.; Debord, R.; Bouras, M.; Regreny, P.; Botella, C.; Benamrouche, A.; Carretero-Genevri, A.; Gazquez, J.; Grenet, G.; Pailhès, S.; Saint-Girons, G.; Bachelet, R. Thermoelectric La-Doped SrTiO₃ Epitaxial Layers with Single-Crystal Quality: From Nano to Micrometers. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2017**, *18* (1), 430–435. <https://doi.org/10.1080/14686996.2017.1336055>.

- (67) Han, D.; Bouras, M.; Botella, C.; Benamrouche, A.; Canut, B.; Grenet, G.; Saint-Girons, G.; Bachelet, R. Poisson Ratio and Bulk Lattice Constant of (Sr_{0.25} La_{0.75})CrO₃ from Strained Epitaxial Thin Films. *J. Appl. Phys.* **2019**, *126* (8), 085304. <https://doi.org/10.1063/1.5101049>.
- (68) Hu, X.; Cuff, S.; Romeo, P. R.; Orobtcchouk, R. Modeling the Anisotropic Electro-Optic Interaction in Hybrid Silicon-Ferroelectric Optical Modulator. *Opt. Express* **2015**, *23* (2), 1699. <https://doi.org/10.1364/OE.23.001699>.
- (69) Bouras, M.; Han, D.; Cuff, S.; Bachelet, R.; Saint-Girons, G. Perovskite-Oxide Based Hyperbolic Metamaterials. *ACS Photonics* **2019**, *6* (7), 1755–1762. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.9b00485>.
- (70) Yang, H.; Kang, S. K.; Choi, C. A.; Kim, H.; Shin, D.-H.; Kim, Y. S.; Kim, Y. T. An Iridium Oxide Reference Electrode for Use in Microfabricated Biosensors and Biochips. *Lab. Chip* **2004**, *4* (1), 42. <https://doi.org/10.1039/b309899k>.
- (71) Zuo, P.; Li, X.; Dominguez, D. C.; Ye, B.-C. A PDMS/Paper/Glass Hybrid Microfluidic Biochip Integrated with Aptamer-Functionalized Graphene Oxide Nano-Biosensors for One-Step Multiplexed Pathogen Detection. *Lab. Chip* **2013**, *13* (19), 3921. <https://doi.org/10.1039/c3lc50654a>.
- (72) Morrison, S. R. Mechanism of Semiconductor Gas Sensor Operation. *Sens. Actuators* **1987**, *11* (3), 283–287. [https://doi.org/10.1016/0250-6874\(87\)80007-0](https://doi.org/10.1016/0250-6874(87)80007-0).
- (73) Sohn, Y.-I.; Miller, R.; Venkataraman, V.; Lončar, M. Mechanical and Optical Nanodevices in Single-Crystal Quartz. *Appl. Phys. Lett.* **2017**, *111* (26), 263103. <https://doi.org/10.1063/1.5008759>.
- (74) Boyd, G. D.; Coldren, L. A.; Storz, F. G. Directional Reactive Ion Etching at Oblique Angles. Applied Physics Letters. 1980.
- (75) Kosterev, A. A.; Bakhirkin, Yu. A.; Curl, R. F.; Tittel, F. K. Quartz-Enhanced Photoacoustic Spectroscopy. *Opt. Lett.* **2002**, *27* (21), 1902. <https://doi.org/10.1364/OL.27.001902>.
- (76) Trolier-McKinstry, S.; Muralt, P. Thin Film Piezoelectrics for MEMS. *J. Electroceramics* **2004**, *12* (1/2), 7–17. <https://doi.org/10.1023/B:JECR.0000033998.72845.51>.
- (77) Uozumi, K.; Ohson, K.; White, R. M. Generation and Detection of Ultrasonic Lamb Waves in a Thin Deposited Film by Using Interdigital Transducers. *Appl. Phys. Lett.* **1983**, *43* (10), 917–919. <https://doi.org/10.1063/1.94179>.
- (78) Pandya, H. J.; Chandra, S.; Vyas, A. L. Integration of ZnO Nanostructures with MEMS for Ethanol Sensor. *Sens. Actuators B Chem.* **2012**, *161* (1), 923–928. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.11.063>.
- (79) Chang, T. J.; Hsueh, T. J. A NO₂ Gas Sensor with a TiO₂ Nanoparticles/ZnO/MEMS-Structure That Is Produced Using Ultrasonic Wave Grinding Technology. *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167* (2), 027521. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab69f0>.
- (80) Mistry, K.; Nguyen, V. H.; Arabi, M.; Ibrahim, K. H.; Asgarimoghaddam, H.; Yavuz, M.; Muñoz-Rojas, D.; Abdel-Rahman, E.; Musselman, K. P. Highly Sensitive Self-Actuated Zinc Oxide Resonant Microcantilever Humidity Sensor. *Nano Lett.* **2022**, *acs.nanolett.1c04378*. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c04378>.
- (81) Dubois, M.-A.; Muralt, P. Properties of Aluminum Nitride Thin Films for Piezoelectric Transducers and Microwave Filter Applications. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74* (20), 3032–3034. <https://doi.org/10.1063/1.124055>.
- (82) Heidari, A.; Yoon, Y.-J.; Lee, M. I.; Khine, L.; Park, M. K.; Tsai, J. M. L. A Novel Checker-Patterned AlN MEMS Resonator as Gravimetric Sensor. *Sens. Actuators Phys.* **2013**, *189*, 298–306. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2012.09.027>.

- (83) Gaur, S. P.; Rangra, K.; Kumar, D. MEMS AlN Pyroelectric Infrared Sensor with Medium to Long Wave IR Absorber. *Sens. Actuators Phys.* **2019**, *300*, 111660. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2019.111660>.
- (84) Hongjie, L. AlN Film Based Piezoelectric Large-Aperture MEMS Scanning Micromirror Integrated with Angle Sensors. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2018.
- (85) Hata, T.; Kawagoe, S.; Zhang, W.; Sasaki, K.; Yoshioka, Y. Proposal of New Mixture Target for PZT Thin Films by Reactive Sputtering. *Vacuum* **1998**, *51* (4), 665–671. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(98\)00270-X](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(98)00270-X).
- (86) Wang, C.; Kryder, M. H. Low Fatigue in Epitaxial Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ on Si Substrates with LaNiO₃ Electrodes by RF Sputtering. *J. Electron. Mater.* **2009**, *38* (9), 1921–1925. <https://doi.org/10.1007/s11664-009-0836-x>.
- (87) Walker, D.; Thomas, P. A.; Collins, S. P. A Comprehensive Investigation of the Structural Properties of Ferroelectric PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃ Thin Films Grown by PLD: Structural Properties of Ferroelectric PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃ Thin Films. *Phys. Status Solidi A* **2009**, *206* (8), 1799–1803. <https://doi.org/10.1002/pssa.200881620>.
- (88) Hung, V. N.; Minh, L. V.; Huyen, B. T.; Minh, N. D. Improvement of Electrical Property for Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ Ferroelectric Thin Film Deposited by Sol-Gel Method on SRO Electrode. *J. Phys. Conf. Ser.* **2009**, *187*, 012063. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/187/1/012063>.
- (89) Pan, C.-Y.; Chen, Y.-L.; Tsai, D.-S. Synthesis and Properties of Lead Zirconate Titanate Thin Films Via Metalorganic Chemical Vapor Deposition. *J. Mater. Res.* **2002**, *17* (6), 1536–1542. <https://doi.org/10.1557/JMR.2002.0228>.
- (90) Reilly, E. K.; Wright, P. K. Modeling, Fabrication and Stress Compensation of an Epitaxial Thin Film Piezoelectric Microscale Energy Scavenging Device. *J. Micromechanics Microengineering* **2009**, *19* (9), 095014. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/19/9/095014>.
- (91) Nguyen, M. D.; Nazeer, H.; Karakaya, K.; Pham, S. V.; Steenwelle, R.; Dekkers, M.; Abelman, L.; Blank, D. H. A.; Rijnders, G. Characterization of Epitaxial Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films Deposited by Pulsed Laser Deposition on Silicon Cantilevers. *J. Micromechanics Microengineering* **2010**, *20* (8), 085022. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/20/8/085022>.
- (92) Jeon, Y. B.; Sood, R.; Jeong, J. -h.; Kim, S.-G. MEMS Power Generator with Transverse Mode Thin Film PZT. *Sens. Actuators Phys.* **2005**, *122* (1), 16–22. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2004.12.032>.
- (93) Morimoto, K.; Kanno, I.; Wasa, K.; Kotera, H. High-Efficiency Piezoelectric Energy Harvesters of c-Axis-Oriented Epitaxial PZT Films Transferred onto Stainless Steel Cantilevers. *Sens. Actuators Phys.* **2010**, *163* (1), 428–432. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2010.06.028>.
- (94) Rousseau, R.; Loghmari, Z.; Bahriz, M.; Chamassi, K.; Teissier, R.; Baranov, A. N.; Vicet, A. Off-Beam QEPAS Sensor Using an 11-Mm DFB-QCL with an Optimized Acoustic Resonator. *Opt. Express* **2019**, *27* (5), 7435. <https://doi.org/10.1364/OE.27.007435>.
- (95) Chamassi, K.; Trzpil, W.; Arinero, R.; Rousseau, R.; Vicet, A.; Bahriz, M. Capacitive Silicon Micro-Electromechanical Resonator for Enhanced Photoacoustic Spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **2019**, *115* (8), 081106. <https://doi.org/10.1063/1.5098140>.
- (96) Wioletta Trzpil. A Silicon Micromechanical Resonator with Capacitive Transduction for Enhanced Photoacoustic Spectroscopy. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2022.
- (97) Galliou, S.; Goryachev, M.; Abbe, P.; Vacheret, X.; Tobar, M. E.; Bourquin, R. Quality Factor Measurements of Various Types of Quartz Crystal Resonators Operating Near 4 K. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* **2016**, *63* (7), 975–980. <https://doi.org/10.1109/TUFFC.2015.2508812>.

- (98) Santybayeva, Z.; Meghit, A.; Desgarceaux, R.; Teissier, R.; Pichot, F.; de Marin, C.; Charlot, B.; Pedaci, F. Fabrication of Quartz Microcylinders by Laser Interference Lithography for Angular Optical Tweezers. *J. MicroNanolithography MEMS MOEMS* **2016**, *15* (3), 034507. <https://doi.org/10.1117/1.JMM.15.3.034507>.
- (99) Lu, H.; Sadani, B.; Courjal, N.; Ulliac, G.; Smith, N.; Stenger, V.; Collet, M.; Baida, F. I.; Bernal, M.-P. Enhanced Electro-Optical Lithium Niobate Photonic Crystal Wire Waveguide on a Smart-Cut Thin Film. *Opt. Express* **2012**, *20* (3), 2974. <https://doi.org/10.1364/OE.20.002974>.
- (100) Kim, C.; Getz, P.; Kim, M.; Brand, O. Room-Temperature CO₂ Sensing Based on Interdigitated Capacitors and Resonant Cantilevers. In *2017 19th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (TRANSDUCERS)*; IEEE: Kaohsiung, 2017; pp 1532–1535. <https://doi.org/10.1109/TRANSDUCERS.2017.7994351>.
- (101) Ansari, I.; Feutmba, G. F.; Dieussaert, E.; George, J. P.; Beeckman, J.; Thourhout, D. V. PZT Based Actuator for an Efficient Electro-Optomechanical Interaction in Si-Photonic Integrated Circuits. In *Integrated Optics: Devices, Materials, and Technologies XXVI*; García-Blanco, S. M., Cheben, P., Eds.; SPIE: San Francisco, United States, 2022; p 67. <https://doi.org/10.1117/12.2610629>.
- (102) Sansen, T.; Sanchez-Fuentes, D.; Rathar, R.; Colom-Diego, A.; El Alaoui, F.; Viaud, J.; Macchione, M.; de Rossi, S.; Matile, S.; Gaudin, R.; Bäcker, V.; Carretero-Genevri, A.; Picas, L. Mapping Cell Membrane Organization and Dynamics Using Soft Nanoimprint Lithography. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *acsami.0c05432*. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c05432>.
- (103) Gomez, A.; Gich, M.; Carretero-Genevri, A.; Puig, T.; Obradors, X. Piezo-Generated Charge Mapping Revealed through Direct Piezoelectric Force Microscopy. *Nat. Commun.* **2017**, *8* (1), 1113. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-01361-2>.
- (104) Bottom, V. E. Measurement of the Piezoelectric Coefficient of Quartz Using the Fabry-Perot Dilatometer. *J. Appl. Phys.* **1970**, *41* (10), 3941–3944. <https://doi.org/10.1063/1.1658392>.
- (105) Zhang, Q.; Sánchez-Fuentes, D.; Desgarceaux, R.; Escofet-Majoral, P.; Oró-soler, J.; Gázquez, J.; Larriou, G.; Charlot, B.; Gómez, A.; Gich, M.; Carretero-Genevri, A. Micro/Nanostructure Engineering of Epitaxial Piezoelectric α -Quartz Thin Films on Silicon. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (4), 4732–4740. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b18555>.
- (106) Peltier, A. Utilisation de l'acide Fluorhydrique Dans Les Laboratoires de Chimie, Prévention Des Risques. INRS-Lorraine, Nancy 2000.
- (107) Merck Performance Materials GmbH. Technical Data Sheet - AZ 5214 E Photoresist.
- (108) Naeli, K.; Brand, O. Dimensional Considerations in Achieving Large Quality Factors for Resonant Silicon Cantilevers in Air. *J. Appl. Phys.* **2009**, *105* (1), 014908. <https://doi.org/10.1063/1.3062204>.
- (109) L N Kantorovich; A I Livshits; M Stoneham. Electrostatic Energy Calculation for the Interpretation of Scanning Probe Microscope Experiments. London 2000, pp 795–814.
- (110) Vishwakarma, S. D.; Pandey, A. K.; Parpia, J. M.; Southworth, D. R.; Craighead, H. G.; Pratap, R. Evaluation of Mode Dependent Fluid Damping in a High Frequency Drumhead Microresonator. *J. Microelectromechanical Syst.* **2014**, *23* (2), 334–346. <https://doi.org/10.1109/JMEMS.2013.2273803>.
- (111) Xu, T.; Wang, Z.; Miao, J.; Yu, L.; Li, C. M. Micro-Machined Piezoelectric Membrane-Based Immunosensor Array. *Biosens. Bioelectron.* **2008**, *24* (4), 638–643. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2008.06.024>.

- (112) González-Castilla, S.; Olivares, J.; Clement, M.; Iborra, E.; Sangrador, J.; Malo, J.; Izpura, J. I. Electrical Detection of the Mechanical Resonances in AlN-Actuated Microbridges for Mass Sensing Applications. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92* (18), 183506. <https://doi.org/10.1063/1.2924284>.
- (113) Kwon, T. Y.; Eom, K.; Park, J. H.; Yoon, D. S.; Kim, T. S.; Lee, H. L. *In Situ* Real-Time Monitoring of Biomolecular Interactions Based on Resonating Microcantilevers Immersed in a Viscous Fluid. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90* (22), 223903. <https://doi.org/10.1063/1.2741053>.
- (114) Nicu, L.; Guirardel, M.; Chambosse, F.; Rougerie, P.; Hinh, S.; Trevisiol, E.; Francois, J.-M.; Majoral, J.-P.; Caminade, A.-M.; Cattan, E.; Bergaud, C. Resonating Piezoelectric Membranes for Microelectromechanically Based Bioassay: Detection of Streptavidin–Gold Nanoparticles Interaction with Biotinylated DNA. *Sens. Actuators B Chem.* **2005**, *110* (1), 125–136. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.01.021>.
- (115) Ayela, C.; Nicu, L. Micromachined Piezoelectric Membranes with High Nominal Quality Factors in Newtonian Liquid Media: A Lamb’s Model Validation at the Microscale. *Sens. Actuators B Chem.* **2007**, *123* (2), 860–868. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.10.048>.
- (116) Alava, T.; Mathieu, F.; Mazonq, L.; Soyer, C.; Remiens, D.; Nicu, L. Silicon-Based Micromembranes with Piezoelectric Actuation and Piezoresistive Detection for Sensing Purposes in Liquid Media. *J. Micromechanics Microengineering* **2010**, *20* (7), 075014. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/20/7/075014>.
- (117) Ayela, Cé.; Alava, T.; Lagrange, D.; Remiens, D.; Soyer, C.; Ondarcuhu, T.; Greve, A.; Nicu, L. Electronic Scheme for Multiplexed Dynamic Behavior Excitation and Detection of Piezoelectric Silicon-Based Micromembranes. *IEEE Sens. J.* **2008**, *8* (3), 210–217. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2007.913021>.
- (118) Aslam, M. Bulk Etching of Silicon Wafer and Development of a Polyimide Membrane. *J. Phys. Conf. Ser.* **2013**, *439*, 012029. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/439/1/012029>.
- (119) Morse, P. M. *Vibration and Sound*, 1st Edition.; Hardcover: New York, 1936.
- (120) Inman, D. J. *Engineering Vibration*; Prentice Hall: Englewood Cliffs, N.J, 1996.
- (121) A. Arokiasamy. Simulation of Vibrations of Rectangular and Square Membranes Using Computer Graphics. *Simulation Modelling Practice and Theory*. 2002.
- (122) Lu, X.; Guo, Q.; Xu, Z.; Ren, W.; Cheng, Z.-Y. Biosensor Platform Based on Stress-Improved Piezoelectric Membrane. *Sens. Actuators Phys.* **2012**, *179*, 32–38. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2012.03.004>.
- (123) Ericka, M.; Vasic, D.; Costa, F.; Poulin, G.; Tliba, S. Energy Harvesting from Vibration Using a Piezoelectric Membrane. *J. Phys. IV Proc.* **2005**, *128*, 187–193. <https://doi.org/10.1051/jp4:2005128028>.
- (124) Ko, S. C.; Kim, Y. C.; Lee, S. S.; Choi, S. H.; Kim, S. R. Micromachined Piezoelectric Membrane Acoustic Device. *Sens. Actuators Phys.* **2003**, *103* (1–2), 130–134. [https://doi.org/10.1016/S0924-4247\(02\)00310-2](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(02)00310-2).
- (125) Xu, T.; Wang, Z.; Miao, J.; Yu, L.; Li, C. M. Micro-Machined Piezoelectric Membrane-Based Immunosensor Array. *Biosens. Bioelectron.* **2008**, *24* (4), 638–643. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2008.06.024>.
- (126) Alava, T.; Mathieu, F.; Mazonq, L.; Soyer, C.; Remiens, D.; Nicu, L. Silicon-Based Micromembranes with Piezoelectric Actuation and Piezoresistive Detection for Sensing Purposes in Liquid Media. *J. Micromechanics Microengineering* **2010**, *20* (7), 075014. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/20/7/075014>.
- (127) Yu. Shevchenko, S.; A. Mikhailenko, D.; Markelov, O. A. Comparison of AlN vs. SiO₂/LiNbO₃ Membranes as Sensitive Elements for the SAW-Based Acceleration

- Measurement: Overcoming the Anisotropy Effects. *Sensors* **2020**, *20* (2), 464. <https://doi.org/10.3390/s20020464>.
- (128) Sharma, J.; Goh, D. J.; Merugu, S.; Koh, Y.; Ghosh, S.; Khairy, M. H.; Ng, E. J. Piezoelectric over Silicon-on-Nothing (PSON) Process. In *2021 IEEE International Ultrasonics Symposium (IUS)*; IEEE: Xi'an, China, 2021; pp 1–4. <https://doi.org/10.1109/IUS52206.2021.9593772>.
- (129) Merck KGaA. Tétraméthylammonium Hydroxide - Fiche de Sécurité, 2021.
- (130) Guo, H.; Cao, S.; Li, L.; Zhang, X. A Review on the Mainstream Through-Silicon via Etching Methods. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2022**, *137*, 106182. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106182>.
- (131) Mu, G. SiN Drum Resonator Fabrication and Integrated Actuation Using Substrate Capacitors - Doctoral Dissertation - University of Ottawa, 2022.
- (132) Kreuzer, L. B. Ultralow Gas Concentration Infrared Absorption Spectroscopy. *J. Appl. Phys.* **1971**, *42* (7), 2934–2943. <https://doi.org/10.1063/1.1660651>.
- (133) Oehler, O. Apparatus for the Photoacoustic Detection of Gases US Patent 4740086, 1988.
- (134) Oehler, O.; Marek, D.; Fries, D. A Simple Photoacoustic Gas-Detection System. *Helvetica Physica Acta*. 1991.
- (135) Weber, M. Miniature Photoacoustic Gas Sensor Microengineering: EPFL Thesis No 2075, Lausanne, 1999.
- (136) Baborowski, J.; Hediger, S.; Muralt, P.; Wuethrich, Ch. Fabrication and Characterization of Micromachined Accelerometers Based on PZT Thin Films. *Ferroelectrics* **1999**, *224* (1), 283–290. <https://doi.org/10.1080/00150199908210578>.
- (137) Lee, C.; Itoh, T.; Maeda, R.; Suga, T. Characterization of Micromachined Piezoelectric PZT Force Sensors for Dynamic Scanning Force Microscopy. *Rev. Sci. Instrum.* **1997**, *68* (5), 2091–2100. <https://doi.org/10.1063/1.1148102>.
- (138) Seung S. Lee; Ried, R. P.; White, R. M. Piezoelectric Cantilever Microphone and Microspeaker. *J. Microelectromechanical Syst.* **1996**, *5* (4), 238–242. <https://doi.org/10.1109/84.546403>.
- (139) Ledermann, N.; Muralt, P.; Baborowski, J.; Forster, M.; Pellaux, J.-P. Piezoelectric Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O₃ Thin Film Cantilever and Bridge Acoustic Sensors for Miniaturized Photoacoustic Gas Detectors. *J. Micromechanics Microengineering* **2004**, *14* (12), 1650–1658. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/14/12/008>.
- (140) Rosencwaig, A.; Gersho, A. Theory of the Photoacoustic Effect with Solids. *J. Appl. Phys.* **1976**, *47* (1), 64–69. <https://doi.org/10.1063/1.322296>.
- (141) Calasso, I. G.; Sigrist, M. W. Selection Criteria for Microphones Used in Pulsed Nonresonant Gas-Phase Photoacoustics. *Rev. Sci. Instrum.* **1999**, *70* (12), 4569–4578. <https://doi.org/10.1063/1.1150114>.
- (142) Havey, D. K.; Bueno, P. A.; Gillis, K. A.; Hodges, J. T.; Mulholland, G. W.; van Zee, R. D.; Zachariah, M. R. Photoacoustic Spectrometer with a Calculable Cell Constant for Measurements of Gases and Aerosols. *Anal. Chem.* **2010**, *82* (19), 7935–7942. <https://doi.org/10.1021/ac101366e>.
- (143) F. K. T. A. A. Kosterev. *Quartz-Enhanced Photoacoustique Spectroscopy*; 2002; Vol. 27.
- (144) Kauppinen, J.; Wilcken, K.; Kauppinen, I.; Koskinen, V. High Sensitivity in Gas Analysis with Photoacoustic Detection. *Microchem. J.* **2004**, *76* (1–2), 151–159. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2003.11.007>.
- (145) Dong, L.; Kosterev, A. A.; Thomazy, D.; Tittel, F. K. QEPAS Spectrophones: Design, Optimization, and Performance. *Appl. Phys. B* **2010**, *100* (3), 627–635. <https://doi.org/10.1007/s00340-010-4072-0>.

- (146) Koskinen, V.; Fonsen, J.; Roth, K.; Kauppinen, J. Cantilever Enhanced Photoacoustic Detection of Carbon Dioxide Using a Tunable Diode Laser Source. *Appl. Phys. B* **2007**, *86* (3), 451–454. <https://doi.org/10.1007/s00340-006-2560-z>.
- (147) Trzpil, W.; Maurin, N.; Rousseau, R.; Ayache, D.; Vicet, A.; Bahriz, M. Analytic Optimization of Cantilevers for Photoacoustic Gas Sensor with Capacitive Transduction. *Sensors* **2021**, *21* (4), 1489. <https://doi.org/10.3390/s21041489>.

Communication scientifique

Liste des publications

1. **Claire Jolly**, David Sanchez Fuentes, Ricardo Garcia Bermejo, Dilek Cakiroglu, Adrian Carretero Genevrier, Epitaxial Nanostructured α -Quartz Films on Silicon: From the Material to New Devices , *Journal of Visualized Experiments*, 2020, [DOI: 10.3791/61766](https://doi.org/10.3791/61766)

2. **Claire Jolly**, Andres Gomez, David Sanchez-Fuentes, Dilek Cakiroglu, Raissa Rathar, Nicolas Maurin, Ricardo Garcia-Bermejo, Benoit Charlot, Marti Gich, Michael Bahriz, Laura Picas, Adrian Carretero Genevrier , Soft-Chemistry-Assisted On-Chip Integration of Nanostructured α -Quartz Microelectromechanical System. *Advanced Materials Technologies*, 2021, [DOI: 10.1002/admt.202000831](https://doi.org/10.1002/admt.202000831). Cover Page, March 2021.

3. Andres Gomez, José M. Vila-Fungueiriño, **Claire Jolly**, Ricardo Garcia, Judith Oró-Solé, Etienne Ferain, César Magén, Narcis Mestres Andreu, J. Gazquez, Juan Rodriguez-Carvajal, Adrian Carretero-Genevrier , Crystal Engineering and Ferroelectricity at the Nanoscale in Epitaxial 1D Manganese Oxide on Silicon *Nanoscale*, 2021, [DOI :10.1039/D1NR00565K](https://doi.org/10.1039/D1NR00565K)

4. **Claire Jolly**, D. Sánchez-Fuentes, Ricardo Garcia-Bermejo, Dilek Cakiroglu, Adrián Carretero-Genevrier*. On-chip epitaxial nanostructured piezoelectric oxide films for a sensorized world. Papier invité à APL Materials 2022 (contribution invitée)

D'autres publications concernant les travaux de la membrane sont en cours de redaction et seront rendues publiques une fois le brevet publié.

Brevet déposé

Adrien Carretero-Genevrier, **Claire Jolly**, David Sanchez-Fuentes, Ricardo Garcia, Mise à l'échelle et optimisation d'un procédé d'intégration de α -quartz épitaxiée sur silicium et micro-usinage pour le prototypage de MEMS piézoélectriques.

Patent: BNT238768FR00 (Brevet déposé le 20/07/2022)

Présentations orales

1. **Claire Jolly**, D. Sánchez-Fuentes, D. Cakiroglu, A. Gomez, R. Rathar, L. Picas, A.Carretero-Genevrier. Piezoelectric nanostructured α -Quartz films on Silicon: from material to new devices, Symposium : Materials for nanoelectronics and nanophotonics, *European Materials Research Society Spring Meeting 2022*

2. **Claire Jolly**, D. Sánchez-Fuentes, D. Cakiroglu, A. Gomez, R. Rathar, L. Picas, A.Carretero-Genevrier. Piezoelectric nanostructured α -Quartz films on Silicon: from material to new devices, Symposium : Nano-engineered coatings and thin films: from design to applications. *European Materials Research Society Spring Meeting 2022*

3. David Sánchez-Fuentes, Q. Zhang, **Claire Jolly**, R. Desgarceaux, A. Gomez, M. Gich, A.Carretero-Genevrier. Micro/nanostructured piezoelectric α -quartz thin films on silicon, Symposium : Nano-engineered coatings and thin films: from design to applications. *European Materials Research Society Spring Meeting 2022*

4. David Sánchez-Fuentes, Q. Zhang, **Claire Jolly**, R. Desgarceaux, A. Gomez, M. Gich, A.Carretero-Genevrier. Micro/nanostructured piezoelectric α -quartz thin films on silicon, Symposium : Synthesis, processing and characterization of nanoscale multi-functional oxide films. *European Materials Research Society Spring Meeting 2022*

5. **Claire Jolly**, D. Sánchez-Fuentes, D. Cakiroglu, A. Gomez, R. Rathar, L. Picas, A.Carretero-Genevrier. Piezoelectric nanostructured α -Quartz films on Silicon: from material to new devices, Symposium : Nanomaterials for sensors and flexible electronics, *International Conferences on Nanostuctured Materials*, Seville, 2022

6. David Sánchez-Fuentes, Q. Zhang, **Claire Jolly**, R. Desgarceaux, A. Gomez, M. Gich, A.Carretero-Genevrier. Micro/nanostructured piezoelectric α -quartz thin films on silicon, *International Conferences on Nanostuctured Materials*, Seville, 2022

7. David Sánchez-Fuentes, **Claire Jolly**, A.Carretero-Genevrier. *Silicon epitaxy assisted by soft-chemistry: A platform for integrated oxide devices. International Conferences on Nanostuctured Materials*, Seville, 2022