



HAL
open science

Matériaux getter à base d'éléments de transition et de terres rares : étude in situ par des techniques de faisceaux d'ions de la sorption et la diffusion d'éléments légers

Charlotte Kutyla

► **To cite this version:**

Charlotte Kutyla. Matériaux getter à base d'éléments de transition et de terres rares : étude in situ par des techniques de faisceaux d'ions de la sorption et la diffusion d'éléments légers. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Paris-Saclay, 2023. Français. NNT : 2023UPAST175 . tel-04639082

HAL Id: tel-04639082

<https://theses.hal.science/tel-04639082>

Submitted on 8 Jul 2024

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.

Matériaux getter à base d'éléments de transition et de terres rares : étude in situ par des techniques de faisceaux d'ions de la sorption et la diffusion d'éléments légers

Transition and rare-earth element getter materials : in situ ion beam studies of sorption and diffusion of light elements

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay

École doctorale n° 575, Electrical, Optical, Bio-physics and Engineering (EOBE)
Spécialité de doctorat : Sciences des Matériaux
Graduate School : Sciences de l'ingénierie et des systèmes. Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée dans l'unité de recherche **Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies (Université Paris-Saclay, CNRS)**, sous la direction de **Johan MOULIN**, maître de conférence (HDR), le co-encadrement de **Thierry SAUVAGE**, ingénieur de recherche.

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 01/12/2023, par

Charlotte KUTYLA

Composition du jury

Membres du jury avec voix délibérative

Guillaume AGNUS Professeur, Université Paris-Saclay, C2N	Président
Xavier FEUGAS Professeur, Université de La Rochelle, LaSIE	Rapporteur & Examineur
Nathalie MONCOFFRE Directrice de recherche, Université Claude Bernard Lyon 1, IP2I	Rapporteuse & Examinatrice
Jérôme CREUZE Professeur, Université Paris-Saclay, ICMMO	Examineur
Pedro COSTA PINTO Ingénieur de recherche, CERN	Examineur

Titre : Matériaux getter à base d'éléments de transition et de terres rares : étude in situ par des techniques de faisceaux d'ions de la sorption et la diffusion d'éléments légers

Mots clés : Getter à base d'yttrium, MEMS, encapsulation sous vide, film mince, diffusion, analyse par faisceau d'ions

Résumé : La sensibilité de nombreux systèmes microélectromécaniques (MEMS), tels que les capteurs résonnants ou bien les dispositifs thermiques, est dégradée si le fonctionnement ne se fait pas sous atmosphère raréfiée. Afin d'optimiser leurs performances et ainsi de limiter les pertes viscoélastiques ou par conduction, ces microdispositifs sont ainsi placés dans des boîtiers d'encapsulation pendant toute leur durée de vie (minimum 10 ans) avec une pression contrôlée et adaptée.

Deux sources de gaz prédominantes doivent alors être contrôlées : le dégazage des parois internes de la cavité pendant l'étape de scellement ainsi que les fuites à travers le joint de scellement. Une solution technologique permettant d'obtenir une bonne qualité de vide tout au long de l'utilisation du MEMS est l'utilisation de matériaux getter.

Cette thèse étudie une nouvelle famille de ma-

terériau getter à base d'yttrium et notamment l'alliage Y-Ti, pour l'encapsulation sous vide de MEMS, dans le but d'obtenir une température d'activation inférieure à 300 °C et de grande capacité de sorption aux gaz piégés dans la cavité, notamment pour l'hydrogène.

Afin d'étudier la microstructure ainsi que la température d'activation et les capacités de sorption de ces matériaux, des couches minces de films getter à base d'yttrium ont été analysés par différentes méthodes d'analyses : mesures électriques, microscopie électronique, DRX et analyse par faisceaux d'ions (RBS, NRA, ERDA). Les résultats montrent que l'yttrium est particulièrement réactif à température et pression ambiante. L'allier à du titane permet de le rendre moins réactif, de réduire sa température d'activation et d'améliorer également ses capacités de sorption.

Title : Transition and rare-earth element getter materials : in situ ion beam studies of sorption and diffusion of light elements

Keywords : yttrium-based getter, MEMS, vacuum packaging, thin films, diffusion, ion beam analysis

Abstract : The sensitivity of many microelectromechanical systems (MEMS), such as resonant sensors or thermal devices, is degraded if they are not operated in a rarefied atmosphere. To optimize their performance and limit viscoelastic or conductive losses, these microdevices are placed in vacuum packaging for their entire life (minimum 10 years).

Two predominant sources of gas must then be controlled : outgassing from the inner surface of the cavity during the bonding, and leakage through the sealing. A technological solution for achieving good vacuum quality throughout the lifetime of the MEMS is the use of getter materials.

This thesis investigates a new family of yttrium-

based getter materials, in particular the Y-Ti alloy, for vacuum packaging of MEMS, with the aim of achieving an activation temperature below 300°C and high sorption capacity for gases trapped in the cavity, especially hydrogen.

In order to study the microstructure, activation temperature and sorption capacity of these materials, thin layers of yttrium-based getter films were analyzed using a variety of experimental methods : electrical measurements, electron microscopy, DRX and ion beam analysis (RBS, NRA, ERDA). The results show that yttrium is particularly reactive at ambient temperature. Alloying it with titanium makes it less reactive, reduces its activation temperature and also improves its sorption capabilities.

Remerciements

Ces trois années de thèse ont été très épanouissantes pour moi, je pense sincèrement que ça aurait été très différent sans les personnes qui m'ont entourée.

Je tiens d'abord à remercier chaleureusement les membres de mon jury de thèse. Merci à Nathalie Moncoffre et Xavier Feugas pour avoir accepté de rapporter ce manuscrit. Merci également à Pedro Costa Pinto et Jérôme Creuze pour avoir examiné mon rapport ainsi qu'à Guillaume Agnus pour avoir présidé ce jury. Merci pour ces discussions intéressantes qui nous ferons parler encore longtemps et pour votre bienveillance.

Ensuite, j'aimerais remercier mon directeur de thèse, Johan Moulin. Merci de m'avoir fait confiance pour cette thèse, j'ai beaucoup aimé travailler et discuter avec toi, j'ai toujours été impressionnée par ta capacité à expliquer des choses que je trouvais compliquées très simplement. Merci également à mon encadrant, Thierry Sauvage, j'ai beaucoup aimé partager des expériences de NRA in situ avec toi, avec certainement un de mes meilleurs souvenirs d'expériences, le pic de deutérium qui pousse!

Merci à Sylvain pour les discussions intéressantes que nous avons eues, tu m'as beaucoup motivée à faire de nouvelles expériences et à me poser de nouvelles questions, merci également pour ta positivité au quotidien. Merci à Alain, tu as toujours été de bon conseil pour énormément de choses j'ai toujours apprécié écouter tes anecdotes scientifiques ou tes aventures de voyages. Sans toutes tes idées de bâtis, nous ne pourrions certainement pas obtenir autant de beaux résultats, alors merci aussi pour ça. Un merci tout particulier à Clément, tu as commencé à m'aider pendant mon stage covidé, on a découvert à ce moment-là que les appels téléphoniques s'arrêtent au bout de trois heures. Tu m'as beaucoup aidée pendant ces trois années, et surtout à la fin, merci pour ton soutien moral et getteresque si je peux le dire ainsi.

Merci à l'équipe du CEMHTI, ça a toujours été un plaisir de venir faire des expériences au pelletron. Un grand merci à Olivier et Aurélien, j'ai toujours été très impressionnée par votre capacité à réparer en express les petits bugs de l'accélérateur. Merci également à Babacar avec qui j'ai partagé pendant un temps un bureau, merci pour ta bonne humeur et pour les belles discussions sur la vie que nous avons eue. Merci également à ceux que j'ai pu rencontrer au CEMHTI, au détour d'une pause-café, d'un repas ou d'une manip.

Merci à l'équipe de l'IM2NP de Marseille, notamment Olivier Thomas, Stéphanie Escoubas, Christophe Guichet ainsi que Piyush Jagtap, qui se sont chargés des analyses DRX. Merci pour toutes les discussions intéressantes que nous avons eues et pour votre accueil

chaleureux à Marseille.

Un grand merci à Alessandro Coati et à toute l'équipe de la ligne SIXs du Synchrotron Soleil. Ça aura été une belle aventure de venir faire ces expériences.

Je remercie également très chaleureusement l'équipe du département GE2 de l'IUT de Cachan où j'ai effectué mon monitorat pendant ces trois années. Je pense notamment à Éric, Fabien, Frank(y), (An)tony, Nathalie, Olivier, ... Cette première expérience d'enseignement a été très enrichissante et m'a permis d'y voir plus clair pour la suite. Merci pour votre bonne humeur au quotidien! Hâte de partager des raclettes et des fondues au ski. Merci également à l'équipe du département GE1 de m'avoir accueillie pour un poste d'ATER cette année, notamment à Jacques-Olivier Klein ainsi qu'à Élie Lefeuvre. Je remercie tout particulièrement Sabine qui m'a supportée en Tp pendant l'épreuve délicate de la rédaction, ravie d'avoir été ta binôme officielle de Tps pour ce semestre. Merci également à Pauline, Bruno, Frédéric, Yann, Yannick, Virginie, Agnès et Sylvain pour vos conseils et votre accueil.

Merci à Pierre-Yves Joubert et Amanda Trepagny de m'avoir fait confiance pour le projet SMART-22 monté au C2N, ça m'a beaucoup plu.

Merci à Amanda pour son écoute, pour sa présence et pour son don pour la pâtisserie, qui est maintenant dévoilé au grand jour (pour notre plus grand plaisir gustatif).

J'en reviens au C2N... Merci à Fabien Bayle et à Frédéric Mahut pour la formation MEB et les images AFM. Merci à Laëtitia Leroy pour son expertise sur le bâti de co-évaporation et à Cédric Villebasse pour l'équipement de mesures électriques. Merci à Ludovic Largeau pour les images MET.

Je voudrais remercier les permanents que j'ai rencontrés au cours de ces trois années, même si beaucoup d'entre eux ont déjà été cités. Je me suis vite sentie très bien au sein du département et c'est en partie grâce à vous. Merci à Pierre-Yves, pour ton écoute, Murielle, Fabien (merci pour ton rire incroyable et pour la bonne ambiance que tu mets), Johan (qui aime beaucoup le café et je le comprends), Philippe, Clément (et oui tu es permanent maintenant!), Mehdi, Elie, et Alexis.

Un merci tout particulier aux doctorants, aux post-doctorants, aux stagiaires que j'ai eu la chance de rencontrer via cette thèse. D'abord les co-bureaux : merci à Alexiane d'avoir partagé avec moi des discussions et des anecdotes sur des sujets divers et variés (tmtc) et pour le canapé du mercredi soir, merci à Uyen pour ton sourire quotidien. Votre départ du bureau de la fiesta a été dur. Merci à Zarina et à Tong d'avoir rapporté de la vie à ce bureau vide, bon courage pour vos thèses!

Un grand merci à Dr. Lucache avec qui j'ai partagé les galères de la rédaction, ça y est c'est fini! Je pense que sans nos checks du poing pour se recharger en énergie ça aurait été

beaucoup plus difficile.

Un gigantesque merci à Lucade pour ton soutien pendant ces derniers mois, pour nos longues discussions sur tout, pour la force que tu m'as donnée et j'en passe.

Merci à Hana et à Martina pour nos sorties pistoches et nos bons moments passés ensemble. Merci à Paco (à quand le pot?), Adrien (fan de Jean-Luc), Sarra, Nhung (à quand une autre session de boxe?), Gwen (à quand le retour des patins?), Lucas B (il faudra refaire du MK), Jhordan, Yassine (à bientôt pour ton stage de M2), Laëtitia, Giulia et Sylvie.

Je remercie aussi mes amis, notamment ceux qui ont aussi fait le choix de la thèse. Merci à Jules, avec qui j'ai passé une belle année de M2 et de belles pauses chocolat à parler de plein de choses mais surtout à rigoler, bon courage à toi pour ces derniers mois de rédaction. Merci à Élo, ma binôme officielle de TPs de M1, pour ton soutien même à distance. Bon courage pour la dernière année, tu vas gérer j'en suis sûre. Merci au Xav pour nos sessions papotages et pour nos futures sessions d'escalades de folie.

Pour finir, je n'oublie pas ma famille. Merci beaucoup à mes parents pour leur soutien sans limite, même loin, et pour leur aide. Merci à ma soeur et mon beau-frère.

Merci pour tout!

Table des matières

1	Les getter pour l'encapsulation sous vide de MEMS	25
1.1	L'encapsulation sous vide de MEMS	25
1.1.1	Introduction	25
1.1.2	Fonctionnement sous vide de MEMS	26
1.1.3	Technologies d'encapsulation sous vide	27
1.1.4	Sources de gaz	28
1.1.4.1	Dégazage	29
1.1.4.2	Les fuites à travers le joint de scellement	30
1.1.4.3	Le phénomène de perméation	30
1.1.5	Une solution technologique : le getter dans les boîtiers d'encapsulation	31
1.1.5.1	Cahier des charges du getter	32
1.1.5.2	Estimation du nombre de molécules à piéger par le getter .	32
1.2	Les matériaux getter	33
1.2.1	Principe de l'effet getter	34
1.2.1.1	Qu'est-ce qu'un getter ?	34
1.2.1.2	Adsorption et réactions de surface	35
1.2.1.3	Getter évaporables et non évaporables	36
1.2.1.4	Activation du matériau	37
1.2.1.5	Diffusion dans le volume	38
1.2.1.6	Interaction entre getter et gaz résiduels	40
1.3	Choix des matériaux	41
1.3.1	L'yttrium	43
1.3.1.1	Sorption d'oxygène	43
1.3.1.2	Sorption d'hydrogène	44
1.3.2	Le titane	45
1.3.2.1	Oxydation du titane	45
1.3.2.2	Hydrogénation du titane	46
1.3.3	Le zirconium	46
1.3.3.1	Oxydation du zirconium	47
1.3.3.2	Hydrogénation du zirconium	48
1.3.4	État de l'art sur les getters à base d'yttrium	49
2	Techniques expérimentales	51
2.1	Synthèse des échantillons par co-évaporation	51
2.1.1	Présentation du bâti et protocole expérimental	51
2.1.2	Comportement des métaux pendant le dépôt	53
2.1.3	Impuretés incorporées pendant le dépôt	54

2.1.4	Influence de l'épaisseur et de la pression sur la résistivité des films .	55
2.2	Traitement thermique des échantillons	55
2.2.1	Traitement thermique dans un four à argon	55
2.2.2	Traitement thermique dans un bâti sous vide	56
2.3	Techniques de caractérisation ex situ	57
2.3.1	Microscopie électronique (C2N)	57
2.3.2	Diffraction des rayons X (IM2NP)	57
2.4	Mesures électriques ex et in situ	58
2.4.1	Mesures électriques ex situ	58
2.4.2	Mesures électriques in situ	59
2.5	Analyses par faisceau d'ions (CEMHTI)	60
2.5.1	Présentation du Pelletron	61
2.5.2	Interaction ion-matière	62
2.5.3	RBS : Rétrodiffusion élastique de Rutherford	63
2.5.3.1	L'expérience de Geiger-Marsden	63
2.5.3.2	Principe de la technique RBS	64
2.5.3.3	Facteur cinématique et pouvoir d'arrêt	64
2.5.3.4	Sensibilité de la technique RBS et section efficace de Rutherford	67
2.5.3.5	Représentation d'un spectre RBS	68
2.5.4	ERDA : Elastic Recoil Detection Analysis	69
2.5.4.1	Principe de la technique	69
2.5.4.2	Facteur cinématique	70
2.5.4.3	Sensibilité de détection et section efficace	71
2.5.4.4	Représentation d'un spectre ERDA	71
2.5.5	NRA : Nuclear Reaction Analysis	73
2.5.5.1	Principe de la NRA	73
2.5.5.2	Représentation d'un spectre en NRA	75
2.5.6	Traitement des spectres	75
2.6	Techniques de caractérisation in situ	76
2.6.1	NRA in situ	77
2.6.1.1	Présentation du dispositif	77
2.6.1.2	Protocole expérimental et conditions d'analyse	77
2.6.1.3	Étude en simultanée de la sorption d'oxygène et d'hydrogène	80
2.6.1.4	Analyse des résultats	83
2.6.1.5	Estimation des incertitudes	84
2.6.2	DRX in situ : synchrotron Soleil	90
2.6.2.1	Présentation de la ligne SIXS et du bâti de caractérisation	91
2.6.2.2	Protocole expérimental	91

3	Étude des propriétés getter de l'yttrium pur	95
3.1	Étude d'un film d'yttrium non recuit	95
3.1.1	Microstructure	95
3.1.2	Structure cristalline de l'yttrium	96
3.1.3	Analyse stoechiométrique d'un film d'yttrium	97
3.1.3.1	Qualité du dépôt	97
3.1.3.2	Profil en profondeur obtenu après dépôt	98
3.1.3.3	Densité de la couche d'yttrium après dépôt	99
3.2	Propriétés de sorption de l'yttrium à température ambiante	100
3.2.1	Sorption de carbone à température ambiante	100
3.2.2	Sorption d'oxygène à température ambiante	101
3.2.3	Sorption d'hydrogène à température ambiante	102
3.2.4	Évolution de la résistance carrée en fonction du temps	103
3.2.5	Bilan sur le vieillissement des échantillons d'yttrium	105
3.3	Étude de la capacité de sorption de l'yttrium en fonction de la température et de l'atmosphère	106
3.3.1	Évolution de la phase cristalline avec le traitement thermique	106
3.3.1.1	Sous vide résiduel	107
3.3.1.2	Sous injection d'hydrogène	107
3.3.2	Mesures électriques	110
3.3.3	Étude de la capacité de sorption par analyse par faisceau d'ions	110
3.3.3.1	Traitement thermique sous hydrogène à 10^{-3} mbar	111
3.3.3.2	Effet de la pression d'hydrogène injectée	113
3.3.3.3	Bilan	114
	Conclusion du chapitre	115
4	Étude ex-situ des alliages à base d'yttrium	117
4.1	Sorption en hydrogène de films à base d'yttrium recuits sous flux d'argon	117
4.1.1	Capacité de sorption de l'Y-Zr-Al	117
4.1.2	Capacité de sorption en hydrogène de l'Y-Ti	118
4.1.3	Bilan	118
4.2	Analyse des métaux purs	120
4.2.1	Titane	120
4.2.1.1	Propriétés du titane après dépôt	120
4.2.1.2	Capacité de sorption du titane pur	121
4.2.2	Zirconium	123
4.2.2.1	Propriétés du zirconium après dépôt	123
4.2.2.2	Étude de la capacité de sorption	123
4.2.3	Bilan sur les propriétés de sorption des films de titane et de zirconium	125
4.3	Étude des alliages à base d'yttrium	125
4.3.1	Comportement à température ambiante	125
4.3.2	Yttrium-zirconium	126
4.3.2.1	Microstructure du film Y-Zr	126

4.3.2.2	Stoechiométrie et contamination du film après dépôt . . .	127
4.3.2.3	Étude de la sorption d'oxygène et d'hydrogène dans un film Y-Zr	128
4.3.2.4	Bilan sur l'alliage Y-Zr	131
4.3.3	Yttrium-titane	131
4.3.3.1	Microstructure de Y-Ti	131
4.3.3.2	Profils en concentration des alliages Y-Ti après dépôt . . .	132
4.3.3.3	Densité des alliages Y-Ti	134
4.3.3.4	Étude de l'activation et de la capacité de sorption de films Y-Ti	134
4.3.3.5	Bilan sur Y-Ti	143
4.3.4	Comparaison avec les traitements thermiques réalisés dans le four à argon	143
5	Dynamique de sorption	145
5.1	Dynamique de sorption de l'yttrium	145
5.1.1	Mesures électriques in situ	146
5.1.2	Étude de la dissolution de son oxyde natif	148
5.1.2.1	Température d'activation et capacité de sorption d'un film d'yttrium analysé par NRA in situ sous vide résiduel	148
5.1.2.2	Évolution des phases cristallines d'un film d'yttrium pur ana- lysé sous vide résiduel par DRX in situ	149
5.1.2.3	Bilan	152
5.1.3	Activation de l'yttrium sous atmosphère oxygénée	152
5.1.3.1	Température d'activation et capacité de sorption d'un film d'yttrium analysé par NRA in situ avec injection d'O ₂	153
5.1.3.2	Étude de l'évolution des phases cristallines d'un film d'yt- trium par DRX in situ avec injection d'O ₂	154
5.1.3.3	Bilan	156
5.1.4	Dynamique de sorption sous atmosphère hydrogénée	157
5.1.4.1	Étude des capacités de sorption d'un film d'yttrium par NRA in situ avec injection de D ₂	157
5.1.4.2	Évolution des phases cristallines avec injection de H ₂	159
5.1.4.3	Bilan	162
5.1.4.4	Investigation de la formation de Y-Si	163
5.1.5	Conclusion sur la dynamique de sorption de l'yttrium	166
5.2	Les alliages Y-Ti	167
5.2.1	Films non recuits et compositions	167
5.2.1.1	Y ₇₄ Ti ₂₆	167
5.2.1.2	Y ₂₉ Ti ₇₁	168
5.2.2	Dissolution de l'oxyde natif	169
5.2.3	Évolution du nombre d'atomes de carbone :	171
5.2.3.1	Bilan	172
5.2.4	Dynamique de sorption sous atmosphère oxygénée	172

5.2.4.1	Étude de la capacité de sorption par NRA in situ sous O ₂ des films Y-Ti	172
5.2.4.2	Évolution des phases cristallines par DRX in situ sous O ₂ dans les films Y-Ti	177
5.2.4.3	Bilan	178
5.2.5	Dynamique de sorption sous atmosphère hydrogénée	178
5.2.5.1	Étude des capacités de sorption des films Y-Ti par NRA in situ sous D ₂	178
5.2.5.2	Évolution des phases cristallines dans Y-Ti par DRX in situ sous H ₂	181
5.2.5.3	Bilan	181

Table des figures

1.1	Réponse normalisée d'un micro-bolomètre en fonction de la pression [Lem17]	27
1.2	Procédé de Wafer Level Packaging (WLP), <i>adapté de</i> [Hun21]	28
1.3	Sources de gaz dans les boîtiers l'encapsulation [Bei13]	28
1.4	Remontée de pression en fonction du temps dans un boîtier d'encapsulation de 1 μL en fonction du taux de dégazage [Bes21]	29
1.5	Vue en coupe simplifiée d'un boîtier d'encapsulation MEMS sous vide avec l'utilisation de getter	31
1.6	Coefficient de qualité moyen obtenu pour des lots gyroscopes avant/après vieillissement thermique à 125 °C (old : sans getter, new : avec getter) [MSLo3]	32
1.7	Quantité de molécules de gaz parfait piégées en fonction du volume de la cavité et de la pression interne [Bes21]	33
1.8	Interactions entre un solide et un gaz	34
1.9	Processus d'activation d'un matériau getter	37
1.10	Solutions analytiques de la diffusion dans un solide semi-infini à quantité constante (gauche) et à concentration surfacique constante (droite) [Ten11]	39
1.11	Chaleur de formation de quelques oxydes et longueur de diffusion obtenue pour l'oxygène à 250°C pendant 2h [Bes21]	42
1.12	Tableau périodique des éléments et leur chaleur de formation en hydrures. [SOL]	43
1.13	Contenu en oxygène d'un film d'yttrium pur de 160 nm, équivalent à $460 \cdot 10^{15}$ at./cm ² de métal, recuit pendant 1 heure sous argon, <i>adapté de</i> [Bes+21]	44
1.14	Diagramme de phase de Y-H [Kha88]	45
1.15	Diagramme de phase de Ti-O [Cai+15]	46
1.16	Diagramme de phase de Ti-H (gauche) [Wan+10] et limite de solubilité de l'hydrogène de Ti et Zr (droite) [FC09]	47
1.17	Diagramme de phase du système Zr-O [MUy99]	48
1.18	Diagramme de phase de Zr-H (gauche) et évolution de la constante de Sieverts dans une solution solide de $\alpha\text{Zr(O)}$ en fonction du contenu en oxygène (droite) [MUy99]	49
2.1	Bâti de co-évaporation (Plassys MEB 800S) utilisé pour les dépôts	52
2.2	Bâti de co-évaporation utilisé pour les dépôts - vue intérieure	53
2.3	Charges d'yttrium (gauche), de zirconium (centre) et de titane (droite) après dépôt	54
2.4	Effet de l'épaisseur déposée (gauche) et de la pression dans la chambre de dépôt (droite) sur la résistivité des films	55
2.5	Principe de la technique DRX illustrée sur deux plans horizontaux	58

2.6	Principe de la méthode 4 pointes	59
2.7	Schéma simplifié du bâti de mesures électriques in situ, adapté de la thèse de Bessouet [Bes21]	60
2.8	Photographies de la tête goniométrique de la chambre d'analyse IBIC, du porte échantillon et des porte-détecteurs.	62
2.9	Conséquences d'une collision entre les ions incidents et le matériau	63
2.10	Résultats obtenus par H.Geiger et E.Marsden : tableau montrant la relation entre le nombre de scintillations par minute et la masse atomique des éléments cibles (gauche) et graphique représentant le nombre de scintillations par seconde en fonction du nombre de feuilles d'or utilisées (droite).	64
2.11	Principe de la RBS pour la réaction $^{89}\text{Y}(^4\text{He}, ^4\text{He})^{89}\text{Y}$	65
2.12	Energie de rétrodiffusion de certains éléments en fonction de leur masse atomique avec un angle θ de 166° et une énergie incidente de 2 MeV.	66
2.13	Schéma représentant la perte d'énergie linéique dans le matériau	66
2.14	Allure d'un spectre obtenu par RBS ($E = 2000\text{keV}$, $\theta = 166^\circ$) sur le logiciel SIMNRA	68
2.15	Principe de la technique ERDA	70
2.16	Section efficace des deux réactions utilisées pour l'ERDA [KB93] [Gur16]	71
2.17	Spectres du signal RBS (a)) et ERDA (b)) obtenus avec $E = 2800\text{keV}$ à $\theta = 155^\circ$ pour la RBS et à $\theta = 30^\circ$ pour l'ERDA sur un film d'yttrium de 200 nm.	72
2.18	Schéma explicatif du protocole expérimental suivi pour la mise en oeuvre de la technique NRA in situ pour l'analyse de l'oxygène via la réaction nucléaire $^{16}\text{O}(d, \alpha)^{14}\text{N}$	74
2.19	Spectre obtenu par NRA (gauche : basse énergie, droite : haute énergie) sur un film d'yttrium de 200 nm	75
2.20	Simulation de deux couches, adapté de Martin et al. [Mar+07]	76
2.21	Schéma explicatif du protocole expérimental suivi pour la NRA in situ	78
2.22	Porte-échantillon utilisé dans la chambre d'analyse in situ	80
2.23	Cycle de température pendant les mesures de NRA in situ	81
2.24	Sections efficaces des réactions nucléaires en fonction de l'énergie dans le centre de masse [BH92].	82
2.25	Section efficace de la réaction nucléaire $\text{D}(d, p)\text{T}$ en fonction de l'énergie des deutons dans le système du laboratoire	83
2.26	Section efficace de la réaction nucléaire $^{16}\text{O}(d, \alpha)^{14}\text{N}$ dans Y et Y_2O_3 en fonction de la profondeur	87
2.27	Section efficace de la réaction nucléaire $\text{D}(d, p)\text{T}$ dans Y et Y_2O_3 en fonction de la profondeur (gauche) et tableau comparatif pour évaluer l'erreur sur la section efficace $\text{D}(d, p)\text{T}$ en fonction de la profondeur de la couche dans l'yttrium et l'oxyde d'yttrium (droite)	88
2.28	Section efficace de la réaction nucléaire $^{12}\text{C}(d, p)^{13}\text{C}$ dans Y et Y_2O_3 en fonction de la profondeur	89
2.29	Photographie du bâti de DRX in situ de la ligne SIXS de SOLEIL	91

2.30	Supports de fixation des échantillons dans la canne de transfert à gauche et de l'intérieur du SAS avec la canne de transfert à droite	92
3.1	État de surface de l'yttrium (MEB) et vue en coupe montrant la structure colonnaire d'un film d'yttrium de 190 nm.	96
3.2	Diffractogramme d'un film d'yttrium pur de 200 nm obtenu après l'étape de dépôt et indexations des pics de l'yttrium hexagonal	96
3.3	Spectre RBS obtenu pour l'échantillon d'yttrium étudié de 190 nm	97
3.4	Profils de concentration en profondeur (yttrium, oxygène, hydrogène) obtenus dans une couche mince d'yttrium évaporée de 190 nm 300 jours après dépôt.	98
3.5	Évolution du profil d'oxygène en fonction du temps de stockage sur un échantillon d'yttrium non recuit	101
3.6	Évolution des profils d'hydrogène dans un film d'yttrium en fonction du temps de stockage sous air et à température ambiante	102
3.7	Évolution de R_{\square} en fonction du temps d'exposition à l'air dans l'yttrium.	104
3.8	Évolution de l'épaisseur d'oxyde pour des échantillons d'yttrium exposés à l'air selon Burnham et Reichl [RG86].	104
3.9	Évolution de R_{\square} au moment de la remise à l'air d'un échantillon d'yttrium selon Curzon [CS78].	105
3.10	Profil de température d'un traitement thermique à 350 °C pendant 1 h	106
3.11	Diffractogramme obtenu sur un film d'yttrium après différents traitements thermiques a) 10^{-7} mbar, b) 10^{-4} mbar de H_2 , c) 10^{-3} mbar de H_2	108
3.12	Distance entre les plans cristallographiques en fonction de la température de recuit et de l'atmosphère dans la chambre	109
3.13	Variation de résistance R_{\square} en fonction de la température sous vide ou sous pression de H_2	110
3.14	Rapport du nombre d'atomes d'oxygène/hydrogène sur celui de métal en fonction de la température de recuit.	111
3.15	Concentration en oxygène et hydrogène dans une couche d'yttrium en fonction de la température de recuit sous injection d'hydrogène à 10^{-3} mbar.	112
3.16	Comparaison des rapports O/M et H/M d'un film d'yttrium avec différentes atmosphères, en fonction de la température de recuit	113
3.17	Profils de concentration dans l'yttrium en fonction de la température, sous une injection d'hydrogène de 10^{-4} mbar	114
4.1	Rapport du nombre d'atomes d'hydrogène sorbé sur celui de métal pour les alliages d'yttrium-zirconium-aluminium	118
4.2	Rapport du nombre d'atomes d'hydrogène sorbé sur celui de métal pour les alliages d'yttrium-titane	119
4.3	Image MEB obtenue sur un film de titane de 235 nm (gauche) et DRX associée (droite)	120

4.4	Spectres obtenues par RBS, NRA et ERDA, montrant respectivement les signaux de métal, d'oxygène et d'hydrogène.	121
4.5	Diffractogrammes obtenus du titane pur après traitement thermique sous injection d'hydrogène à 10^{-3} mbar	122
4.6	Spectres obtenus par NRA (a) et ERDA (b) pour un échantillon de titane et (c) évolution des aires associées au signaux d'oxygène et d'hydrogène pendant un recuit sous 10^{-3} mbar d'hydrogène.	122
4.7	Surface du zirconium (MEB)	123
4.8	Spectres bruts du zirconium non recuit obtenus par RBS, NRA et ERDA . . .	124
4.9	Signal de l'oxygène obtenu par NRA (a) et de l'hydrogène obtenu par ERDA (b) pour un échantillon de zirconium et (c) évolution des aires associées au signaux d'oxygène et d'hydrogène pendant un recuit sous 10^{-3} mbar d'hydrogène.	124
4.10	Évolution de R_{\square} en fonction du temps	126
4.11	Surface du film Y-Zr vue par MEB	127
4.12	Spectre obtenu par RBS d'un film d' $Y_{50}Zr_{50}$ d'une épaisseur de 200 nm et zoom montrant le chevauchement des signaux d'yttrium et de zirconium. .	128
4.13	Spectres bruts obtenus par NRA et ERDA du film d'yttrium-zirconium non recuit	128
4.14	Rapport du nombre d'atomes d'oxygène et d'hydrogène sur celui de métal en fonction de la température et de l'atmosphère du traitement thermique pour un film d' $Y_{50}Zr_{50}$	129
4.15	Spectres bruts obtenus par NRA et ERDA du film Y-Zr non recuit et recuit à 300 °C avec une injection d'hydrogène à 10^{-3} mbar et sans gaz	130
4.16	Images obtenues par MEB de la surface d'un film $Y_{57}Ti_{43}$ et $Y_{80}Ti_{20}$ (de gauche à droite)	131
4.17	DRX d'alliages d'yttrium-titane non recuit	132
4.18	Spectre brut obtenu par RBS d'un échantillon non recuit d' $Y_{57}Ti_{43}$ (gauche) et profil associé obtenu par combinaison des analyses RBS, NRA et ERDA (droite)	133
4.19	Rapport du nombre d'atomes d'oxygène et d'hydrogène sur celui de métal sur deux films Y-Ti de compositions différentes traités sous vide résiduel .	135
4.20	Profils de concentration en oxygène (gauche) et en hydrogène (droite) obtenus pour le film $Y_{57}Ti_{43}$ en fonction de la température et sans injection de gaz.	136
4.21	Profils de concentration en oxygène (gauche) et en hydrogène (droite) obtenus pour les deux films Y-Ti à 300 °C et sans injection de gaz.	137
4.22	Diffractogramme de $Y_{57}Ti_{43}$ recuit à une pression résiduelle de 1.10^{-7} mbar	137
4.23	Rapport du nombre d'atomes d'oxygène (gauche) et d'hydrogène (droite) sur celui de métal sur deux films Y-Ti de compositions différentes traités thermiquement sous injection d'hydrogène à 10^{-3} mbar.	139

4.24	Profils de concentration en oxygène (gauche) et en hydrogène (droite) obtenus pour les deux films Y-Ti en fonction de la température sous 10^{-3} mbar de H_2	140
4.25	Diffractogramme de $Y_{57}Ti_{43}$ recuit avec une injection d'hydrogène de 10^{-3} mbar.	140
4.26	Rapport du nombre d'atomes d'hydrogène et de deutérium sur celui de métal sur le film $Y_{57}Ti_{43}$ recuits avec une injection de deutérium à 10^{-3} mbar.	142
4.27	Diffractogramme de $Y_{57}Ti_{43}$ recuit avec une injection de deutérium de 10^{-3} mbar.	143
5.1	Évolution de R_{\square} pour un film d'yttrium pur en fonction de la température pendant une rampe de montée en température de $+5^{\circ}C/min$ avec et sans injection de H_2	146
5.2	Evolution de la résistivité d'un film de Pd/Y en fonction du temps d'exposition à une pression de 1 bar d'hydrogène	147
5.3	Évolution du nombre d'atomes d'oxygène et de carbone dans le film d'yttrium en fonction de la température sous vide résiduel	149
5.4	Suivi du pic d'oxygène (réaction $^{16}O(d, \alpha)^{14}N$) en fonction de la température pour un film d'yttrium pur sous vide résiduel par rapport au non recuit (fond gris)	150
5.5	Diffractogrammes dans le plan (gauche) et hors plan (droite) avant et après cycle thermique du film d'yttrium	151
5.6	Évolution des pics d'Y et d' Y_2O_3 pendant le palier de température à $300^{\circ}C$ à 1.10^{-7} mbar (scan hors plan)	151
5.7	Profils en concentration de l'oxygène avant et après traitement thermique à 1.10^{-9} mbar à $300^{\circ}C$	152
5.8	Évolution du nombre d'atomes d'oxygène et de carbone avec la température sous une atmosphère d'oxygène de 2.10^{-6} mbar	153
5.9	Suivi du pic d'oxygène avec la température sous une atmosphère d'oxygène de 2.10^{-6} mbar	154
5.10	Comparaison des scans obtenus avant et après traitement thermique pour un film d'yttrium sous O_2 à $1,9.10^{-6}$ mbar	155
5.11	Évolution de l'intensité des pics d'Y et d' Y_2O_3 pendant le cycle thermique sous O_2 à $1,9.10^{-6}$ mbar, obtenu par DRX in situ	156
5.12	Profils en concentration de l'oxygène avant et après traitement thermique sous O_2	157
5.13	Évolution du nombre d'atomes d'oxygène et de carbone avec la température sous une atmosphère de deutérium de 1.10^{-4} mbar	158
5.14	Évolution de l'intensité des pics d'Y et d' Y_2O_3 pendant le cycle thermique sous H_2 à 3.10^{-5} mbar, obtenu par DRX in situ	160
5.15	Évolution de l'intensité des pics d'Y et d' Y_2O_3 pendant le cycle thermique sous H_2 à 3.10^{-5} mbar, obtenu par DRX in situ	161

5.16 Spectres RBS obtenus sur des films d'yttrium après les différents cycles thermiques de DRX in situ réalisés	163
5.17 Spectres RBS obtenus après les différents cycles thermiques réalisés en NRA in situ	164
5.18 Évolution du signal de silicium pendant un cycle thermique sous D ₂ à 2.10 ⁻⁴ mbar sur un film d'yttrium obtenu	165
5.19 Profils de concentrations en oxygène, hydrogène, yttrium et titane d'un film Y ₇₄ Ti ₂₆ de 250 nm non recuit	167
5.20 Spectre RBS obtenu pour le film Y ₂₉ Ti ₇₁ de 150 nm non recuit.	168
5.21 Évolution du nombre d'atomes d'oxygène et de carbone avec la température sous vide résiduel (< 1.10 ⁻⁷ mbar) pour Y ₇₄ Ti ₂₆ et Y ₂₉ Ti ₇₁	169
5.22 Évolution du signal d'oxygène obtenu par NRA in situ sous vide résiduel sur le film Y ₂₉ Ti ₇₁ comparé au non recuit (fond gris)	170
5.23 Évolution du nombre d'atomes d'oxygène pendant le cycle thermique sous oxygène par NRA in situ pour les films Y ₇₄ Ti ₂₆ et Y ₂₉ Ti ₇₁	173
5.24 Évolution du signal d'oxygène dans le film Y ₇₄ Ti ₂₆ pendant le cycle thermique sous O ₂ à 2.10 ⁻⁶ mbar	174
5.25 Évolution du nombre d'atomes de carbone pendant le cycle thermique sous oxygène de NRA in situ pour les films Y ₇₄ Ti ₂₆ et Y ₂₉ Ti ₇₁	176
5.26 Évolution du diffractogramme en fonction de la température de traitement thermique sous oxygène à 2.10 ⁻⁶ mbar de Y ₇₄ Ti ₂₆	177
5.27 Évolution du nombre d'atomes d'oxygène en fonction de la température dans les films Y-Ti avec injection de D ₂ à 2.10 ⁻⁴ mbar.	179
5.28 Évolution du nombre d'atomes de deutérium en fonction de la température dans les films Y-Ti avec injection de D ₂ à 2.10 ⁻⁴ mbar.	180
5.29 Évolution du nombre d'atomes de carbone en fonction de la température dans les films Y-Ti avec injection de D ₂ à 2.10 ⁻⁴ mbar.	181
5.30 Évolution du diffractogramme de Y ₇₄ Ti ₂₆ en fonction de la température de traitement thermique sous hydrogène à 3.10 ⁻⁵ mbar.	182

Introduction

La sensibilité de nombreux systèmes microélectromécaniques (MEMS), tels que les capteurs résonnants ou bien les dispositifs thermiques, est dégradée si le fonctionnement ne se fait pas sous atmosphère raréfiée. Afin d'optimiser leurs performances et ainsi de limiter les pertes viscoélastiques ou par conduction, ces microdispositifs sont ainsi placés dans des boîtiers d'encapsulation pendant toute leur durée de vie (minimum 10 ans) avec une pression contrôlée et adaptée.

Deux sources de gaz prédominantes doivent alors être contrôlées : le dégazage des parois internes de la cavité pendant l'étape de soudure puis les fuites à travers le joint de scellement. Une solution technologique permettant d'obtenir une bonne qualité de vide tout au long de l'utilisation du MEMS est l'utilisation de matériaux getter. Ces matériaux ont la propriété d'être très réactifs et sont capables de piéger des gaz après activation thermique. Pendant l'étape de scellement, dernière étape du procédé de fabrication industrielle, le getter est activé et l'oxygène présent dans la couche de passivation diffuse en profondeur, laissant ainsi des sites d'adsorption disponibles en surface, menant finalement sur une diffusion de nouvelles espèces en profondeur. La pression dans la cavité est donc diminuée par une sorption des gaz dans le boîtier d'encapsulation par le matériau getter.

La miniaturisation des MEMS implique que les microstructures, par exemple des micropoutres ou des membranes, qui composent ces dispositifs sont davantage sensibles à la température de scellement du dispositif d'encapsulation et donc à la température d'activation des matériaux getter. Les techniques de scellements doivent donc être réalisées à plus basse température (< 300 °C). De plus, réduire le volume des cavités augmente la contribution des fuites, cela impose au film getter d'avoir une plus grande capacité de sorption. Selon le type de scellement utilisé, l'hydrogène ou les gaz composés de ce dernier sont fortement dégazés pendant l'étape de soudure et difficilement piégés, ainsi le getter doit être capable de sorber de l'hydrogène.

Cette thèse étudie une nouvelle famille de matériau getter à base d'yttrium pour l'encapsulation sous vide de MEMS, dans le but d'obtenir une température d'activation inférieure à 300 °C et de grande capacité de sorption aux gaz piégés dans la cavité, notamment pour l'hydrogène.

Tout d'abord, le contexte lié aux besoins actuels en termes de température et de capacité de sorption dans les boîtiers d'encapsulation sous vide pour les MEMS sera présenté. L'utilisation des getter dans ces dispositifs sera justifiée et expliquée. Un cahier des

charges pour les matériaux getter étudiés sera dressé, justifiant ainsi l'utilisation de l'yttrium dans le cadre de cette étude. Les phénomènes physico-chimiques impliqués dans les phénomènes de sorption des espèces gazeuses de la cavité seront décrits. Enfin, un état de l'art sur les études faites notamment sur l'oxydation et l'hydrogénation de l'yttrium et d'autres matériaux utilisés (Ti, Zr) au cours de cette thèse sera présenté. Nous verrons ensuite une comparaison des capacités de sorption de différents alliages à base d'yttrium étudiés dans la littérature.

Le chapitre 2 sera dédié aux techniques expérimentales utilisées tout au long de cette thèse. Cela débutera par la présentation de la méthode de dépôt des films à base d'yttrium, effectué par co-évaporation. Afin de simuler l'étape de scellement du procédé de fabrication, les matériaux ont été traités thermiquement, ainsi un bâti de traitement thermique a été utilisé en salle blanche. L'état de surface et la microstructure des films ont été analysés par microscopie électronique à balayage (MEB). Des analyses de diffraction des rayons X faites à l'IM2NP ont permis de caractériser les phases cristallines et d'étudier la formation d'oxydes ou d'hydrures. Des mesures électriques nous ont également apporté des résultats quant à l'hydrogénation et l'oxydation des films à température ambiante, après et/ou pendant le traitement thermique. Une grande majorité des résultats obtenus pour quantifier les capacités de sorption des films à base d'yttrium est l'utilisation des méthodes par faisceaux d'ions ex situ et in situ. En effet, par une collaboration avec le laboratoire CEMHTI, de nombreuses campagnes de mesures RBS (Rutherford BackScattering), NRA (Nuclear Reaction Analysis) et ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) et même NRA in situ ont été menées et ont permis d'obtenir des résultats sur la température d'activation des matériaux et des profils en profondeur, permettant ainsi de comprendre les phénomènes de diffusion des différentes espèces dans nos matériaux. Ainsi, nous rappellerons la théorie derrière l'utilisation de ces méthodes et expliquerons le traitement des données obtenues.

Le chapitre 3 sera réservé à l'étude de l'yttrium pur. D'abord le film non recuit sera analysé, ainsi la microstructure des films, les phases cristallines obtenues ainsi que le profil en profondeur de l'oxygène et de l'hydrogène seront discutés. Par un suivi dans le temps des échantillons par NRA, ERDA et par caractérisation électrique, nous étudierons l'évolution dans le temps des propriétés de sorption en oxygène et hydrogène de l'yttrium. Ensuite, les films ont été traités thermiquement sous atmosphère contrôlée, sous vide résiduel et avec des injections de gaz (H_2) et à des températures comprises entre 200 °C et 400 °C. L'évolution de la phase cristalline au cours des recuits sera étudiée, afin de détecter si une phase d'hydrure stable est créée. Les mesures par faisceaux d'ions nous permettront de comparer les capacités de sorption des films dans les mêmes conditions de recuit et d'obtenir des profils en profondeur nécessaires à la bonne compréhension des phénomènes de sorption et de compétition entre les différentes espèces sorbées.

En utilisant les mêmes techniques expérimentales ex situ du chapitre précédent, nous

étudierons cette fois-ci des alliages à base d'yttrium et de métaux de transition déjà connus dans l'univers des getter : le titane et le zirconium. Nous commencerons par rapporter les résultats sur le titane et le zirconium purs, pour comparer ensuite les températures d'activation et capacités de sorption une fois alliés à l'yttrium.

Le dernier chapitre sera réservé aux caractérisations in situ sur des films d'yttrium pur et d'yttrium-titane de différentes compositions. Trois types de caractérisations in situ ont été menés au cours de cette thèse : des mesures électriques, de la NRA, ainsi que de la DRX. Les mesures électriques nous ont permis de détecter les changements de phase et notamment l'hydruration des films en fonction de la température. La comparaison des différentes températures d'activation en fonction des échantillons étudiés ainsi que leur dynamique de sorption pendant l'activation a été réalisée par NRA in situ. Une campagne de mesures sur la ligne SIXS du synchrotron Soleil nous a offert une grande quantité de résultats quant à l'évolution des phases cristallines. Toutes ces mesures mises en parallèle nous ont permis d'étudier certains phénomènes de diffusion de l'oxygène et de l'hydrogène pendant l'activation des films getter à base d'yttrium.

1 - Les getter pour l'encapsulation sous vide de MEMS

Le vide est indispensable au fonctionnement optimal de nombreux micro-systèmes électro-mécaniques. Les accélérateurs ou les gyroscopes, sont réalisés à partir de micro ou nano-structures (poutres, membranes, ...), sujettes aux perturbations telles que les variations de température et de pression. Plus généralement, les capteurs résonnant sont sensibles aux pertes visco-élastiques et les dispositifs thermiques et/ou infrarouges sont sujets aux pertes par convection. Afin d'optimiser leurs réponses, d'améliorer leurs performances et de conserver un bon facteur de qualité, il est nécessaire de les conserver sous pression, température et atmosphère contrôlée, dans un système d'encapsulation sous vide pendant toute la durée de vie du micro-dispositif [Bos+19].

Afin d'obtenir une atmosphère contrôlée, une fine couche de matériaux getter est déposée dans la cavité du boîtier d'encapsulation. Le matériau getter agit pendant l'étape de soudure de la réalisation de ces boîtier d'encapsulation. En effet, par une augmentation de la température, l'oxygène présent dans la couche de passivation à la surface du matériau getter est dissous et diffuse en profondeur, laissant ainsi des sites actifs disponibles et prêts à accueillir de nouvelles espèces. Finalement, les espèces piégées et dégazées des parois sont adsorbées puis absorbées par le getter. Ce matériau a donc deux rôles clés : compenser le dégazage produit par l'augmentation de température du procédé de soudure ainsi que les fuites existantes et les phénomènes de perméation [YZ05] se produisant pendant toute la durée de vie du dispositif.

Dans ce premier chapitre, le principe de l'encapsulation sous vide sera rappelé, ensuite, le principe de l'effet getter ainsi que les caractéristiques seront présentés. A partir des critères requis pour le fonctionnement optimal des MEMS, le choix des métaux étudiés dans cette thèse sera justifié.

1.1 . L'encapsulation sous vide de MEMS

1.1.1 . Introduction

L'encapsulation, ou *packaging*, correspond à la dernière étape du procédé de fabrication industriel d'un dispositif MEMS. Indépendamment du MEMS utilisé, ces micro-dispositifs sont très fragiles et très sensibles à leur environnement extérieur, comme par exemple les vibrations [Yoo+11] ou bien les échanges thermiques. Le boîtier d'encapsulation a donc pour rôle de les protéger de tous les chocs liés au transport du produit, mais également des instabilités de température et de pollution atmosphérique. Une fois encapsulé, indépendamment de sa fonction, le MEMS doit pouvoir collecter et mesurer les données de l'environnement extérieur et les communiquer. Les spécificités et besoins des MEMS étant

Type de capteur	Pression de travail (mbar)	Référence
Accéléromètre	1-300	[DP14]
Magnétomètre	1 -10	[Rut+14]
Commutateur RF	10^{-4} - 10^{-1}	[DP14]
Gyroscope	10^{-4} - 10^{-1}	[DP14]
Capteur de pression absolue	10^{-4} - 1000	[DP14]
Micro-bolomètre	$<10^{-2}$	[Lem17]

Table 1.1 – Gamme de pression de travail pour différents capteurs MEMS

assez variés, un grand nombre de méthodes différentes d'encapsulation a été développé [Ten11].

Nous justifierons dans cette section le besoin en vide des micro-systèmes et nous verrons quelles solutions technologiques en matière de *packaging* sont utilisées.

1.1.2 . Fonctionnement sous vide de MEMS

Les MEMS, ou *Micro Electro Mechanical Systems*, sont des dispositifs miniaturisés combinant généralement une partie mécanique, composée par exemple de poutre ou de membrane ou plus généralement de micro-structure suspendue, et d'une partie électronique récoltant et analysant les données du système mécanique. Le secteur d'applications est très varié, il s'étend des capteurs résonants, des dispositifs optiques, de radio-fréquence, du spatial, au biomédical (laboratoire sur puce, [CLB13]).

Le coût de ces dispositifs ainsi que les contraintes d'encombrement ont entraîné la miniaturisation de ces systèmes, les rendant ainsi de plus en plus sensibles à l'environnement extérieur.

Quelques exemples du niveau de vide nécessaire à l'utilisation de certains dispositifs sont présentés dans le tableau 1.1.

La sensibilité des capteurs résonants, comme l'accéléromètre ou le gyroscope, est décrite par leur facteur de qualité. L'encapsulation de ce type de dispositif minimise les pertes visco-élastiques provoquées par les chocs et vibrations et donc d'améliore la réponse du capteur.

Dans le cadre du micro-bolomètre, les pertes par conduction thermique sont un facteur limitant sur la sensibilité du dispositif, ainsi, au-delà d'une pression de 10^{-2} mbar, la réponse normalisée sera fortement dégradée [Lem17](Fig. 1.1).

Ces exemples prouvent la nécessité d'encapsuler ces dispositifs à pression contrôlée, majoritairement sous vide primaire.

1.1.3 . Technologies d'encapsulation sous vide

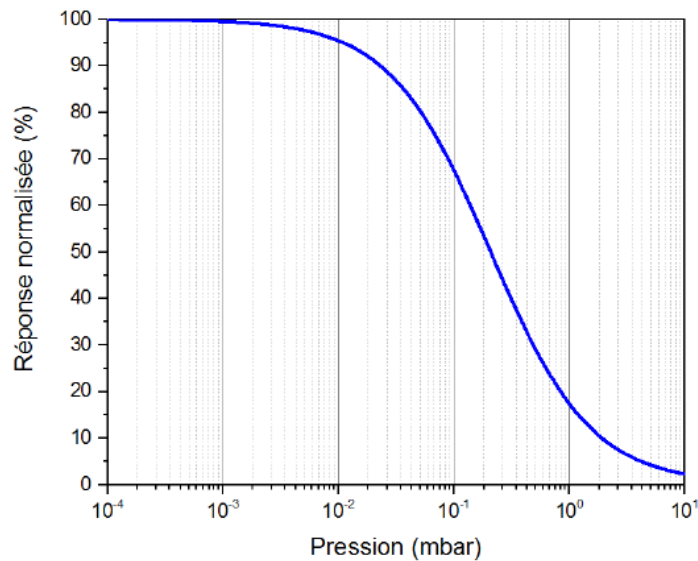


Figure 1.1 – Réponse normalisée d'un micro-bolomètre en fonction de la pression [Lem17]

La grande variété de MEMS implique une grande diversité des technologies d'encapsulation. Parmi elles, deux grandes catégories se détachent : l'encapsulation à l'échelle de la puce et celle à l'échelle du *wafer*.

La technique la plus connue à l'échelle de la puce est celle dite du *pick and place*. Le conditionnement est, comme son nom l'indique, fait puce par puce. Dans un premier temps, les micro-systèmes sont recouverts de manière individuelle par un capot et ensuite reliés par liaisons électriques sans briser l'herméticité des cavités. L'étape finale consiste à faire une découpe du substrat afin d'obtenir des puces indépendantes [Jeo+06][Jou+05]. Comparativement à un wafer, les capots individuels sont plus fragiles et plus difficile à manipuler sans dégradation, ce qui implique un coût de production plus élevé, cependant le rendement de puce non défectueuse est meilleur, puisque les capots ne sont soudés que si les puces fonctionnent [Bei13].

À l'échelle du *wafer*, un plus large choix de technologie existe, la plus connue étant celle du *wafer to wafer* (W2W). Dans ce procédé, les puces du wafer porteur (*sensor wafer*) sont recouvertes par un autre wafer (*cap wafer*) portant les capots. Après soudure avec un joint de scellement entre les puces et le capot, une étape de découpe est nécessaire pour récupérer des micro-systèmes indépendants [Spa+06] (Fig.1.2). Cette technique présente l'avantage d'être une des plus rapides et donc une des moins coûteuses, elle offre de bons résultats en terme de rendement d'herméticité mais comme le protocole n'est pas différencié, les puces non fonctionnelles sont également encapsulées.

Le capot peut également être remplacé par l'utilisation d'une couche sacrificielle qui va permettre par différentes étapes de dépôts successifs de créer la cavité de la puce

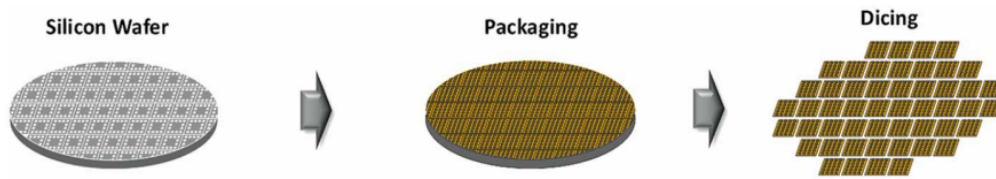


Figure 1.2 – Procédé de Wafer Level Packaging (WLP), *adapté de [Hun21]*

[Zek+13]. Cette méthode a l'avantage d'offrir un large choix de forme de cavité totalement adaptée à l'application du MEMS.

Les avantages en terme de coût et de technologie de la méthode W2W en fait l'une des plus utilisées.

1.1.4 . Sources de gaz

L'encapsulation du MEMS est réalisée dans un four de scellement sous vide. A l'issue du procédé d'encapsulation, le MEMS est contenu dans une cavité sous vide constituée du capot et du joint de scellement. Le nombre et la nature des molécules de gaz définissent le vide instauré dans cette cavité.

Les molécules de gaz piégées dans la cavité proviennent de différentes sources intervenant à différentes étapes du procédé de fabrication industrielle. D'abord, l'étape de scellement de la micro-cavité implique une augmentation de température et donc un fort dégazage des parois internes. Ensuite, une fois la cavité scellée, deux types d'échanges de gaz se produisent entre l'intérieur (sous vide) et l'extérieur de la cavité (à pression atmosphérique) : les fuites et la perméation (Fig.1.3). Ces sources ont pris davantage d'importance avec la miniaturisation des dispositifs et des boîtiers d'encapsulation [Gan+09].

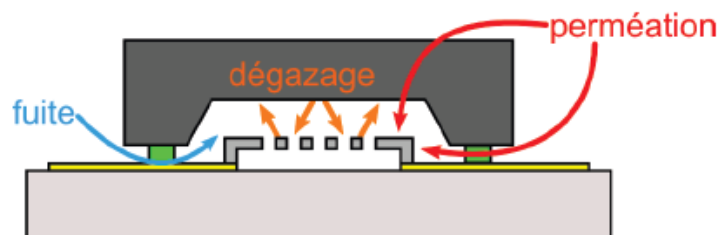


Figure 1.3 – Sources de gaz dans les boîtiers l'encapsulation[Ber13]

La variation de pression interne dans une cavité d'encapsulation au cours du temps est une combinaison des trois composantes mentionnées ci-dessus, le dégazage, les fuites et la perméation :

$$V \frac{dP_{\text{int}}}{dt} = \sum_j \pi_j A_j + L_{\text{Tot}} + \sum_i \tau_i A_i, \quad (1.1)$$

Avec :

V , le volume de la cavité

π_j , le taux de perméation

A_j , surface d'échange de perméation

L_{Tot} , le taux de fuite

τ_i , le taux de dégazage

A_i , la surface interne

1.1.4.1 . Dégazage

Dans une encapsulation sous vide, toutes les parois internes, comme la surface du capot, le joint de scellement, ou même le micro-système sont une source de dégazage. Ce phénomène occupe la part la plus importante de la pression résiduelle de la cavité après scellement. Le taux de dégazage est dépendant de multiples paramètres dont les principaux sont le type scellement choisi et sa température [Lem17].

Dans sa thèse, Bessouet étudie l'augmentation de pression en fonction du taux de dégazage (Fig. 1.4).

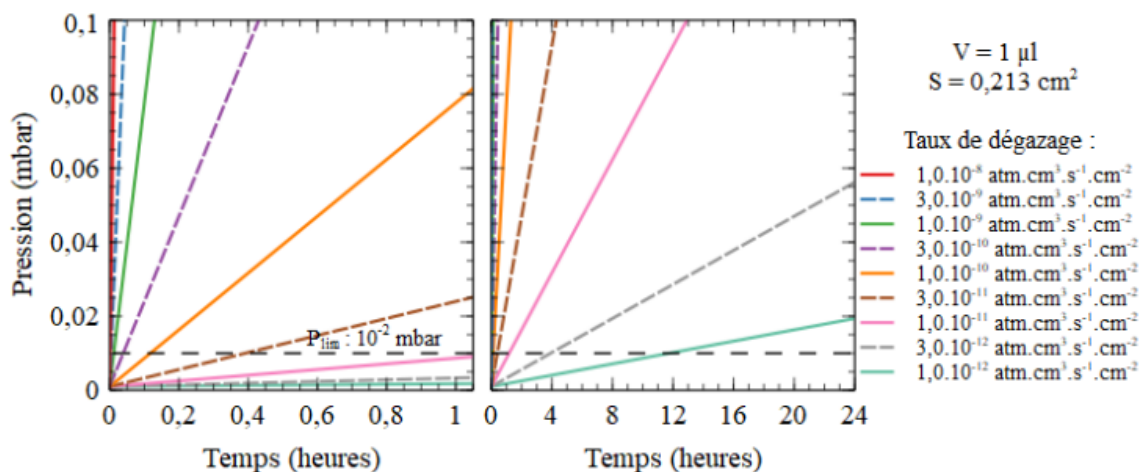


Figure 1.4 – Remontée de pression en fonction du temps dans un boîtier d'encapsulation de 1 µL en fonction du taux de dégazage [Bes21]

Il montre qu'avec une cavité de volume 1 µL, initialement à 10^{-3} mbar, en prenant un faible taux de dégazage, par exemple inférieur à 10^{-12} atm.cm³.s⁻¹.cm⁻², la pression résiduelle dépasse la limite des 10^{-2} mbar après un temps de stockage très court (12 jours) [Bes21]. Étant donné que cette pression est un seuil à ne pas dépasser pour un

grand nombre de MEMS afin d'obtenir une sensibilité correcte, cela montre l'importance de trouver une solution technologique permettant d'éliminer ces molécules.

Les gaz généralement responsables de la détérioration du niveau de vide par dégazage sont les suivants : H₂, O₂, H₂O, N₂, CO et CO₂, ainsi que les hydrocarbures et des gaz nobles parfois utilisés pendant le procédé de scellement. Dépendamment du type de packaging, la part d'hydrogène peut être élevée, de plus de 25% de la pression résiduelle [Lon+06] à plus de 50% [MSLo3] [Lem17].

1.1.4.2 . Les fuites à travers le joint de scellement

Les gaz prépondérants dans le cas des fuites à travers le joint de scellement sont ceux présents dans l'air, soit majoritairement le N₂, O₂, H₂O. Le taux de fuites dans la cavité dépend du type de scellement choisi.

Le taux de fuite dans un boîtier d'encapsulation MEMS sous vide stocké à l'air ambiant s'exprime par la relation :

$$L_{Tot} = B(P_{ext} - P_{int}) \quad (1.2)$$

Avec :

B, la conductance de la fuite

Dans le cas où la pression interne est faible par rapport à la pression, les fuites sont constantes dans le temps.

D'après la littérature et dans le cadre de notre application, l'ordre de grandeur du taux de fuite est compris entre 10⁻¹⁶ et 10⁻¹² atm.cm³.s⁻¹ [Bes21].

1.1.4.3 . Le phénomène de perméation

La perméation représente la plus faible contribution à la pression totale de la cavité. Dans ce processus, les molécules gazeuses traversent les parois du boîtier par adsorption sur les parois externes, éventuelle dissociation puis diffusion à travers la paroi, éventuelle recombinaison puis désorption de la paroi interne. Le taux de perméation par unité de surface d'échange pour un gaz j dépend de deux paramètres : l'épaisseur des parois de la cavité, notée e et la différence de pression interne, notée P_{int} et externe P_{ext}. La relation s'écrit [Bos+19] :

$$\pi_j = \frac{K_i}{e} (P_{ext} - P_{int}) \quad (1.3)$$

Avec :

K_i, la perméabilité du matériau de la paroi

Plus la pression à l'intérieur de la cavité est faible et plus la contribution du phénomène de perméation sera constant dans le temps.

Pour le silicium et les métaux, il a été montré que la perméabilité n'est significative que pour l'hydrogène (H_2) et l'hélium (He) [Per73] et à haute température. Par exemple, pour le titane à 500 °C, la perméabilité à l'hydrogène est de $2,9 \cdot 10^{-8} \text{ mol } H_2 \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1/2}$ [Nem19]. La perméabilité de l'hydrogène peut être plus élevée dans certains milieux, notamment en atmosphère humide puisque les sources d'hydrogène sont plus nombreuses. Dans le cas des verres, céramiques ou polymères, la perméation est plus importante.

Des solutions technologiques pour diminuer l'effet de la perméation ont été testées. L'utilisation de trois couches de capot d'encapsulation au lieu d'une seule agit comme une barrière à la perméation de la vapeur d'eau [ZW11]. Des encapsulations à base de résine époxy, en raison de leur faible perméabilité au gaz, ont également démontrées de bons résultats, avec un taux de perméation de $10^{-17} \text{ m}^3/s$ pour une cavité accueillant un gyroscope de volume égal à $1,4 \text{ cm}^3$ [Ger+01].

1.1.5 . Une solution technologique : le getter dans les boîtiers d'encapsulation

Une solution technologique communément utilisée pour contrer les remontées en pression est l'utilisation de getter. Dans le flux de processus de fabrication du dispositif MEMS, cela implique l'ajout d'une étape de dépôt de matériau getter sur le capot avant de réaliser l'étape de scellement entre la partie MEMS et la partie capot. De manière simplifiée, un boîtier d'encapsulation se présente comme celui montré dans la figure 1.5.

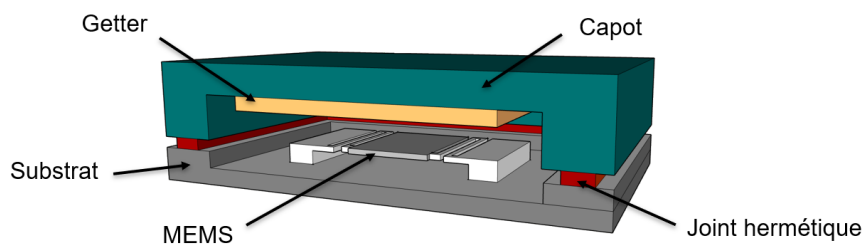


Figure 1.5 – Vue en coupe simplifiée d'un boîtier d'encapsulation MEMS sous vide avec l'utilisation de getter

De nombreuses études montrent que l'utilisation de matériau getter au sein du boîtier d'encapsulation améliore le coefficient de qualité du micro-système. Pour Sparks, la réponse est améliorée d'un facteur 200 et la pression obtenue se rapproche des 10^{-3} mbar , contre 1,8 mbar sans getter [Spa+06]. Marinis montre également que l'ajout de matériau getter à base de titane, zirconium, vanadium et fer activé à 400 °C permet au facteur de

qualité d'être maintenu constant pendant plusieurs années [MSLo3](Fig. 1.6).

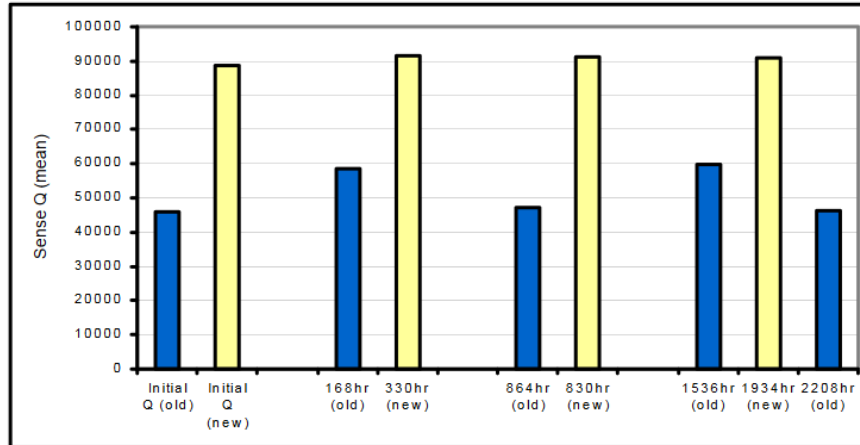


Figure 1.6 – Coefficient de qualité moyen obtenu pour des lots gyroscopes avant/après vieillissement thermique à 125 °C (old : sans getter, new : avec getter) [MSLo3]

Des matériaux getter ont déjà prouvé leur efficacité pour certaines applications MEMS précédemment évoquées. Nous étudierons dans cette thèse une famille de nouveaux matériaux getter à base d'yttrium.

1.1.5.1 . Cahier des charges du getter

La pression est d'abord limitée par le dégazage provoqué par l'étape de scellement et ensuite par les fuites lors de toute la durée de vie du MEMS. Il faut donc établir des critères qui nous permettront de respecter un cahier des charges afin de déterminer une solution de sorption de ces molécules. Les critères à respecter sont les suivants :

- Compatible avec un faible volume de cavité : < 1 μ L.
- Faible température d'activation : < 300 °C . Pour les applications visées, la température ne doit pas être trop élevée pour ne pas endommager le micro-système. De plus, réduire cette température est également un moyen de réduire le coût de fabrication tout en permettant une durée d'activation plus longue [Bos+19]. Elle doit également être compatible avec les températures de scellement.
- Assurant une durée de vie du dispositif : > 10 ans. Cette condition implique au getter d'être réactif avec de grande capacité de sorption [CS16].

1.1.5.2 . Estimation du nombre de molécules à piéger par le getter

En incorporant un matériau getter au boîtier d'encapsulation, une nouvelle composante, cette fois négative, entre en jeu dans le bilan des transferts de molécules au sein de la cavité. L'équation devient :

$$V \frac{dP_{int}}{dt} = \sum_j \pi_j A_j + L_{Tot} + \sum_i A_i \tau_i - P_{int} S_g A_g, \quad (1.4)$$

Avec :

S_g , le taux de pompage par unité de surface du getter

A_g , la surface du getter

Il a été estimé par Bosseboeuf [Bos+19] que la variation de pression sur 10 ans dans un volume de 1 μL avec un taux de de génération de gaz total de $10^{-15} \text{ atm.cm}^3.\text{s}^{-1}$ représente une augmentation de pression dans la cavité de 0,3 mbar sans getter. L'objectif à atteindre avec le getter étant de 10^{-2} mbar, le getter doit sorber environ $2,42.10^{14} \text{ mol/cm}^3$ (en supposant que la loi des gaz parfait s'applique au sein de la cavité) (Fig. 1.7).

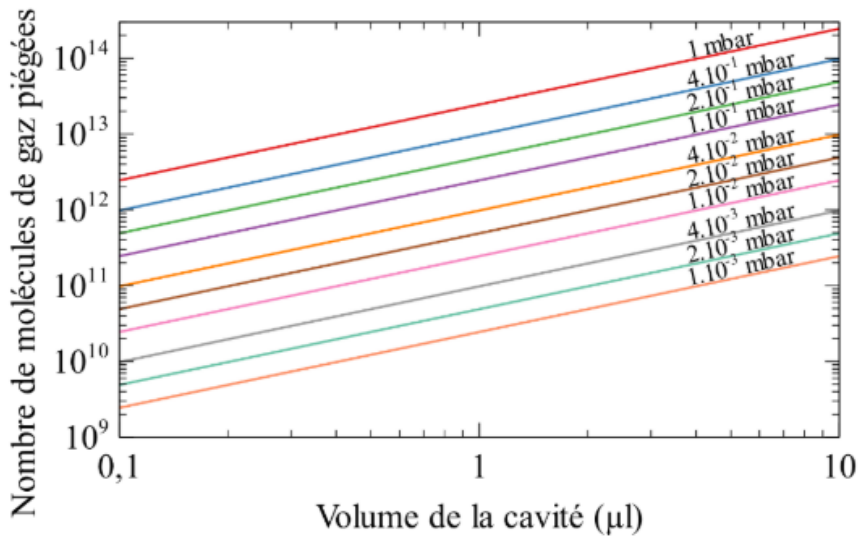


Figure 1.7 – Quantité de molécules de gaz parfait piégées en fonction du volume de la cavité et de la pression interne [Bes21]

1.2 . Les matériaux getter

La conception d'un matériau getter repose sur sa capacité à sorber des molécules gazeuses après activation.

Dans cette section, le principe théorique de l'effet getter appliqué au packaging MEMS sera détaillé, suivi par les mécanismes physico-chimiques intervenant.

1.2.1 . Principe de l'effet getter

1.2.1.1 . Qu'est-ce qu'un getter ?

Afin de donner une définition de ce qu'est un matériau getter, nous devons commencer par rappeler les différents phénomènes d'interactions intervenant entre un solide et un gaz (fig. 1.8). Les molécules de gaz peuvent réagir à travers différents phénomènes avec une surface [Ferg8] :

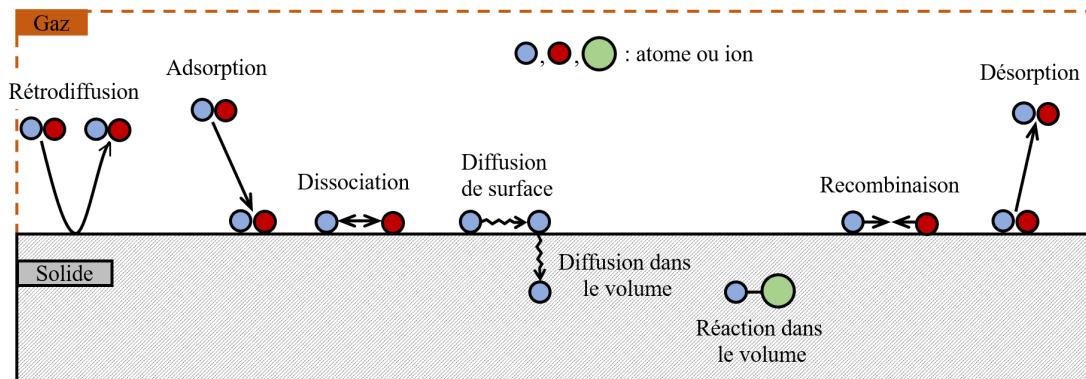


Figure 1.8 – Interactions entre un solide et un gaz

- la rétrodiffusion : la molécule ou l'atome rebondit à la surface du film ;
- l'adsorption : la molécule ou l'atome est capturé à la surface par le film ;
- la dissociation : les molécules se séparent pour laisser place à d'autres molécules plus petites ou à des atomes ;
- la diffusion de surface ou dans le volume : déplacement à la surface d'une molécule ou d'un atome adsorbé et pénétration dans le volume (de la surface à la profondeur ou de la profondeur à la surface) ;
- la réaction dans le volume : formation de liaisons chimiques stables au sein du solide ;
- la recombinaison : opération contraire à la dissociation : des molécules ou des atomes s'associent ;
- la désorption : une molécule adsorbée est libérée de la surface.

Parmi tous ces mécanismes, certains comme l'adsorption, la dissociation augmentent le nombre de molécules ou d'atomes contenus dans le film. Par opposition la désorption et la recombinaison tendent à diminuer cette quantité. Un film est qualifié de "getter" si les phénomènes permettant l'augmentation du nombre de molécules dans le film prévalent sur ceux le diminuant.

En d'autres termes, si nous considérons une quantité finie de gaz dans une cavité, le getter a la capacité de diminuer la pression par un phénomène de sorption des molécules de gaz.

Les mécanismes physico-chimiques évoqués dans cette partie sont détaillés dans la suite.

1.2.1.2 . Adsorption et réactions de surface

Deux types d'adsorption sont à distinguer par leur degré de force d'interaction : la physisorption et la chimisorption.

La physisorption est provoquée par les forces de Van der Waals, avec des énergies de liaison plutôt faibles, inférieures à 10 kJ.mol^{-1} , soit $0,4 \text{ eV/molécules}$. Les molécules ou atomes sont donc faiblement liés à la surface du solide et ne réagissent pas avec, ce qui rend le phénomène réversible avec une potentielle désorption très rapide.

La chimisorption résulte en la création de liaison chimique (ionique, covalente, métallique) entre les molécules adsorbées, qui sont donc fortement liées aux atomes de surface, rendant ainsi le phénomène irréversible (ou difficilement réversible). Une étape de dissociation peut intervenir, ce qui n'est pas le cas pour une physisorption. L'énergie nécessaire pour ce phénomène est supérieure à 10 kJ.mol^{-1} . La chimisorption est plus difficile à obtenir puisqu'elle requiert des conditions plus spécifiques, dépendant de la surface du film et des molécules de gaz, notamment l'affinité chimique du getter avec l'espèce à sorber [Beng99].

Le temps de séjour moyen $\tau_{\text{séjour}}$ d'une molécule ou d'un atome adsorbé à la surface d'un solide avant d'être désorbé s'écrit :

$$\tau_{\text{séjour}} = \tau_0 e^{\frac{E_d}{RT}} \quad (1.5)$$

Avec :

τ_0 , la période d'oscillation de la molécule

E_d , l'énergie de désorption

R, la constante de gaz parfait

T, la température

Le tableau suivant montre quelques exemples de temps de séjour caractéristiques pour certaines molécules adsorbées 1.2.

La surface du film est donc un système évoluant dans le temps, avec un échange continu de molécules qui arrivent et qui partent. Lorsque ces espèces sont liées à la surface, elles occupent des sites d'adsorption, qui peuvent se transformer provisoirement en sites vides lorsque la molécule est désorbée. Le taux de recouvrement, noté θ , s'exprime sous la forme suivante :

$$\theta = \frac{N_{occ}}{N_{tot}} \quad (1.6)$$

Énergie (kcal/mol)	Molécules ou atomes	τ séjour (s)
0.1	He	$1.2 \cdot 10^{-13}$
1.5	H ₂ (physisorbé)	$1.3 \cdot 10^{-12}$
3.5-4	Ar, CO, N ₂ , CO ₂ (physisorbé)	$1 \cdot 10^{-11}$
20	H ₂ (chimisorbé)	100
30	CO (chimisorbé) sur Ni	$4 \cdot 10^9$ (> 100 ans)

Table 1.2 – Temps de séjour moyen des molécules adsorbées à 23 °C pour différentes valeurs d'énergie de liaison (avec $\tau_0 = 10^{-13}$ s) [Ben+01]

Avec :

N_{occ} , le nombre de sites d'adsorption occupés

N_{tot} , le nombre total de sites d'adsorption du film

Si le getter n'est pas activé, qu'il n'y a pas de sorption, le taux de recouvrement est égal à 1 [Lem17].

Ces valeurs caractéristiques montrent l'importance pour un getter d'être suffisamment réactif en surface afin de favoriser la chimisorption et avoir un temps de séjour des molécules favorisant ensuite une potentielle diffusion dans le volume.

1.2.1.3 . Getter évaporables et non évaporables

Deux familles de matériaux getter sont utilisées : les getter dits évaporables et les non évaporables (NEG).

Dans la première catégorie, le getter est chauffé jusqu'à sa température de sublimation, permettant ainsi l'évaporation du matériau. Si le matériau est saturé, un nouveau dépôt est réalisé. C'est par effet getter qu'un dépôt très court de titane (quelques secondes) dans la chambre d'un bâti de dépôt diminue la pression résiduelle.

Pour les NEG, il n'y a pas d'étape d'évaporation, les gaz réagissent avec la surface d'échange du matériau. Par une augmentation de température permettant d'atteindre les énergies de diffusion, les atomes d'impuretés sont diffusés en profondeur. La diminution de la pression dans la cavité se fait donc par la diffusion d'atomes de surface dans le volume.

Dans le cadre de l'application de l'encapsulation sous vide de MEMS, les getter évaporables ne sont pas adaptés au procédé de fabrication [RK19]. Dans la suite de ce manuscrit, nous discuterons seulement le cas des NEG.

1.2.1.4 . Activation du matériau

Le matériau getter non évaporable est chauffé jusqu'à déclenchement du processus d'activation. L'oxygène et les autres atomes d'impuretés constituant la couche de passivation en surface diffusent dans le volume, entraînant la dissolution de cette couche. Cela régénère des sites actifs en surface capables de capturer des molécules de gaz par chimisorption et ainsi de réduire la pression dans la cavité (Fig. 1.9).

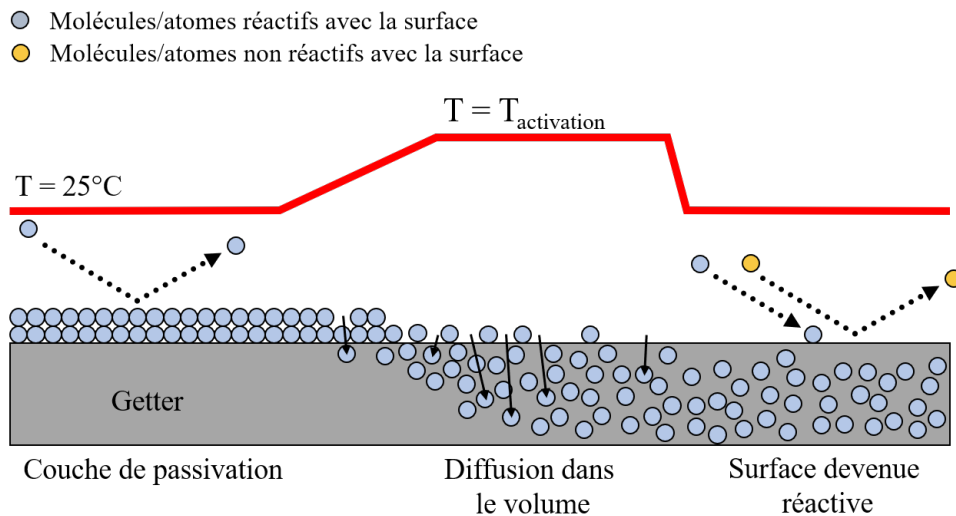


Figure 1.9 – Processus d'activation d'un matériau getter

Deux critères sont donc importants pour discuter l'activation d'un getter : la température d'activation et sa durée.

Température et durée d'activation :

Plusieurs définitions de la température d'activation sont utilisées dans la littérature. Comme cette grandeur sera utilisée comme critère de comparaison entre les différents échantillons getter étudiés dans cette thèse, il est important d'en donner une définition précise.

Dans le cadre de cette thèse, la température d'activation correspond à la température à laquelle la dissolution de la couche de passivation a généré un nombre suffisant de sites actifs pour se traduire par un effet de sorption mesurable par une technique d'analyse. Cette température est donc dépendante de la technique d'analyse employée et des conditions expérimentales d'activation (temps, température, pression). Par exemple, A propos de la durée, selon les applications d'un getter, la durée du traitement thermique d'activation varie de quelques minutes ou dizaines de minutes (cas de l'activation pour un

packaging MEMS [Bu+12]) à un voire plusieurs jours (cas des lignes de faisceaux des accélérateurs à particules [CK01]). Il est donc important lorsque la notion de température d'activation est employée de l'associer à un protocole expérimental bien déterminé.

1.2.1.5 . Diffusion dans le volume

Dans cette section, le processus de diffusion sera rappelé dans le cas du matériau cristallin ou amorphe et polycristallin.

Cas du solide monocristallin :

La diffusion dans un solide, en considérant une seule direction, est modélisée par les lois de Fick, qui s'écrivent :

$$J = -D \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (1.7)$$

$$\frac{\partial C_i(x, t)}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 C_i(x, t)}{\partial x^2} \quad (1.8)$$

Avec :

J, le flux d'atomes

D, le coefficient de diffusion

C_i , la concentration de l'espèce

Le première loi de Fick (Eq. 1.7) montre que si un gradient de concentration existe dans un solide, cela entraîne un flux d'atomes qui tend à l'homogénéiser. Le signe négatif montre que le déplacement se fait vers la concentration la plus faible.

La seconde loi de Fick (Eq. 1.8) décrit le phénomène de diffusion dans le cas d'un régime transitoire.

Le coefficient de diffusion dépend de la température et suit une loi d'Arrhénius s'écrivant :

$$D(T) = D_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (1.9)$$

Avec :

D_0 , une constante de diffusion qui dépend de l'élément diffusant et du métal

T, la température

E_a , l'énergie d'activation de la diffusion

De nombreuses solutions analytiques de la seconde loi de Fick ont été étudiées (Eq. 1.8). Afin d'étudier la diffusion dans les matériaux getter, deux cas d'études sont intéressants : d'abord la diffusion d'un élément dans un solide à quantité constante, ensuite à

concentration surfacique constante.

Diffusion d'un atome dans un solide à quantité constante ou concentration surfacique constante :

Supposons un solide semi-infini avec une quantité d'espèce diffusante constante en fonction du temps, notée S_0 et concentrée en surface à $t = 0$. Cela correspond au cas où aucun nouvel apport de gaz n'est fait pendant ce recuit. L'équation du profil de concentration dans une seule direction x s'écrit :

$$C_c(x, t) = \frac{S_0}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (1.10)$$

Si nous considérons maintenant que le flux d'atomes est constant au cours du temps, que la surface du film mince possède donc une concentration constante, notée C_S pendant toute la durée du recuit, alors l'équation du profil de concentration s'écrit :

$$C_c(x, t) = C_S \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (1.11)$$

Avec :
erfc, la fonction erreur complémentaire

Les profils de concentration de ces deux solutions analytiques sont montrés dans la figure 1.10. Comme attendu, dans le premier cas, le gradient de concentration tend à s'homogénéiser dans la couche, ainsi la concentration diminue en surface et augmente en profondeur au cours du temps. Dans le second, le phénomène est identique, ainsi la concentration en profondeur est plus importante.

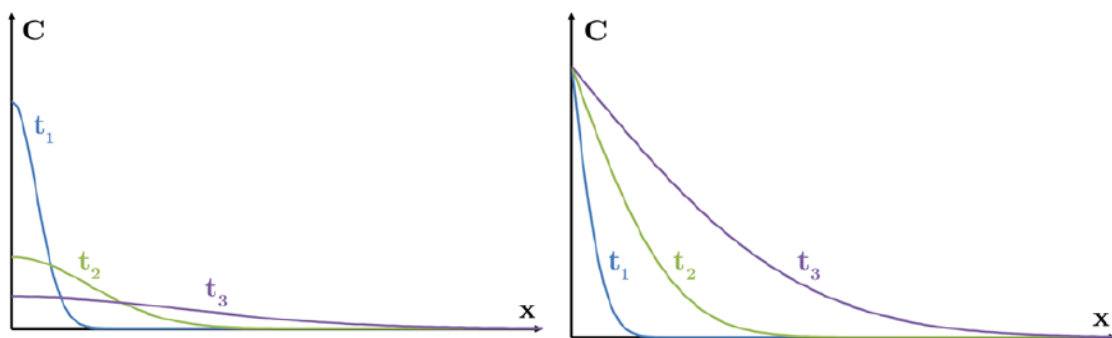


Figure 1.10 – Solutions analytiques de la diffusion dans un solide semi-infini à quantité constante (gauche) et à concentration surfacique constante (droite) [Ten11]

Diffusion dans un matériau polycristallin

Les différentes études sur les matériaux composés de grains et de joints de grains ont démontré que la diffusion y est plus rapide que dans les matériaux cristallins ou dans les matériaux *bulk* [MON11]. En effet, les joints de grains et les potentielles dislocations sont des modes de diffusion bien plus rapides que les grains [Fis51]. Dans le cas des getter activés à basse température, la diffusion se fait donc essentiellement par les joints.

Plusieurs types de cinétique de diffusion à travers les joints de grains ont été établis [Bel+12]. Les différents modèles reposent sur la comparaison entre la longueur de diffusion de l'espèce dans le solide, notée $L_D(t, T) = \sqrt{D(T)t}$, et la largeur du joint de grains δ ou de grain d :

- Si $L_D > 2,5d$: la diffusion passe dans un premier temps par les joints de grains mais se propage ensuite rapidement dans les grains.
- Si $5\delta < L_D < d/3$: la diffusion se fait majoritairement dans les joints de grains et très légèrement dans les grains.
- Si $L_D < \delta/10$: la diffusion se fait uniquement dans le joint de grains.

Pendant le phénomène de sorption, il est possible que le film atteigne une quantité seuil, qui définit le début de cristallisation de phase cristalline, on parle alors de limite de solubilité.

Les deux grandeurs d'intérêts pour caractériser la diffusion de l'espèce gazeuse dans le métal sont donc la longueur de diffusion ainsi que la solubilité limite.

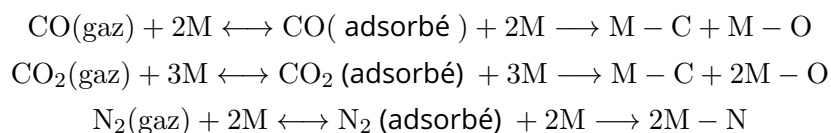
1.2.1.6 . Interaction entre getter et gaz résiduels

Il faut distinguer trois catégories de gaz : les gaz pouvant réagir avec la surface du getter (gaz actifs), les hydrocarbures et les gaz nobles.

Gaz actifs :

H_2 , H_2O , CO , CO_2 , O_2 et N_2 sont considérés comme des gaz actifs. Ils ont le pouvoir de réagir avec la surface du getter et de créer des liaisons chimiques fortes.

Les molécules CO , CO_2 , O_2 et N_2 seront adsorbées puis dissociées à la surface du film, selon les réactions suivantes [Ten11] [Kulog] :



H_2O sera d'abord dissocié en H_2 et O . Au vu de sa faible taille atomique, le cas de l'hydrogène est particulier et dépend des conditions de pression et de température mais également de la concentration des espèces dans le volume. Il peut être sorbé de manière réversible. Les métaux ont généralement la capacité de sorber de l'hydrogène, la

différence entre eux se fait en terme de quantité sorbée. Alors que les autres atomes diffusent en se déplaçant d'un site vacant à un autre, l'hydrogène peut occuper des sites interstitiels et diffuser ainsi dans le métal [Wip01].

Hydrocarbures :

Ces molécules, comme par exemple le CH₄, ne sont pas connues pour être réactives, ainsi l'adsorption par chimisorption à la surface du getter est moins favorisée. Pour l'encourager, il faut réussir à dissocier les molécules, ce qui peut être fait par un échauffement.

Gaz nobles :

Les gaz nobles, comme l'argon, ne peuvent pas être sorbés par les getters, car ce sont des molécules inertes qui ne réagissent pas avec la surface. Pendant les procédés de fabrication de couches minces par pulvérisation, il est commun d'utiliser ce type de gaz. Le taux de dégazage pour ce type de gaz des surfaces du boîtier d'encapsulation MEMS doit donc être réduit au minimum avant l'étape de scellement hermétique, par exemple par des traitements thermiques de dégazage [Fer98].

1.3 . Choix des matériaux

Les films getter non évaporables étudiés sont principalement basés sur un élément pur ou des alliages de métaux de transition de la colonne IV (Ti, Zr, Hf) et V (V, Nb, Ta), en raison de leur grande solubilité ou de leur grande diffusivité pour l'oxygène. Ces alliages ont également été alliés avec des terres rares ou un mélange de ces éléments pour réduire la température d'activation [SR15], et/ou alliés avec un élément catalyseur comme le Co [XIO21] ou de l'Al [SAN20] ou d'autres éléments pour améliorer leurs propriétés de dissociation des molécules. Lorsque des films métalliques purs NEG sont utilisés, ils sont souvent combinés avec une sous-couche et/ou une surcouche ou multicouches. D'autres familles de getters à base de Li et de Ba aux caractéristiques prometteuses ont également été proposées [CS16] mais ne se sont pas encore répandues dans les communautés UHV et MEMS [Bos+19].

Le dihydrogène étant difficilement absorbé par les matériaux getter (car absorbé de manière réversible avec la température), l'objectif est de trouver un matériau capable de le sorber et de le piéger irréversiblement, en plus de conserver des capacités de sorption permettant de sorber les autres molécules de gaz. Les critères les plus importants pour caractériser un getter pour la sorption d'une espèce sont les suivants :

- enthalpie d'adsorption élevée (chaleur de formation)
- longueur de diffusion élevée
- solubilité limite élevée

- la stabilité de la couche de l'oxyde de surface.

La chaleur de formation de l'oxyde ainsi que la longueur de diffusion de l'oxygène pour quelques métaux déjà utilisés en tant que getter sont montrées dans la figure 1.11. Ces deux histogrammes montrent que l'yttrium présente des valeurs plus élevées sur ces deux critères que les autres matériaux, aux propriétés getter bien connues et établies.

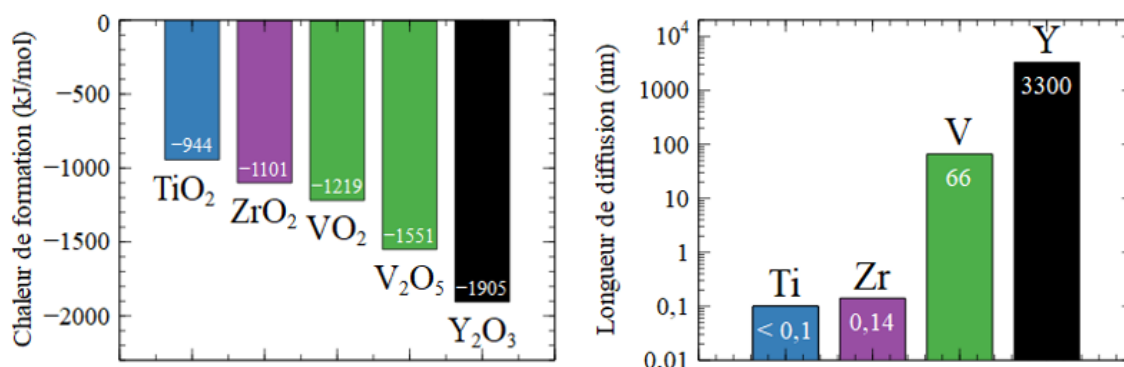


Figure 1.11 – Chaleur de formation de quelques oxydes et longueur de diffusion obtenue pour l'oxygène à 250°C pendant 2h [Bes21]

Cependant, la solubilité limite de l'oxygène dans l'yttrium est bien plus faible que les autres métaux de transition, elle est ainsi 100 fois plus faible que pour le titane.

Élément	Y	Zr	Ti	V
Solubilité limite O (%)	0,33	29	33	3,5

Table 1.3 – Solubilité limite de l'oxygène à 250°C de quelques métaux

L'yttrium est particulièrement intéressant par sa limite de solubilité élevée (20 %), sa chaleur de formation pour l'hydrogène (Tab. 1.4) et de sa capacité à former facilement un hydrure, YH₂, très stable au-dessus de cette limite [Hui+96a][CS78].

Élément	Y	Zr	Ti	V
Chaleur de formation (kcal/mol H)	-20	-12,2	-10,8	-7,4

Table 1.4 – Chaleur de formation pour l'hydrogène

Enfin, l'yttrium sera également étudié en alliage avec des métaux de transition. La figure 1.12 montre en bleu les métaux possédant une grande affinité avec l'hydrogène. Par rapport à ce critère, l'yttrium semble très prometteur. Dans une moindre mesure, le titane et le zirconium semblent être également prometteurs.

Les matériaux getter étudiés au cours de cette thèse sont centrés sur l'yttrium et certains alliages à base d'yttrium Y-Ti et Y-Zr. Dans les sections suivantes, les propriétés des

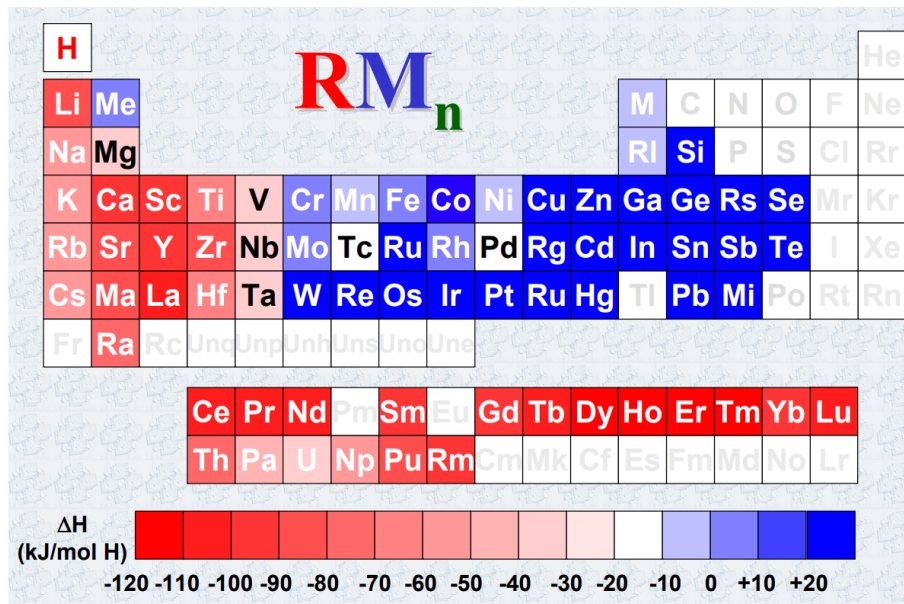


Figure 1.12 – Tableau périodique des éléments et leur chaleur de formation en hydrures. [SOL]

métaux purs quant à la sorption d'oxygène et d'hydrogène seront discutées. Enfin, un état de l'art sur les alliages à base d'yttrium sera présenté.

1.3.1 . L'yttrium

1.3.1.1 . Sorption d'oxygène

L'yttrium appartient à la famille des métaux de transition de la colonne III, il est considéré comme une terre rare tout comme la famille des lanthanides et le scandium.

Ce métal, notamment son hydrure, est étudié pour des applications sur les cellules solaires [Mon+11] mais aussi pour la réalisation de LASER dans le domaine optique.

Peu d'études sur l'yttrium pour l'application de l'encapsulation sous vide ont été réalisées. Toutefois, Bessouet a montré l'évolution du nombre d'atomes d'oxygène sorbé par un film d'yttrium en fonction de la température après traitement thermique dans un four tubulaire sous argon (Fig. 1.13)[Bes+21]. Le nombre d'atomes d'oxygène est proche de $100 \cdot 10^{15} \text{at./cm}^2$ dans le film non recuit, il est essentiellement présent en proche surface. À partir de 250 °C, le film sorbe de l'oxygène et le profil montre une incorporation en profondeur, indiquant que le film a été activé. À plus hautes températures, le film semble être saturé en oxygène, un plateau homogène autour de 60 % est atteint. Le diagramme de phase de l'yttrium [Oka11] présentant un seul oxyde stable, Y_2O_3 qui est de structure cubique, au vu du taux d'oxygène dans le film, cet oxyde a du être formé.

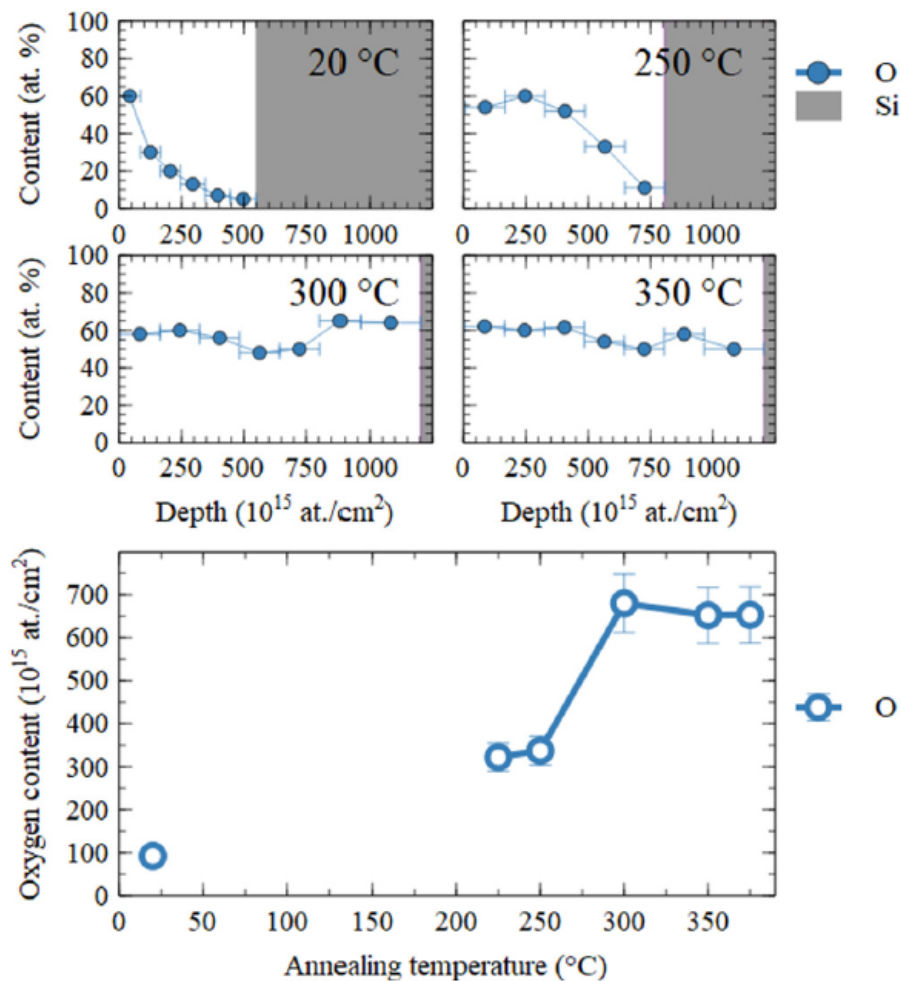


Figure 1.13 – Contenu en oxygène d'un film d'yttrium pur de 160 nm, équivalent à $460 \cdot 10^{15}$ at./cm² de métal, recuit pendant 1 heure sous argon, *adapté de [Bes+21]*

Cette étude confirme la faible température d'activation de l'yttrium, inférieure à 300 °C et son affinité avec l'oxygène.

1.3.1.2 . Sorption d'hydrogène

Dans les mêmes conditions expérimentales que celles de la section précédente, l'yttrium est capable de sorber de l'hydrogène à une température inférieure à 300 °C, avec un nombre d'atomes obtenus d'environ $360 \cdot 10^{15}$ at./cm² à 300°C pour le même film [Bes21].

Le diagramme de phase nous montre que l'yttrium présente plusieurs phases cristallines possibles avec l'hydrogène. Ce métal possède la particularité de pouvoir incorporer de l'hydrogène (hydrogénation) à hauteur de 20% à température ambiante dans ces sites interstitiels, avant la précipitation d'une phase cristalline YH₂ (hydruration).

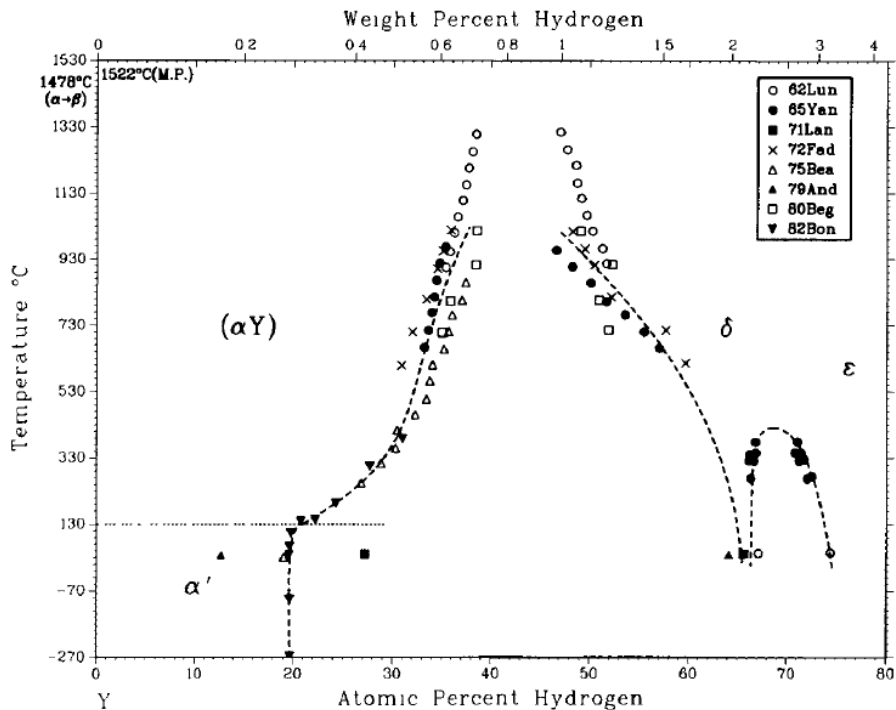


Figure 1.14 – Diagramme de phase de Y-H [Kha88]

1.3.2 . Le titane

Le titane est un métal de transition énormément utilisé dans le domaine des getter. Il peut être utilisé seul ou bien comme élément d'alliage, comme dans ce travail.

1.3.2.1 . Oxydation du titane

La variété d'oxyde de titane la plus stable sous condition atmosphérique est le rutile. À température ambiante, une couche de passivation de quelques nanomètres de type TiO_2 se forme très rapidement à la surface du Ti [Tem11], ce qui le protège notamment de la corrosion. Ce diagramme de phase nous permet de voir que d'autres oxydes de titane peuvent exister à plus hautes températures, par exemple le Ti_3O ou bien le Ti_2O [Cai+15] (fig. 1.15). Nous ne nous attendons pas à obtenir ces oxydes puisque les températures maximales utilisées dans cette étude sont inférieures à 500 °C.

L'oxydation du titane à des températures inférieures à 400 °C, suit une loi logarithmique. La diffusion se fait en deux temps : lorsque l'oxyde de surface est encore inexistant ou alors très fin (<20 nm), l'oxydation est qualifiée de rapide, comparé à la seconde étape où l'oxyde est plus épais (>20 nm) et ralenti ainsi la diffusion dans le métal [Smi73] [Sal+90].

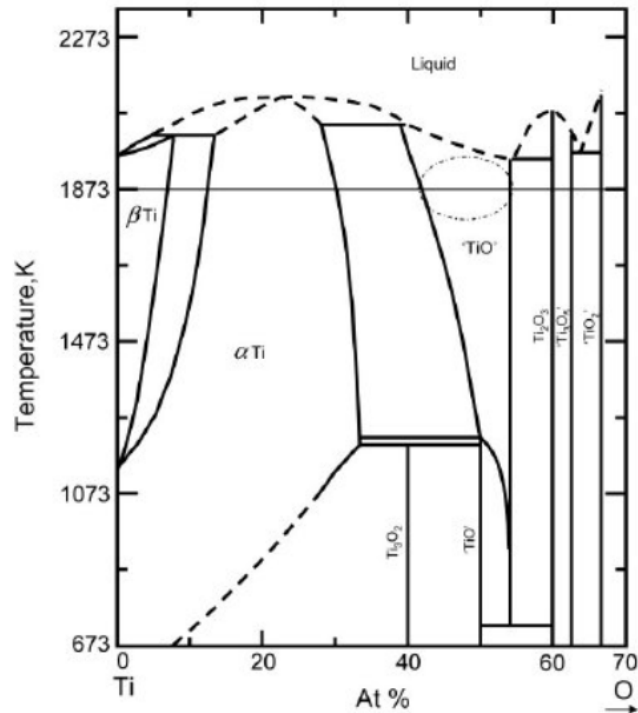


Figure 1.15 – Diagramme de phase de Ti-O [Cai+15]

1.3.2.2 . Hydrogénation du titane

Dans nos conditions expérimentales, le titane pourrait atteindre la phase α (hexagonal compact), avec un taux de dissolution de l'hydrogène très faible. Le diagramme de phase de Ti-H est présenté en figure 1.16 [Wan+10].

Il a été montré que la concentration en oxygène dans le titane avait un impact sur la diffusion de l'hydrogène. En effet, alors que le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le Ti- α vaut $300 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, il est deux fois supérieur, soit égal à $600 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ dans le Ti- α concentré en oxygène à hauteur de 15 % [FCog]. La concentration en oxygène sera donc à prendre en compte dans l'interprétation de la cinétique d'hydrogénation des films getters de cette étude. Enfin, la limite de solubilité du titane, dans nos conditions de travail ($< 500 \text{ }^\circ\text{C}$), est plus élevée que pour le zirconium (Fig. 1.16)[FCog].

1.3.3 . Le zirconium

Le zirconium est très largement utilisé dans l'industrie puisqu'il possède une forte résistance à la corrosion et aux attaques chimiques. Il est notamment utilisé dans des réacteurs nucléaires, dans les gaines qui viennent accueillir les combustibles. De par ses propriétés et sa biocompatibilité, il est également utilisé dans le domaine médical et sert par exemple d'implant dentaire. Il a été montré par Ngene et al. que l'ajout de zirconium

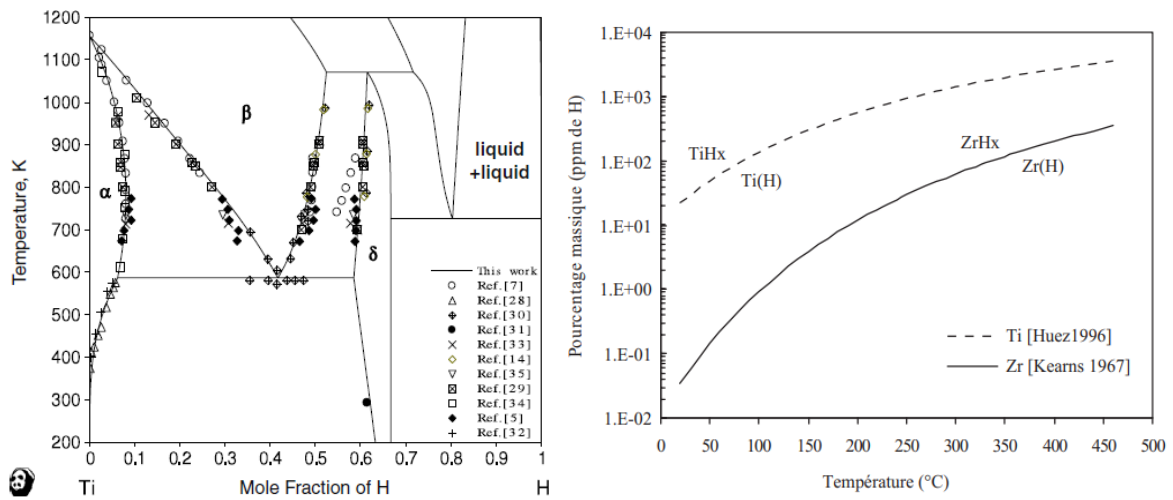


Figure 1.16 – Diagramme de phase de Ti-H (gauche) [Wan+10] et limite de solubilité de l'hydrogène de Ti et Zr (droite) [FC09]

à l'yttrium provoque, par une compression du réseau cristallin, une augmentation de sa pression d'équilibre d'hydrogène à température ambiante [Nge+17]. C'est pourquoi il est intéressant d'étudier ses capacités de sorption en hydrogène pur et ensuite allié à l'yttrium.

1.3.3.1 . Oxydation du zirconium

Pour les températures inférieures à 500 °C, l'oxyde de zirconium existe sous différentes phases, la seule stable étant ZrO_2 . Jusqu'à une concentration en oxygène d'environ 28 %, le zirconium est en phase α . À partir de de cette composition, et jusqu'à environ 66 % d'oxygène, le système Zr-O est composé de deux phases : $\alpha Zr(O)$ et αZrO_{2-x} (fig. 1.17) [MUY99].

Il a été montré par Lyapin et al. qu'à une température d'environ 30 °C et dans une gamme de pression partielle d'oxygène de 10^{-6} à 10^{-9} mbar, l'oxydation du zirconium se caractérise par un premier régime de croissance ($\simeq 8$ min) très rapide du film d'oxyde [Lya+04]. Il lui succède une deuxième phase d'oxydation très lente au cours de laquelle le taux de croissance du film d'oxyde diminue lentement, mais continuellement, et devient finalement très faible, comportement typique de la diffusion des métaux à basse température.

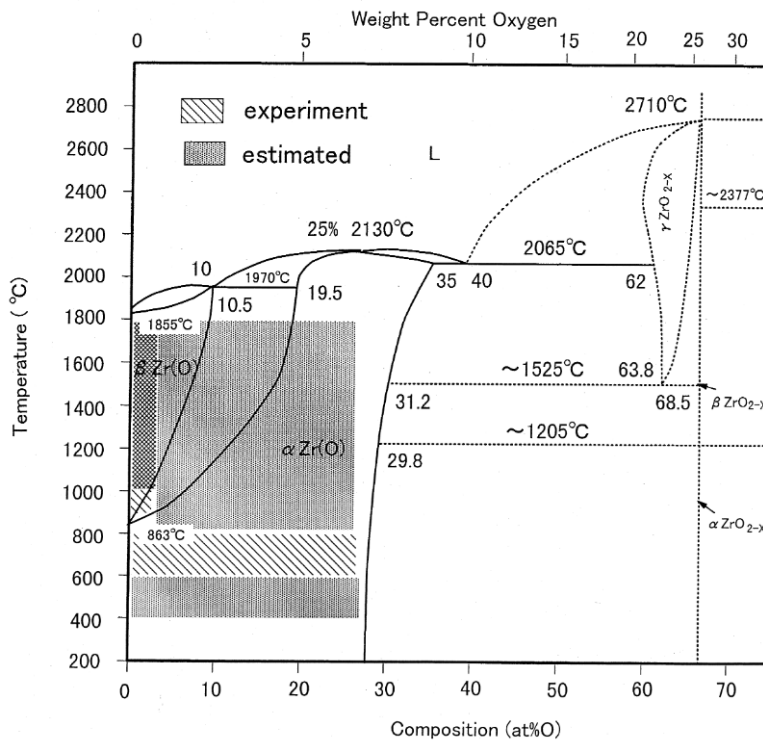


Figure 1.17 – Diagramme de phase du système Zr-O [MUY99]

1.3.3.2 . Hydrogénation du zirconium

Le diagramme de phase du zirconium (Fig. 1.18) avec l'hydrogène ressemble à celui du titane. Pour des températures inférieures à 500 °C et des concentrations d'hydrogène inférieures à 0,6, la phase est de type cubique à face centrée avec un mélange de phase α et δ -ZrH_{2-x}.

Des études thermodynamiques ont été réalisées par Miyake et al. sur le système Zr-O-H par des mesures de solubilité de l'hydrogène pour les solutions solides α Zr(O) (phase hcp) et pour l'oxyde ZrO₂. La solubilité de l'hydrogène pour la phase hcp augmente d'abord avec la teneur en oxygène, puis diminue à des teneurs plus élevées (O/Zr > 0,1) (Fig. 1.18). Cette dépendance avec le contenu en oxygène est d'autant plus importante que la température est faible. Cela montre de nouveau l'intérêt d'une étude de la sorption d'oxygène afin d'analyser, d'interpréter et de comprendre la diffusion de l'hydrogène dans ces métaux.

La solubilité de l'hydrogène dans le ZrO₂ est comprise entre 10^{-5} et 10^{-4} mol H/mol d'oxyde. Il a également été montré que la solubilité de l'hydrogène dans cet oxyde diminue légèrement avec l'augmentation de la température [MUY99].

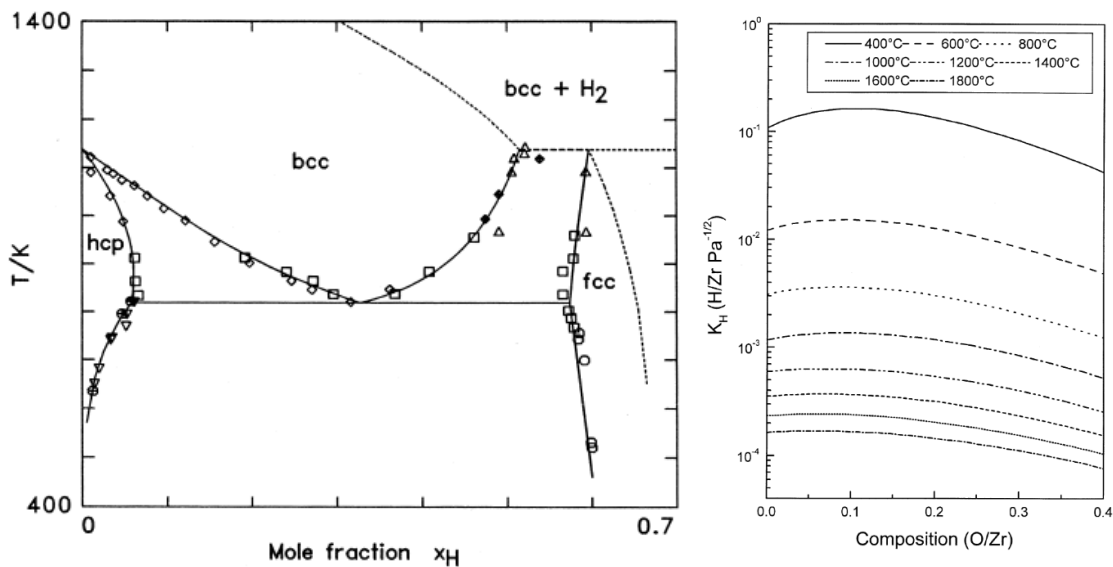


Figure 1.18 – Diagramme de phase de Zr-H (gauche) et évolution de la constante de Sieverts dans une solution solide de $\alpha Zr(O)$ en fonction du contenu en oxygène (droite) [MU99]

1.3.4 . État de l'art sur les getters à base d'yttrium

Peu de données existent dans la littérature sur les alliages à base d'yttrium pour l'application au *packaging sous vide*. Néanmoins, la thèse de Bessouet [Bes21] étudie cette famille d'alliages et notamment Y-Al, Y-V-Al, Y-Zr-Al et Y-Ti.

Pour simuler l'étape d'activation du matériau getter, les échantillons ont été recuits dans un four à argon pur à 99,9 % avec des traces d'oxydes, à 1 atm pendant 1 h et à des températures allant de 200 °C à 400 °C. La sorption en oxygène et en hydrogène a été évaluée en mesurant après traitement thermique les rapports des quantités atomiques d'hydrogène et de métal (H/M) et d'oxygène et de métal (O/M).

Y-Al :

L'Y-Al avec des faibles taux en aluminium ($\simeq 11\%$) présente une meilleure capacité de sorption pour l'hydrogène que l'yttrium pur autour de 300 °C, mais une plus faible capacité de sorption en oxygène.

Y-V-Al :

L'Y-V-Al a l'avantage d'avoir une température d'activation basse comparé aux autres alliages étudiés ($\simeq 230$ °C). Bien que sa capacité de sorption en oxygène soit équivalente voire supérieure à l'yttrium pur, sa capacité de sorption en hydrogène est très faible voire

nulle.

Y-Zr-Al et Y-Ti :

Pour Y-Zr-Al et Y-Ti les propriétés de sorption en oxygène sont équivalentes à l'yttrium pur autour de 250 et 300 °C, cependant la capacité de sorption en hydrogène n'a pas été étudiée dans toutes ses compositions. Une comparaison sur la pression résiduelle en H₂O et O₂ dans des ampoules en verre contenant des films getters à base de Y et de Y-Ti a été faite après traitement thermique à 250 °C pendant 1 h. Les résultats montrent que la pression résiduelle pour ces deux gaz est la plus importante dans les ampoules sans getter, tandis qu'elle est faible dans les ampoules contenant un film d'Y, et encore plus faible dans celle contenant un film d'alliage Y₆₉Ti₃₁ [Bes+21].

Le premier travail de cette thèse sera de compléter ces données avec des résultats complémentaires sur la sorption en hydrogène des alliages Y-Zr-Al et Y-Ti, qui semblent prometteurs pour la sorption d'hydrogène.

Conclusion

De nombreux capteurs MEMS nécessitent un fonctionnement sous vide. La gamme de pression dans le boîtier d'encapsulation sous vide doit être adaptée au fonctionnement de chaque dispositif. La solution technologique permettant d'abaisser la pression interne est l'intégration de matériau getter. Celui-ci est déposé en couche mince dans la cavité, puis chauffé lors de l'étape de scellement hermétiq ue du boîtier d'encapsulation. Le getter est alors activé et sorbe les molécules dégazées dans la cavité. Puis son rôle est de compenser les fuites et la perméation, tout au long de la durée de vie du dispositif, soit au moins 10 ans.

Les objectifs actuels en terme de miniaturisation des *packaging* impliquent des petits volumes de cavité (1 µL), des basses températures de scellement (<300 °C) et donc d'activation du getter.

Dans le cadre de cette thèse, l'objectif est d'étudier un matériau capable de sorber le dihydrogène tout en ne perdant pas en capacité de sorption des autres molécules de gaz actifs. Le choix s'est donc porté sur l'yttrium et des alliages à base de ce métal qui possèdent des propriétés prometteuses quant à la sorption d'oxygène et d'hydrogène.

Dans la suite, les techniques et méthodes expérimentales utilisées pour l'étude de cette famille de getter seront présentées.

2 - Techniques expérimentales

Dans ce chapitre, les techniques expérimentales et les méthodes utilisées tout au long de cette thèse sur l'étude des matériaux getter à base d'yttrium seront présentées.

Dans un premier temps, nous commencerons par expliquer par quelles méthodes les échantillons étudiés ont été fabriqués, ainsi, le bâti de dépôt utilisé en salle blanche sera présenté. L'objectif étant d'étudier l'activation des films getter, nous devons simuler l'étape de soudure se produisant pendant le processus de fabrication industriel. Cette étape a été réalisée grâce à un bâti de traitement thermique.

Plusieurs techniques de caractérisation ont été utiles à la visualisation et la compréhension de la microstructure des films, comme par exemple la microscopie électronique ainsi que la DRX. Des mesures électriques ex situ comme in situ ont également permis de réaliser un suivi dans le temps des films à base d'yttrium et d'obtenir des informations quant à leur température d'activation.

Nous consacrons une section particulière aux analyses par faisceaux d'ions où l'accélérateur du CEMHTI sera présenté, ainsi que les principes des techniques RBS, NRA et ERDA. Ces méthodes nous ont permis d'obtenir un grand nombre de résultats sur la température d'activation ainsi que sur la capacité de sorption de nos films getter.

Pour finir, afin d'étudier la dynamique de sorption des films à base d'yttrium, des analyses in situ de NRA, faites au CEMHTI, et de DRX, réalisées au synchrotron Soleil, ont été menées.

2.1 . Synthèse des échantillons par co-évaporation

2.1.1 . Présentation du bâti et protocole expérimental

Le dépôt des échantillons a été réalisé dans un bâti de co-évaporation Plassys MEB 800S sous ultravide en salle blanche.

Au vu de l'application à laquelle se destinent nos matériaux, la moindre contamination des films minces pendant leur élaboration est à proscrire. Ainsi, pour garantir le meilleur vide dans la chambre ($P < 10^{-9}$ mbar) et limiter les remises à l'air (et donc la contamination de ses surfaces), l'échantillon est introduit dans le bâti de dépôt via un sas de transfert (Fig. 2.1). Le substrat vierge est transféré dans la chambre de dépôt à l'aide d'une canne de transfert. Il est placé sur un porte-échantillon tournant.

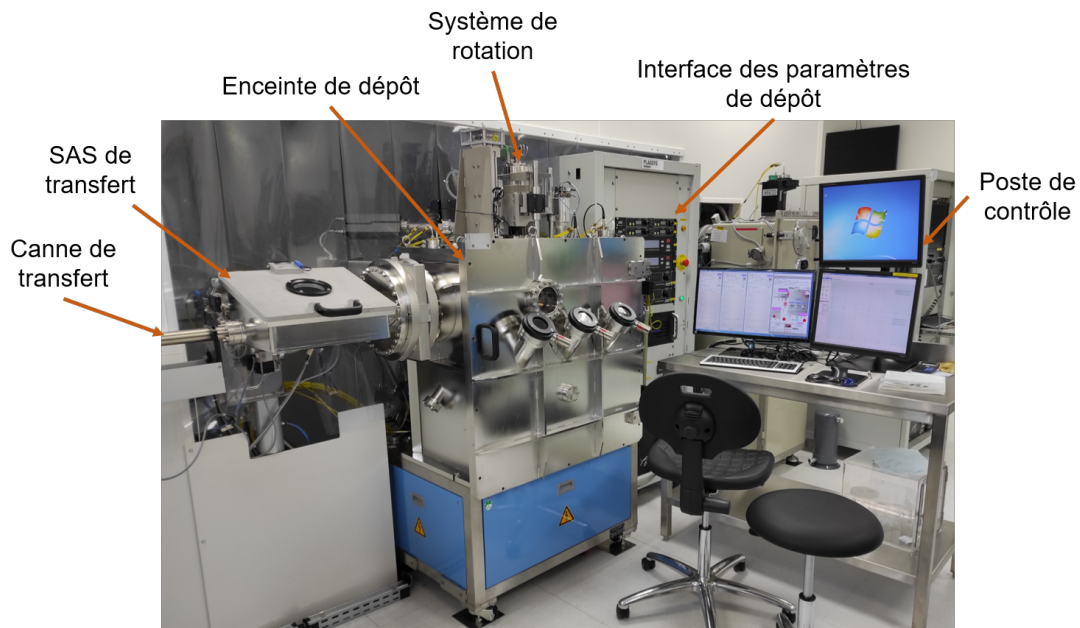


Figure 2.1 – Bâti de co-évaporation (Plassys MEB 800S) utilisé pour les dépôts

Le bâti est équipé de trois creusets (Fig. 2.2). Il est donc possible de réaliser des évaporations de métaux purs, d'alliages binaires et ternaires, ainsi que des films multicouches. Pour démarrer le dépôt, le ou les canon(s) à électrons sont allumés et contrôlés en courant.

Lorsque le courant du faisceau d'électrons est suffisamment élevé, la charge dans le creuset change d'état et s'évapore selon un cône d'évaporation dirigé vers le substrat. La vitesse de dépôt choisie pour nos films est $v_{dpt} = 0,5 \text{ nm/s}$, elle est contrôlée pour chaque creuset par un quartz résonant dédié. Une fois que cette vitesse d'évaporation est atteinte, le cache du substrat est enlevé. Une fois les 200 nm visés atteints, les caches sont remis et le canon à électrons est éteint. L'enceinte est équipée d'un système de chauffage du porte-échantillon mais dans ce travail, les dépôts sont réalisés à température ambiante. Hentzell et al. a étudié l'effet de la température du substrat sur la taille de grains de films métalliques évaporés [HGS84]. Il démontre que la taille des grains augmente avec la température de dépôt. Dans notre cas, la taille des grains doit être minimisée afin d'augmenter le taux de joint de grains les gaz, c'est pour cette raison que les dépôts sont réalisés sans chauffage.

Les courants moyens utilisés et les pressions partielles moyennes d'hydrogène obtenues par le spectromètre de masse à la fin du dépôt (avant la coupure du canon à électron) pour les matériaux utilisés - soit l'yttrium, le titane et le zirconium - sont montrés dans le tableau suivant (Tab. 2.2) :

Dans le cas de l'yttrium, il a été montré que la pression partielle d'hydrogène diminue au fur et à mesure des dépôts faits avec la même charge [Bes21]. Les premiers dépôts faits après changement de la charge d'yttrium désorbent une grande quantité d'hydrogène,

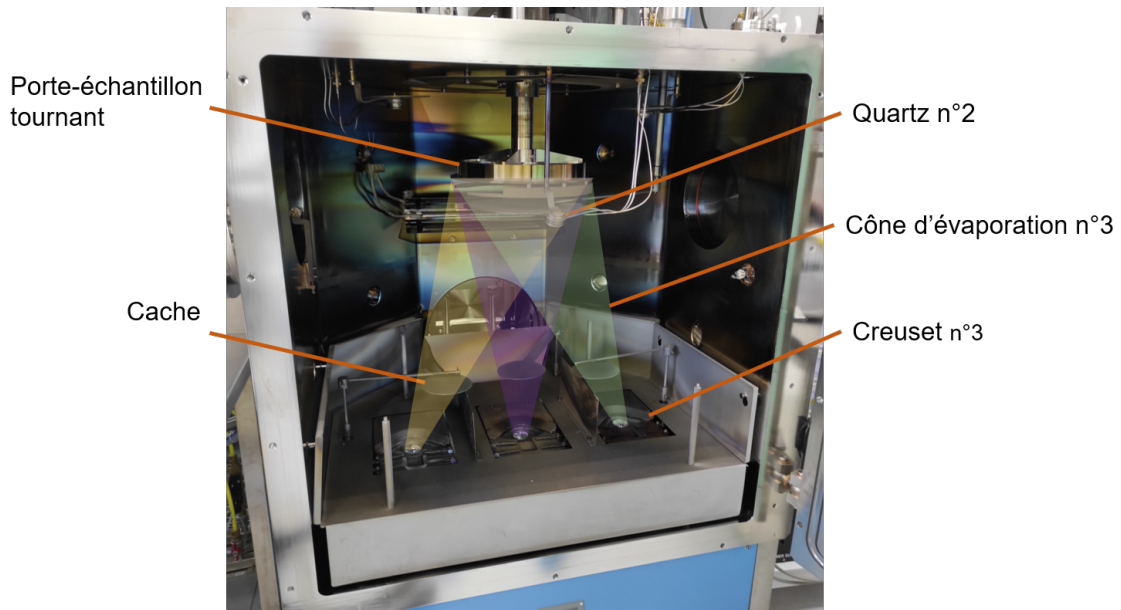


Figure 2.2 – Bâti de co-évaporation utilisé pour les dépôts - vue intérieure

Métal	Yttrium	Zirconium	Titane
I_{canon} (A)	85	450	250
P_{H_2} (mbar)	$6 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-8}$

Table 2.1 – Courant du canon à électrons pour une vitesse de dépôt de 0,5 nm/s et pressions d'hydrogène à la fin du dépôt en fonction du métal

pouvant aller jusqu'à $8 \cdot 10^{-6}$ mbar.

2.1.2 . Comportement des métaux pendant le dépôt

Les métaux ont des comportements différents pendant le dépôt.

Le titane est stable, pendant son évaporation, la charge est fondue et forme une surface liquide et homogène (Fig. 2.3). Pour le zirconium, la charge se comporte comme celle du titane mais le flux d'évaporation est légèrement plus haché. L'évaporation de l'yttrium est plus compliquée à réaliser :

- Si le faisceau est statique au centre de la cible, l'yttrium va se creuser et rentrer en contact avec le liner, ce qui peut provoquer, en fonction de la composition de ce dernier, une contamination dans le film évaporé. Il faut donc utiliser une allure de faisceau dynamique, ici une forme de "huit" qui tourne sur lui-même.
- Comme l'yttrium fond difficilement de manière homogène sur toute la surface de la charge (Fig. 2.3), il arrive que la vitesse d'évaporation augmente brusquement. Cela pose problème lors d'évaporation d'alliage, puisque le film final ne sera pas homogène sur toute son épaisseur.

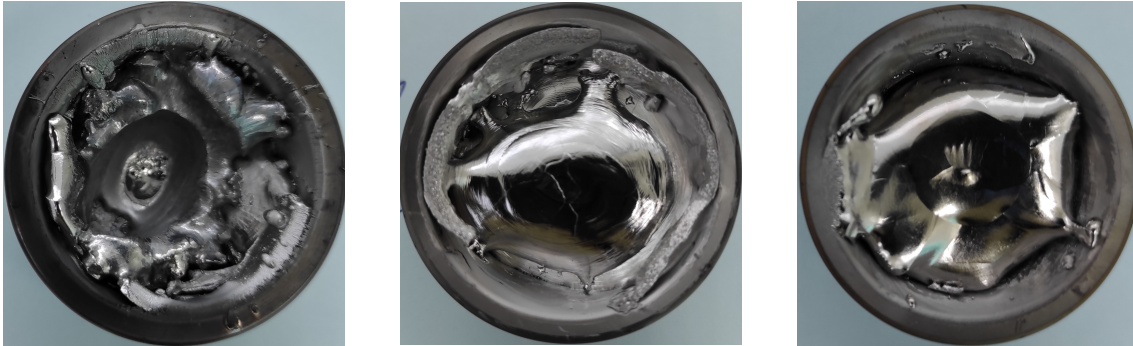


Figure 2.3 – Charges d'yttrium (gauche), de zirconium (centre) et de titane (droite) après dépôt

2.1.3 . Impuretés incorporées pendant le dépôt

Dans sa thèse, Tenchine montre qu'il est possible d'estimer le flux d'impuretés sur le substrat pendant le dépôt. La pression dans l'enceinte étant suffisamment basse pour faire l'hypothèse que la loi des gaz parfaits s'applique, il est possible de déterminer le flux d'impuretés J (en $\text{at}/\text{m}^2\text{s}$) impactant le substrat par la relation de Knudsen [SKS18] :

$$J = \frac{P}{\sqrt{2\pi \cdot k_B \cdot M \cdot T}} \quad (2.1)$$

Avec :

P , la pression partielle de gaz (Pa)

k_B , la constante de Boltzmann

M , la masse atomique du gaz (kg)

T , la température (K)

L'hydrogène représente la pression partielle la plus importante pendant le dépôt. Pour estimer le taux d'impuretés dans le film, il faut prendre en compte le coefficient de collage des molécules, c'est-à-dire, la probabilité qu'une molécule s'adsorbe sur une surface [Proo2]. Pour obtenir le taux maximum d'hydrogène incorporés dans le film, nous prenons un coefficient de collage égal à 0.01 [Ben+01]. Ainsi, l'estimation de ce taux d'impuretés en fonction du métal pur déposé est présentée dans le tableau suivant :

Métal	Yttrium	Zirconium	Titane
$P_{\text{Hydrogene}}$ (mbar)	$6 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-8}$
Taux d'impuretés ($10^{15} \text{ at}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$)	6,5	3,2	2,2

Table 2.2 – Estimation du taux d'impuretés avec une vitesse de dépôt de 0,5 nm/s

Le temps moyen pour un dépôt de 200 nm d'yttrium est d'environ 400 s. Cela nous donne un nombre d'atomes égal à $2,5 \cdot 10^{15}$ at/cm². Pour un film de 200 nm, le nombre d'atomes de métal correspond à environ $490 \cdot 10^{15}$ at/cm². Ainsi, la contamination en hydrogène provenant du dépôt représente 0,05 %.

Nous verrons dans la suite que cette quantité d'hydrogène provenant du dépôt est négligeable devant les quantités sorbées par nos getters.

2.1.4 . Influence de l'épaisseur et de la pression sur la résistivité des films

De nombreux dépôts d'yttrium pur ont été réalisés. Ils nous ont permis d'étudier l'effet de l'épaisseur des films et de la pression dans la chambre de dépôt pendant évaporation sur la résistivité.

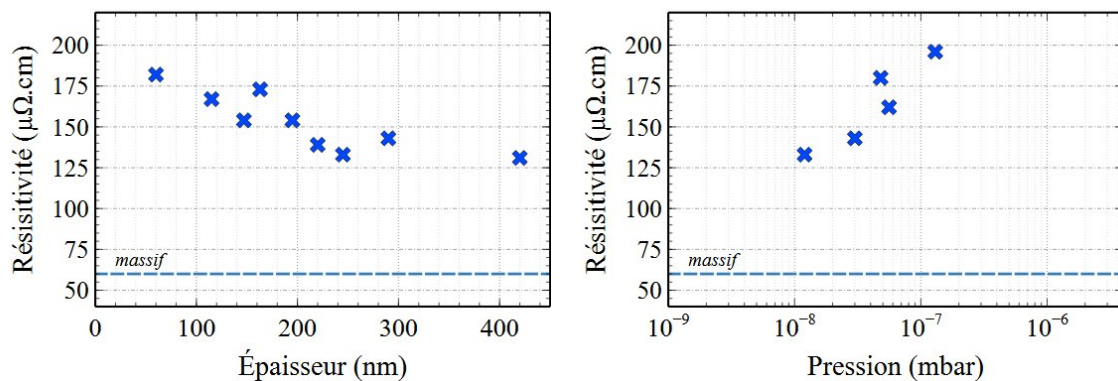


Figure 2.4 – Effet de l'épaisseur déposée (gauche) et de la pression dans la chambre de dépôt (droite) sur la résistivité des films

Des films d'yttrium de 50 à 450 nm ont été évaporés dans l'enceinte de dépôt tout en conservant les mêmes paramètres. La variable légèrement fluctuante est la pression, elle évolue entre $6 \cdot 10^{-9}$ et $6 \cdot 10^{-8}$ mbar. La résistivité des films diminue avec l'augmentation de l'épaisseur déposée.

De plus, la résistivité augmente avec le niveau de vide dans la chambre. Cette observation est cohérente, plus le nombre de particules est élevé et plus le taux d'impuretés dans le film le sera également (Eq. 2.1), élevant donc la résistance du film.

2.2 . Traitement thermique des échantillons

2.2.1 . Traitement thermique dans un four à argon

Les premiers traitements thermiques ont été réalisés dans un four tubulaire, ils sont réalisés sous flux continu d'argon avec une atmosphère raréfiée d'oxygène.

L'objectif de cette méthode de recuit est de nous donner un premier moyen de comparaison entre plusieurs échantillons de films getter. En effet, les films sont traités de ma-

nière collective à la même température, ils subissent donc exactement les mêmes conditions de recuit. Cette technique nous permet ainsi de comparer les capacités de sorption des films getter et de détecter si leur activation se fait à suffisamment basse température.

Cependant, cette technique ne permet pas de contrôler la quantité de gaz ainsi que leurs pressions partielles pendant les recuits. De plus, les films doivent être sortis du four avant leur redescente à température ambiante. Il est donc difficile d'interpréter à quel moment les gaz sont incorporés dans les films.

C'est pour cette raison que nous avons par la suite travaillé avec un bâti de traitement thermique sous vide, permettant également de réaliser des recuits avec injection de gaz.

2.2.2 . Traitement thermique dans un bâti sous vide

Afin de comprendre les phénomènes de diffusion et de comparer les capacités de sorption des films getter à base d'yttrium, les films ont été traités thermiquement afin d'étudier leur activation.

Les traitements thermiques ex situ des échantillons ont été réalisés dans un bâti en salle blanche. Il a été conçu spécifiquement par l'équipe getter du C2N pour l'étude des matériaux getter et permet de réaliser différents types d'expériences :

- Des traitements thermiques contrôlés en température (rampe, palier, combinaison des deux) sous un vide résiduel inférieur à 1.10^{-7} mbar (avant le début du chauffage) ou avec des injections de gaz. Les gaz disponibles sont l'hydrogène, le deutérium, l'oxygène ainsi que l'air.
- Des mesures électriques in situ par la méthode 4 pointes, avec ou sans injection de gaz.

Afin de comparer au mieux les capacités de sorption, le protocole expérimental est resté le même pour tous les échantillons. Les films sont recuits pendant une heure à une température fixe, allant de 200 °C à 400 °C, avec au début du cycle une montée en température très rapide ($\simeq 60$ °C/min). Ensuite, le chauffage est éteint et l'échantillon refroidit librement jusqu'à température ambiante. Les injections de gaz sont faites uniquement pendant le plateau de température.

L'avantage de cette méthode est son accessibilité, sa rapidité d'exécution ainsi que la simplicité de mise en oeuvre, il faut compter environ une demi-journée pour traiter un échantillon.

Cependant, il est parfois difficile d'interpréter la sorption de gaz étant donné que l'incorporation d'hydrogène ou d'oxygène dans le film peut également se produire à sa remise à l'air. En effet, après activation du film et tant qu'il reste dans l'enceinte, sa couche de passivation est absente, ainsi lorsque le film est déchargé puis exposé à l'air, les molécules présentes dans l'air vont réagir avec la surface du film, d'où une potentielle adsorption

puis sorption en surface de nouvelles espèces.

Cette technique est toutefois très performante pour comparer les différents alliages ainsi que les différentes compositions.

2.3 . Techniques de caractérisation ex situ

Une fois les films traités thermiquement, plusieurs techniques d'analyses ex situ ont été utilisées afin de comparer leur capacité de sorption.

2.3.1 . Microscopie électronique (C2N)

Des observations par microscopie électronique à balayage (MEB) ont été faites sur un équipement Hitachi SU8000. Deux types d'observations en électrons secondaires ont été entreprises, des vues en surface, pour déterminer la taille des grains visibles, ainsi que des vues en coupe, pour visualiser de potentielles structures colonnaires.

2.3.2 . Diffraction des rayons X (IM2NP)

L'analyse des films minces par diffraction des rayons X a été effectuée à l'IM2NP de Marseille sur un équipement PANalytical X'Pert Pro avec une configuration 2θ entre 25° et 45° . La source de rayons X est une anticathode de cuivre avec un filtre de nickel, produisant une double longueur d'onde $\lambda_{K\alpha_1} = 1,5406 \text{ \AA}$ et $\lambda_{K\alpha_2} = 1,5444 \text{ \AA}$.

Le principe de cette technique d'analyse est l'utilisation d'une lumière diffractant sur un objet. L'objet diffractant la lumière doit être du même ordre de grandeur que la longueur d'onde utilisée. Ici, la longueur d'onde est celle d'un faisceau de rayons X : de l'ordre de l'angström. Ainsi, la distance inter-atomique étant de cet ordre, si les atomes sont organisés selon une structure régulière à cette échelle, ils feront diffracter la lumière. On dit que les atomes sont disposés en maille cristalline.

La cristallographie nous permet d'identifier le schéma d'organisation des atomes dans la maille ainsi que sa taille, à partir des pics de diffraction observés dans les différentes directions angulaires autour du film.

A partir des angles de diffraction identifiés θ - 2θ et connaissant la longueur d'onde incidente λ , il est possible de déterminer la distance inter-réticulaire $d(\text{\AA})$, donnée par la loi de Bragg (Eq. 2.2) (Fig. 2.5).

$$n \cdot \lambda = 2d \sin(\theta) \quad (2.2)$$

A partir des diffractogrammes obtenus, il est possible grâce à la formule de Scherrer d'estimer en première approximation la taille de cristallite des grains du film (Eq. 2.3). Cette estimation doit être traitée avec beaucoup de prudence, car dans le cas de films minces avec des grains très texturés (forte orientation préférentielle selon l'axe c), il est très difficile de s'avancer sur une valeur quantitative de la largeur des pics.

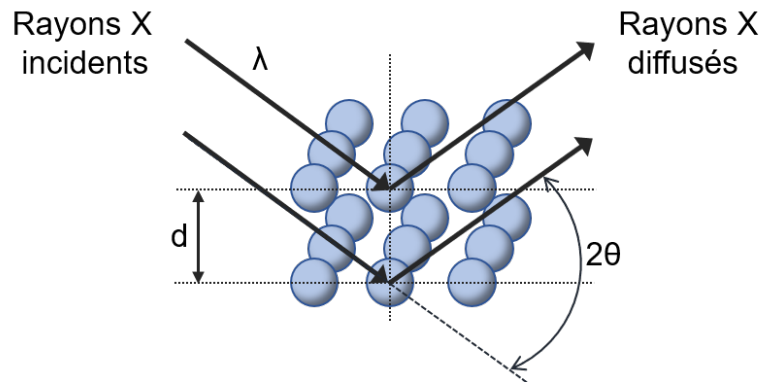


Figure 2.5 – Principe de la technique DRX illustrée sur deux plans horizontaux

$$t = \frac{k\lambda}{\sqrt{\text{FWHM}^2 - s^2 \cos^2 \theta}} \quad (2.3)$$

Avec :

t : la taille des cristallites (nm)

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

FWHM : la largeur à mi-hauteur du pic

s : la largeur instrumentale

Dans le cadre de ce travail, la diffraction des rayons X nous a permis de caractériser la structure des films getter synthétisés, ainsi que d'identifier les changements de phases du matériau pendant son activation.

2.4 . Mesures électriques ex et in situ

2.4.1 . Mesures électriques ex situ

Les mesures électriques de nos films ont été réalisées par la méthode 4 pointes [Lem17]. Cette technique permet d'obtenir la résistivité de couches minces métalliques. Comme il est montré sur le schéma de la figure 2.6, quatre pointes alignées à équidistance l'une de l'autre sont mises en contact avec la surface de l'échantillon. Deux pointes permettent de faire passer un courant dans l'échantillon et deux autres sont reliées à un voltmètre.

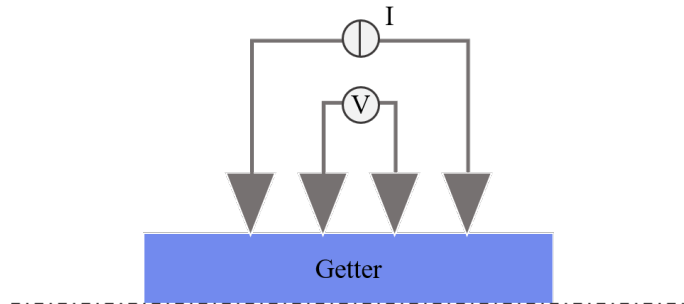


Figure 2.6 – Principe de la méthode 4 pointes

Une valeur de résistance carré R_{\square} en est déduite avec la relation suivante :

$$R_{\square} = K_1 \cdot K_2 \cdot \frac{V}{I} \quad (2.4)$$

Avec :

K_1 , une constante prenant en compte la disposition des pointes - dans le cas de pointes en ligne et équidistantes, cette constante est égale à $\frac{\pi}{\ln(2)}$.

K_2 , un facteur de correction géométrique qui prend en compte les effets de bords si la taille de l'échantillon n'est pas suffisamment grande. Les films étudiés ici sont d'une dimension supérieure à 15x15 mm² permettant de négliger ce phénomène, ainsi ce coefficient est proche de 1 [Mic+15].

Ensuite, la résistivité de la couche mince est déterminée à partir de l'équation suivante :

$$\rho = R_{\square} \cdot e \quad (2.5)$$

2.4.2 . Mesures électriques in situ

Les mesures électriques in situ permettent de suivre l'évolution de la résistance d'un film traité thermiquement sans gaz ou avec injection de gaz. Cela permet de voir la transition entre un film légèrement oxydé et/ou hydruré par son exposition à l'air après dépôt et un film qui absorbe de nouvelles espèces pouvant aller jusqu'à une oxydation ou hydratation.

Ces expériences sont faites dans le bâti utilisé pour les traitements thermiques des échantillons. La mesure se fait par la méthode des 4 pointes décrite plus haut.

Comme illustré sur la figure 2.7, le film est déposé sur un porte échantillon relié à un thermocouple, qui permet de contrôler la température imposée au porte-échantillon. Un programme peut être créé pour gérer le cycle de traitement thermique. Des expériences avec injection de gaz peuvent être menées, les gaz utilisés sont l'hydrogène, le deutérium, l'oxygène, l'air. Il suffit d'abaisser les pointes sur le film pour suivre l'évolution de sa résistance en fonction du temps et de la température.

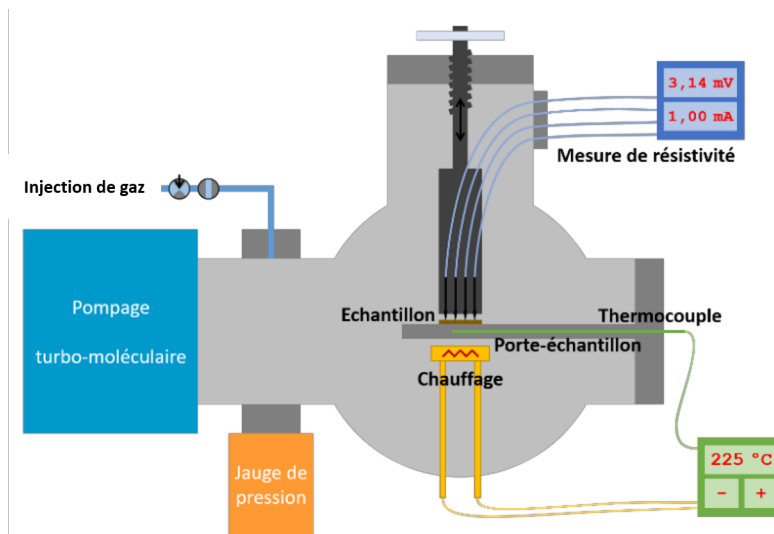


Figure 2.7 – Schéma simplifié du bâti de mesures électriques in situ, adapté de la thèse de Bessouet [Bes21]

2.5 . Analyses par faisceau d'ions (CEMHTI)

Les analyses par faisceau d'ions, en anglais Ion Beam Analysis (IBA) appartiennent à la famille des méthodes d'analyses élémentaires. Elles permettent d'obtenir des informations sur la composition des couches étudiées dans le volume et même d'accéder à des profils de concentration en profondeur sur une gamme de quelques nanomètres à environ un micromètre.

L'atout majeur de ce type d'analyse est de pouvoir être utilisé sur un grand nombre de type d'échantillons, qu'ils soient organiques ou minéraux, que ce soit des matériaux métalliques, des alliages ou des semi-conducteurs, des molécules biologiques ou encore des oeuvres d'art. Les domaines de recherche concernés sont donc très variés et peuvent aller de la science des matériaux à l'archéologie en passant par les sciences de la Terre et la médecine. En fonction de la masse des éléments étudiés ou selon le niveau de précision attendue, il faut parfois coupler plusieurs techniques IBA pour obtenir une caractérisation plus complète.

Dans le cadre de l'étude des matériaux getter, trois techniques d'analyse par faisceau d'ions ont dû être utilisées pour comprendre les phénomènes de sorption des différentes espèces d'intérêt :

- La technique RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) pour la mesure de la stoechiométrie de l'échantillon après dépôt, plus particulièrement dans notre étude le nombre d'atomes de métal (en at/cm^2) composant la couche de getter.
- La NRA (Nuclear Reaction Analysis) pour la quantification des éléments légers dans la couche mince getter (D, C, N et O).
- La technique ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) afin de mesurer le nombre d'atomes légers (hydrogène ou deutérium) présents dans la couche.

Dans cette section, l'accélérateur Pelletron du CEMHTI sera présenté, les méthodes d'analyses par faisceau d'ions utilisées seront également expliquées. Enfin, la méthode pour le traitement des données sera détaillée.

2.5.1 . Présentation du Pelletron

Le Pelletron 3U-2 du laboratoire du CEMHTI est un accélérateur électrostatique de 3MV de la société National Electrostatic Corporation (NEC). Autour de cet accélérateur, le CEMHTI développe des dispositifs expérimentaux prototypes pour l'irradiation ou l'implantation dans les matériaux et la caractérisation de matériaux par techniques IBA. Les sujets d'études au Pelletron sont :

- Irradiation en température (120-1600K) de matériaux : endommagement et évolutions des propriétés physiques macroscopiques sous irradiation, (changements microstructuraux avec analyse in situ par spectroscopie Raman, résistivité in situ...).
- Implantation en température (120-1600K) dans les matériaux d'intérêt : étude du comportement de l'hydrogène et de l'hélium (diffusion, migration) dans les matériaux, taux de désorption et profilage en profondeur en fonction de la température par les techniques RBS et NRA.
- Étude des interfaces solide/gaz en température et sous atmosphère contrôlée (D_2, O_2, \dots), de 10^{-6} mbar jusqu'à 1 bar : Mesures in situ du taux de sorption et/ou de désorption et du profilage élémentaire en profondeur par les techniques IBA.
- Caractérisation ex situ, in situ des matériaux par les techniques nucléaires (PIXE, PIGE, NRA, EBS et RBS et Channeling IBA) : étude de la physico-chimie et microstructure de couches minces ou de bulks près de la surface.

Les analyses par faisceaux d'ions ex situ des films getter ont été réalisées dans le dispositif IBIC (Ion Beam Implantation and Channeling) du Pelletron.

Le dispositif IBIC : Ion Beam Implantation and Channeling

Ce dispositif est une chambre sous vide secondaire ($\approx 2 \cdot 10^{-6}$ mbar) permettant d'analyser la composition chimique des matériaux par les techniques nucléaires (RBS, NRA, ERDA), techniques qui peuvent être couplées [Bel+15]. Il est équipé d'un goniomètre 5 axes qui permet d'aligner un monocristal sur l'axe du faisceau pour la réalisation d'expériences de canalisation. Dans ce travail, cette tête goniométrique permet au contraire d'éviter les phénomènes de canalisation du faisceau incident avec le substrat en silicium.

L'intérieur de la chambre IBIC est montré sur l'image de gauche de la figure 2.8, avec au centre la tête goniométrique. Le porte échantillon, montré à droite, peut être transféré avec une canne de transfert et il est maintenu par un aimant sur la tête goniométrique. La taille des échantillons analysés varie mais n'est jamais inférieure à 0.5×0.5 cm². Les détecteurs de particules nucléaires peuvent être disposés à des angles de diffusion de 30 à 166°.

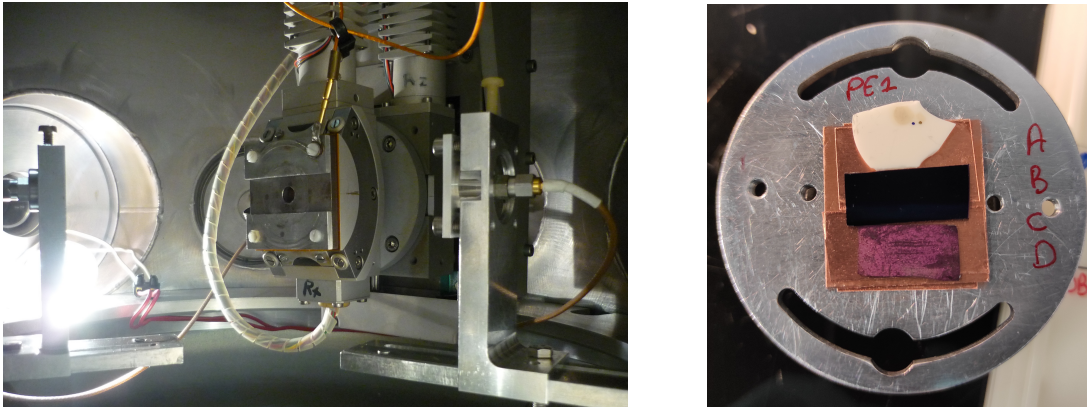


Figure 2.8 – Photographies de la tête goniométrique de la chambre d’analyse IBIC, du porte échantillon et des porte-détecteurs.

2.5.2 . Interaction ion-matière

Le principe des analyses par faisceau d’ions est basé sur l’interaction d’un ion accéléré avec les atomes cibles de l’échantillon. Deux phénomènes de ralentissement d’un ion dans la matière existent : les collisions élastiques ou chocs noyau-noyau et les collisions inélastiques, liées à des chocs des ions incidents avec les cortèges électroniques des atomes de la cible.

Les différentes interactions possibles avec le matériau sont résumées dans la figure 2.9. Une collision élastique de l’ion incident avec un noyau de la cible peut engendrer une faible déviation angulaire de l’ion incident jusqu’à sa rétrodiffusion, c’est à dire avec une déviation en angle par rapport au faisceau supérieure à 90° . Le bombardement d’un solide par des ions provoque aussi le long de leur parcours des collisions inélastiques suivies d’excitations et d’ionisations des atomes cibles, mais aussi de l’émission d’électrons et d’ions secondaires de plus faibles énergies que les ions primaires. Des photons sont également émis suite à la désexcitation de l’atome (photons X) ou du noyau (photons gamma). Enfin, des réactions nucléaires peuvent se produire avec possibilité de transmutation du noyau cible.

Dépendamment des éléments étudiés, les analyses par faisceaux d’ions permettent d’identifier le noyau cible par l’un des produits de réactions nucléaires issues de ces interactions (particules nucléaires ou photons).

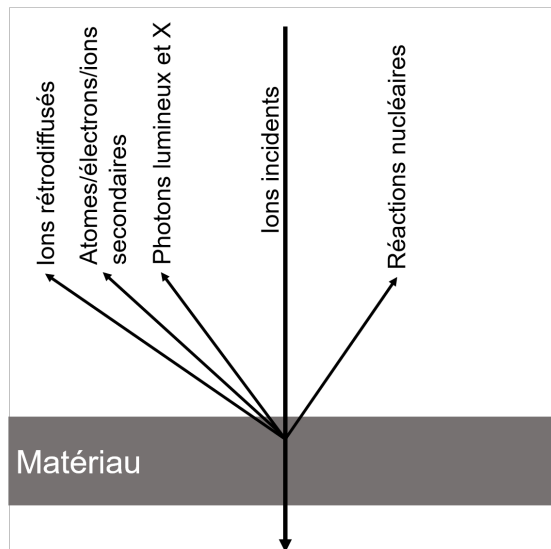


Figure 2.9 – Conséquences d’une collision entre les ions incidents et le matériau

2.5.3 . RBS : Rétrodiffusion élastique de Rutherford

La technique RBS excelle pour l’analyse de couches minces d’épaisseur inférieure au micron et donne des informations sur :

- La stœchiométrie du composé
- Les gradients de concentration élémentaires en fonction de la profondeur
- L’épaisseur de la couche mince
- La cristallographie de la cible (Endommagement, macles, localisation d’impuretés à l’échelle de la maille cristalline).

Les trois premiers points mentionnés ci-dessus justifient l’utilisation de la technique RBS pour l’analyse de nos matériaux getters. En effet, après leur dépôt ou synthèse, la technique RBS permet de déterminer la composition élémentaire de la couche getter avec la détection d’éventuels gradients de concentration en profondeur des différents alliages et également de vérifier l’homogénéité en épaisseur de la couche déposée.

2.5.3.1 . L’expérience de Geiger-Marsden

La RBS ou rétrodiffusion élastique de Rutherford tient son nom du célèbre scientifique Ernest Rutherford qui a supervisé plusieurs expériences faites par Hans Geiger et Ernest Marsden dans les années 1910. L’idée derrière l’expérience de Geiger-Marsden était d’utiliser un faisceau de particules α émises par une source radioactive et de bombarder une cible en métal, comme par exemple une feuille d’or [GMog]. Parmi leurs études, ils décident d’étudier deux points qui vont nous intéresser pour la suite :

- (i) Déterminer la fraction de particules rétro-diffusées avec différents métaux,
- (ii) Pour chaque métal, investiguer l’effet de l’épaisseur du matériau.

1. Metal.	2. Atomic weight, A.	3. Number of scintillations per minute, Z.	4. A/Z.
Lead	207	62	30
Gold	197	67	34
Platinum.....	195	63	33
Tin	119	34	28
Silver	108	27	25
Copper.....	64	14.5	23
Iron	56	10.2	18.5
Aluminium	27	3.4	12.5

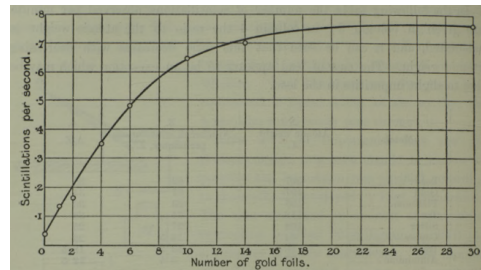


Figure 2.10 – Résultats obtenus par H.Geiger et E.Marsden : tableau montrant la relation entre le nombre de scintillations par minute et la masse atomique des éléments cibles (gauche) et graphique représentant le nombre de scintillations par seconde en fonction du nombre de feuilles d'or utilisées (droite).

Avec l'utilisation d'un écran en sulfure de zinc, il était possible de détecter par luminescence ou scintillation les particules diffusées voire rétrodiffusées par la feuille de métal. Le résultat attendu était un point fin et unique à 0° provoqué par la transmission du faisceau incident à travers la feuille mince métallique. Les observations, montrées à la figure 2.10, ont finalement révélé des points dispersés angulairement par rapport à l'axe du faisceau incident avec :

- (i) Un nombre de scintillations par seconde augmentant avec la masse atomique de l'atome composant la feuille de métal.
- (ii) Un nombre de scintillations par seconde qui augmente avec le nombre de feuilles d'or, soit l'épaisseur du matériau.

Cela prouve l'existence du noyau, sur lequel les particules α sont rétro-diffusées. Après ces premières investigations prouvant l'existence d'une rétro-diffusion des particules α ainsi que de nombreuses recherches complémentaires, la première expérience de RBS avec un accélérateur de particules a été réalisée par Rubin et al. en 1957 [RPB57].

2.5.3.2 . Principe de la technique RBS

Cette méthode d'analyse est simple à mettre en oeuvre : un faisceau d'ions incidents de faible masse, dans notre cas ${}^4\text{He}^+$, et d'énergie moyenne (2000 keV), bombarde l'échantillon et des ions primaires subissent des rétro-diffusions. Les particules incidentes ont une probabilité forte d'être rétro-diffusées si la distance d'impact D entre le centre du noyau et l'ion incident est inférieure au rayon Thomas-Fermi par Firsov a , comme montré en figure 2.11. Pour un ion primaire donné, l'énergie de rétrodiffusion dépend de la masse du noyau cible et de l'énergie de l'ion incident plus concrètement du facteur cinématique.

2.5.3.3 . Facteur cinématique et pouvoir d'arrêt

Prenons une cible formée d'un noyau A , de masse M_{cible} bombardée par un faisceau d'ions a de masse $M_{projectile}$, et d'énergie cinétique $E_{projectile}$. Dans les conditions de Rutherford, la collision est purement élastique avec conservation des masses, de la quantité

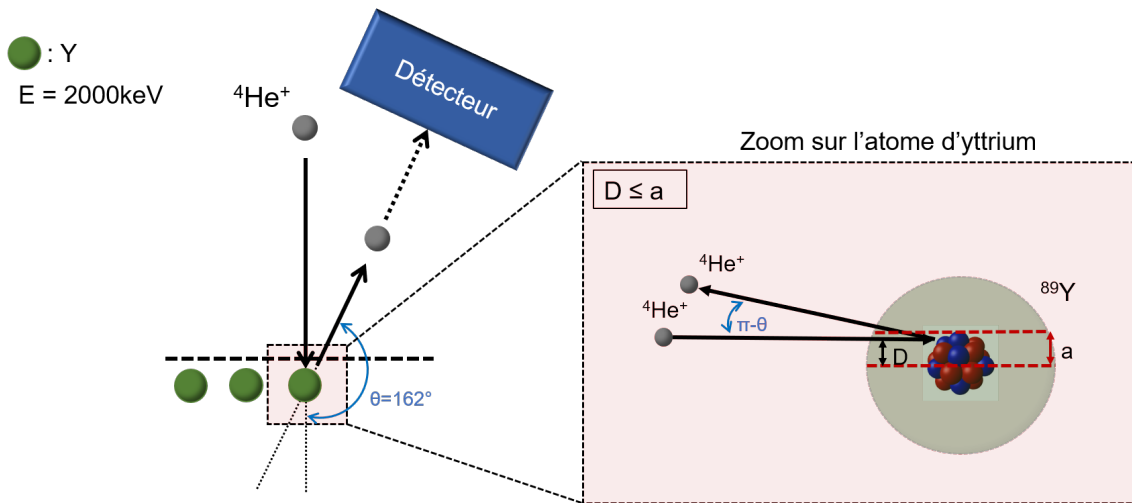
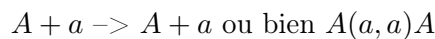


Figure 2.11 – Principe de la RBS pour la réaction ${}^{89}\text{Y}({}^4\text{He}, {}^4\text{He}){}^{89}\text{Y}$

de mouvement et de l'énergie cinétique. Cette interaction s'écrit :



Le facteur cinématique K à l'angle θ de diffusion est défini comme le rapport de l'énergie cinétique $E'_{projectile}$ de l'ion diffusé par l'énergie $E_{projectile}$ de l'ion incident :

$$K = \frac{E'_{projectile}}{E_{projectile}} = \left(\frac{M_{projectile} \cos \theta + \sqrt{M_{cible}^2 - M_{projectile}^2 \sin^2 \theta}}{M_{projectile} + M_{cible}} \right)^2 \quad (2.6)$$

Cette relation ne dépend que des masses de la cible et du projectile. En connaissant la nature de la particule incidente, l'angle θ où est placé le détecteur ainsi que l'énergie de rétrodiffusion des particules, il est possible d'identifier quel élément constitue le matériau étudié. Les énergies de rétrodiffusion pour une énergie des particules incidentes de ${}^4\text{He}^+$ de 2MeV sont montrées dans la figure 2.12 :

Plus la masse de la cible est grande, plus le facteur cinématique tend vers 1. Ainsi les éléments avec les masses atomiques élevées ont une énergie de rétrodiffusion plus proche de l'énergie des particules incidentes. La résolution du détecteur étant d'environ 11 keV, il est parfois difficile de distinguer les signaux de deux éléments lourds sur un spectre, c'est le cas par exemple pour l'yttrium et le zirconium.

Pouvoir d'arrêt :

Dans la gamme d'énergie utilisée en RBS, en traversant la matière, les interactions avec le cortège électronique sont majoritaires. Elles se traduisent par une perte d'énergie pour l'ion incident, une déviation angulaire et potentiellement à des créations de défauts

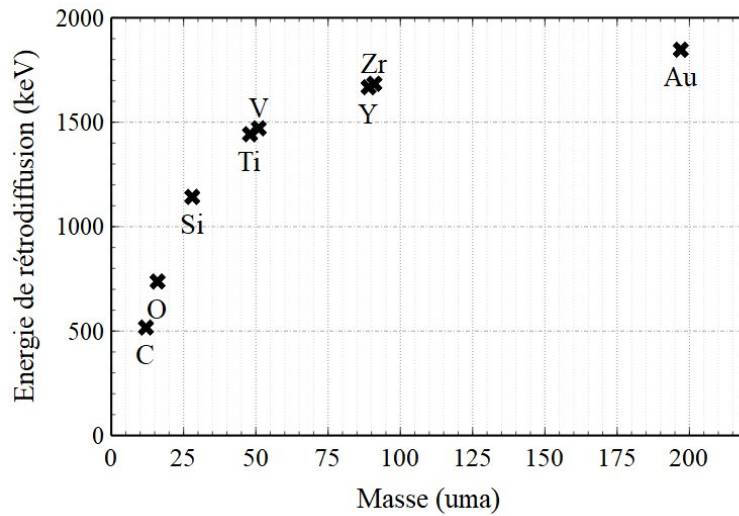


Figure 2.12 – Énergie de rétrodiffusion de certains éléments en fonction de leur masse atomique avec un angle θ de 166° et une énergie incidente de 2 MeV.

électroniques et de recombinaisons. A chaque choc inélastique, la déviation angulaire est faible mais avec la multiplicité des chocs inélastiques avec les électrons des atomes de la cible celle-ci devient non négligeable.

Ce phénomène de perte d'énergie noyau-électrons correspond au pouvoir d'arrêt électronique S_e ou perte d'énergie linéique. La perte d'énergie dans la matière est décrite par la relation de Bethe. La variabilité de S_e en fonction de E_0 (énergie de la particule incidente) est :

$$S_e(E) = -\left(\frac{dE}{dX}\right)_e \propto \frac{\ln(E_0)}{E_0}$$

Lorsque l'ion est suffisamment ralenti par la matière et que son énergie devient faible, les interactions noyaux-noyaux interviennent pour une grande part à la perte d'énergie des ions primaires avec l'introduction de la notion de pouvoir d'arrêt nucléaire S_n .

Le pouvoir d'arrêt $S(E)$ correspond à la somme des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire.

$$S(E) = S_e(E) + S_n(E)$$

La mesure de l'énergie de la particule rétrodiffusée et la connaissance du pouvoir d'arrêt nous permet de connaître la profondeur à laquelle le noyau diffuseur a été impacté

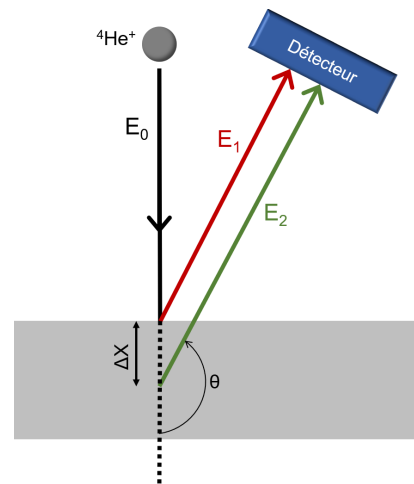


Figure 2.13 – Schéma représentant la perte d'énergie linéique dans le matériau

par l'ion incident. L'énergie de la particule détectée suite à sa rétrodiffusion dépend de la profondeur à laquelle cette rétrodiffusion s'est produite. Si cette rétrodiffusion a lieu à la profondeur x , la particule incidente a perdu de l'énergie jusqu'à cette profondeur x , principalement par collisions inélastiques. Dans la formule 1.1, l'énergie du projectile à l'endroit de la réaction de rétrodiffusion est inférieure à $E_{projectile}$. Après rétrodiffusion, toujours à la profondeur x , la particule incidente rétrodiffusée perd de l'énergie pour la traversée de l'épaisseur $x/\cos(\theta)$ avant sa détection, θ étant l'angle de détection.

2.5.3.4 . Sensibilité de la technique RBS et section efficace de Rutherford

La sensibilité d'une technique IBA est régie par sa section efficace en barn ($1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$), noté $\sigma(E)$. Elle traduit la probabilité qu'une réaction se produise, ainsi le nombre de particules détectées dn/dt sera égale à :

$$\frac{dn}{dt} = \sigma \Phi N_{cible}$$

Avec :

Φ , le flux incident (nombre de particules incidentes par unité de surface et de temps)

N_{cible} , le nombre de noyaux dans le volume bombardé par le faisceau.

Cette équation suppose que le taux de réactions est isotrope dans toutes les directions, mais ce n'est pas toujours le cas, particulièrement dans le système du laboratoire. Il faut donc utiliser la section efficace différentielle $d\sigma/d\Omega$ qui prend en compte l'angle d'émission θ , elle dépend donc de ce paramètre et de l'énergie du faisceau, soit $\sigma(E, \theta)$. Elle s'exprime généralement en mbarn/sr. Dans ce cas, on considère que le détecteur compte les particules émises dans l'angle solide $d\Omega$. La section efficace de Rutherford ou probabilité de diffusion d'une particule incidente ayant subi une collision élastique purement coulombienne s'écrit :

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} = \left[\frac{Z_{projectile} Z_{cible} e^2}{4E} \right]^2 \cdot \frac{4}{\sin^4 \theta} \cdot \frac{\left[\sqrt{1 - \left[\frac{M_{projectile} \sin \theta}{M_{cible}} \right]^2} + \cos \theta \right]^2}{\sqrt{1 - \left[\frac{M_{projectile} \sin \theta}{M_{cible}} \right]^2}} \quad (2.7)$$

Avec :

$Z_{projectile}$, numéro atomique de l'ion incident

Z_{cible} , numéro atomique de la cible

E , énergie de l'ion incident

$M_{projectile}$, masse atomique de l'ion incident

M_{cible} , masse atomique de la cible

La section efficace de Rutherford est isotrope dans le centre de masse mais est limitée :

- A faible énergie, par le phénomène d'écrantage partiel des charges nucléaires par les électrons de l'atome,
- A forte énergie, en raison de la présence des forces nucléaires.

Des sections efficaces de rétrodiffusion dans le domaine non Rutherford sont mesurées expérimentalement et sont disponibles dans des bases de données, telles que SigmaCalc [Gur16].

Lorsque la particule bombarde le matériau, un certain nombre de collisions inélastiques va se produire, nombre qui peut varier considérablement d'une particule à une autre. Si deux particules ne subissent pas le même nombre de collisions, leur énergie lors de la rétrodiffusion et bien évidemment lors de leur détection sera différente, ainsi cette dispersion en énergie, aussi appelé *straggling* en anglais va provoquer un élargissement des pics sur le spectre RBS acquis. Ce phénomène est d'autant plus important que le signal détecté provient de rétrodiffusion en profondeur dans la couche mince.

2.5.3.5 . Représentation d'un spectre RBS

Après acquisition du spectre RBS, le traitement des données est réalisé à l'aide du logiciel SIMNRA [May99]. Le spectre RBS obtenu pour un échantillon d'yttrium pur d'épaisseur 190nm est montré à la figure 2.14. La charge d'analyse est de 50 μ C pour un courant d'environ 45nA.

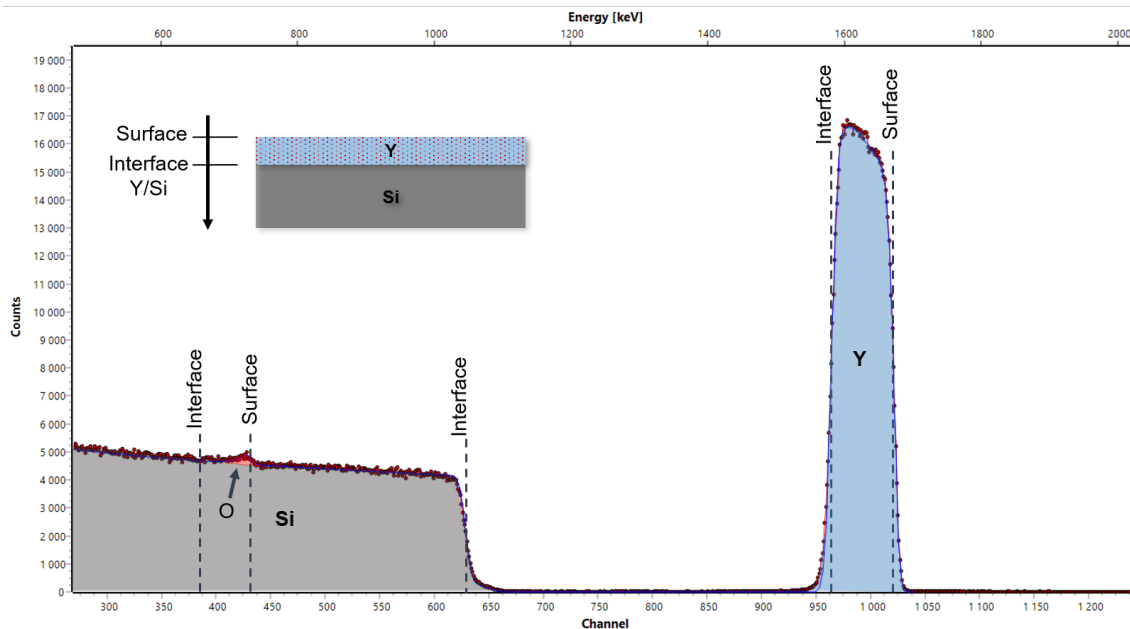


Figure 2.14 – Allure d'un spectre obtenu par RBS ($E = 2000\text{keV}$, $\theta = 166^\circ$) sur le logiciel SIMNRA

Le spectre RBS est par définition le spectre en énergie et en nombre des particules

incidentes rétrodiffusées avec donc en abscisse l'énergie des particules rétrodiffusées et en ordonnée leur nombre en fonction de leur énergie. Le spectre se lit de droite à gauche, l'énergie la plus haute pour un même pic correspond à la surface de l'échantillon. Trois éléments sont visibles :

- Un premier pic en bleu entre 1560 et 1650 keV qui correspond à l'yttrium. La réaction correspond à $^{89}\text{Y}(^4\text{He}, ^4\text{He})^{89}\text{Y}$.
- Un plateau gris à partir de 1050 keV jusqu'aux très basses énergies, qui correspond au substrat de silicium ou réaction $\text{Si}(^4\text{He}, ^4\text{He})\text{Si}$
- Enfin, de l'oxygène (Réaction $\text{O}(^4\text{He}, ^4\text{He})\text{O}$) est détecté dans la couche de getter mais sort dans le plateau de silicium. Le rapport signal sur bruit étant très faible, une autre technique IBA est utilisée pour fournir une plus haute précision sur la quantification de l'oxygène.

2.5.4 . ERDA : Elastic Recoil Detection Analysis

La technique ERDA est basée sur le recul élastique d'un noyau cible suite à l'impact d'un ion primaire. Elle permet ici de déterminer la quantité d'atomes d'hydrogène ou de deutérium dans le matériau et d'obtenir leurs profils de concentration en fonction de la profondeur.

2.5.4.1 . Principe de la technique

Lorsqu'une collision élastique se produit entre un noyau incident de masse supérieure à celle du noyau cible, ce dernier peut être projeté et potentiellement quitter la cible. Afin de compter les noyaux de recul avec un détecteur, il faut travailler avec une géométrie dite de réflexion, c'est à dire avec un faisceau à incidence rasante ($\alpha=70,5^\circ$) et un angle de diffusion θ faible (30°), afin de permettre aux atomes d'hydrogène de recul de quitter la couche étudiée et au détecteur de les collecter.

En prenant un faisceau d'ions de $^4\text{He}^+$ similaire à celui de la RBS qui bombarde une cible, deux phénomènes vont se produire :

1. Comme vu au paragraphe précédent, des rétrodiffusions de Rutherford vont se produire et donner des réactions du type : $^{89}\text{Y}(\alpha, \alpha)^{89}\text{Y}$.
2. L'atome d'hydrogène étant plus léger, il va être projeté suite à un transfert d'énergie entre l'ion primaire et le noyau de recul et donner des réactions du type : $^1\text{H}(\alpha, ^1\text{H})\alpha$.

Le nombre important de particules rétrodiffusées parasitent la mesure des noyaux de recul d'hydrogène. Afin d'obtenir seulement le signal hydrogène, un filtre est placé devant le détecteur. L'épaisseur de ce filtre est suffisamment importante pour arrêter les alphas diffusés et issus de la réaction $^{89}\text{Y}(\alpha, \alpha)^{89}\text{Y}$ par exemple et pour transmettre les noyaux H de recul. Ce filtre est une feuille de Mylar d'épaisseur $13\mu\text{m}$ (Fig. 2.15).

L'épaisseur analysée par la technique ERDA est de l'ordre de $1\mu\text{m}$. Cette valeur est plus faible que celles des techniques RBS ou NRA, mais est largement suffisante pour notre étude puisque nos échantillons getter ont une épaisseur maximum de 200 nm.

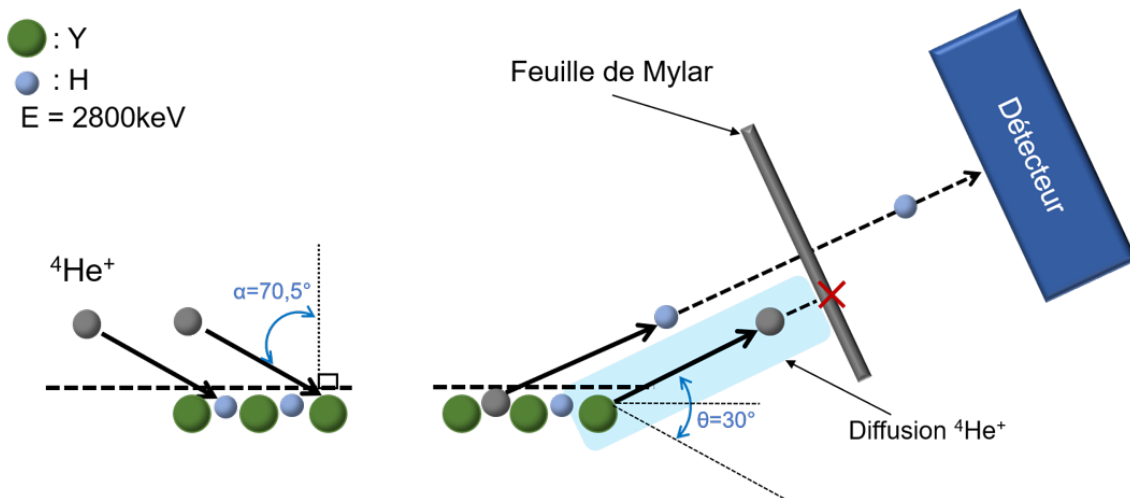


Figure 2.15 – Principe de la technique ERDA

Les grandeurs caractéristiques utiles pour l'étude du recul élastique sont les mêmes que pour la rétrodiffusion de Rutherford : le facteur cinématique, le pouvoir d'arrêt ainsi que la section efficace.

2.5.4.2 . Facteur cinématique

En reprenant la définition du facteur cinématique décrite dans le principe de la méthode de spectroscopie de rétrodiffusion, nous définissons pour ERDA de la même manière le facteur cinématique de recul élastique K_r :

$$K_r = \frac{E_r}{E_0} = \frac{4M_{projectile}M_{cible}\cos^2(\theta)}{(M_{projectile} + m_{cible})^2} \quad (2.8)$$

Avec :

E_r , l'énergie de recul élastique

E_0 , l'énergie du faisceau incident

θ , l'angle de recul élastique

Ainsi, en connaissant l'angle de recul θ , il est possible de calculer l'énergie de recul E_r . Voici les valeurs obtenues pour l'hydrogène et le deutérium à différents angles de recul :

Angle de recul θ	15°	30°	45°
Hydrogène	0,6	0,48	0,32
Deutérium	0,83	0,66	0,44

Table 2.3 – Facteur cinématique en fonction de l'élément et de l'angle de recul

Plus l'angle de recul est important, plus l'énergie du noyau de recul sera faible, ce qui se traduit par un facteur cinématique plus faible. Les expériences ERDA au CEMHTI ont été réalisées à $\theta=30^\circ$

2.5.4.3 . Sensibilité de détection et section efficace

Afin de mesurer les cinétiques de sorption de l'hydrogène par le matériau getter avec la technique NRA in situ, un traceur isotopique, le deutérium a été utilisé. Le deutérium est aussi détectable par ERDA ex-situ. Deux sections efficaces ont donc été utilisées pour simuler les spectres ERDA : la première pour la réaction associée à l'hydrogène ${}^1\text{H}(\alpha, {}^1\text{H})\alpha$ valant 299 mbarns/sr déterminée par Gurbich [Gur16] et la seconde pour le deutérium $\text{D}(\alpha, \text{D})\alpha$ valant 384 mbarns/sr à l'énergie alphas de 2800 keV par Kellock [KB93](Fig. 2.16). À noter que cette dernière réaction présente une résonance à l'énergie de 2100 keV, mais la localisation en profondeur de cette résonance est bien au-delà de la couche de getter.

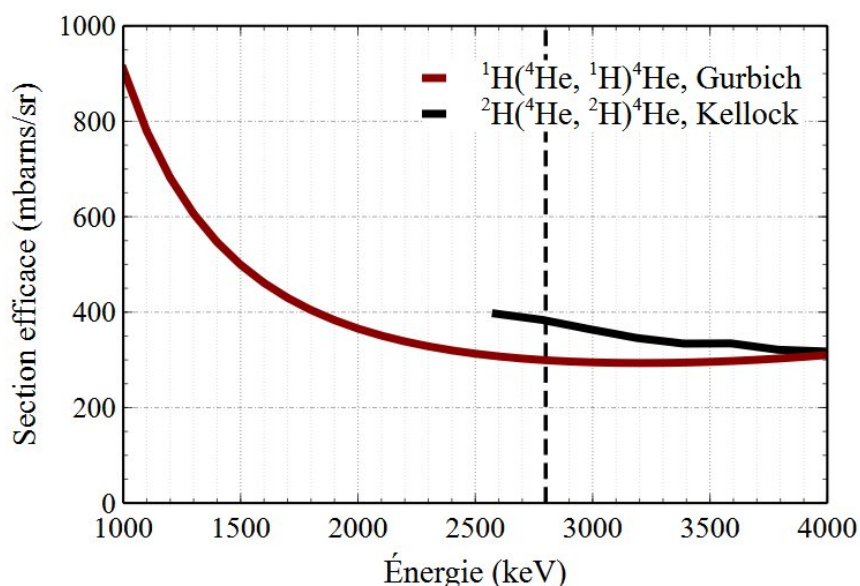


Figure 2.16 – Section efficace des deux réactions utilisées pour l'ERDA [KB93] [Gur16]

2.5.4.4 . Représentation d'un spectre ERDA

La représentation d'un spectre ERDA avec le logiciel SIMNRA est montrée à la figure 2.17.

L'acquisition a été réalisée avec une charge de $3\mu\text{C}$ à une intensité d'environ 4nA . Simultanément au spectre ERDA est acquis un spectre RBS (Figure a) avec un détecteur positionné à $\theta = 155^\circ$. Le signal des particules rétrodiffusées est moins résolu que celui obtenu avec une énergie de 2MeV mais l'allure du spectre est identique. Il est toujours difficile de distinguer le signal d'oxygène sur le spectre RBS. Ce spectre RBS permet uniquement de mesurer la charge d'analyse du spectre ERDA qui est estimée en réalisant la simulation du plateau RBS du signal Si du substrat. Le signal obtenu par recul élastique

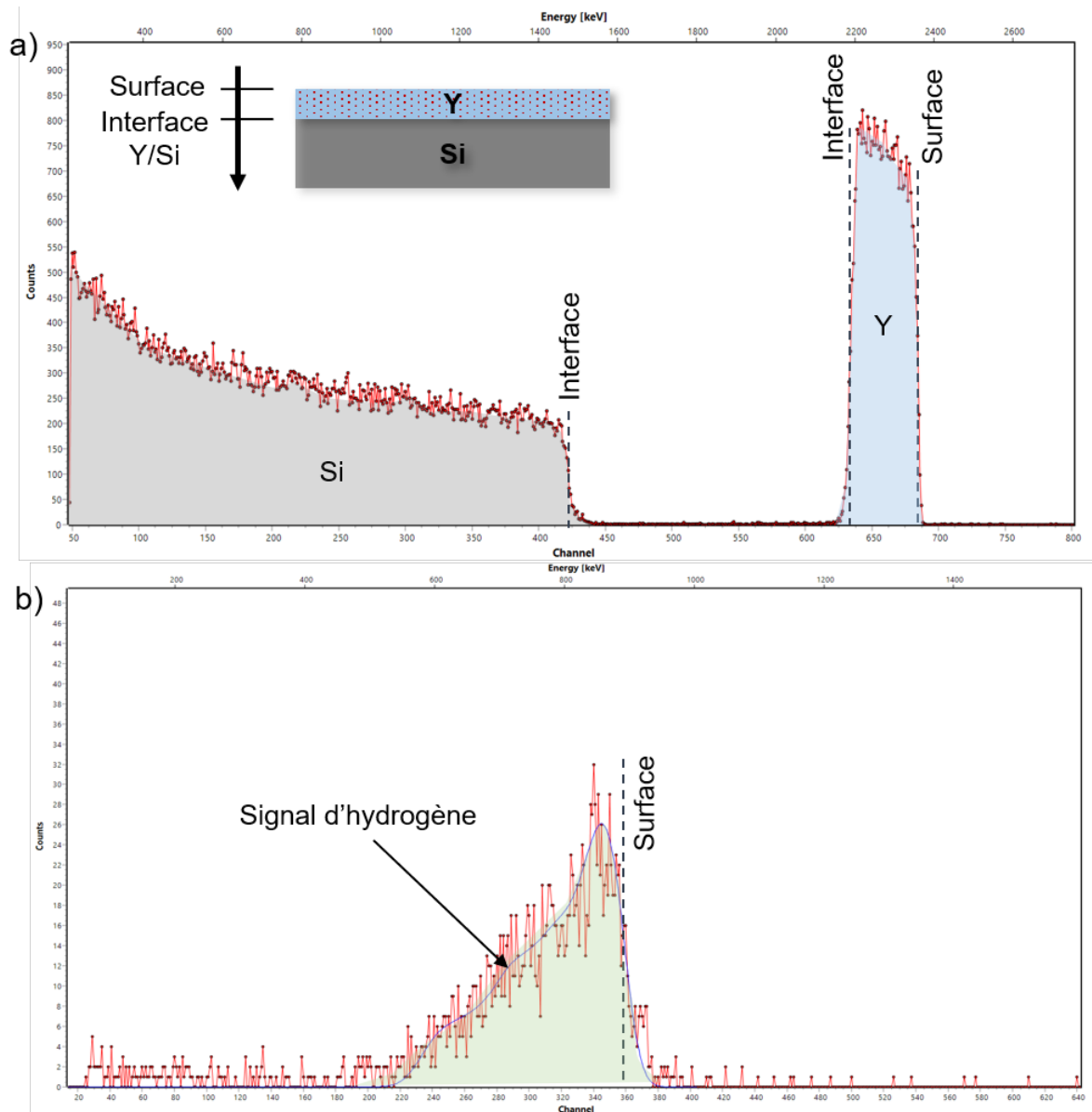


Figure 2.17 – Spectres du signal RBS (a)) et ERDA (b)) obtenus avec $E = 2800\text{keV}$ à $\theta = 155^\circ$ pour la RBS et à $\theta = 30^\circ$ pour l'ERDA sur un film d'yttrium de 200 nm.

ou spectre ERDA est tracé sur la figure b), il est ainsi possible d'obtenir le nombre d'atomes d'hydrogène ou de deutérium présents dans la couche getter ainsi qu'un profil de leurs concentrations.

Dans le cadre de l'analyse des matériaux getter, il est nécessaire de coupler les techniques ERDA (Détermination de la concentration de H et D) et RBS (Détermination de la concentration de métaux) avec la technique NRA pour la mesure des concentrations en éléments légers carbone, azote et oxygène.

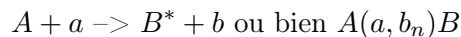
2.5.5 . NRA : Nuclear Reaction Analysis

Les techniques RBS et ERDA vues précédemment utilisent le principe de collision nucléaire élastique. Dans le cadre de la NRA, le processus est inélastique avec toujours la conservation de la quantité de mouvement mais une non conservation de l'énergie cinétique. La méthode est basée sur la détection de particules nucléaires issues de réactions nucléaires entre les ions primaires, dans notre cas des deutons, et les noyaux de la cible. Cette technique est utilisée pour analyser les éléments légers dont le numéro atomique est inférieur à 17 ($Z < 17$). Dans le cadre de l'étude des capacités de sorption des getters, elle est utilisée essentiellement pour caractériser la quantité d'oxygène et de carbone dans la couche et obtenir des profils de concentration en profondeur.

2.5.5.1 . Principe de la NRA

La technique NRA met en oeuvre des réactions nucléaires, soit directes c'est à dire que tous les nucléons du noyau cible ne participent pas à la réaction, soit par formation d'un noyau composé. Dans les deux cas, nous ne retrouvons pas le couple ion primaire a et le noyau cible A ayant collisionnés en fin de réaction nucléaire.

Pour rappel, une réaction nucléaire s'écrit :



n représente le niveau d'excitation de B^* avec $n=0$ pour une émission à son état fondamental et $n=1$ pour son premier état d'excitation. Une particule incidente a entre en collision avec A. A doit être suffisamment léger pour que la répulsion coulombienne entre les deux collisionneurs soit suffisamment faible pour que la réaction nucléaire ait lieu. La réaction nucléaire se produit si la distance d'impact D entre les deux noyaux est proche de 0. Les produits de la réaction se notent B pour le noyau lourd résiduel et b pour le noyau léger résiduel. B a un fort pouvoir d'arrêt, il va donc rester lié dans le matériau, par contre b possède une énergie suffisamment importante pour s'extraire de l'échantillon et être détecté. Le détecteur est ici placé à un angle de 166° par rapport à la normale de la surface de l'échantillon. Le principe de la technique est illustré avec la détection de particules alphas issues de la réaction nucléaire $^{16}\text{O}(d, \alpha)^{14}\text{N}$ à la figure 2.21.

Pour toute réaction, il est important de mentionner son bilan énergétique Q ou chaleur de réaction avec :

$$Q = (M_A + m_a) - (M_B^* + m_b)$$

Avec M_i la masse de l'élément i. Si la particule B est émise à un état excité, alors $M_B^* = M_B + E_B^*$ avec E_B^* l'énergie d'excitation de B.

- Si $Q = 0$, alors la collision est élastique.
- Si $Q < 0$, la collision est inélastique et la réaction nucléaire produite est dite endo-énergétique. L'énergie de la particule incidente doit être supérieure à une énergie

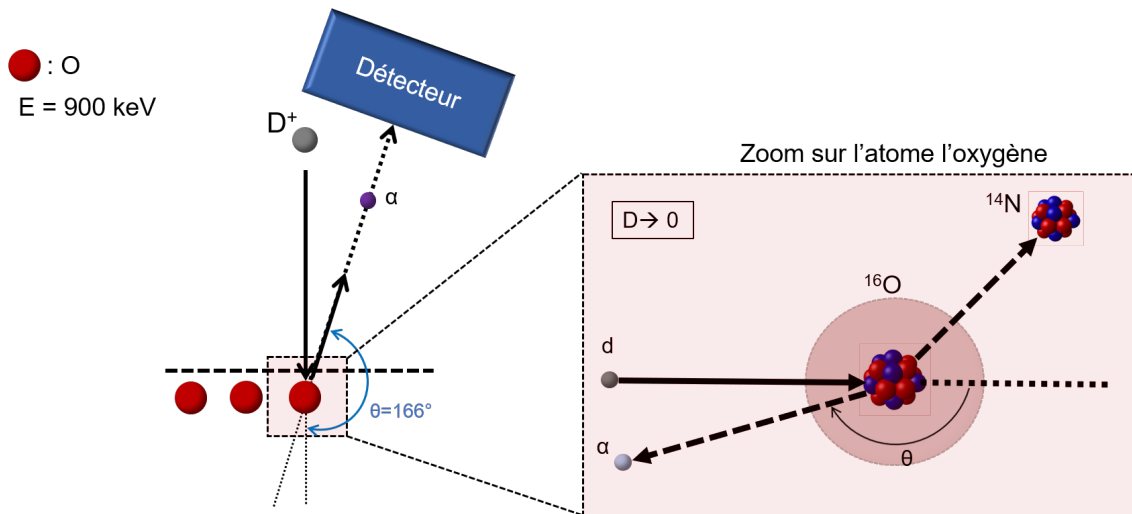


Figure 2.18 – Schéma explicatif du protocole expérimental suivi pour la mise en oeuvre de la technique NRA in situ pour l'analyse de l'oxygène via la réaction nucléaire $^{16}\text{O}(d, \alpha)^{14}\text{N}$

seuil pour que la réaction nucléaire se produise. L'énergie seuil est une fonction dépendante de Q .

- Si $Q > 0$, la collision est toujours inélastique, mais la réaction est exoénergétique, c'est à dire que même si l'énergie de la particule incidente est faible, la réaction nucléaire se produit.

Calculons le bilan énergétique de la réaction nucléaire $^{16}\text{O}(d, \alpha)^{14}\text{N}$:

Elément	A + a -> B + b			
	^{16}O	d	^{14}N	α
Masse (MeV/c^2)	14895,1	1875,6	13040,2	3727,4
Bilan (MeV/c^2)	$Q = 3,1 > 0$			

Table 2.4 – Bilan énergétique de la réaction nucléaire $^{16}\text{O}(d, \alpha)^{14}\text{N}$

Le bilan énergétique étant supérieure à 0, la réaction $^{16}\text{O}(d, \alpha)^{14}\text{N}$ est exoénergétique. Dans ce cas, les particules alphas auront toujours une énergie supérieure à celle de la particule incidente et ceci quelle que soit sa valeur.

2.5.5.2 . Représentation d'un spectre en NRA

Le spectre obtenu en NRA, comme montré en figure 2.19 se divise en deux parties. La première image (fig. 2.19 gauche) aux plus basses énergies concerne les particules rétro-diffusées et la seconde (fig. 2.19 droite) aux plus hautes énergies contient les signaux des particules provenant de réactions nucléaires. Sur le graphique de gauche, on peut donc observer le signal des éléments lourds (yttrium et silicium), tandis que sur celui de droite nous avons les pics d'oxygène et de carbone, soit les éléments légers.

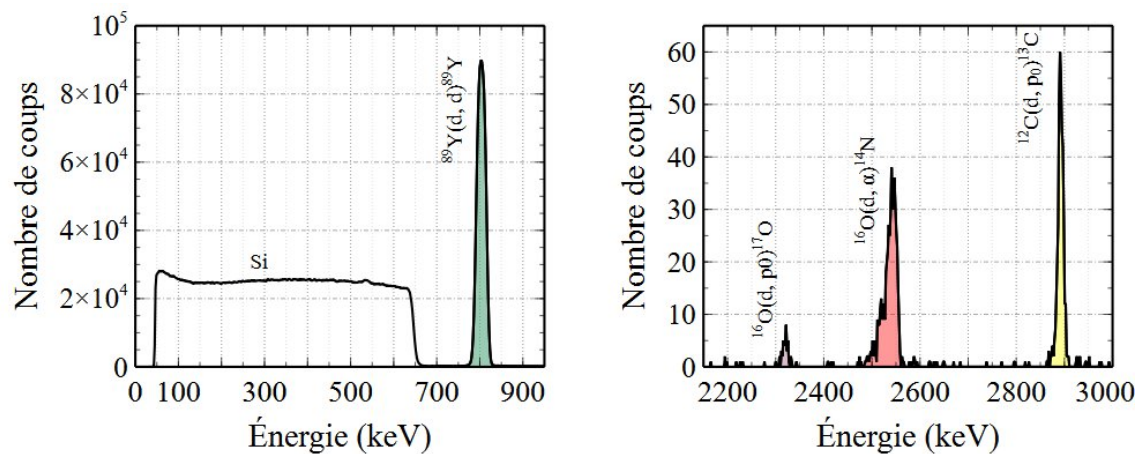


Figure 2.19 – Spectre obtenu par NRA (gauche : basse énergie, droite : haute énergie) sur un film d'yttrium de 200 nm

Dans notre cas, les sections efficaces des réactions nucléaires sont beaucoup moins élevées que celles des collisions élastiques, en particulier pour la rétrodiffusion, c'est pourquoi le nombre de coups ou nombre de particules détectées après réactions nucléaires est bien plus faible.

2.5.6 . Traitement des spectres

L'objectif des analyses par faisceaux d'ions ex situ est de déterminer la concentration des éléments lourds et légers dans le film ainsi que d'obtenir des profils en concentration nous permettant de comprendre les phénomènes de sorption par nos getter.

Après avoir analysé un échantillon, en RBS, NRA et ERDA, le protocole de dépouillement mené a été le suivant :

- Détermination du nombre d'atomes de métal dans la cible par le dépouillement du spectre RBS.
- Détermination du nombre d'atomes d'oxygène dans la cible (NRA).

- A la suite de ces deux premières étapes, la cible trouvée par NRA est réinjectée dans le spectre RBS afin d'ajuster au mieux les concentrations.
- Détermination du nombre d'atomes d'hydrogène par ERDA.
- La cible trouvée en ERDA est injectée de nouveau dans le spectre de la NRA puis de la RBS jusqu'à définir une cible qui convient pour tous les spectres.

Les traitements ont été réalisés avec le logiciel SIMNRA [May99]. Afin d'obtenir les simulations les plus précises possibles, Martin et al. montre que le spectre doit être découpé en plusieurs couches d'épaisseurs identiques et égales à la résolution en profondeur associée à l'élément simulé. Afin de déterminer cette valeur, il a été montré que la probabilité, notée P, de recouvrement entre les deux gaussiennes ($S_{i+}(E)$ et $S_{i-}(E)$) doit être égale à 68,3%, cette dernière évoluant en fonction de l'épaisseur w_i des couches (figure 2.20). Mathématiquement, cela se traduit par l'équation suivante [Mar+07] :

$$P = 1 - \frac{\text{Aire recouvrement}}{\frac{1}{2} \text{Aire gaussiennes}} = 1 - \frac{\int_E \min [S_{i+}(E), S_{i-}(E)] dE}{\frac{1}{2} \int_E (S_{i+}(E) + S_{i-}(E)) dE} = 0,683 \quad (2.9)$$

Avec :

$S_{i+}(E)$, l'aire de la gaussienne + ,

$S_{i-}(E)$, l'aire de la gaussienne -

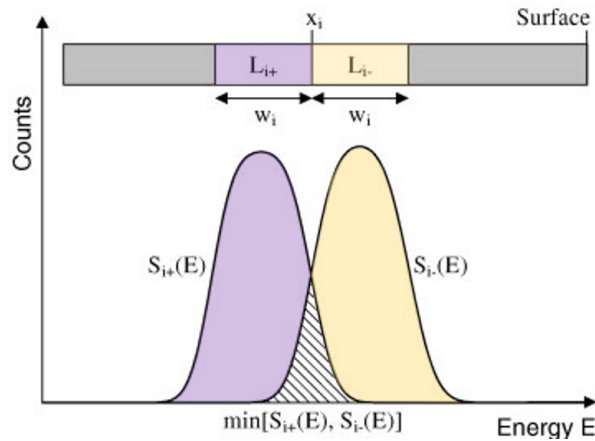


Figure 2.20 – Simulation de deux couches, adapté de Martin et al. [Mar+07]

Ainsi sur chaque couche, il est possible d'ajuster la concentration et d'obtenir un spectre simulé très proche de l'expérimental.

2.6 . Techniques de caractérisation in situ

2.6.1 . NRA in situ

Les expériences de NRA in situ génèrent un nombre conséquent de spectres, environ 50 à 70 spectres par échantillon analysé. La simulation des spectres NRA in situ par SIMNRA permet d'estimer la concentration C_i des éléments i de la couche mince, si bien sûr ces derniers ont une signature sur le spectre. Ceci n'est pas le cas pour l'hydrogène. Elle permet aussi de déterminer d'éventuels gradients de concentration en fonction de la profondeur x de la couche mince avec une résolution en profondeur propre à chaque réaction nucléaire.

2.6.1.1 . Présentation du dispositif

Les mesures de NRA in situ se déroulent dans la chambre DIADDEM (Dispositif d'Analyse de la Diffusion du Deutérium et de l'Helium dans les Matériaux) qui est installée sur une des voies de faisceau du Pelletron du CEMHTI [Mot+19]. Cette chambre d'analyse permet de coupler la technique NRA et un système de chauffage ou de refroidissement (120-1600K), permettant ainsi de réaliser des mesures in situ de la sorption ou de la désorption des éléments légers dans les getters. Des profils en profondeur peuvent également être extraits avec potentiellement la mesure de coefficients de diffusion et d'énergie d'activation. Une distribution de gaz nous permet de réaliser des traitements thermiques sous différentes atmosphères : O_2 , D_2 , CO_2 (jusqu'à 10^{-4} mbar). Un spectromètre de masse est implémenté sur le bâti afin d'avoir un suivi des pressions résiduelles de gaz pendant le recuit.

2.6.1.2 . Protocole expérimental et conditions d'analyse

La préparation des mesures NRA in situ (Fig. 2.21) débute quelques jours avant de placer l'échantillon dans l'enceinte d'analyse DIADDEM du CEMHTI. Tout un travail préliminaire pour valider les échantillons qui seront étudiés au cours de ces campagnes d'analyses in situ doit être réalisé. Les grandes étapes de ces expériences sont résumées dans la figure 2.21.

Travail préliminaire :

La première étape consiste à sélectionner les échantillons getters à étudier en mesures NRA in situ. Pour cette raison, nous réalisons en amont des recuits ex-situ suivis d'analyses par faisceaux d'ions ainsi que des mesures électriques. Ce travail permet de choisir les alliages getters les plus performants en terme de capacité de sorption et de faible température d'activation de l'oxygène et de l'hydrogène pour des analyses in situ. Quelques jours précédents les expériences de NRA in situ, une campagne de dépôt est planifiée afin de réaliser les échantillons qui seront analysés. Les semaines de NRA in situ sont des expériences conséquentes, qui demandent du temps d'expérience et surtout beaucoup de temps de dépouillement de spectres. Pour vérifier l'homogénéité du dépôt, valider la stoechiométrie si l'échantillon est un alliage et confirmer qu'il n'y a pas de contamination extérieure, des mesures RBS sont prévues avant les expériences in situ.

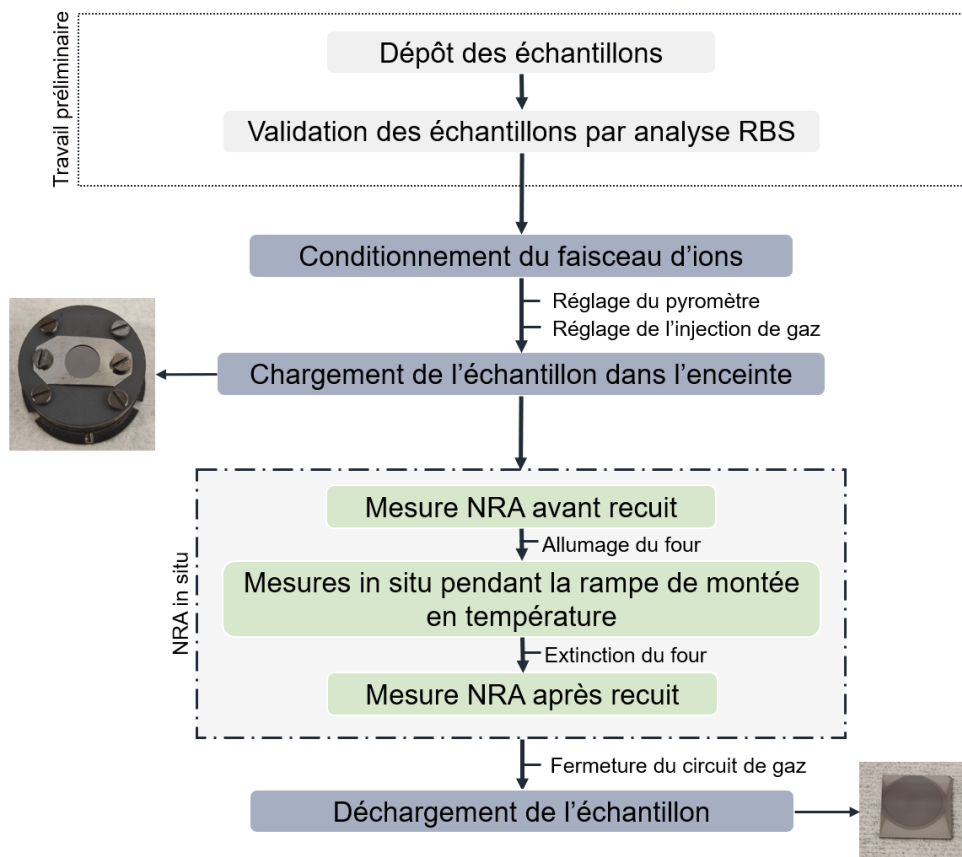


Figure 2.21 – Schéma explicatif du protocole expérimental suivi pour la NRA in situ

Conditionnement de la chambre d'analyse DIADDEM :

Après ce travail préliminaire, il faut conditionner la chambre d'analyse DIADDEM ainsi que le faisceau d'ions à nos mesures de NRA in situ. Les paramètres utilisés pour le faisceau sont répertoriés dans le tableau suivant :

Particule incidente	Énergie	Angle α	Angle β	Angle θ	Angle solide (mSr)
d	900 keV	0°	2°	178°	6,7

Table 2.5 – Paramètres utilisés pour les mesures de NRA in situ

Afin de visualiser la zone analysée sur l'échantillon par le faisceau de deutons, une alumine (Al_2O_3) est placée sur le porte échantillon en lieu et place du getter. Grâce aux propriétés de luminescence de ce matériau, l'impact du faisceau est visible. La taille et la localisation du faisceau sont alors réglées avec un jeu de pelles dont l'ouverture est ajustée.

table par l'opérateur. Après ce réglage faisceau, il faut également préparer les systèmes de chauffage et d'injection de gaz.

Pour le système de chauffage, il faut s'assurer que le pyromètre pointe le porte échantillon en carbure de silicium et non l'échantillon getter. Les avantages de l'utilisation de SiC sont sa grande émissivité (ϵ_{PE}) et le fait qu'elle soit invariable dans la gamme de températures utilisées. En effet, en fonction du taux d'oxydation du getter, de la composition de l'alliage, sa valeur d'émissivité varie, comme cela a été montré dans la thèse de Bessouet [Bes21]. Le pyromètre est à l'extérieur de la chambre d'analyse et pointe le porte-échantillon SiC à travers un hublot en MgF_2 , dont la transmission (T_{hublot}) doit être prise en compte pour la valeur de l'émissivité que nous utiliserons, $\epsilon_{utilise}$. La température est contrôlée par un asservissement PID de la puissance de l'élément chauffant, ce qui nous permet de réaliser des rampes ou des paliers.

Les caractéristiques du pyromètre sont résumées dans le tableau (2.6).

Gamme de température	Réponse spectrale	ϵ_{PE} (SiC)	T_{hublot} (MgF_2)	$\epsilon_{utilise}$
70 - 900°C	2,0 à 2,6 μ m	0,82	0,92	0,754

Table 2.6 – Caractéristiques du pyromètre IMPAC 140 MBg

Les mesures NRA imposent un niveau de radioprotection plus élevé que lors de mesures RBS ou ERDA. Pour respecter une dose d'exposition minimale pour les expérimentateurs, il n'est pas possible de rentrer dans l'aire d'expérience lorsque le faisceau de deutons y est présent. Ainsi, comme l'injection de gaz est réglée par une fuite manuelle, elle doit être réglée avant le début des expériences NRA in situ.

Chargement de l'échantillon dans l'enceinte d'analyse :

Une fois les réglages faits dans l'aire d'expérience, la dernière étape consiste à venir placer l'échantillon étudié dans l'enceinte. Il est préalablement clivé à une taille d'environ 10x10 mm² puis plaqué grâce à une feuille souple en molybdène (Epaisseur 50 μ m) vissée sur le porte-échantillon SiC (Fig. 2.22). Il est ensuite chargé dans un sas de transfert sur la canne qui sert à transporter le porte échantillon jusqu'à la chambre d'analyse.

Mesures NRA in situ :

Le cycle de température est montré sur la figure 2.23. Avant recuit, une analyse NRA dite de haute statistique de comptage est réalisée avec une charge d'analyse de 30 μ C à un courant faisceau d'environ 60-70 nA pour mesurer les quantités initiales d'oxygène dans la couche de getter. Cette mesure nous sera très utile ensuite pour le dépouillement des résultats, qui sera détaillé dans la section suivante. Pour les mêmes raisons, un spectre long après le recuit thermique est réalisé afin d'avoir les concentrations avec un niveau de précision élevé à l'état final.



Figure 2.22 – Porte-échantillon utilisé dans la chambre d'analyse in situ

Après le spectre long, le four est allumé pour réaliser le traitement thermique. La première étape de ce cycle thermique consiste à faire un palier de dégazage à 140°C pendant 30 minutes (Fig. 2.23). Cela permet ainsi de faire dégazer les espèces de la chambre d'analyse et le porte échantillon avant que le matériau getter ne soit activé à plus haute température. Ensuite, une consigne de +5°C/min est donnée, jusqu'à atteindre 500°C. Tout au long de cette rampe, des spectres de 3 μ C sont enregistrés avec un temps d'acquisition d'environ 2 minutes, permettant ainsi de suivre la dynamique de sorption avec une résolution en température de 10°C. Ensuite, une consigne de -60°C/min est appliquée pour un refroidissement rapide de l'échantillon jusqu'à la température de 150°C. En dessous de cette température, deux mâchoires en cuivre refroidies par un circuit d'azote gazeux viennent serrer le porte échantillon SiC et ainsi par conduction, le refroidir jusqu'à une température de 40°C après environ 20-30 minutes température ambiante. A la fin du cycle de température, l'échantillon est déchargé. Les films nécessitant des analyses complémentaires, comme par exemple des observations par microscopie électronique pour étudier l'évolution de la taille des grains après traitement thermique ou par ERDA pour connaître la concentration en hydrogène ou deutérium dans l'échantillon, sont conservés sous vide primaire.

2.6.1.3 . Étude en simultanée de la sorption d'oxygène et d'hydrogène

L'objectif de cette thèse étant de synthétiser un matériau getter capable de sorber de l'hydrogène et de l'oxygène à basse température impose de pouvoir étudier in situ les cinétiques de sorption de ces deux espèces en simultanée. Dans nos conditions expérimentales, il n'est pas possible de détecter l'hydrogène par NRA. La solution est donc d'utiliser un traceur isotopique, le deutérium. Les principaux critères de sélection d'une réaction nucléaire A(a,b)B pour le dosage par la technique NRA d'un isotope d'un élément à doser présent dans l'échantillon sont les suivants :

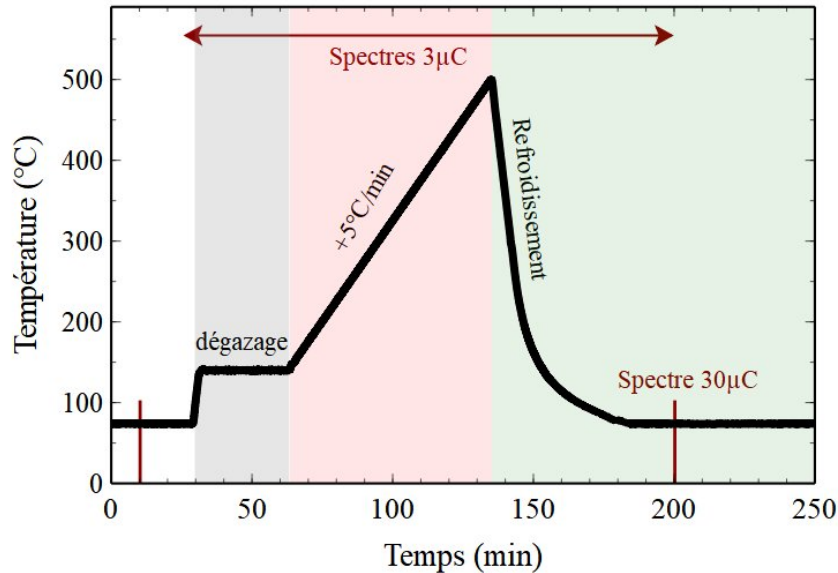


Figure 2.23 – Cycle de température pendant les mesures de NRA in situ

- L'énergie à laquelle la particule légère b est émise après réaction nucléaire $A(a,b)B$. Elle ne doit pas présenter d'interférences spectrales avec les particules émises par d'autres réactions nucléaires, réactions se produisant avec d'autres éléments de la cible.
- Des données expérimentales de la section efficace de la réaction nucléaire $A(a,b)B$ présélectionnée doivent être disponibles dans la littérature [May99] pour la quantification élémentaire. La plupart des réactions nucléaires ne sont pas isotropes dans le centre de masse. Par conséquent, ces données de section efficace imposent dans de nombreux cas un angle de détection égal ou très proche de celui auquel l'auteur a mesuré la section efficace. Les données de section efficace de la littérature doivent être vérifiées en utilisant un étalon.
- La valeur de la section efficace doit être d'autant plus importante en détection en temps réel, afin d'obtenir une bonne statistique de comptage en un temps faible.
- L'allure de la section efficace ne doit pas présenter de résonances impliquant alors une simulation du spectre plus compliqué. L'idéal est une section efficace constante ou quasi-constante dans le domaine de profondeur scrutée. Dans ce cas, il existe une proportionnalité entre la densité surfacique de l'élément dosé et le nombre de coups sous pic par unité de charge reçue par l'échantillon.

Un compromis doit être réalisé entre ces différents paramètres pour définir les conditions expérimentales optimales.

Réactions nucléaires pour l'analyse de deutérium par NRA :

A une énergie de 900 keV dans le centre de masse, les sections efficaces dans le centre de masse des 4 réactions nucléaires ci-dessous présentées (Fig. 2.24) sont équivalentes.

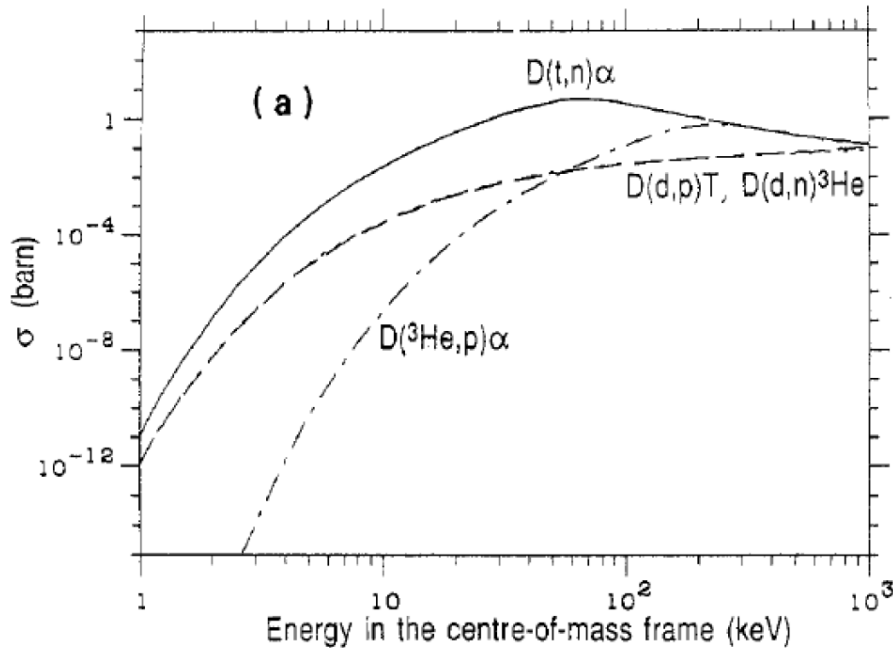


Figure 2.24 – Sections efficaces des réactions nucléaires en fonction de l'énergie dans le centre de masse [BH92]

- La première réaction $D(t,n)\alpha$, ou ${}^2\text{H}({}^3\text{H}, n){}^4\text{He}$ ne peut pas être réalisée au CEMHTI car il n'est pas possible de mettre en oeuvre un faisceau de tritons.
- Pour ${}^2\text{H}({}^2\text{H}, n){}^3\text{He}$ ou $D(d, n){}^3\text{He}$, la cinématique n'est pas favorable car à 900 keV dans le système du laboratoire et pour un angle θ de 178° , l'énergie de surface de ${}^3\text{He}$ est égale à et donc trop faible pour être détectée avec un bon signal sur bruit.
- $D({}^3\text{He}, p)\alpha$ a un faible intérêt pour des mesures in situ car c'est un faisceau de ${}^3\text{He}$ et les réactions pour les éléments oxygène, carbone et azote ne sont pas favorables. Cependant, cette réaction nucléaire pourrait être intéressante pour réaliser des mesures ex situ étant donné que des profils en profondeur de ${}^2\text{H}$ peuvent être extraits.
- La dernière réaction, ${}^2\text{H}({}^2\text{H}, p){}^3\text{H}$ ou $D(d, p)\text{T}$ montre une cinématique favorable puisqu'à 900 keV. Cette réaction nucléaire sera étudiée plus en détails dans la suite.

La section efficace de la réaction nucléaire $D(d, p)\text{T}$ à 900 keV dans le système du laboratoire ($\theta = 178^\circ$) est environ de 4 mbarns/sr (Fig. 2.25), soit du même ordre de grandeur que les réactions nucléaires pour l'oxygène ${}^{16}\text{O}(d, \alpha){}^{14}\text{N}$, d'environ 5 mbarns/sr et pour le carbone ${}^{12}\text{C}(d, p){}^{13}\text{C}$ de 25 mbarns/sr. Entre 500 et 1200 keV, la section efficace est monotone c'est à dire qu'elle ne présente pas de résonances. Nous avons opté de réaliser

les analyses in situ de D par NRA dans les mêmes conditions expérimentales que pour la mesure de O, c'est à dire à une énergie deutons de 900 keV avec un angle θ de 178°.

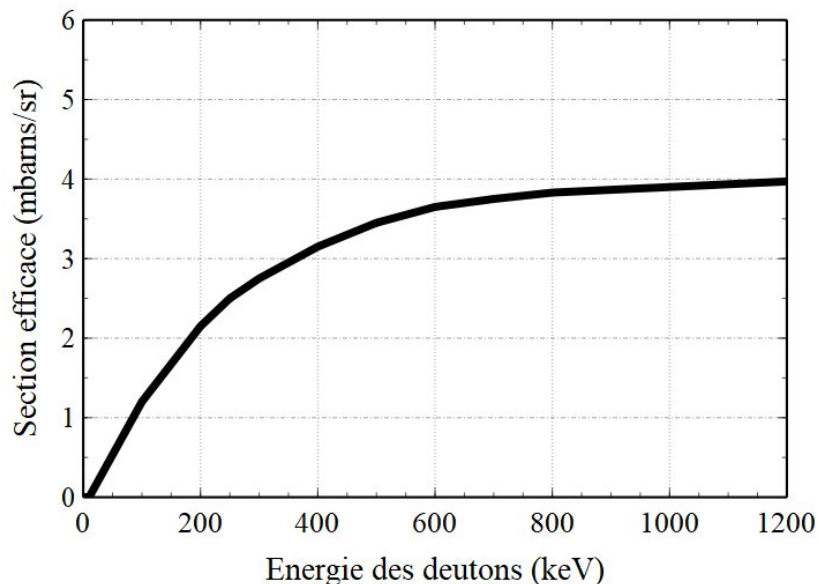


Figure 2.25 – Section efficace de la réaction nucléaire D(d, p)T en fonction de l'énergie des deutons dans le système du laboratoire

2.6.1.4 . Analyse des résultats

Les mesures NRA in situ fournissent une grande quantité de spectres pour une seule expérience, cela peut devenir rapidement long à analyser si un protocole détaillé de dépouillement identique pour chaque échantillon n'est pas mis en place.

Le protocole de dépouillement mis en place a été le suivant :

- Préalablement, une analyse RBS est faite afin de déterminer le nombre d'atomes de métal dans le film et valider son utilisation pour les expériences. La première étape consiste donc à simuler le spectre RBS.
- Ensuite, le spectre NRA à haute statistique réalisé avant la rampe de montée en température est dépouillé par le logiciel SIMNRA avec l'utilisation de standards pour vérifier la véracité des sections efficaces et la justesse de la mesure de la charge d'analyse.
- Après cette étape, pour obtenir une plus haute statistique, nous faisons une compilation glissante de trois spectres. De cette manière, au lieu de traiter des spectres de $3\mu\text{C}$, le traitement est fait sur une charge cumulée de $9\mu\text{C}$.
- La donnée que nous cherchons à obtenir à partir des spectres NRA est l'évolution

des concentrations en oxygène, deutérium ou carbone dans les films en fonction de la température. Pour obtenir ce résultat, nous utilisons la formule simplifiée suivante, simplification que nous explicitons par la suite :

$$N_i = \frac{A_i \cos(\alpha)}{Q \cdot \Omega \cdot f_i \bar{\sigma}_i} \quad (2.10)$$

Avec :

A_i , le nombre de coups détectés pour l'élément i

N_i , la concentration de l'élément i en at/cm²

Q , le nombre de particules incidentes

Ω , l'angle solide de détection (Sr)

f_i , abondance de l'isotope mesuré de l'élément i

α , l'angle d'incidence du faisceau incident par rapport à la normale

$\bar{\sigma}_i$, section efficace moyenne de la réaction nucléaire utilisée pour sonder l'isotope de l'élément i (cm²/sr)

Afin d'automatiser le calcul de N_i à partir de la mesure de A_i de chaque spectre enregistré pendant la rampe de montée en température, un programme écrit en Python via l'équation 2.10 a été développé.

L'aire A_i du pic des particules nucléaires légères détectées suite à une réaction nucléaire sur un isotope (abondance isotopique f_i) de l'élément i est la signature du nombre d'atomes N_i par cm² de l'élément i présent dans la couche mince. La proportionnalité entre A_i et N_i dans la formule 2.10 n'est valable que si nous introduisons une valeur moyenne de la section efficace de la réaction nucléaire. La notion de section efficace moyenne est explicitée dans le paragraphe suivant.

2.6.1.5 . Estimation des incertitudes

Beaucoup de paramètres sont utilisés lors des expériences de NRA in situ. Ainsi, il est important d'évaluer les incertitudes à prendre en compte pour ne pas faire de fausse interprétation. Les incertitudes des grandeurs suivantes vont être étudiées :

- A_i : le nombre de coups détectés pour l'élément i
- σ : les sections efficaces des réactions nucléaires étudiées (pour l'oxygène, le deutérium et le carbone)
- $Q \cdot \Omega$: le nombre de particules incidentes par stéradian
- N_i : la concentration de l'élément i en at/cm²

Aire A_i :

L'aire A_i du pic des particules nucléaires légères détectées suite à une réaction nucléaire

sur un isotope (abondance isotopique f_i) de l'élément i est la signature du nombre d'atomes N_i par cm^2 de l'élément i présent dans la couche mince d'épaisseur Δx en at/cm^2 . N_i est définie par :

$$N_i = C_i \cdot X_G$$

Avec :

C_i , la concentration atomique de l'élément i par cm^2

X_G , l'épaisseur de la couche mince en at/cm^2

Dans le cas général d'une section efficace et d'une concentration de l'élément i variables en fonction de la profondeur x en at/cm^2 de la couche mince, le calcul de l'aire A_i est décrit par la formule suivante avec l'intégration du produit de ces deux variables :

$$A_i = \frac{Q \cdot \Omega \cdot \int_0^{X_G} f_i \cdot C_i(x) \cdot \sigma(x) dx}{\cos(\alpha)} \quad (2.11)$$

Avec :

Q , le nombre de particules incidentes

Ω , l'angle solide de détection (Sr)

f_i : abondance de l'isotope mesuré de l'élément i (1 pour le traceur deutérium, 0,9976 pour le pic de l'oxygène α)

x , la profondeur dans la couche mince (at/cm^2)

$C_i(x)$, la concentration atomique de l'élément i à la profondeur x

$\sigma(x)$, la section efficace de la réaction nucléaire à la profondeur x (cm^2/sr)

α , l'angle d'incidence du faisceau par rapport à la normale de l'échantillon ($^\circ$)

Au cours des dépouillements, l'aire A_i est déterminée par le logiciel SIMNRA. Ainsi, l'erreur obtenue sur cette grandeur correspond à la racine de cette valeur, soit :

$$\sigma_{A_i} = \sqrt{A_i} \quad (2.12)$$

Ensuite, pour déterminer l'erreur sur la section efficace des réactions nucléaires étudiées, plusieurs hypothèses doivent être faites.

En supposant que la concentration dans l'échantillon est constante dans toute la profondeur, il est possible de retirer le terme $f_i \cdot C_i(x)$ de l'intégrale. L'équation 2.11 devient :

$$A_i = \frac{Q \cdot \Omega \cdot f_i \cdot C_i \int_0^{X_G} \sigma(x) dx}{\cos(\alpha)}$$

La section efficace variant avec l'énergie E de la particule incidente, le changement de variable d'une épaisseur x à une énergie E fait que le calcul de l'aire A_i est décrit par la formule suivante avec l'intégration du quotient de la section efficace par le pouvoir d'arrêt $S(E)$. Soit :

$$dE = \frac{dE}{dx} dx = S(E) dx$$

D'où :

$$A_i = \frac{Q \cdot \Omega \cdot f_i \cdot C_i \int_0^{E_0} \frac{\sigma(E)}{S(E)} dE}{\cos(\alpha)} \quad (2.13)$$

Avec :

$\sigma(E)$, la section efficace de la réaction nucléaire à l'énergie incidente E du faisceau (cm²/sr)

S(E), le pouvoir d'arrêt de l'ion incident à l'énergie E dans le matériau

Si nous considérons que la perte d'énergie de la particule incidente est faible dans l'épaisseur X_0 de la couche mince analysée, la section efficace et le pouvoir d'arrêt sont constants avec des valeurs correspondantes à l'énergie incidente E_0 du faisceau et l'intégrale A_i du pic des particules légères détectées. Nous retrouvons la formule communément utilisée dans le cas d'une couche ultramince :

$$A_i = \frac{Q \cdot \Omega \cdot f_i \cdot C_i \int_0^{E_0} \frac{\sigma(E)}{S(E)} dE}{\cos(\alpha)} = \frac{Q \cdot \Omega \cdot (f_i \cdot C_i) \cdot \sigma(E_0) \cdot X_G}{\cos(\alpha)} = \frac{Q \cdot \Omega \cdot (f_i \cdot N_i) \cdot \sigma(E_0)}{\cos(\alpha)} \quad (2.14)$$

Pour l'ensemble des échantillons analysés en NRA in situ, l'objectif est de tracer les courbes de sorption de D, O et C avec la nécessité de quantifier la concentration en atomes par cm² de chaque élément sorbé. Pour cela, il est nécessaire de faire une approximation de l'équation 2.14, car les getter étudiées ne peuvent pas être considérées comme des couches ultra-minces. L'hypothèse 2 consiste à estimer une section efficace moyenne sur toute la profondeur de la couche mince getter, plus précisément d'attribuer une valeur constante de $\sigma(x)$ ou pondération constante aux concentrations C(x) de l'élément mesuré sur toute la profondeur x du matériau getter sondé. L'erreur sur cette valeur moyenne est l'image de la variabilité de la section efficace sur l'épaisseur de l'échantillon.

Afin de quantifier cette erreur, nous traçons pour les réactions nucléaires d'intérêt, c'est à dire pour $^{16}\text{O}(d, \alpha)^{14}\text{N}$ et $\text{D}(d, p)\text{T}$, la courbe de leur section efficace en fonction de la profondeur x (en at/cm²) de l'échantillon getter ayant le pouvoir d'arrêt des ions primaires D⁺ d'énergie 900 keV le plus important, soit pour le matériau Y pur. Nous traçons cette même courbe pour le matériau Y₂O₃, c'est-à-dire pour un matériau Y pur totalement oxydé pendant le recuit in situ.

Réaction nucléaire $^{16}\text{O}(d, \alpha)^{14}\text{N}$:

La section efficace est extraite de SigmaCalc [May99] comme pour les mesures ex-situ. Dans l'ensemble de ce travail, l'épaisseur des couches minces de matériaux getter étudiés est toujours inférieure à $800 \cdot 10^{15}$ at/cm². Ce type de matériau étant étudié pour ses propriétés de sorption élevée en oxygène, il est nécessaire ici de prendre en compte

l'augmentation de l'épaisseur de la couche getter se produisant pendant le traitement thermique. Le cas où l'oxyde est le plus présent dans nos analyses in situ est lors de la formation d'un Y_2O_3 . Après analyses des matériaux en ex-situ, après formation de Y_2O_3 , il apparaît que les couches ne sont jamais supérieures à $2000 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$.

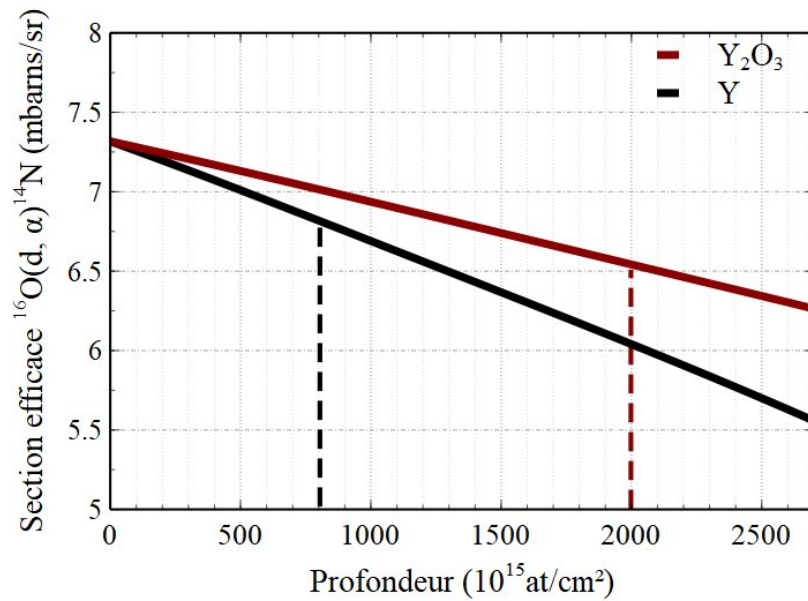


Figure 2.26 – Section efficace de la réaction nucléaire $^{16}\text{O}(d, \alpha)^{14}\text{N}$ dans Y et Y_2O_3 en fonction de la profondeur

A partir de la figure 2.26, l'erreur sur la section efficace dans le cas d'un yttrium pur et d'un oxyde d'yttrium a été déterminée. Dans le cas de l'yttrium, une variation d'environ 7,3 à 6,8 à $800 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$ est à noter, alors que dans le cas d'un oxyde d'yttrium, la valeur finale en fin de couche est 6,5 à $2000 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$. La section efficace moyenne de la réaction $^{16}\text{O}(d, \alpha)^{14}\text{N}$ sur toute la profondeur est de $7,1 \pm 0,3$ mbarns/sr avec une erreur relative de 4% pour l'yttrium et de $6,9 \pm 0,4$ mbarns/sr pour Y_2O_3 .

En prenant le cas de figure où l'erreur est maximisée, soit le cas de l'oxyde d'yttrium, la section efficace moyenne $\bar{\sigma}$ de la réaction $^{16}\text{O}(d, \alpha)^{14}\text{N}$ sur toute la profondeur de la couche mince getter quelle que soit la nature des éléments composant le getter et quel que soit son taux d'oxydation est de $6,9 \pm 0,4$ mbarns/sr avec une erreur relative $\bar{\sigma}_{relative} = 5,8\%$.

Une attention particulière doit être apportée sur le calcul d'erreur de la section efficace car à l'estimation de la variabilité de la section efficace en fonction de la profondeur x du getter doit être rajoutée l'erreur relative estimée par Gurbich [Gur16] sur la mesure de la section efficace $^{16}\text{O}(d, \alpha)^{14}\text{N}$ qui est : $\sigma_{gurbich} = 2\%$.

$^{16}\text{O}(d, \alpha)^{14}\text{N}$	Y	Y ₂ O ₃
X_{min} (10 ¹⁵ at/cm ²)	0	0
X_{max} (10 ¹⁵ at/cm ²)	800	2000
σ à X_{min} (mbarns/sr)	7,3	7,3
σ à X_{max} (mbarns/sr)	6,8	6,5
σ_{moy} (mbarns/sr)	7,1	6,9
$\Delta\sigma$ (mbarns/sr)	0,3	0,4
$\Delta\sigma$ (%)	4	6

Table 2.7 – Tableau comparatif pour évaluer l'erreur sur la section efficace $^{16}\text{O}(d, \alpha)^{14}\text{N}$ en fonction de la profondeur de la couche dans l'yttrium et l'oxyde d'yttrium

Finalement, l'erreur moyenne totale sur la section efficace est :

$$\bar{\sigma}_{totale} = \sqrt{\bar{\sigma}_{relative}^2 + \sigma_{Gurbich}^2} = 6,1\% \quad (2.15)$$

Ainsi :

$$\bar{\sigma}(^{16}\text{O}(d, \alpha)^{14}\text{N}) = 6,9 \pm 0,4 \text{ mbarns/sr} \quad (2.16)$$

Réaction nucléaire D(d,p)T :

L'approximation d'une épaisseur maximum de $800 \cdot 10^{15}$ at/cm² de Y pur et de $2000 \cdot 10^{15}$ at/cm² de Y₂O₃ reste valable pour la réaction nucléaire D(d,p)T car l'élément deutérium a une masse plus légère que l'oxygène.

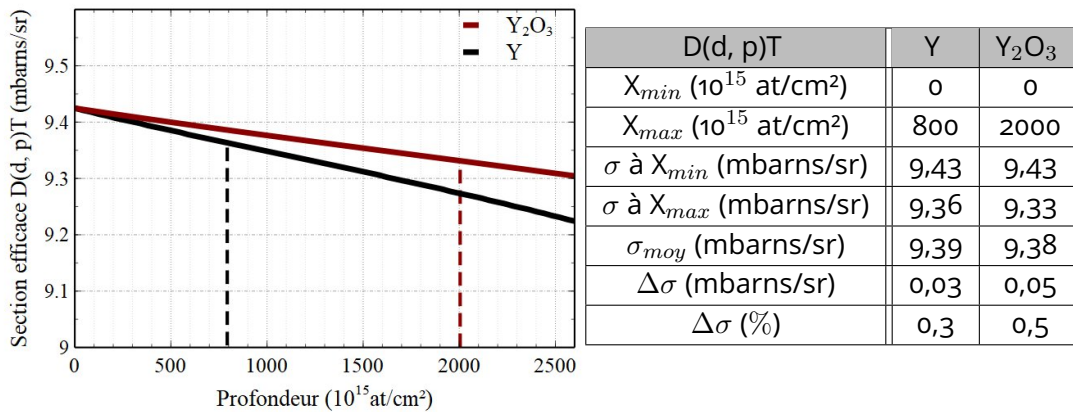


Figure 2.27 – Section efficace de la réaction nucléaire D(d, p)T dans Y et Y₂O₃ en fonction de la profondeur (gauche) et tableau comparatif pour évaluer l'erreur sur la section efficace D(d, p)T en fonction de la profondeur de la couche dans l'yttrium et l'oxyde d'yttrium (droite)

Finalement, la valeur de la section efficace moyenne de la réaction D(d,p)T sur toute la profondeur de la couche mince getter quelle que soit la nature des éléments composant

le getter et quel que soit son taux d'hydruration est de $9,38 \pm 0,05$ mbarns/sr. Comme pour la réaction nucléaire précédente, à l'estimation de la variabilité de la section efficace $D(d,p)T$ dans la couche mince getter doit être rajoutée, l'erreur relative $\sigma_{Volkov} = 5\%$ estimée par l'auteur Volkov sur ses mesures de section efficace [Vol].

Ainsi, la section efficace de cette réaction nucléaire est égale à :

$$\bar{\sigma}(D(d,p)T) = 9,4 \pm 0,5 \text{ mbarns/sr} \quad (2.17)$$

Réaction nucléaire $^{12}\text{C}(d, p)^{13}\text{C}$:

La figure suivante représente la section efficace de la réaction $^{12}\text{C}(d, p)^{13}\text{C}$ en fonction de la profondeur (en at/cm^2) de l'échantillon getter Y pur et d'un getter Y saturé en O, soit Y_2O_3 . La section efficace utilisée est celle de Jose [JOS] comme pour les mesures ex-situ. La section efficace moyenne $\bar{\sigma}$ de la réaction $^{12}\text{C}(d, p)^{13}\text{C}$ sur toute la profondeur de la couche mince getter quel que soit la nature des éléments composant le getter et quel que soit son taux d'oxydation, d'hydruration ou de carburation est celle pour $2000 \cdot 10^{15}$ at/cm^2 de Y_2O_3 . Cette approximation reste valable pour le carbone car l'élément C a une masse plus légère que l'oxygène.

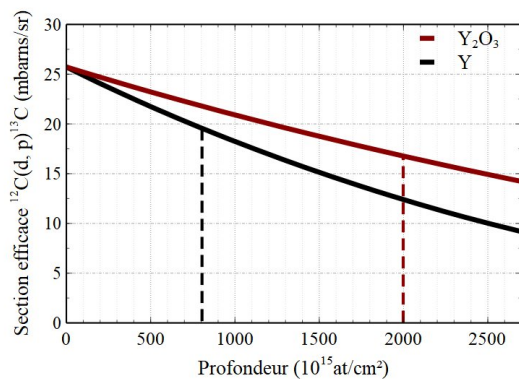


Figure 2.28 – Section efficace de la réaction nucléaire $^{12}\text{C}(d, p)^{13}\text{C}$ dans Y et Y_2O_3 en fonction de la profondeur

Le raisonnement pour la réaction nucléaire utilisée pour étudier le carbone est le même que pour l'oxygène et le deutérium. La figure 2.28 représente la section efficace de la réaction $^{12}\text{C}(d, p)^{13}\text{C}$ en fonction de la profondeur x en at/cm^2 de l'échantillon getter Y pur et d' Y_2O_3 . La section efficace utilisée est celle de J.A.R. Pacheco de Carvalho [PRo8] comme pour les mesures ex-situ. La section efficace moyenne $\bar{\sigma}$ de la réaction $^{12}\text{C}(d, p)^{13}\text{C}$ sur toute la profondeur de la couche mince getter quel que soit la nature des

Cette approximation reste valable pour le carbone car l'élément C a une masse plus légère que l'oxygène. Une forte variabilité de la section efficace en fonction de la profondeur est remarquée. La valeur de moyenne de cette efficace est : $\bar{\sigma} = 21,3 \pm 4,5$ mbarns/sr, ce qui équivaut à une erreur relative de 21%. A l'estimation de la variabilité de la section efficace $^{12}\text{C}(d, p)^{13}\text{C}$ dans la couche mince getter doit être rajoutée, l'erreur relative $\sigma_{Pacheco} = 6\%$ estimée par l'auteur Pacheco sur ses mesures de section efficace [PRo8].

Ainsi, la valeur de la section efficace dans le cas de cette réaction nucléaire est égale à :

$$\bar{\sigma}(^{12}\text{C}(\text{d}, \text{p})^{13}\text{C}) = 21,3 \pm 4,7 \text{ mbarns/sr} \quad (2.18)$$

Concentrations N_i :

Nous rappelons que la courbe de sorption représente l'évolution du nombre d'atomes N_i d'oxygène, de deutérium ou de carbone sorbés par le getter en fonction de la température. Ces données sont calculées via l'équation 2.10, or il est important d'évaluer les incertitudes à prendre en compte pour ne pas faire de fausse interprétation.

A partir de l'équation 2.14, la relation entre la concentration N_i et les autres grandeurs est la suivante :

$$N_i = \frac{A_i \cdot \cos(\alpha)}{Q \cdot \Omega \cdot f_i \cdot \bar{\sigma}} \quad (2.19)$$

L'erreur sur les concentrations N_i en at/cm² est estimée à partir de la somme quadratique de l'erreur sur l'intégrale du pic σ_{A_i} , de l'erreur sur la section efficace moyenne σ_{totale} et de l'erreur sur la mesure de charge $\sigma_{Q \cdot \Omega}$. Soit :

$$\left(\frac{\sigma_{N_i}}{N_i} \right)^2 = \left(\frac{\sigma_{A_i}}{A_i} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{Q \cdot \Omega}}{Q \cdot \Omega} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\sigma_{totale}}}{\sigma_{totale}} \right)^2 \quad (2.20)$$

La mesure de charge :

L'erreur sur $Q \cdot \Omega$ a été estimée en réalisant un grand nombre de mesures du plateau de rétrodiffusion d'un faisceau de 900 keV de deutons sur un substrat Si amorphisé aux ions Si sur une profondeur de 0,4 μm , dans les mêmes conditions d'analyse du getter. Nous rappelons que la charge d'analyse pendant les mesures NRA in situ est mesurée par un doigt tournant dont le courant est étalonné par une cage de Faraday au début et à la fin de l'expérience NRA in situ. La valeur de l'angle solide est déterminée par construction avec la présence d'un collimateur à 2 mm de la surface du détecteur annulaire. L'erreur relative $\sigma_{Q \cdot \Omega}$ sur $Q \cdot \Omega$ est estimée à 3%.

2.6.2 . DRX in situ : synchrotron Soleil

La motivation principale de cette expérience est de saisir la cinétique de sorption de l'hydrogène et de l'oxygène ainsi que de la formation des phases d'hydrures et d'oxydes à l'aide de la DRX à différentes températures. De plus, cette expérience va nous permettre de suivre en temps réel les changements microstructuraux, les déformations ainsi que les contraintes dans le matériau, ce qui pourra être comparé avec les mesures faites à l'IM2NP en ex situ. Les échantillons seront également analysés au CEMHTI à l'aide des techniques NRA et ERDA pour obtenir les profils en profondeur de l'oxygène et de l'hydrogène après les traitements thermiques, ce qui nous donnera une connaissance approfondie du comportement de la sorption dans les couches getter à base d'yttrium. Une demande de 15 créneaux de 8 heures a été déposée et acceptée pour réaliser des expériences sur la ligne

SixS du synchrotron Soleil.

2.6.2.1 . Présentation de la ligne SIXS et du bâti de caractérisation



Figure 2.29 – Photographie du bâti de DRX in situ de la ligne SIXS de SOLEIL

SixS (Surface Interface X-ray Scattering) est une ligne de faisceaux du Synchrotron Soleil dédiée à l'étude de la diffusion des rayons X à partir des surfaces et des interfaces de la matière dure et molle dans divers environnements dans la gamme d'énergie de 5 à 20 keV.

La ligne de faisceau est équipée de deux chambres, dédiées à l'étude des surfaces, des interfaces et des nano-objets. La première chambre permet de faire des mesures DRX in situ dans des conditions UHV (10^{-10} mbar). Une deuxième chambre est disponible dans divers environnements (chambres de catalyse, matière molle, cellules électrochimiques). Un diffractomètre couplé à des chambres interchangeables permet de mesurer la diffusion des rayons X à partir de surfaces d'échantillons dans des géométries verticales ou horizontales.

2.6.2.2 . Protocole expérimental

La première étape de ces expériences consiste à réaliser le dépôt des couches minces avec le bâti de co-évaporation au C₂N. Les expériences à Soleil sont particulièrement précieuses, c'est pourquoi il est très important de s'assurer de la qualité des échantillons. Pour ce faire, ils sont analysés en RBS pour vérifier l'homogénéité du dépôt et sa composition.

Les échantillons sont préalablement clivés à une taille de 8x8 mm². Ils sont ensuite posés sur la partie plane d'une plaquette et maintenus par des fils en tantale fixés par soudure à l'arc sur deux coins de l'échantillon. Les plaquettes disposent d'un oeillet qui va permettre de réaliser les transferts.

Une fois que les échantillons sont chargés sur les plaquettes, il faut les placer sur une première canne de transfert, allant du SAS au garage et les laisser en pompage. Comme

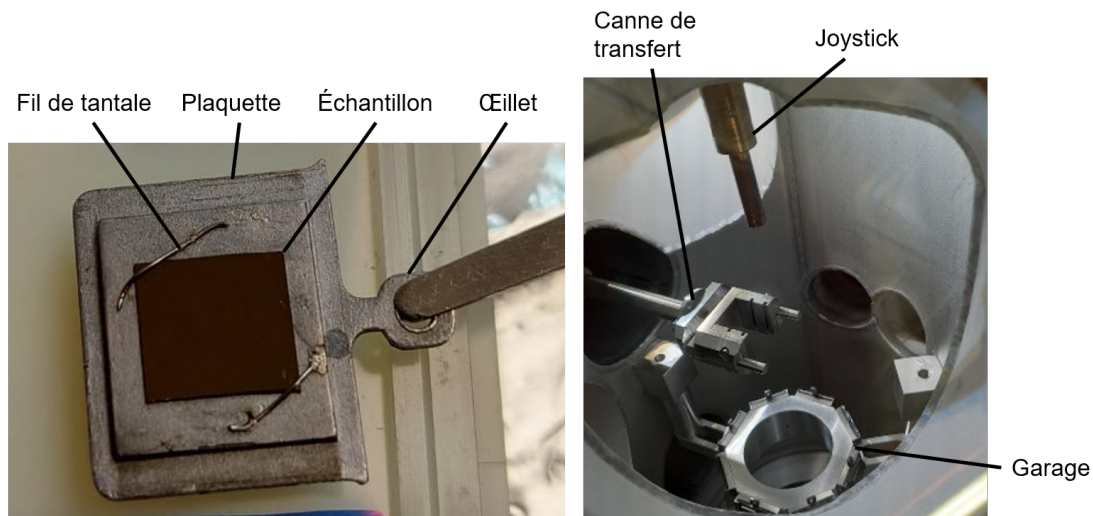


Figure 2.30 – Supports de fixation des échantillons dans la canne de transfert à gauche et de l'intérieur du SAS avec la canne de transfert à droite

montré en figure 2.30, la canne de transfert présente deux lots de rainures pour accueillir les échantillons. Les plaquettes ne sont pas rectangulaires mais sont munies de butées du côté de l'oeillet, ce qui permet de les bloquer.

Le SAS est laissé en pompage quelques heures jusqu'à atteindre une pression de quelques 10^{-7} mbar. Ensuite, le transfert des échantillons du SAS au garage peut se faire. Pour déplacer les plaquettes de la canne au garage, un joystick est utilisé. Il suffit alors de venir insérer l'oeillet dans le joystick et de faire une rotation de 90° , la plaquette est ainsi verrouillée et peut être transportée sans risque de chute. Le joystick peut se déplacer librement dans toutes les directions, ce qui permet de placer la plaquette souhaitée dans n'importe quel créneau du garage ou de la canne de transfert.

L'énergie du faisceau utilisé pour ces mesures était de 18 keV. Des scans hors plan et dans le plan ont été recueillis avant et après les traitements thermiques pour réaliser une comparaison de l'état final et initial. Pendant le recuit, des scans hors plan ont été obtenus.

La possibilité de réaliser des expériences de diffraction in-situ avec des injections de gaz et des conditions de température contrôlée est spécifique à la ligne de faisceau de SIXS. Afin d'étudier la sorption de gaz dans les films getter ainsi que l'évolution de la phase cristalline, les expériences proposées s'avèrent extrêmement utiles.

Conclusion du chapitre

À l'aide de toutes ces techniques expérimentales, des films à base d'yttrium ont d'abord été déposés puis analysés ex situ et in situ. La combinaison de toutes ces méthodes expérimentales et notamment le MEB, les mesures électriques, les analyses par faisceaux

d'ions ainsi que la DRX, nous a permis de caractériser en détails les films getter par :

- des observations en surface et en coupe permettant d'accéder à la morphologie des échantillons,
- des quantifications des nombres d'atomes de métal, d'oxygène, d'hydrogène et de carbone ainsi que des profils en profondeur associés,
- la détermination des phases cristallines
- la résistivité des films .

Dans une première approche, les méthodes ex situ ont permis d'étudier l'activation de différentes compositions et différents alliages de films getter à base d'yttrium. Cela a permis de comparer leur capacité de sorption à certaines températures de recuit et donc d'identifier les alliages les plus intéressants pour la suite de cette étude. Ces expériences ont été indispensables pour réaliser des expériences de NRA et DRX in situ, afin de faire le bon choix d'échantillons ainsi que le bon cycle thermique.

Dans la suite de ce manuscrit, les résultats obtenus grâce à ces techniques expérimentales sur l'étude des films getter à base d'yttrium seront présentés.

3 - Étude des propriétés getter de l'yttrium pur

L'yttrium au coeur de cette étude a été caractérisé par différentes techniques : microscopie électronique, mesures électriques, diffraction des rayons X et enfin analyses par faisceau d'ions. Toutes ces techniques combinées permettent de comprendre les phénomènes et mécanismes de sorption de ce matériau. Nous débuterons ce chapitre par une analyse de la micro structure de l'yttrium. Ensuite, les films déposés non recuit et notamment les profils de concentrations nous permettront de localiser les espèces comme l'oxygène et l'hydrogène après dépôt. De cette manière, nous pourrons discuter l'état d'oxygénation et d'hydrogénation des échantillons après traitements thermiques. Au cours de cette thèse, plusieurs échantillons d'yttrium ont été évaporés permettant ainsi une vérification de la reproductibilité des résultats.

3.1 . Étude d'un film d'yttrium non recuit

Des observations faites par microscopie électronique à balayage (MEB) nous ont permis d'étudier la microstructure de nos échantillons d'yttrium pur déposés par évaporation. De plus, afin d'étudier les paramètres cristallins, les couche minces ont également été analysées par diffraction des rayons X (DRX). L'homogénéité ainsi que la densité de l'yttrium déposé ont été étudiés par les méthodes d'analyses par faisceau d'ions.

3.1.1 . Microstructure

Les images obtenues par MEB (Fig. 3.1) montrent une vue de surface ainsi qu'une coupe d'un film mince d'yttrium. Des grains de surface ainsi que des feuillets sont visibles, ils ont une taille moyenne d'environ 10 nm. Sur la vue en coupe, nous distinguons des colonnes qui parcourent pour certaines toute l'épaisseur de la couche mince, soit environ 190 nm.

La microstructure du film d'yttrium pur est donc colonnaire. Cette caractéristique est favorable puisqu'elle permet une diffusion à travers les joints de grains, accélérant ainsi le phénomène de diffusion dans la direction surface-volume, cela permet ainsi d'améliorer les capacités de sorption du film. Ce constat a déjà été établi par Xu et al. sur des matériaux getter à base de Zr-Co-RE [Xu+16].

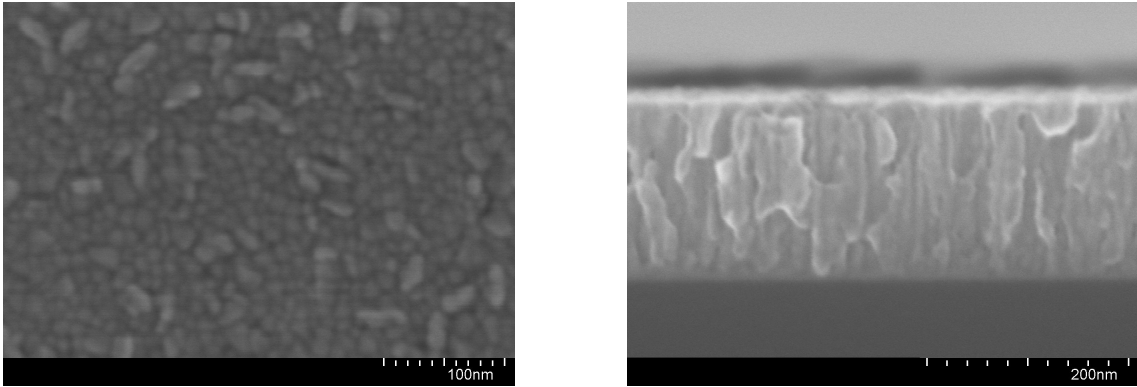


Figure 3.1 – État de surface de l'yttrium (MEB) et vue en coupe montrant la structure colonnaire d'un film d'yttrium de 190 nm.

3.1.2 . Structure cristalline de l'yttrium

La figure 3.2 montre le diffractogramme obtenu pour un échantillon d'yttrium analysé 110 jours après le dépôt stocké sous air à température ambiante et qui n'a reçu aucun traitement thermique.

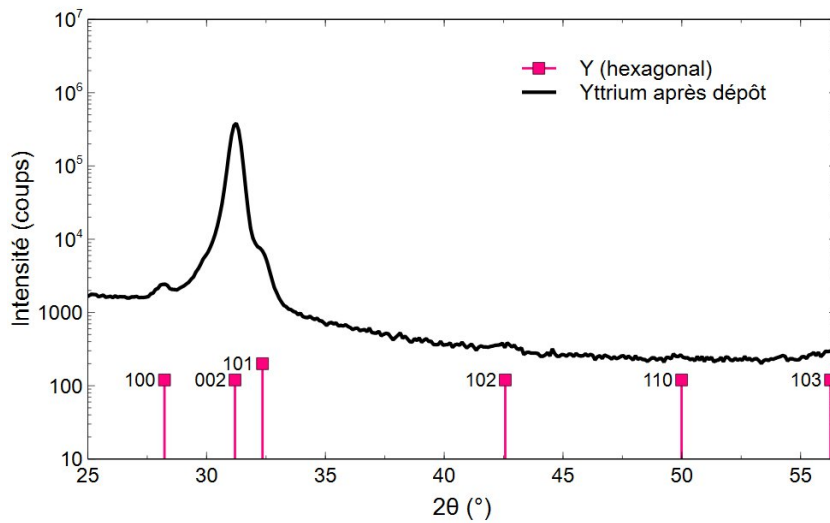


Figure 3.2 – Diffractogramme d'un film d'yttrium pur de 200 nm obtenu après l'étape de dépôt et indexations des pics de l'yttrium hexagonal

Ce spectre θ - 2θ met en avant la nature cristalline de l'échantillon. Nous pouvons observer un pic très intense à $31,3^\circ$ qui correspond à Y 002 en phase hexagonale. Deux autres pics se distinguent, qui correspondent également à des indexations de l'yttrium en phase hexagonale, à $32,3^\circ$ pour le pic 101 et $28,2^\circ$ pour le pic 100. Certains pics sont moins visibles entre 40° et $56,5^\circ$, ils correspondent également à de l'yttrium en phase hexagonale.

Les angles d'apparition des pics sont répertoriés dans le tableau ci-dessous :

	Y 100	Y 002	Y 101
2θ mesuré (°)	28,2	31,3	32,3
2θ théorique (°)	28,2	31,2	32,3

Table 3.1 – Indexation des pics d'un film d'yttrium sans traitement thermique

3.1.3 . Analyse stoechiométrique d'un film d'yttrium

En plus de nous fournir des spectres permettant d'obtenir des profils en profondeur en concentrations, les analyses RBS, NRA et ERDA nous ont permis de vérifier l'homogénéité des films déposés et de comparer les valeurs de densité des matériaux massifs.

3.1.3.1 . Qualité du dépôt

Après dépôt des échantillons dans le bâti d'évaporation, les échantillons sont analysés par la technique RBS afin de vérifier la continuité de la couche et de s'assurer qu'il n'y a pas de contamination en éléments lourds (Fig. 3.3).

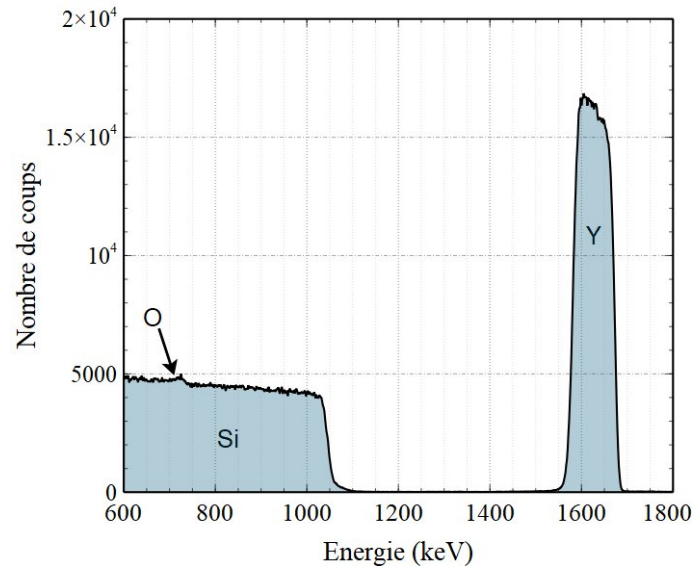


Figure 3.3 – Spectre RBS obtenu pour l'échantillon d'yttrium étudié de 190 nm

Trois éléments sont visibles sur le spectre : l'yttrium à 1674,7 keV, le silicium à 1133,6 keV ainsi que l'oxygène à 730,0 keV).

Tout d'abord, le signal d'yttrium est continu de la surface jusqu'à l'interface avec le substrat, le film d'yttrium semble donc homogène, ce qui valide l'étape de dépôt. L'échantillon

sera donc utilisé pour la suite de cette étude.

Ensuite, sur le signal de l'yttrium, le nombre de coups obtenus est plus faible pour les plus grandes énergies, c'est-à-dire du côté de la surface de l'échantillon. En considérant un film pur sans aucune contamination, le spectre devrait respecter la forme d'un créneau. Cela indique la présence d'un contaminant, potentiellement de l'oxygène, de l'hydrogène ou du carbone provenant de l'exposition à l'atmosphère ambiante. La présence d'oxygène est confirmée par le faible signal d'oxygène présent dans le plateau de silicium, pour les autres éléments légers, une analyse NRA est nécessaire.

3.1.3.2 . Profil en profondeur obtenu après dépôt

Une couche mince d'yttrium non traitée thermiquement a été analysée par RBS, NRA et ERDA. La combinaison de ces trois techniques permet de déterminer une cible unique de l'échantillon avec un nombre précis d'atomes métalliques, d'oxygène, de carbone et d'hydrogène (Fig. 3.4).

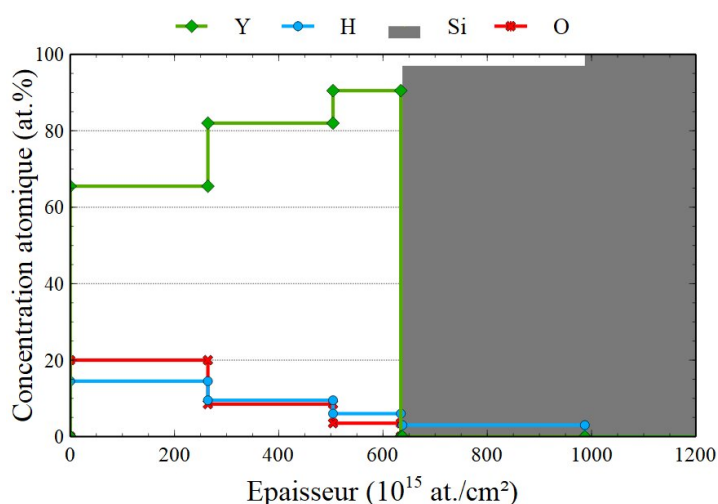


Figure 3.4 – Profils de concentration en profondeur (yttrium, oxygène, hydrogène) obtenus dans une couche mince d'yttrium évaporée de 190 nm 300 jours après dépôt.

Un gradient de concentration en oxygène en fonction de la profondeur est visible. Le film possède plus d'oxygène en surface qu'à l'interface avec le silicium, dû à la couche de passivation qui se crée dès la sortie du bâti de dépôt. La concentration en oxygène est de 20 % dans les premiers $250 \cdot 10^{15}$ at./ cm^2 , soit environ 70 nm.

De l'hydrogène est également présent dans la couche, en plus faible quantité que l'oxygène (11 % en moyenne dans toute la couche d'yttrium). Les sources d'hydrogène sont multiples, il peut provenir de l'étape de dépôt ou bien de l'exposition à l'air. Nous avons vu dans le chapitre 2 que le taux d'hydrogène déposé dans le film pendant l'évaporation était négligeable, l'hydrogène est donc incorporé à la sortie du bâti de dépôt et éventuel-

lement durant toute son exposition à l'air avant les analyses par faisceaux d'ions. Le profil de carbone n'apparaît pas sur la figure car la quantité est très faible comparée aux autres espèces, de l'ordre de $14 \cdot 10^{15}$ at/cm², nous notons néanmoins la présence de cet élément dans le film, principalement dans la couche de surface. L'erreur sur la concentration obtenue pour l'oxygène est de 3% et pour l'hydrogène de 6%.

Le bilan du nombre d'atomes N_{tot} obtenus est donné dans le tableau 3.2 :

	Y	O	H	C	Total
N_i (10^{15} at/cm ²)	478	75	67	14	634
N_i/N_Y	1	0,16	0,14	0,03	
N_i/N_{Total}	0,75	0,12	0,11	0,02	

Table 3.2 – Quantités globales d'éléments détectés dans un film d'yttrium pur de 190 nm évaporé sous ultra-vide, déterminées par combinaison des techniques RBS, NRA et ERDA

3.1.3.3 . Densité de la couche d'yttrium après dépôt

Les techniques d'analyse par faisceau d'ions permettent de mesurer une épaisseur exprimée en at/cm² et non en nm. En combinant cette méthode à des mesures de l'épaisseur réelle des films - réalisées par MEB (vue en coupe) ou profilométrie mécanique (profil de marche) -, il est possible de réaliser un calcul de densité du film mince. Si l'épaisseur X_G de la couche mince est déterminée dans le système métrique (cm) par une autre technique, la densité atomique volumique N_v de la couche mince et la densité de la couche peuvent être déterminées par les relations suivantes :

$$N_v = \frac{N_{Total}}{X_G} \quad \text{et} \quad \rho = \frac{\sum^N N_i \cdot M_i}{N_A X_G}$$

Avec :

N_v , la densité atomique volumique de la couche mince (at/cm³)

N_{Total} , le nombre total d'atomes par cm² présents dans la couche mince (at/cm²)

X_G , l'épaisseur de la couche mince (cm)

ρ , la densité du matériau (g/cm³)

N_i , le nombre d'atomes par cm² de l'élément i (at/cm²)

M_i , la masse atomique de l'élément i (uma)

N_A , le nombre d'Avogadro

Appliqué à notre échantillon d'yttrium non recuit, ce calcul donne les valeurs obtenues dans le tableau 4.3.

Elles sont confortées par les valeurs très proches de densités obtenues pour deux autres échantillons d'yttrium évaporés dans les mêmes conditions (Tab. 4.3).

	Épaisseur (nm)	Épaisseur (10^{15} at/cm ²)	N_v (at./cm ³)	ρ (g/cm ³)
Y massif				4.47
Y n°0	190	490	2,52	3.72
Y n°1	163	422	2,59	3.82
Y n°2	290	771	2,66	3.93

Table 3.3 – Densité des films d'yttrium pur après dépôt

La valeur théorique de la densité massique de l'yttrium vaut 4,47 g/cm³. L'yttrium déposé en film mince est moins dense que le matériau massif. Cela s'explique par le fait qu'un film déposé en couche mince est nanostructuré et possède une porosité due à son mode de dépôt.

3.2 . Propriétés de sorption de l'yttrium à température ambiante

Les procédés de fabrication industriels impliquent parfois de conserver les capots avec le dépôt de getter quelques mois avant de les placer dans une cavité d'encapsulation sous vide. Un suivi sur plusieurs années a été réalisé afin d'étudier la réactivité de surface sous atmosphère ambiante de nos échantillons et plus particulièrement ici, de l'yttrium pur. Le comportement sous pression et température ambiante de nos échantillons a été analysé par faisceau d'ions (NRA et ERDA) et par des mesures électriques à différents intervalles de temps.

3.2.1 . Sorption de carbone à température ambiante

Dans un premier temps, nous avons étudié l'évolution de la quantité de carbone dans un film d'yttrium en fonction de son temps de stockage, à l'aide de la réaction $^{12}\text{C}(d,p_0)^{13}\text{N}$ (Tab. 3.4).

Temps de stockage	N_C (10^{15} at.cm ²)	C/M
38 j (\simeq 1 mois)	18 ± 2	0,04
367 j (\simeq 1 an)	18 ± 2	0,039
1126 j (\simeq 3 ans, 1 mois)	16 ± 2	0,035

Table 3.4 – Evolution du nombre d'atomes de carbone en fonction du temps de stockage d'un échantillon d'yttrium

Après un mois et jusqu'à trois ans après le dépôt du film, la quantité de carbone détectée dans la couche d'yttrium reste constante. Le stockage sur le long terme à l'air ambiant n'a donc pas d'effet sur la quantité de carbone piégée.

3.2.2 . Sorption d'oxygène à température ambiante

L'échantillon d'yttrium a été analysé en NRA afin d'obtenir l'évolution en fonction du temps de stockage sous air ambiant de la quantité d'oxygène sorbée ainsi que le profil de concentration en oxygène associé.

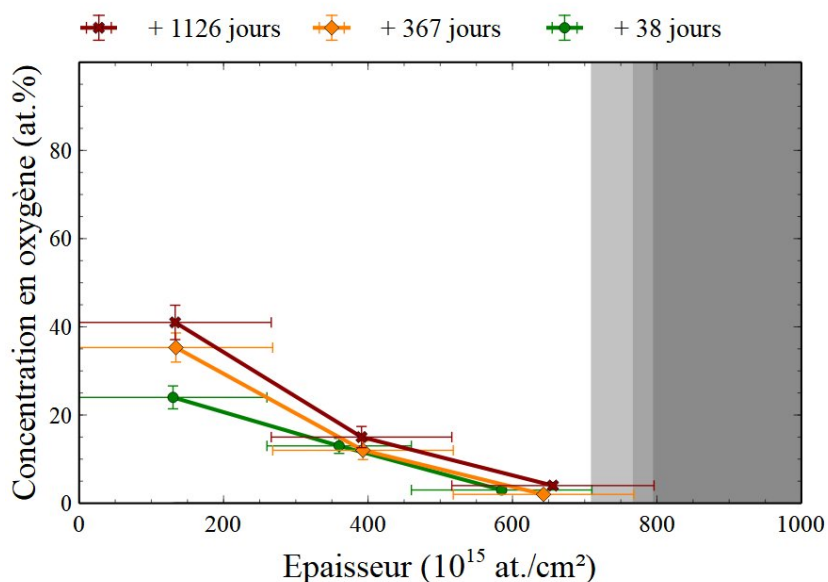


Figure 3.5 – Évolution du profil d'oxygène en fonction du temps de stockage sur un échantillon d'yttrium non recuit

Le profil obtenu après 38 jours de stockage (Fig. 3.5), soit environ un mois, montre que de l'oxygène est présent à la surface de l'échantillon. Si nous observons seulement la première couche, la résolution en profondeur de ces analyses étant d'environ 30 nm, il n'est pas possible de déterminer si l'oxygène détecté est uniquement celui d'un oxyde pur (Y_2O_3) placé en extrême surface de l'échantillon. Dans ce cas précis, nous détectons également de l'oxygène dans les couches plus profondes, ce qui signifie que l'oxygène provient également d'atomes dissous de manière homogène dans cette couche.

Après une année de stockage, la concentration en oxygène en surface est environ 1,5 fois plus élevée qu'après un mois (Tab. 3.5). Une sorption d'oxygène se produit donc à température ambiante dans les 50 premiers nanomètres.

Après 3 ans, l'augmentation de la quantité d'oxygène ralentit en surface, avec une concentration environ 1,2 fois supérieure à la précédente mesure et 1,7 fois plus élevée qu'après 1 mois. Ce ralentissement est dû à la formation d'un oxyde de surface plus épais, agissant comme barrière à l'incorporation de nouveaux éléments.

Plus en profondeur, la quantité d'oxygène est plus faible et reste très proche pour chacun des temps de stockage.

Finalement, à température ambiante, l'oxygène s'accumule essentiellement dans la couche de surface.

Temps de stockage	N_O (10^{15} at.cm ²)	O/M	$\Delta O/M$
38 j (\simeq 1 mois)	94 ± 10	0,21	-
367 j (\simeq 1 an)	123 ± 13	0,27	28,5 %
1126 j (\simeq 3 ans, 1 mois)	151 ± 15	0,33	57,1 %

Table 3.5 – Évolution du nombre d'atomes d'oxygène en fonction du temps de stockage d'un échantillon d'yttrium

3.2.3 . Sorption d'hydrogène à température ambiante

Des mesures ERDA sur le même échantillon ont été réalisées afin de déterminer si le getter d'yttrium pur incorpore de l'hydrogène pendant son stockage à pression et température ambiante (Fig. 3.6).

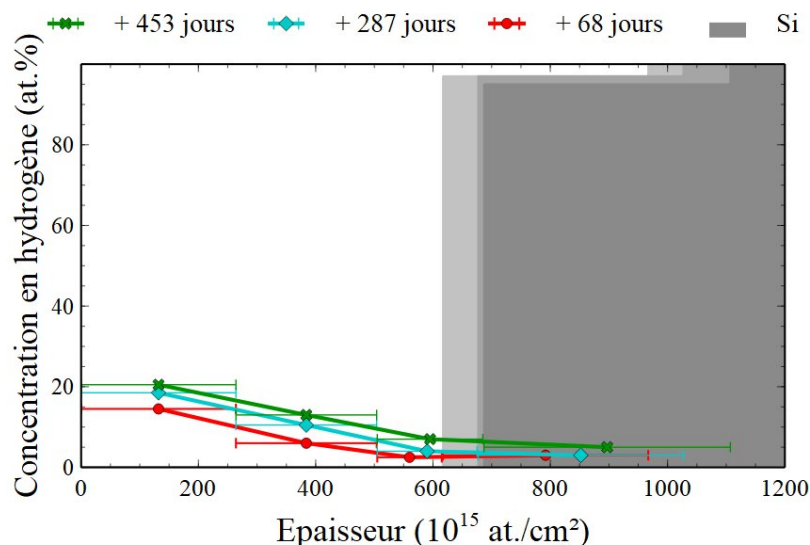


Figure 3.6 – Évolution des profils d'hydrogène dans un film d'yttrium en fonction du temps de stockage sous air et à température ambiante

La première mesure pour la quantification de l'hydrogène a été effectuée 68 jours après le dépôt, nous obtenons un rapport H/M d'environ 0,13 (Figure 3.6). Après environ 10 mois (287 jours), le matériau a sorbé 38 % plus d'hydrogène. Après 453 jours de stockage, soit environ un an et 3 mois après la première analyse, le film continue de sorber de l'hydrogène, mais la variation du rapport H/M et donc la vitesse de sorption diminue considérablement.

Sur le profil obtenu après 287 jours, alors que pour l'oxygène la concentration augmente majoritairement à la surface du film, ici, toute la couche se charge davantage en

hydrogène au cours du temps. Cette observation montre que la diffusion de l'hydrogène se fait plus en profondeur que l'oxygène dans les conditions de température et pression ambiante. Cette observation peut être mise en parallèle avec les éléments sur la diffusion sur l'hydrogène étudiés dans le chapitre 1. En effet, nous avons vu que cet atome était un cas particulier puisqu'il possède la propriété de pouvoir diffuser de sites interstitiels à site interstitiels, diffusant ainsi plus en profondeur que d'autres espèces, comme notamment l'oxygène.

De plus, une faible quantité d'hydrogène est présente dans le substrat en silicium qui semble également se charger très légèrement en hydrogène au cours du temps. L'épaisseur de la couche de silicium contenant de l'hydrogène est non négligeable puisqu'elle correspond à environ $300 \cdot 10^{15}$ at./cm² équivalent à 200 nm.

Temps de stockage	H/M	ΔH/M
68 j (≈ 2 mois)	0,13	/
287 j (≈ 10 mois)	0,18	+38 %
453 j (≈ 15 mois)	0,19	+46 %

Table 3.6 – Évolution du rapport H/M dans un film d'yttrium en fonction du temps de stockage.

Les substrats utilisés sont en silicium et sont naturellement recouverts de silice (SiO₂). Il a été montré dans la littérature que le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le silicium à 22 °C est de l'ordre de 10^{-13} cm²/s, cette valeur est très faible mais bien supérieure à celle de l'oxygène (égal à 10^{-21} cm²/s à 300 °C) [Fis98]. De plus, les valeurs des coefficients de diffusion de l'hydrogène dans la silice sont très proches de celles obtenus pour le silicium [She77] et sont équivalentes à des valeurs pouvant être obtenues dans des métaux cristallins [Fra+03]. Ainsi, le silicium, tout comme la silice présente en surface du substrat ne représente pas une barrière à la diffusion d'hydrogène.

3.2.4 . Évolution de la résistance carrée en fonction du temps

Différentes couches minces d'yttrium, d'épaisseurs différentes, ont été exposées à l'air et étudiées par mesures électriques (fig.3.7). Pour tous les films, la résistance carrée R_{\square} augmente au cours du temps après le dépôt. Cette augmentation est majoritairement provoquée par l'oxydation sous air de l'échantillon [Lem+23]. Dans les premières heures suivant le dépôt, la valeur varie fortement. Par exemple, pour l'échantillon ayant une épaisseur de 190 nm, R_{\square} passe de 7,3 à 9,4 Ω. Après une exposition d'une journée, la variation de résistance continue d'augmenter mais beaucoup moins fortement. En effet, une fois que la couche de passivation est devenue suffisamment épaisse à la surface du matériau, elle agit comme barrière et ralentit donc la sorption de nouvelles espèces.

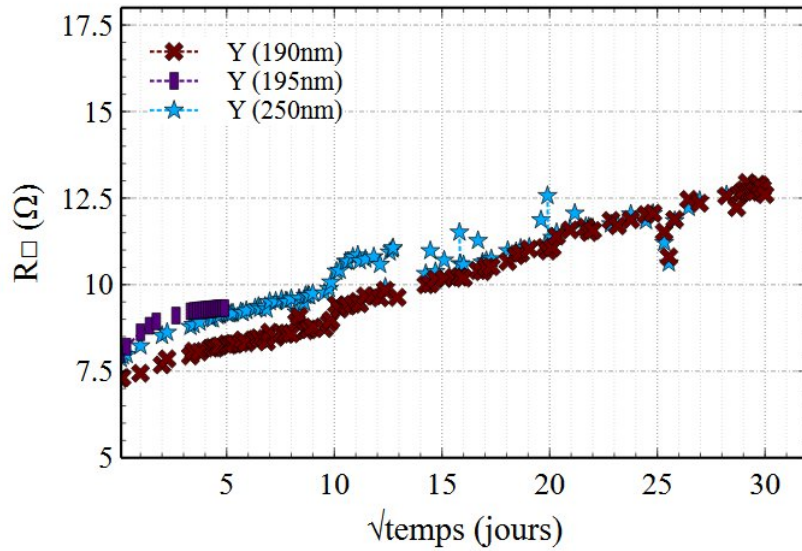


Figure 3.7 – Évolution de R_{\square} en fonction du temps d'exposition à l'air dans l'yttrium.

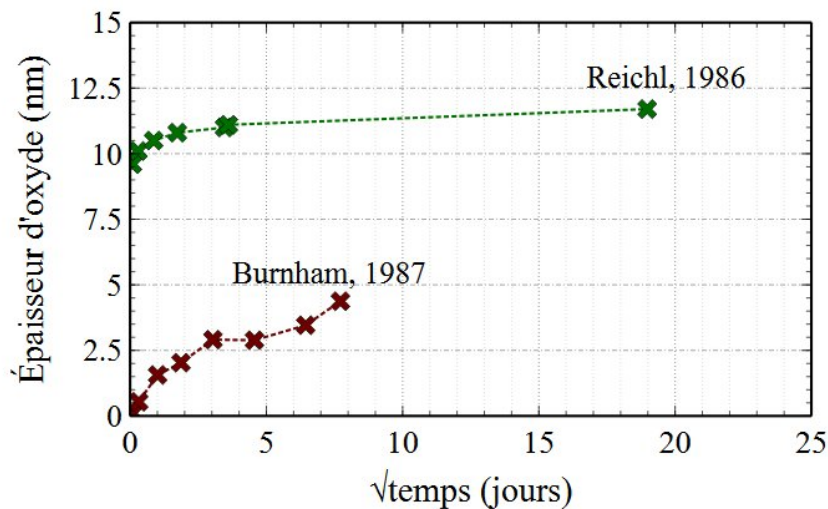


Figure 3.8 – Évolution de l'épaisseur d'oxyde pour des échantillons d'yttrium exposés à l'air selon Burnham et Reichl [RG86].

Des études sur l'yttrium exposé à l'air existe également dans la littérature et peuvent être comparées avec nos résultats. Reichl [RG86] et Burnham ont mesurés l'évolution de l'épaisseur d'oxyde dans des couches minces d'yttrium (> 100 nm) en fonction du nombre de jours pendant une exposition à l'air (Fig. 3.8). La tendance vue sur ces courbes est semblable à celles obtenues avec nos mesures électriques : on observe une augmentation plus forte les heures qui suivent le dépôt, qui se poursuit mais avec une pente plus faible après quelques jours.

A une autre échelle de temps, des études faites par Curzon [CS78] montrent l'évolution de la résistance électrique au moment de la remise à l'air de l'échantillon (fig. 3.9) et pendant les minutes qui suivent. Lorsque l'échantillon est exposé à l'air, sa résistivité augmente très fortement pendant quelques secondes (< 5 secondes) que ce soit pour le film de 30 nm ou 75 nm. Lorsque le film est très mince (30 nm), l'épaisseur de l'oxyde est relativement élevée comparé à la quantité de métal. Ainsi, l'oxydation du film est complète, le film devient isolant et la résistivité augmente très fortement. Dans le cas d'un film plus épais (75 nm), l'oxyde n'est pas suffisamment épais pour saturer la couche. Le film reste majoritairement métallique et donc conducteur, d'où une stabilisation de la résistivité.

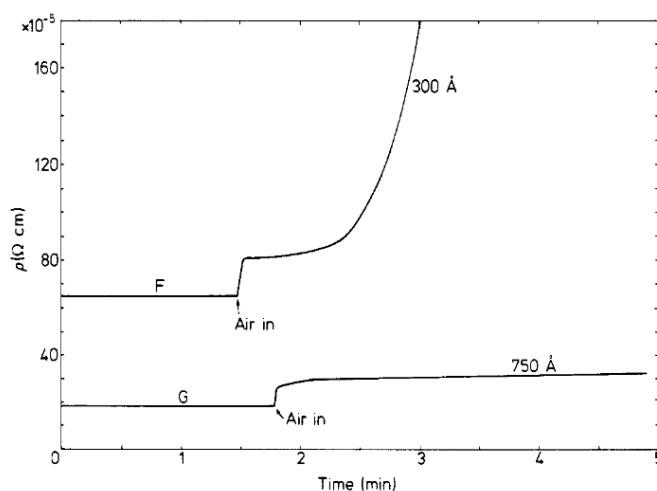


Figure 3.9 – Évolution de R_{\square} au moment de la remise à l'air d'un échantillon d'yttrium selon Curzon [CS78].

3.2.5 . Bilan sur le vieillissement des échantillons d'yttrium

Les analyses par faisceaux d'ions ainsi que les mesures électriques nous ont permis de réaliser un suivi des films d'yttrium pur tout au long de leur temps de stockage à l'air et à température ambiante. Nous avons ainsi détecté une sorption d'oxygène et d'hydrogène, ce qui est signe d'une grande réactivité de ce matériau. La sorption est plus importante après dépôt et ralenti avec le temps.

Après 287 jours de stockage, le rapport H/M augmente de 38% par rapport à sa valeur initiale et la résistance carrée de 40%. De même, après 453 jours, le rapport H/M subit une variation de +46% alors que la mesure électrique varie du même ordre de grandeur, soit 53%. Les données obtenues par ces deux méthodes montrent alors les mêmes résultats : l'yttrium pur est un matériau capable de sorber des espèces gazeuses à température ambiante et pression atmosphérique.

3.3 . Étude de la capacité de sorption de l'yttrium en fonction de la température et de l'atmosphère

Après une étude de l'évolution des films d'yttrium sans traitement thermique, nous les avons étudiés en les exposant à différentes atmosphères et températures. De cette manière, ils ont été activés et les analyses par faisceaux d'ions, par mesures électriques et DRX nous ont permis d'étudier la capacité de sorption de l'yttrium ainsi que les potentielles phases cristallines formées.

3.3.1 . Évolution de la phase cristalline avec le traitement thermique

Un échantillon d'yttrium a subi plusieurs traitements thermiques d'activation, suivant le profil de température de la figure 3.10. Le film est d'abord monté rapidement à la température du palier, puis y est exposé pendant 1 heure avec ou sans injection de gaz puis le système de chauffage est éteint.

Différents films du même *wafers* d'yttrium ont été recuits à trois températures, 250, 300 et 350 °C pendant 1 heure sous vide résiduel, sous atmosphère H₂ à 10⁻³ mbar et à 10⁻⁴ mbar.

Le délai entre le traitement thermique des films étudiés et la mesure DRX est compris entre 106 et 117 jours. Comme nous l'avons vu dans la section précédente, la mesure électrique varie très peu, de manière négligeable entre ces deux dates de mesures.

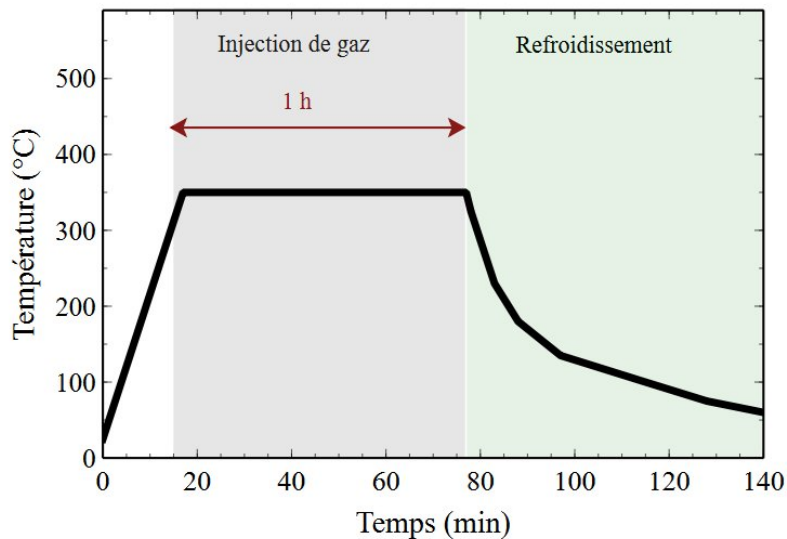


Figure 3.10 – Profil de température d'un traitement thermique à 350 °C pendant 1 h

3.3.1.1 . Sous vide résiduel

L'état de cristallisation des films d'yttrium a d'abord été étudié après des recuits sous vide résiduel, soit environ à 1.10^{-7} mbar (fig.3.11a).

A 250 °C, aucune différence majeure avec le diffractogramme du film non recuit n'est à noter, le matériau présente des pics correspondant à de l'yttrium hexagonal, dont les intensités relatives des pics ne sont pas respectées. En effet, du fait de son dépôt en couche mince, le film est très texturé. En atteignant 300 °C, un léger décalage du pic 002 apparaît, cela peut correspondre à une augmentation de la distance entre deux plans cristallographiques et donc du paramètre de maille. Ce décalage est accentué à 350 °C avec en plus l'apparition du pic 222 du Y_2O_3 . Une phase d'oxyde est donc formée, montrant ainsi une incorporation d'oxygène dans le film.

L'oxygène détecté peut provenir de trois sources différentes :

- L'oxyde natif : présent initialement à la surface de l'échantillon qui se recristallise pendant l'activation.
- L'atmosphère résiduelle de la chambre de recuit : composée partiellement de vapeur d'eau.
- L'oxygène sorbé après activation lors de la remise à l'air. En effet, après traitement thermique, le getter est activé et réactif. En effet, une fois l'échantillon déchargé du bâti, une couche de passivation se reconstitue à la surface du film et nous avons vu précédemment en étudiant l'évolution pendant le stockage de l'yttrium que ce matériau est très réactif. La résistance carrée ainsi que la concentration en oxygène détectée augmente dans le temps, et plus rapidement à la sortie du bâti de dépôt ou après un traitement thermique [CS79].

3.3.1.2 . Sous injection d'hydrogène

Le diffractogramme obtenu avec une injection d'hydrogène à 10^{-3} mbar est montré sur la figure 3.11. A 250 °C et 300 °C, de la même manière que pour le recuit sous vide résiduel, un décalage du pic d'yttrium 002 vers les faibles angles est visible, ce qui signifie que la taille de la maille hors plan augmente (Fig. 3.11c). Nous observons également une baisse d'intensité des pics associés à l'yttrium. A 350 °C, l'allure de la courbe change drastiquement. Le décalage du pic d'yttrium 002 s'intensifie.

Du côté des faibles valeurs de 2θ , un premier pic se distingue autour de $29,2^\circ$ et un second à $29,7^\circ$, ils sont respectivement associés au pic 222 de Y_2O_3 et au pic 111 d' YH_2 . Obtenir un oxyde après une injection d'hydrogène n'était pas attendu. L'hypothèse d'une cristallisation d'une phase de YH_2 est confortée par un pic apparaissant à $2\theta = 33,8^\circ$.

Les pics associés à l'oxyde (Y_2O_3) sont plus intenses après un recuit avec injection d'hydrogène plutôt qu'après un recuit sous vide résiduel. Deux hypothèses peuvent expliquer cette observation :

- La pression partielle de gaz contenant de l'oxygène, essentiellement H_2O , est plus importante pendant l'injection d'hydrogène à 10^{-3} mbar que sous vide résiduel à 10^{-7} mbar. Cela pourrait être dû à la vapeur d'eau présente dans le circuit de gaz

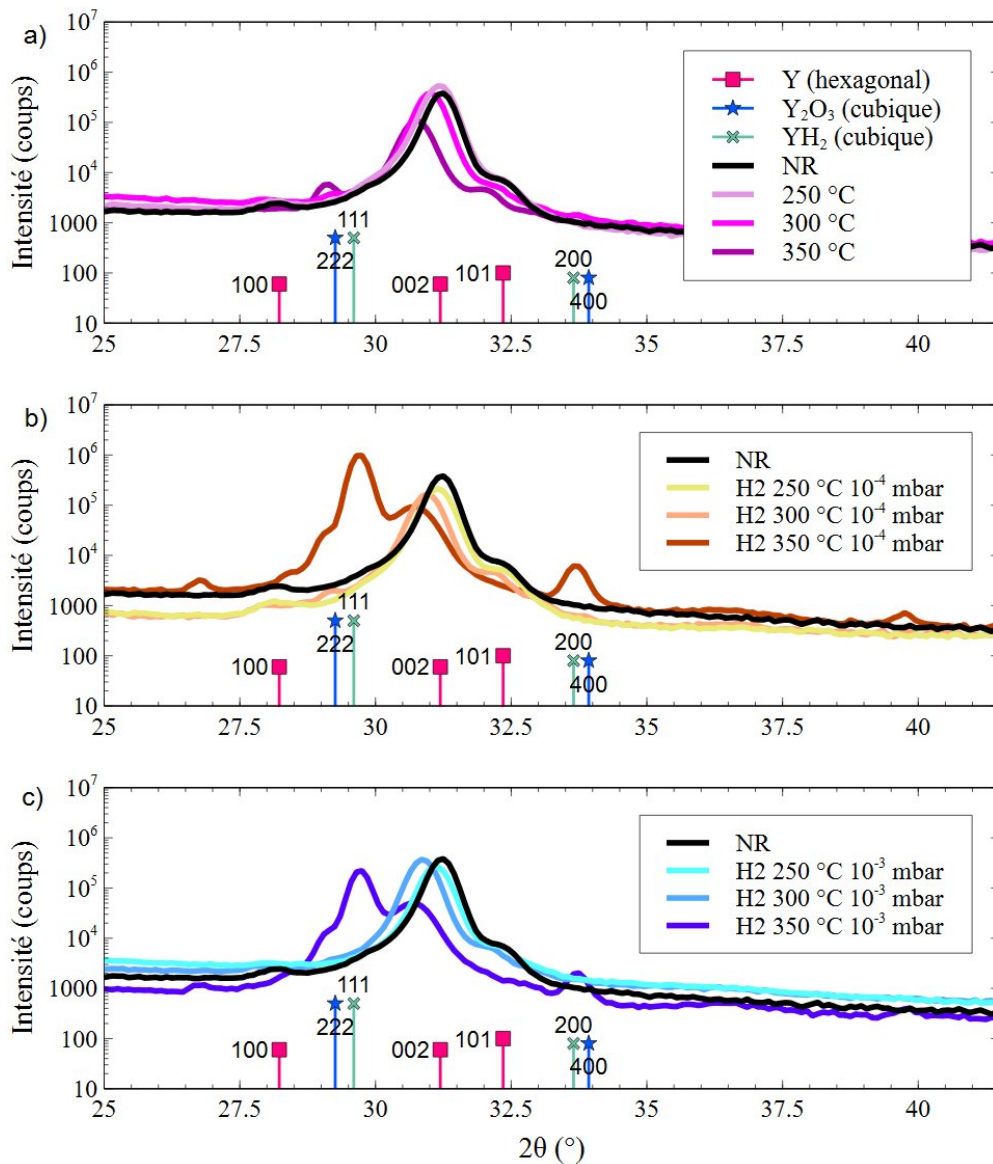


Figure 3.11 – Diffractogramme obtenu sur un film d'yttrium après différents traitements thermiques a) 10^{-7} mbar, b) 10^{-4} mbar de H_2 , c) 10^{-3} mbar de H_2 .

- qui est seulement ouvert pendant les traitements thermiques sous gaz.
- L'hydrogène peut favoriser la sorption d'oxygène dans le matériau.

Il est difficile de conclure et de valider une hypothèse en particulier, cela montre la nécessité de réaliser des mesures en DRX in situ.

Effet de la pression d'injection :

Le même échantillon d'yttrium a également été recuit avec une injection d'hydrogène plus faible à 1.10^{-4} mbar (fig. 3.11b). Les observations pour les diffractogrammes obtenus dans ces conditions sont identiques au cas précédent, sauf en ce qui concerne l'intensité des pics. En effet, si nous comparons aux résultats obtenus avec une pression plus élevée, les pics associés à l'yttrium sont moins intenses et les pics d'oxyde et d'hydrure sont plus intenses.

Cette différence pourrait être expliquée par une compétition entre l'oxygène et l'hydrogène mais des analyses complémentaires comme de la NRA et ERDA sont nécessaires pour conclure.

Un résultat général obtenu pour chacune des atmosphères de recuit est le décalage vers la gauche, soit, vers les plus faibles 2θ des pics. Le graphique 3.12 montre une augmentation linéaire du paramètre de maille dans l'yttrium avec la température et la pression dans la chambre. Plus la pression d'injection d'hydrogène est élevée et plus le paramètre de maille est grand, nous obtenons à $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $d_{0002} = 5,76\text{ \AA}$ sans gaz, contre $d_{0002} = 5,79\text{ \AA}$ avec $P_{H_2} = 10^{-3}$ mbar

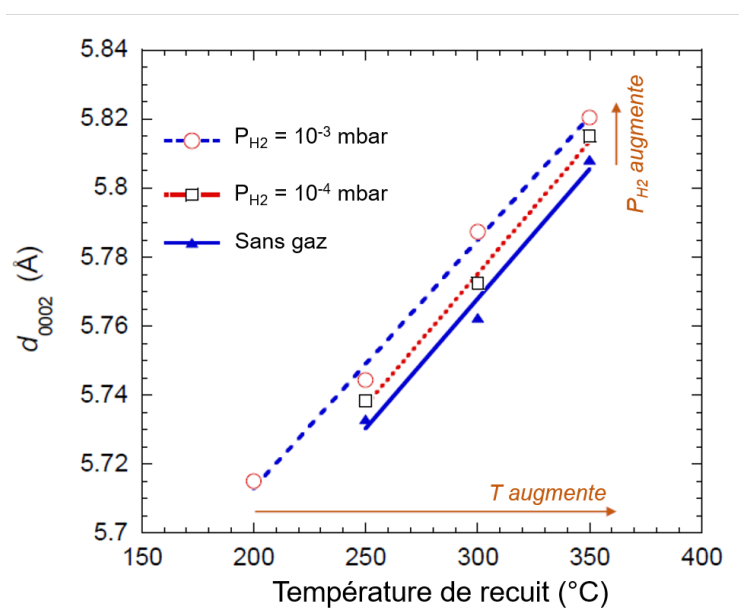


Figure 3.12 – Distance entre les plans cristallographiques en fonction de la température de recuit et de l'atmosphère dans la chambre

Ces observations concernant l'évolution de la phase cristalline ont été complétées et confortées par des mesures électriques.

3.3.2 . Mesures électriques

Des mesures électriques par la méthode 4 pointes ont été effectués après traitements thermiques sur les mêmes films sous vide résiduel et sous injection d'hydrogène (fig.3.13). Contrairement aux analyses DRX, les mesures ont été faites directement après le recuit.

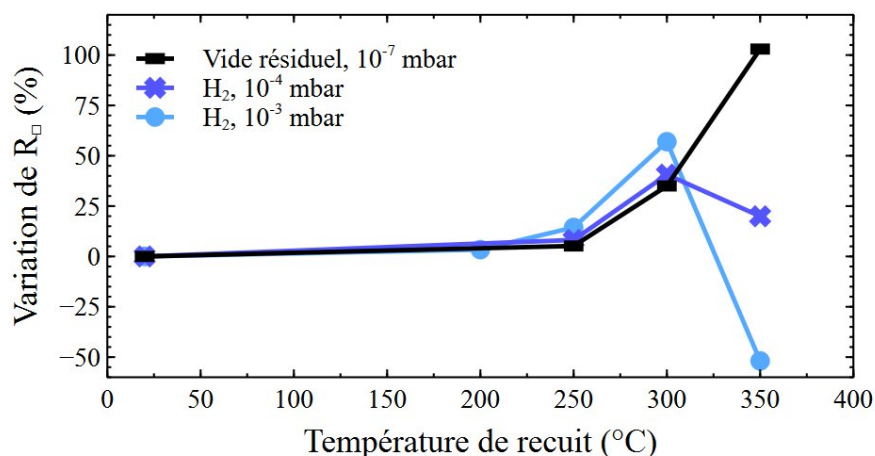


Figure 3.13 – Variation de résistance R_{\square} en fonction de la température sous vide ou sous pression de H_2

Sous vide résiduel, R_{\square} augmente en fonction de la température. Lors des injections de H_2 , l'allure obtenue est différente. Dans un premier temps, on observe une augmentation de la résistance jusqu'à une température de 300 °C suivi d'une diminution de résistance entre 300 °C et 350 °C. L'augmentation à 300 °C ainsi que la diminution à 350 °C sont plus marquées avec une pression d'hydrogène de 10^{-3} mbar.

Huiberts montre que la formation d' YH_x implique une augmentation de la résistivité du film suivie par une forte diminution lorsqu'il y a formation de YH_2 [Hui+96b]. Les résultats que nous obtenons sont donc cohérents puisque la DRX montre la présence de cette hydrure dans le film.

3.3.3 . Étude de la capacité de sorption par analyse par faisceau d'ions

Afin d'étudier les capacités de sorption de l'yttrium, les films utilisés dans la partie précédente ont également été analysés par les techniques par faisceau d'ions. De cette manière les concentrations en oxygène et hydrogène ainsi que des profils en concentrations ont pu être déterminés. Tout comme en DRX, ces analyses ont été réalisées à des intervalles de temps très courts afin d'éviter tout problème d'interprétation des résultats lié à l'évolution des films pendant leur stockage.

3.3.3.1 . Traitement thermique sous hydrogène à 10^{-3} mbar

Pour les premières températures de traitement thermique, à 200 °C et 250 °C, les ratios O/M et H/M ne sont pas modifiés, aucune sorption notable d'oxygène ou d'hydrogène ne se produit, le matériau n'est pas activé (Fig. 3.14).

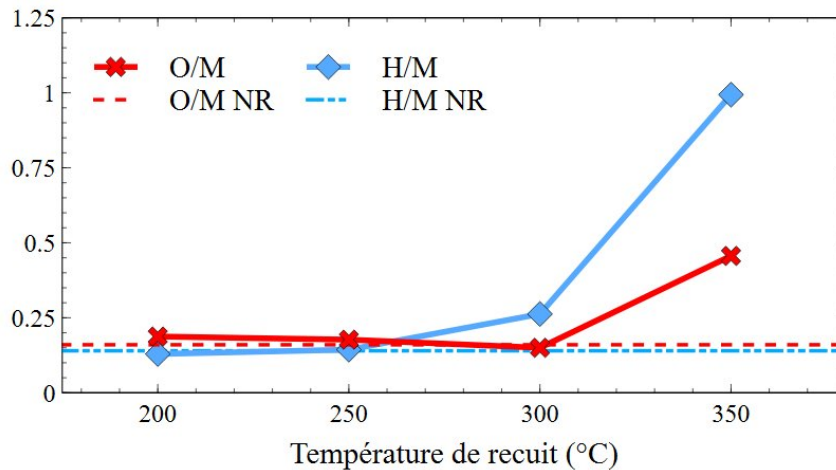


Figure 3.14 – Rapport du nombre d'atomes d'oxygène/hydrogène sur celui de métal en fonction de la température de recuit.

À 300 °C, le rapport H/M augmente et vaut environ 0,25 contre 0,14 pour l'échantillon non recuit. Le taux d'oxygène ne change pas.

Après recuit à 350 °C, le film a stocké une grande quantité d'hydrogène et d'oxygène, dans toute son épaisseur. La valeur du ratio H/M est multiplié par cinq par rapport au non recuit et environ égale à 1. Le rapport O/M augmente également, nous obtenons une valeur d'environ 0,47 en moyenne sur toute l'épaisseur de la couche de getter. Étant donné que l'yttrium se lie fortement avec l'hydrogène et l'oxygène respectivement dans les phases YH_2 et Y_2O_3 , le matériau n'est donc pas saturé en oxygène ni en hydrogène.

Pour les plus faibles températures de recuit, à 200 °C et 250 °C, les profils obtenus sont similaires à celui de l'échantillon non recuit (fig.3.15). La concentration d'oxygène est plus importante en surface et décroît progressivement jusqu'à atteindre une concentration inférieure à 5 % à l'interface avec le silicium. Le profil d'hydrogène présente les mêmes caractéristiques : une plus forte concentration en surface et un gradient visible jusqu'à l'interface avec le substrat où la valeur se rapproche des 5 %. De plus, même si c'est en très faible quantité, on remarque la présence d'hydrogène dans le silicium à hauteur de quelques pourcents et sur une profondeur non négligeable de l'ordre de $340 \cdot 10^{15}$ at/cm² pour une température de recuit de 200 °C.

À 300 °C, le profil d'hydrogène a toujours la même allure mais avec des concentrations plus importantes, l'yttrium a donc été activé.

À 350 °C, l'allure du profil change, la concentration d'hydrogène est toujours plus élevée en surface mais le gradient est beaucoup moins prononcé. En effet, la quantité d'hydrogène sorbé est bien supérieure à l'interface avec le substrat que pour les autres températures

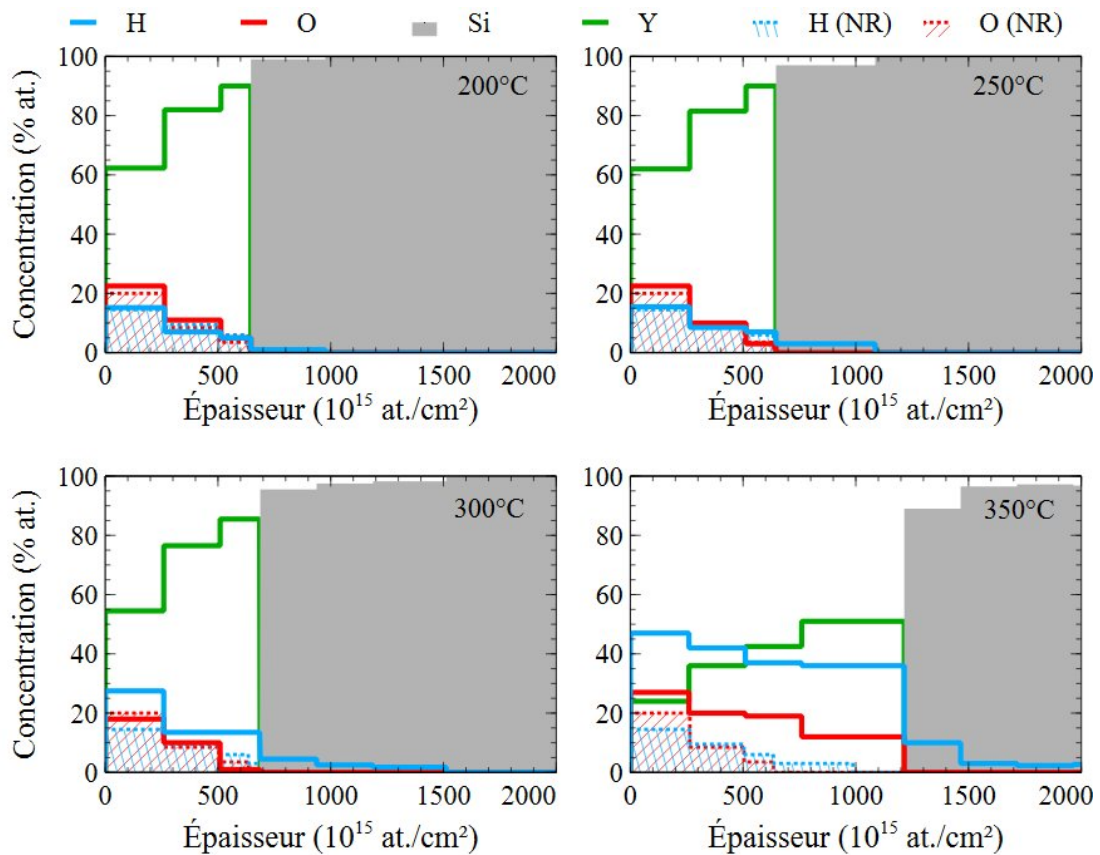


Figure 3.15 – Concentration en oxygène et hydrogène dans une couche d'yttrium en fonction de la température de recuit sous injection d'hydrogène à 10^{-3} mbar.

de recuit : 36 % à 350 °C contre 13 % à 300 °C. La concentration d'hydrogène est plus élevée dans le silicium et la diffusion s'étale plus en profondeur, jusqu'à environ $1100 \cdot 10^{15}$ at/cm² dans le substrat.

Avec les profils en profondeur, il est possible de déterminer si localement, dans les couches simulées, il existe des phases d'hydrure ou d'oxyde. Les rapports H/Y et O/Y obtenus à 350 °C en surface (première couche simulée) sont très élevés, on obtient H/Y = 1,95, et O/Y = 1,15.

Les analyses DRX (fig.3.11) ont détecté la phase cristalline YH₂ dans l'yttrium pur pour ces conditions de traitements thermiques. Le rapport obtenu pour l'oxygène à la surface du film ne correspond pas à un rapport 1,5 spécifique de l'oxyde d'yttrium Y₂O₃. Étant donné que l'yttrium est exposé à l'hydrogène et à l'oxygène conjointement, certains atomes d'yttrium seront liés à de l'oxyde et d'autres à de l'hydrure. Ainsi, il est improbable de trouver des rapports H/M ou O/M respectivement égal à 2 ou 1,5

3.3.3.2 . Effet de la pression d'hydrogène injectée

Les quantités d'atomes d'oxygène et d'hydrogène dans les film getter recuit avec une pression d'hydrogène de 10^{-4} mbar sont montrées et comparées aux résultats obtenus sans gaz et avec une pression d'injection plus élevée dans la figure 3.16.

Quelque soit la température, le ratio H/M augmente avec la pression d'injection de gaz dans la chambre, on obtient un rapport H/M légèrement supérieur à 1 avec une pression de 10^{-3} mbar. La quantité d'atomes d'hydrogène sorbés par le matériau est plus faible avec une pression de 10^{-4} mbar avec un rapport d'environ 0,65 et encore plus faible sans injection de gaz, avec un rapport de 0,35 à 350 °C.

Pour la sorption d'oxygène, la tendance est différente. La différence majeure se passe à 350 °C, lorsqu'une pression d'hydrogène de 10^{-3} mbar est injectée, la quantité d'oxygène détectée dans le film est inférieure à celle obtenue pour une injection d'hydrogène plus faible.

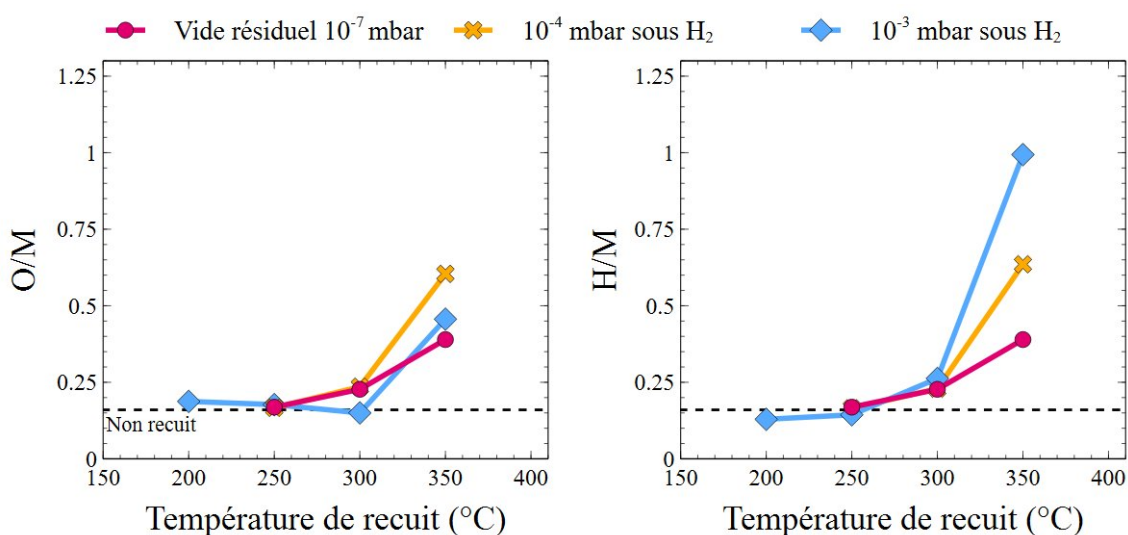


Figure 3.16 – Comparaison des rapports O/M et H/M d'un film d'yttrium avec différentes atmosphères, en fonction de la température de recuit

Différentes hypothèses peuvent expliquer les différentes observations faites dans cette section :

- La première hypothèse est la suivante : la concentration sorbée par le getter dépend de la pression partielle de l'espèce dans l'enceinte. En effet, sans injection de gaz, la pression partielle des gaz contenant de l'oxygène doit être proche du vide résiduel, soit 1.10^{-7} mbar puisque la contamination majeure de la chambre reste la vapeur d'eau.
Lors de l'injection d'hydrogène, le circuit de gaz est ouvert sur la chambre de recuit.

Ainsi, à la contamination de la chambre s'ajoute celle liée aux tuyaux de gaz, on peut donc supposer que dans ce cas la pression partielle d'oxygène est supérieure à celle pendant les analyses sous vide résiduel.

Ensuite, pourquoi la quantité d'oxygène sorbé est-elle inférieure à celle obtenue avec une pression d'hydrogène plus élevée? La contamination d'oxygène devrait être la même pour les deux pressions d'injection d'hydrogène. Cependant, le rapport entre la pression d'oxygène sur celle d'hydrogène est plus important avec une injection de 10^{-4} mbar, impliquant un rapport O/M plus élevé. Pour confirmer cette hypothèse, une analyse RGA devrait être envisagée.

- Enfin, la dernière hypothèse envisagée : l'oxyde d'yttrium est réduit par l'hydrogène. Ainsi, la quantité d'oxygène est censée diminuer pendant le recuit. Cette explication pourra être confirmée ou écartée au cours d'analyses in situ.

L'explication finale peut aussi être une combinaison de ces deux hypothèses.

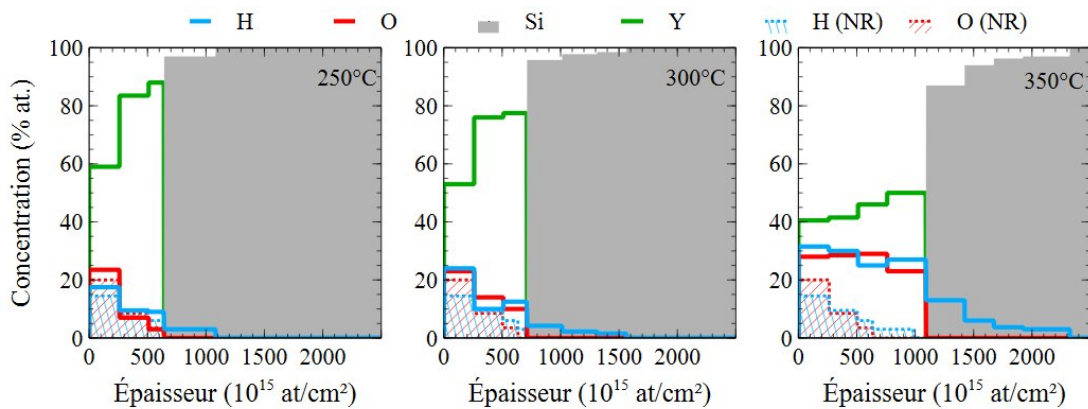


Figure 3.17 – Profils de concentration dans l'yttrium en fonction de la température, sous une injection d'hydrogène de 10^{-4} mbar

Les profils de concentration obtenus à 250°C et 300°C (fig. 3.17) sont similaires à l'échantillon non recuit. À 350°C, les observations faites pour une pression de 10^{-3} mbar sont toujours valables mais avec des concentrations plus faibles.

Des expériences complémentaires seront décrites dans la suite de ce manuscrit pour compléter les hypothèses discutées dans cette section.

3.3.3.3 . Bilan

Trois techniques expérimentales ont été utilisées afin de décrire le comportement des espèces gazeuses composées d'oxygène et d'hydrogène avec un film d'yttrium. Dans ce but, plusieurs films ont été traités à différentes températures et pression d'hydrogène. Nous avons ainsi vérifié que l'yttrium forme effectivement un hydrure stable à 350 °C, YH_2 , dans nos conditions expérimentales. Un oxyde, bien que l'injection soit de l'hydrogène, a également été détecté à cette température. De plus, la sorption d'espèces débute à

partir des recuits effectués à 300 °C, cela signifie donc que la température d'activation de l'yttrium est proche de cette température.

Conclusion du chapitre

Les différentes méthodes d'analyses utilisées pour caractériser les capacités de sorption de l'yttrium en oxygène et hydrogène ont permis de mettre en valeur plusieurs résultats :

- L'yttrium déposé possède une microstructure colonnaire avec une faible taille de grains (10 nm), ce qui favorise la densité de joints de grains et donc augmente le nombre de canaux de diffusion de l'oxygène et de l'hydrogène.
- Le film d'yttrium non recuit conservé à température et pression ambiantes se charge en oxygène et en hydrogène au cours du temps. Ce matériau est donc très réactif, ce qui peut être un problème pour les procédés industriels associés au *packaging* sous vide.
- Le film sorbe l'oxygène et l'hydrogène à partir de 300 °C. Nous pouvons donc dire que la température d'activation dans ces conditions expérimentales est autour de 300 °C. Des analyses in situ pourront confirmer ce résultat.
- Les techniques d'analyses utilisées ont montré que la température de formation d'hydrure et d'oxyde de l'yttrium se trouve entre 300 °C et 350 °C.

L'objectif est d'obtenir un matériau qui est capable de sorber de l'hydrogène avec une température d'activation inférieure à 300 °C et non réactif dans les conditions atmosphériques. L'yttrium a prouvé sa grande réactivité à l'oxygène et l'hydrogène à pression et atmosphère ambiante, il ne remplit donc pas les objectifs de ces travaux de thèse déterminés dans le chapitre 1.

Nous avons choisi d'allier ce métal à d'autres métaux de transition, connus comme étant moins réactifs et déjà connus des applications getters, comme par exemple le titane et le zirconium. C'est pour cette raison que nous étudierons dans la suite de ce manuscrit des alliages à base d'yttrium.

4 - Étude ex-situ des alliages à base d'yttrium

Dans le chapitre précédent, il a été montré que l'yttrium possède des capacités de sorption pour l'oxygène et l'hydrogène très prometteuses pour l'application du *packaging* sous vide. Cependant, il est très réactif dans les conditions atmosphériques, ce qui limiterait son utilisation dans un procédé industriel. Pour gagner en stabilité tout en conservant de bonnes propriétés de sorption, l'yttrium a été allié à d'autres éléments métalliques avec des propriétés getter connues.

Ce chapitre traite des alliages étudiés par des méthodes ex situ. D'abord, nous étudierons la capacité de sorption de l'hydrogène d'alliages Y-Zr et Y-Ti recuit dans un four à argon. Ensuite, les résultats obtenus avec le bâti de traitement thermique utilisé pour l'Y-Zr et l'Y-Ti seront décrits.

4.1 . Sorption en hydrogène de films à base d'yttrium recuits sous flux d'argon

Pour commencer ce travail, nous avons voulu poursuivre les études menées par Besouet [Bes21] sur les alliages Y-Zr et Y-Ti où il étudie les capacités de sorption en oxygène de ces films. Dans cette section, nous allons compléter ces résultats par des analyses obtenues en ERDA sur ces mêmes films, afin de quantifier le nombre d'atomes d'hydrogène sorbé.

Dans un premier temps, nous discuterons les résultats obtenus pour différentes compositions d'Y-Zr-Al, ensuite pour Y-Ti.

L'étape d'activation du matériau getter a été simulée à l'aide d'un four à argon pur à 99,9 % présentant des traces d'oxygène, sous pression atmosphérique pendant 1 h et à des températures allant de 225 °C à 400 °C.

4.1.1 . Capacité de sorption de l'Y-Zr-Al

Le rapport H_{sorb}/M pour trois différentes compositions de Y-Zr-Al ($Y_{71}Zr_{22}Al_7$, $Y_{44}Zr_{47}Al_9$ et $Y_{17}Zr_{78}Al_5$) est présenté dans la figure 4.1. H_{sorb} correspond à la différence entre le nombre d'atomes d'hydrogène détectés à une certaine température et celui déterminé sur le film non recuit.

Pour les températures inférieures à 325 °C, la quantité d'hydrogène sorbé augmente avec la température de recuit. À 300°C, les deux alliages les plus dosés en yttrium présentent des capacités de sorption en hydrogène équivalente voire plus importante à celle

de l'yttrium pur, avec des rapports H_{sorb}/M supérieur à 0,4.

À 400 °C, le rapport chute de manière significatif. Cette diminution de la sorption d'hydrogène pourrait être liée à une forte oxydation de la couche, créant ainsi une barrière de diffusion pour l'hydrogène [Hui+96b]. Cela pourrait également traduire un phénomène de désorption de l'hydrogène à plus haute température.

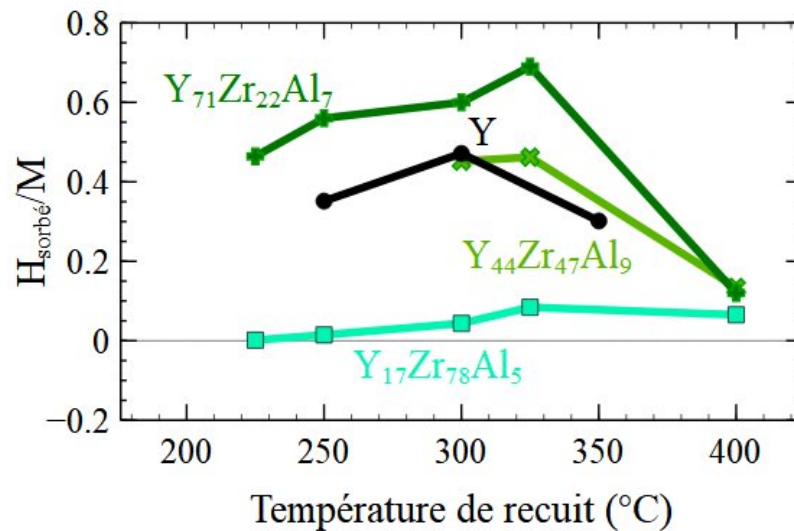


Figure 4.1 – Rapport du nombre d'atomes d'hydrogène sorbé sur celui de métal pour les alliages d'yttrium-zirconium-aluminium

En conclusion, les alliages à base de zirconium et d'aluminium présentent des capacités de sorption en oxygène et en hydrogène intéressantes, ce matériau sera étudié dans la suite de ce manuscrit.

4.1.2 . Capacité de sorption en hydrogène de l'Y-Ti

L'ajout de titane dans l'yttrium affaiblit les capacités de sorption en hydrogène (fig.4.2) du matériau. Plus le taux d'yttrium est important dans l'alliage et plus le rapport du nombre d'atomes d'hydrogène sorbé sur celui de métal est important. La contamination initiale en hydrogène après dépôt est faible, le rapport H/M est inférieur à 0,05 pour les deux films.

Dans la suite de l'étude nous poursuivrons les analyses sur cette famille d'alliages, il faudra donc s'assurer d'optimiser la stoechiométrie de l'échantillon pour obtenir les meilleures capacités de sorption possible en hydrogène et oxygène.

4.1.3 . Bilan

La sorption d'hydrogène et d'oxygène dans les échantillons peut se produire au cours de quatre différentes étapes : pendant le dépôt du film, pendant la première exposition à

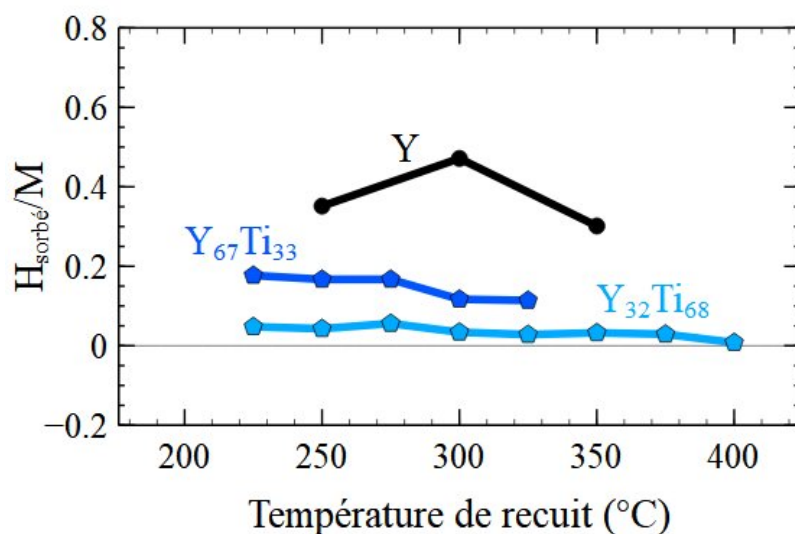


Figure 4.2 – Rapport du nombre d'atomes d'hydrogène sorbé sur celui de métal pour les alliages d'yttrium-titane

l'air à la sortie du bâti de co-évaporation, pendant le traitement thermique et enfin après la deuxième exposition à l'air en sortie du four.

Pendant le dépôt d'un film de getter en UHV, l'oxydation du film ne devrait pas se produire de manière significative car la pression partielle des espèces oxydantes détectées par le spectromètre de masse est inférieure à $2 \cdot 10^{-9}$ mbar et donc très faible. À une pression partielle d'hydrogène de 10^{-7} mbar, le taux d'impact des molécules d'hydrogène à température ambiante sur le film en croissance est de $\simeq 0,1$ monocouche par seconde alors que le taux de croissance du film est supérieur à 1 monocouche par seconde. Ainsi, même avec un coefficient de collage égal à 1, le rapport atomique entre l'hydrogène et le métal dans le film déposé avant le déchargement ne peut pas être supérieur à 10 %. La teneur en hydrogène des films d'yttrium pur tels que déposés est environ égale à 28 % et donc bien plus élevée, de sorte qu'une certaine sorption d'hydrogène doit se produire pendant la première exposition à l'air.

Il faut souligner que les durées d'exposition à l'air avant et après le recuit ont été suffisamment longues pour obtenir des films stabilisés ou, dans le cas du film d'yttrium, un film quasi-stabilisé. Ainsi, les variations des quantités de sorption d'oxygène et d'hydrogène dans les films mesurées par IBA après l'activation thermique sont considérées comme représentatives des pleines capacités de sorption des films getter pour une activation thermique dans un vide moyen [Kut+23].

Au vue des résultats obtenus pour la sorption en hydrogène et oxygène, nous avons décidé de poursuivre les analyses ex-situ avec des alliages à base de zirconium et de titane.

4.2 . Analyse des métaux purs

Avant d'étudier les alliages à base d'yttrium dans les mêmes conditions que les films d'yttrium pur du chapitre 2, nous avons réalisé des mesures sur les métaux de transition purs, afin d'évaluer ensuite l'intérêt de réaliser un alliage.

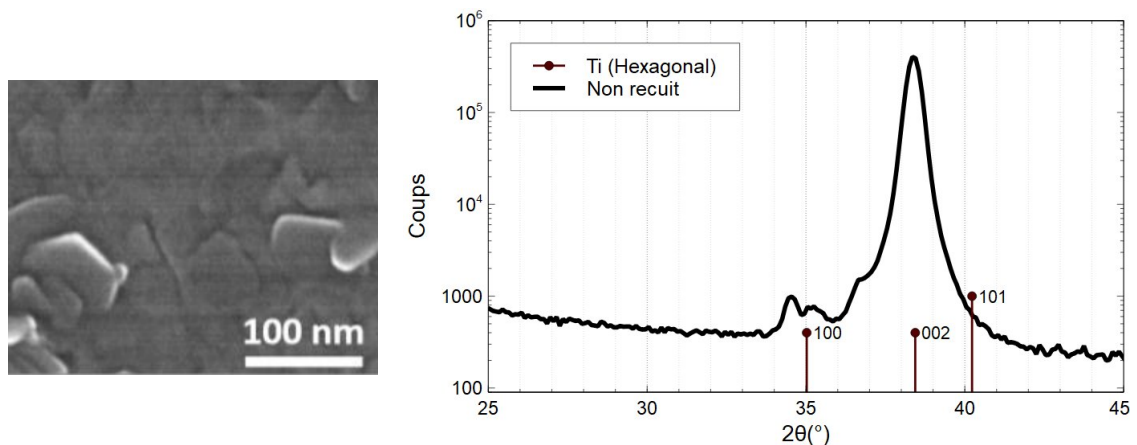
Dans cette partie, nous analyserons donc des films minces de titane puis de zirconium afin d'étudier leurs propriétés micro-structurales.

4.2.1 . Titane

4.2.1.1 . Propriétés du titane après dépôt

Un film mince de titane a été déposé, l'épaisseur mesurée au profilomètre est de 235 nm. Il a été caractérisé par microscopie électronique à balayage et par diffraction des rayons X (fig. 4.3).

Le film possède une phase hexagonale, le pic 002 Ti s'exprime majoritairement et la loi de Scherrer donne une taille de grains dans le plan d'environ 14 nm. Cette structure était attendue puisque la température allotropique qui correspond au changement de phase du titane est de 882°C. Nous observons des feuillettes qui semblent s'enchevêtrer en surface. Cette microstructure nous permet de déterminer une taille de grains en surface de 39 nm. Il a été montré dans la thèse de Tenchine [Ten11] que ces feuillettes correspondent à la surface de grains colonnaires et que la taille de ces grains augmente avec l'épaisseur de la couche mince.



Cet échantillon a également été analysé par les méthodes de faisceaux d'ions. Sur la figure 4.4, les signaux des spectres RBS NRA et ERDA sont tracés. Sur le signal de l'oxygène, deux pics se distinguent. Le premier entre les énergies 2540 à 2580 keV correspond à de

l'oxygène de surface, il est également visible sur le spectre RBS avec un léger affaissement du pic de titane autour de 720 keV. Un second pic est présent entre les énergies 2460 à 2500 keV qui correspond à la couche de SiO₂ native présente à la surface du substrat avant le dépôt. Le signal d'hydrogène est très faible mais on distingue toutefois de l'hydrogène présent à la surface de l'échantillon ainsi qu'un fond diffus équivalent à une concentration inférieure à 0,5 %, provenant probablement de la pression partielle d'hydrogène pendant le dépôt.

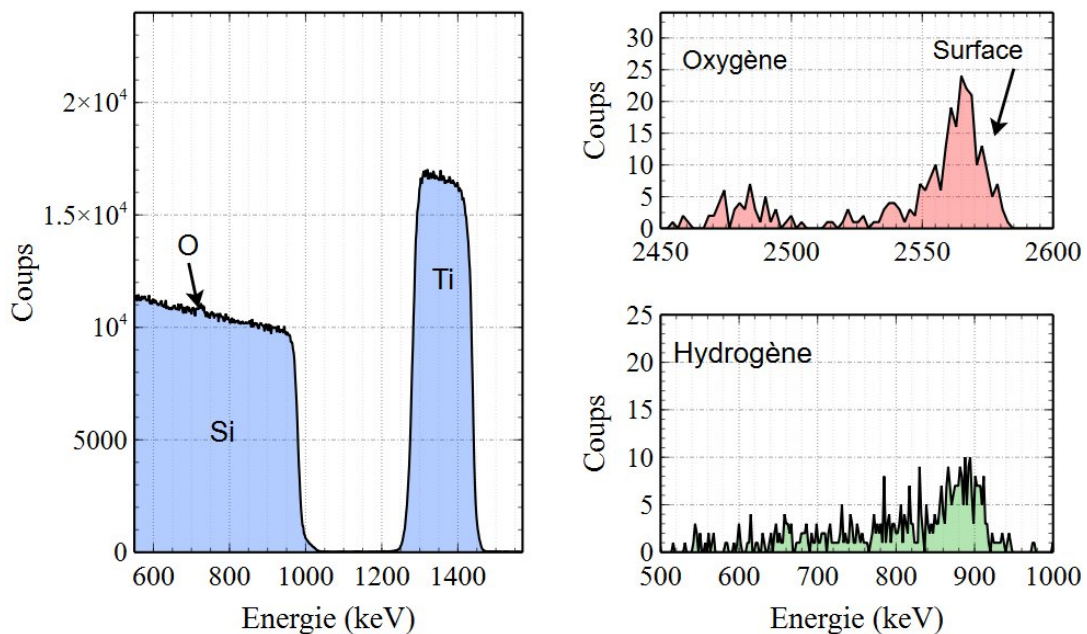


Figure 4.4 – Spectres obtenues par RBS, NRA et ERDA, montrant respectivement les signaux de métal, d'oxygène et d'hydrogène.

4.2.1.2 . Capacité de sorption du titane pur

Ce film de titane a été traité thermiquement avec une injection d'hydrogène de 10⁻³ mbar, à différentes températures durant des plateaux d'une heure. Les diffractogrammes des échantillons recuits ne montre pas de nouvelle phase, cependant le pic s'exprimant à 34,6° se décale très légèrement vers la droite. Le décalage est d'autant plus important que la température est élevée (fig. 4.5). Aucune phase d'hydrure ou d'oxyde n'est détectée.

Après le recuit, le signal d'oxygène obtenu NRA reste inchangé, ainsi la couche de passivation est toujours présente à la surface du film et on retrouve également le SiO₂ piégé à l'interface entre le substrat et le titane (fig. 4.6). Le même constat est à faire en ce qui concerne l'hydrogène. De plus, l'aire des signaux en oxygène et hydrogène ne varie pas et reste dans l'erreur statistique. Aucune trace de sorption en oxygène et en hydrogène

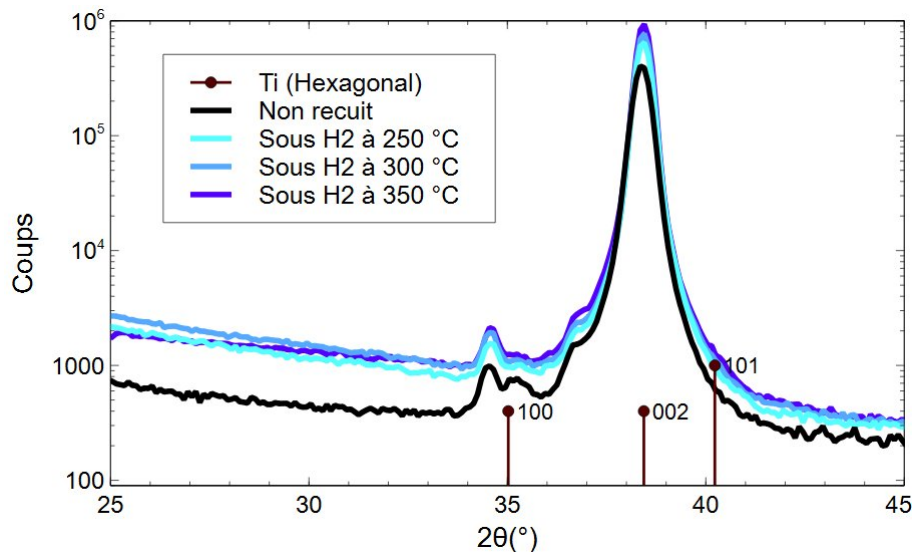


Figure 4.5 – Diffractogrammes obtenus du titane pur après traitement thermique sous injection d'hydrogène à 10^{-3} mbar

n'est détectée.

Les mesures électriques sont en accord avec ce résultat, la variation de R_{\square} reste nulle après les différents traitements thermiques.

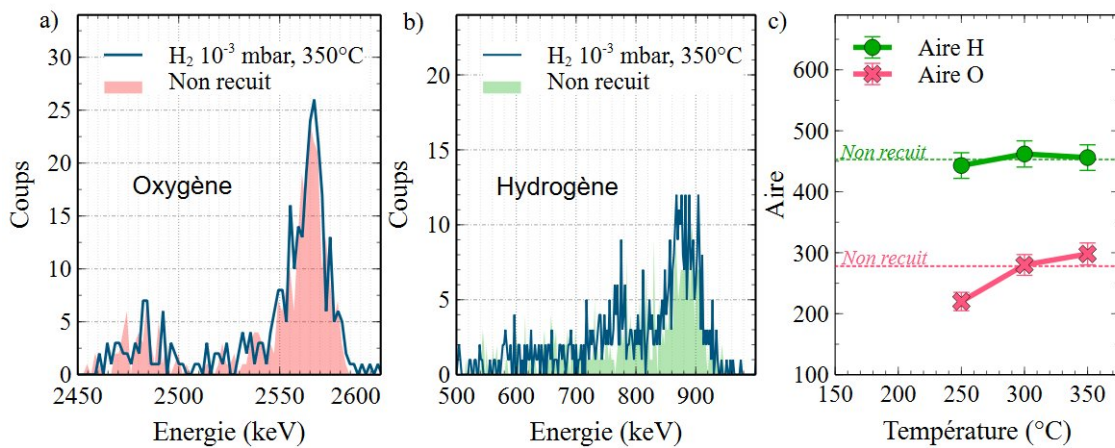


Figure 4.6 – Spectres obtenus par NRA (a) et ERDA (b) pour un échantillon de titane et (c) évolution des aires associées au signaux d'oxygène et d'hydrogène pendant un recuit sous 10^{-3} mbar d'hydrogène.

Hadjixenophontos et al. ont travaillé sur des films de titane de différentes épaisseurs, comprises entre 50 et 800 nm, qui sont recuits à 300 °C, avec différentes pression d'injection d'hydrogène, entre 1 et 20 bar [Had+18]. En effet, en déposant sur un film de titane avec et sans couche de TiO_2 , une couche de 5 nm de palladium, ils ont observé par XPS

qu'un pic d'hydrure sur le film sans couche d'oxyde est visible. De manière plus générale, cette étude montre que la couche de passivation présente à la surface du titane agit comme une barrière de diffusion à l'hydrogène. Ainsi, il est tout à fait possible d'oxyder ou d'hydrogéner un film de titane, cependant, dans nos conditions expérimentales, l'oxyde natif présent en surface n'a pas été dissous, ainsi le titane pur ne sorbe ni oxygène ni hydrogène.

4.2.2 . Zirconium

4.2.2.1 . Propriétés du zirconium après dépôt

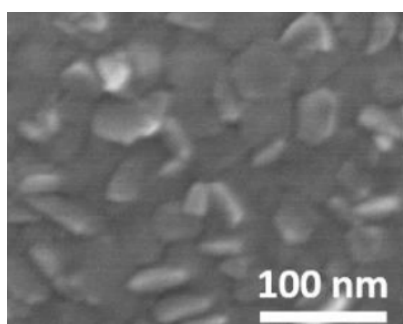


Figure 4.7 – Surface du zirconium (MEB)

Le zirconium possède une structure hexagonale, ce résultat était attendu puisque sa température allotropique se trouve à 863 °C. L'image MEB dévoile des feuillets orientés vers l'extérieur du film favorisé par ce type de phase cristalline. La structure est colonnaire et les grains du zirconium ont une taille d'environ 31 nm (fig. 4.7). Le zirconium a donc une microstructure favorable pour l'effet getter.

Le spectre RBS (fig.4.8) présente un pic de zirconium homogène sur toute la profondeur, toutefois, un plateau d'hafnium est visible entre les énergies 1650 et 1800 keV. Cette contamination en hafnium est toujours présente dans nos dépôt de zirconium mais reste très faible puisque la concentration est inférieure à 0,5 % at.

Le signal obtenu par NRA nous permet de voir que de l'oxygène est présent en surface mais également légèrement en profondeur.

La source d'oxygène peut provenir soit de la pression partielle d'oxygène pendant le dépôt, soit d'une diffusion d'oxygène à la sortie de l'échantillon du bâti de co-évaporation. Enfin, l'hydrogène est présent dans toute la profondeur du film de zirconium, ce qui n'était pas le cas pour l'échantillon de titane présenté précédemment.

4.2.2.2 . Étude de la capacité de sorption

Tout comme le titane, le zirconium a été traité thermiquement à 250, 300 et 350 °C sous une injection de 10^{-3} mbar d'hydrogène. Le spectre obtenu par NRA et présenté sur la figure 4.9 indique une augmentation de la concentration d'oxygène à la surface du matériau. A 300 °C, l'aire totale du signal d'oxygène varie de 740 à 840 coups, et au vu du spectre obtenu à 350 °C, on peut dire qu'il y a diffusion d'oxygène en surface.

À 250 et 300 °C, l'aire du signal d'hydrogène ne change pas. Après avoir atteint 350 °C, l'aire du pic augmente et le signal obtenu par ERDA n'a plus la même allure que l'échantillon non traité. A 350 °C, l'hydrogène est davantage présent en profondeur dans la couche,

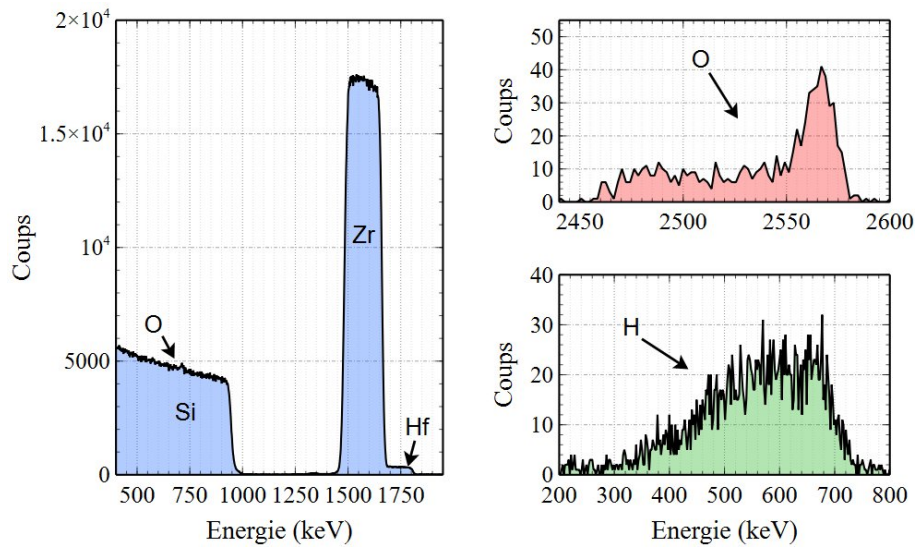


Figure 4.8 – Spectres bruts du zirconium non recuit obtenus par RBS, NRA et ERDA

avec une concentration proche du non recuit en surface. Ainsi, une sorption d'hydrogène se produit à 350 °C dans le zirconium.

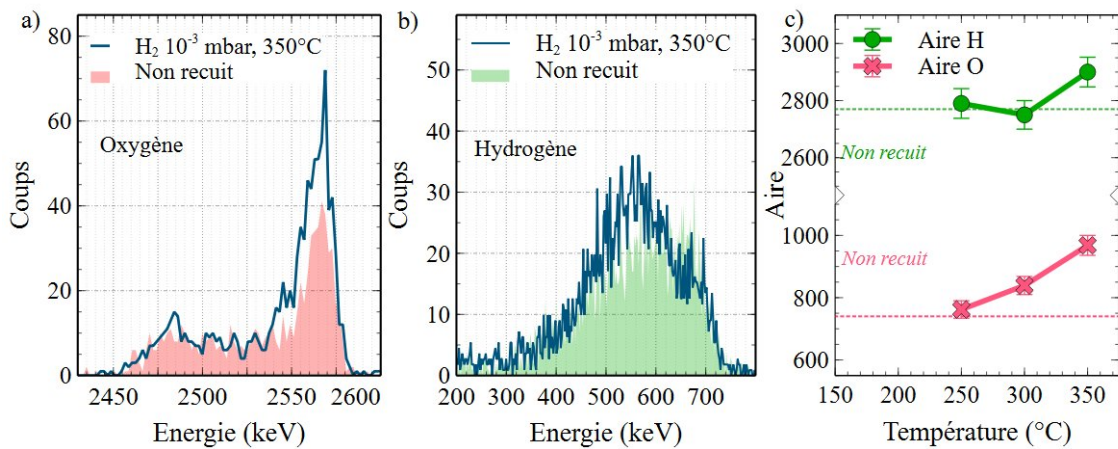


Figure 4.9 – Signal de l'oxygène obtenu par NRA (a) et de l'hydrogène obtenu par ERDA (b) pour un échantillon de zirconium et (c) évolution des aires associées au signaux d'oxygène et d'hydrogène pendant un recuit sous 10^{-3} mbar d'hydrogène.

De plus, ce film a été analysé en ERDA deux fois à deux dates différentes, 173 jours et 288 jours après dépôt, soit avec 115 jours d'écart. Aucune sorption d'hydrogène n'a été remarquée entre ces deux analyses.

Lyapin et al. [Lya+04] a étudié la cinétique de croissance du film d'oxyde à température ambiante, à différentes pressions partielles d'oxygène (entre 1 et 100 bar) et montre que le zirconium répond au comportement typique des métaux à basse température, le film

se charge très rapidement en oxyde, suivie par une seconde étape d'oxydation beaucoup plus lente.

4.2.3 . Bilan sur les propriétés de sorption des films de titane et de zirconium

Les comportements de sorption du titane et du zirconium sont différents. Le titane non traité est plus faiblement contaminé en oxygène et hydrogène. En terme de sorption, le zirconium est plus réactif, il est activé avant 300°C et sorbe en faible quantité de l'hydrogène. Le zirconium et le titane sont très peu réactifs par rapport à l'yttrium, cela conforte le choix de les allier afin de gagner en stabilité.

Après ce travail sur ces métaux purs, les alliages à base d'yttrium seront étudiés par des analyses ex situ.

4.3 . Étude des alliages à base d'yttrium

Des analyses ex-situ ont été menées afin de faire un premier tri sur les échantillons à analyser ensuite plus précisément par des analyses in situ. Deux familles d'alliages ont été étudiées : Y-Zr et Y-Ti. Les compositions analysées sont les suivantes (Tab. 4.1) :

Métaux purs	Alliages
Zr	$Y_{50}Zr_{50}$
Ti	$Y_{57}Ti_{43}$ $Y_{73}Ti_{27}$

Table 4.1 – Compositions analysées par des analyses ex situ pour les différents alliages Y-Ti et Y-Zr

4.3.1 . Comportement à température ambiante

L'inconvénient d'utiliser de l'yttrium pur est sa forte réactivité à température ambiante, il est donc important de vérifier si les alliages Y-Ti ou Y-Zr n'évoluent pas à température ambiante et pression atmosphérique.

Un suivi dans le temps de mesures électriques a donc été réalisé pour un échantillon d'yttrium-zirconium et pour des films d'yttrium-titane, pour des épaisseurs visées autour de 200 nm (Fig. 4.10).

Le film d' $Y_{50}Zr_{50}$ montre une légère augmentation linéaire de sa résistance carrée pendant les premiers 150 jours, ensuite la variation par rapport à la mesure après dépôt est inférieure à 1 %. Cet échantillon présente une variation de résistance carrée proche de 15 % après environ 350 jours d'évolution sous atmosphère ambiante. La résistance carrée de tous les films Y-Ti augmente très légèrement dans le temps. Le film présente une variation de résistance carrée proche de 14 % après 350 jours de stockage contre 49 % pour l'yttrium pur.

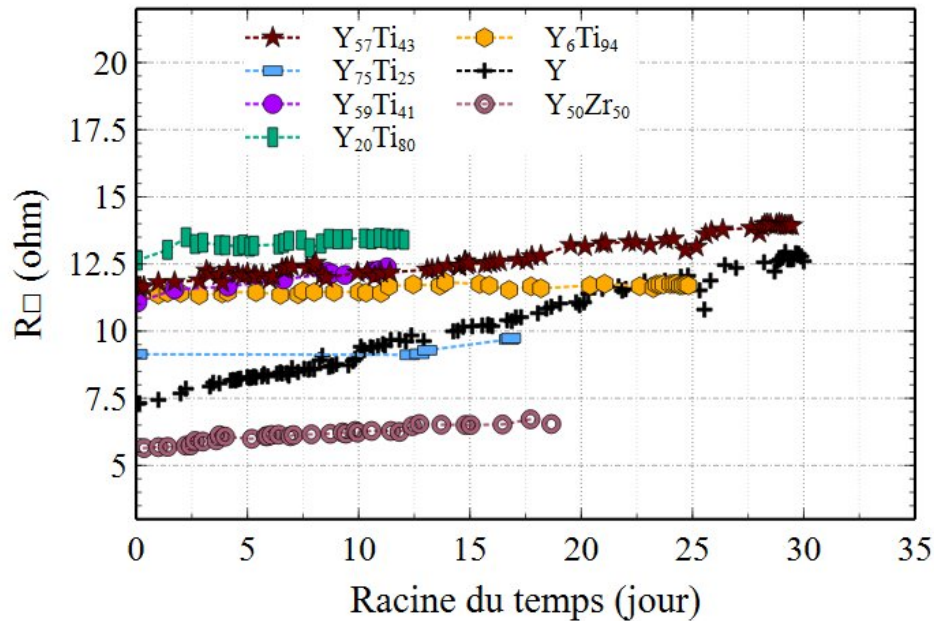


Figure 4.10 – Évolution de R_{\square} en fonction du temps

Nous pouvons donc dire que ces films sont considérablement moins réactifs à une exposition à l'air que l'yttrium.

Dans la suite, nous étudierons d'abord l'alliage Y-Zr en terme de capacité de sorption, de température d'activation et de microstructure, suivi par les Y-Ti.

4.3.2 . Yttrium-zirconium

D'après les résultats obtenus précédemment, nous avons choisi d'étudier une composition d'yttrium-zirconium avec une stœchiométrie de 50/50.

Dans un premier temps, nous ferons une étude du film après dépôt, suivi d'une analyse de ses capacités de sorption avec différents traitements thermiques avec et sans injection de gaz.

4.3.2.1 . Microstructure du film Y-Zr

Il a été montré que l'alliage d'Y-Zr présente une structure cristalline de type hexagonal avec un pic majoritaire se déplaçant entre celui de 002 Y et de 002 Zr en fonction de la quantité d'yttrium ou de zirconium dans le film. Ce résultat est caractéristique d'une solution solide [Bes21].

La vue en surface de l'échantillon présente une structure colonnaire avec des grains de surface d'une taille de 20 nm (Fig. 4.11).

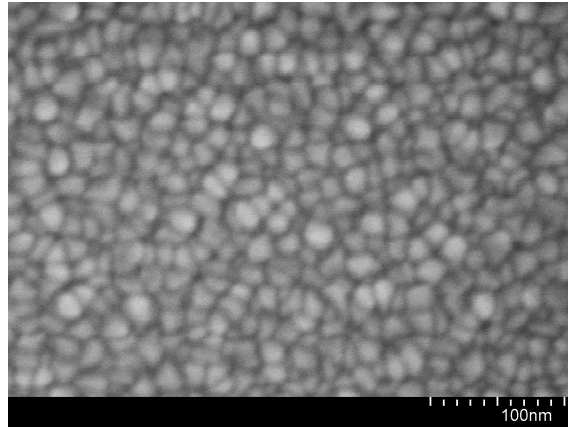


Figure 4.11 – Surface du film Y-Zr vue par MEB

4.3.2.2 . Stoechiométrie et contamination du film après dépôt

L'yttrium et le zirconium sont voisins dans le tableau périodique des éléments, ils possèdent un numéro atomique et une masse proche ($Z_Y = 39$ et $Z_{Zr} = 40$; $M_Y = 89,91$ uma et $M_{Zr} = 91,22$ uma). L'énergie de rétrodiffusion de ces deux éléments est donc également très proche, ce qui rend extrêmement difficile le dépouillement des spectres RBS. L'énergie de rétrodiffusion dans nos conditions expérimentales pour l'yttrium est de 1674,6 keV contre 1677,9 keV pour le zirconium, soit une différence de seulement 3,3 keV. Sachant que le signal des deux pics s'étale sur plus de 120 keV et que la résolution du détecteur est de l'ordre de 15 keV, les deux éléments sont totalement confondus (Fig. 4.12).

Une composition métallique précise de l'échantillon est donc impossible à obtenir par RBS. Le couplage RBS-PIXE qui aurait pu résoudre ce problème d'interférence entre l'yttrium et le zirconium n'a pas pu être mis en oeuvre pendant ces expériences.

Néanmoins, l'utilisation des suivis de vitesses d'évaporation des deux éléments pendant le dépôt permet d'estimer que la composition est homogène en fonction de la profondeur. Le spectre RBS nous montre une légère contamination en hafnium. Cet élément est présent dans les charges de zirconium, il a donc été déposé en très faibles concentrations (< 0,5 %at.).

L'analyse NRA réalisée sur le film $Y_{50}-Zr_{50}$ (Fig. 4.13a)) montre qu'une faible quantité d'oxygène est présente, principalement en surface (il s'agit de l'oxyde natif formé à la remise à l'air de l'échantillon) et très légèrement en profondeur (SiO_2 présent à la surface du substrat). 38 jours après le dépôt de ce film, le rapport O/M pour cet échantillon est de 0,05 contre 0,21 pour l'yttrium pur après 36 jours. Cela montre que l'utilisation d'un alliage permet de diminuer drastiquement l'oxydation du film sous air, à température ambiante.

De l'hydrogène est contenu dans tout le film (Fig. 4.13b)), avec un rapport H/M moyen

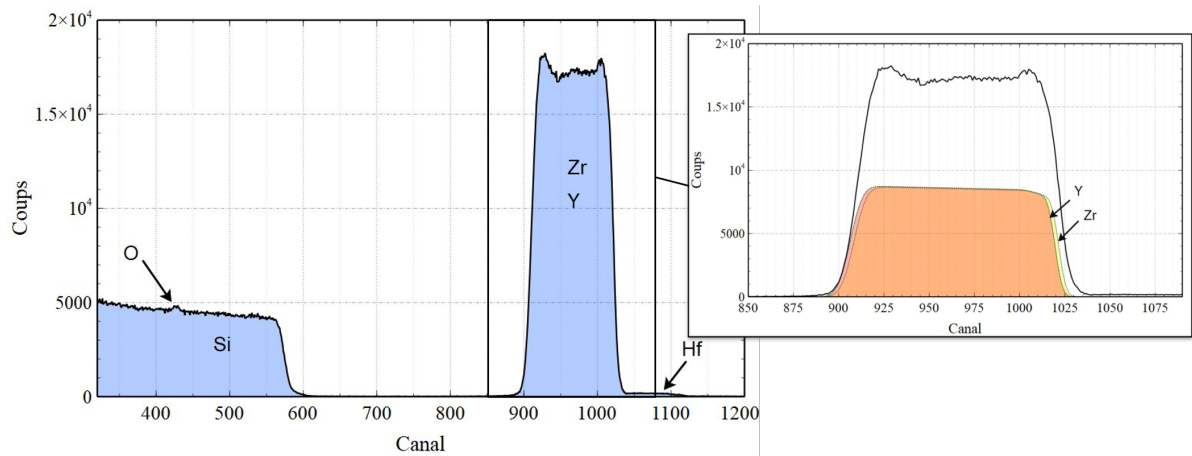


Figure 4.12 – Spectre obtenu par RBS d'un film d' $Y_{50}Zr_{50}$ d'une épaisseur de 200 nm et zoom montrant le chevauchement des signaux d'yttrium et de zirconium.

de 0,10. La concentration à la surface du film est plus importante qu'à l'interface avec le silicium. Ce gradient indique que la présence d'hydrogène ne semble pas être provoquée par l'étape de dépôt, sinon elle aurait été homogène dans tout le film. Il semble donc que de l'hydrogène a été sorbé dans le film non recuit, en faible quantité, par une diffusion de sites interstitiels à sites interstitiels.

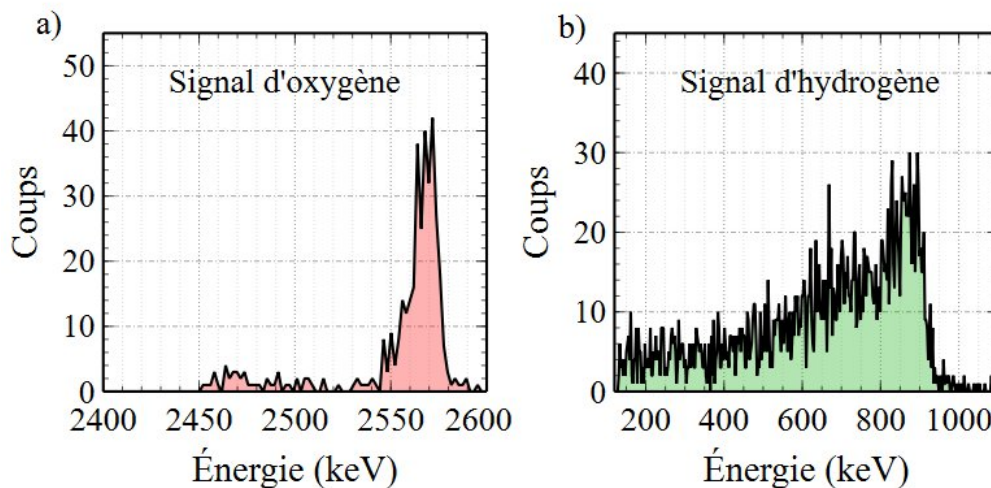


Figure 4.13 – Spectres bruts obtenus par NRA et ERDA du film d'yttrium-zirconium non recuit

4.3.2.3 . Étude de la sorption d'oxygène et d'hydrogène dans un film Y-Zr

Ce film d'alliage yttrium-zirconium a été traité thermiquement avec une injection d'hydrogène sous 10^{-3} mbar et sans gaz pendant 1 heure à deux températures différentes.

D'après les résultats précédemment obtenus pour cette famille d'alliage traités thermiques sous atmosphère d'argon, nous avons choisi de travailler à 250 et 300 °C, températures où les quantités d'oxygène et d'hydrogène sorbés sont les plus importantes [Bes21][Kut+23].

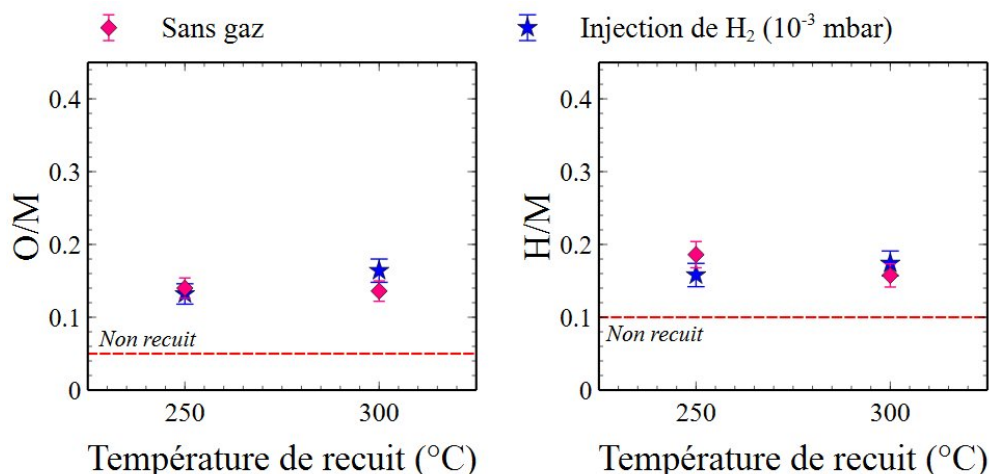


Figure 4.14 – Rapport du nombre d'atomes d'oxygène et d'hydrogène sur celui de métal en fonction de la température et de l'atmosphère du traitement thermique pour un film d' $Y_{50}Zr_{50}$

Que ce soit avec ou sans injection de gaz, après un traitement thermique à 250 °C, une incorporation d'oxygène et d'hydrogène est observée dans les films (Fig. 4.14). Le matériau est donc activé à cette température. Les rapports O/M et H/M sont très proches pour les deux types de traitements thermiques, la forte pression d'hydrogène présente pendant l'activation n'a pas permis d'augmenter la quantité de ces espèces. Ainsi l'injection d'hydrogène ne semble pas avoir d'influence particulière sur la sorption dans ces films, dans ces conditions expérimentales.

L'hydrogène détecté provient donc :

- soit de l'activation mais la vitesse de sorption est un facteur limitant,
- soit de la remise à l'air, d'autant plus que la majorité des espèces stockées sont en surface.

Les spectres bruts des signaux d'oxygène et d'hydrogène avant et après traitement thermique à 300 °C et avec une pression d'hydrogène de 10^{-3} mbar sont montrés dans la figure 4.15.

La concentration en oxygène est plus élevée en surface de l'échantillon, s'expliquant par le phénomène d'adsorption qui est favorisé par la diffusion en profondeur des espèces présentes en surface et conforté par l'augmentation de la concentration d'oxygène dans le volume. D'après les simulations des spectres, la concentration d'oxygène dans la

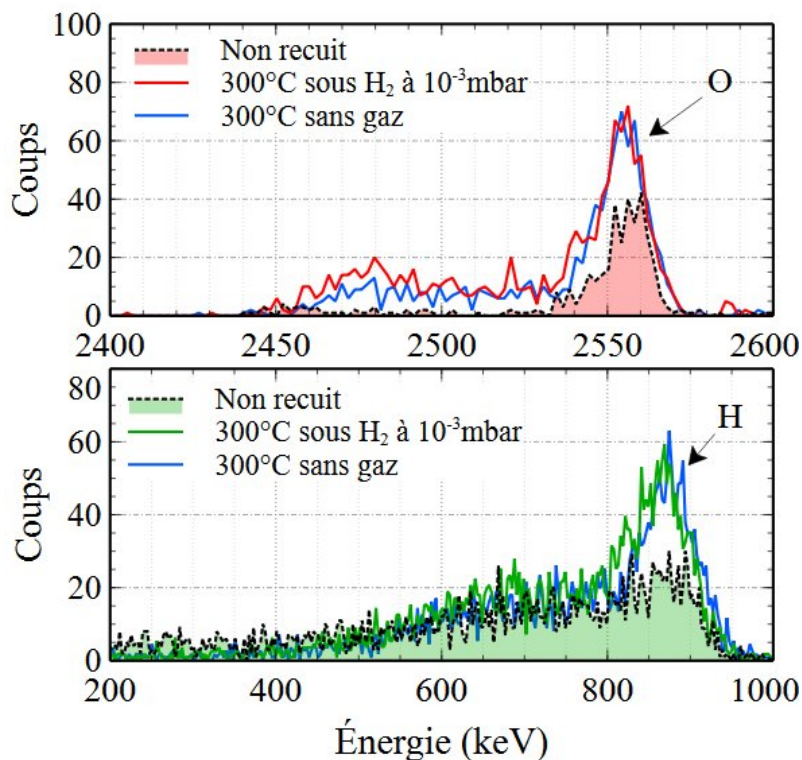


Figure 4.15 – Spectres bruts obtenus par NRA et ERDA du film Y-Zr non recuit et recuit à 300 °C avec une injection d’hydrogène à 10^{-3} mbar et sans gaz

première couche, soit dans les premiers 35 nm, est de 20 % pour le non recuit, contre 32 % après traitement thermique à 300 °C sous hydrogène.

Le spectre obtenu par ERDA montre un signal d’hydrogène très proche du non recuit. La seule différence à remarquer entre ces deux résultats est la plus forte concentration en hydrogène à la surface de l’échantillon, qui peut s’expliquer par l’exposition de la surface du film à l’atmosphère hydrogénée de la chambre. La concentration en hydrogène dans la première couche simulée est de 14 % pour le non recuit, contre 16 % après traitement thermique à 300 °C sous hydrogène.

Les allures et les intensités des signaux d’oxygène et d’hydrogène obtenus sans injection de gaz sont similaires à ceux présentés dans la figure 4.15. Cela signifie que la pression d’hydrogène n’a pas eu d’effet visible sur la sorption dans ce film d’yttrium-zirconium. L’hydrogène présent dans le film après recuit provient de son exposition avec la vapeur d’eau présente naturellement dans l’air avant analyse.

4.3.2.4 . Bilan sur l'alliage Y-Zr

Le film Y-Zr est capable de sorber de l'oxygène ou de l'hydrogène à une température inférieure à 250 °C, cependant les quantités sorbées sont bien plus faibles que pour l'yttrium pur et il semble que le gaz sorbé corresponde davantage à H₂O qu'à du H₂.

Dans ces conditions expérimentales, l'Y-Zr ne semble pas convenir pour sorber l'hydrogène présent dans les boîtiers d'encapsulation.

4.3.3 . Yttrium-titane

Dans la section précédente, nous avons vu les avantages en terme de réactivité à température ambiante de l'alliage yttrium-zirconium. Ce matériau présente une température d'activation adaptée à nos objectifs (< 250 °C), cependant, les capacités de sorption de ce film ne satisfont pas les critères visés dans ce travail de thèse.

Dans cette section, nous allons ainsi étudier une seconde famille d'alliages, cette fois à base de titane et d'yttrium. Nous comparerons la microstructure de différents alliages composés d'yttrium et de titane par des analyses DRX et MEB, et des résultats obtenus à l'aide d'analyses par faisceaux d'ions seront présentés sur deux films de compositions différentes : Y₇₃Ti₂₇ et Y₅₇Ti₄₃.

4.3.3.1 . Microstructure de Y-Ti

La taille de grains à la surface des films a été déterminée par microscopie électronique à balayage et la structure cristalline par DRX.

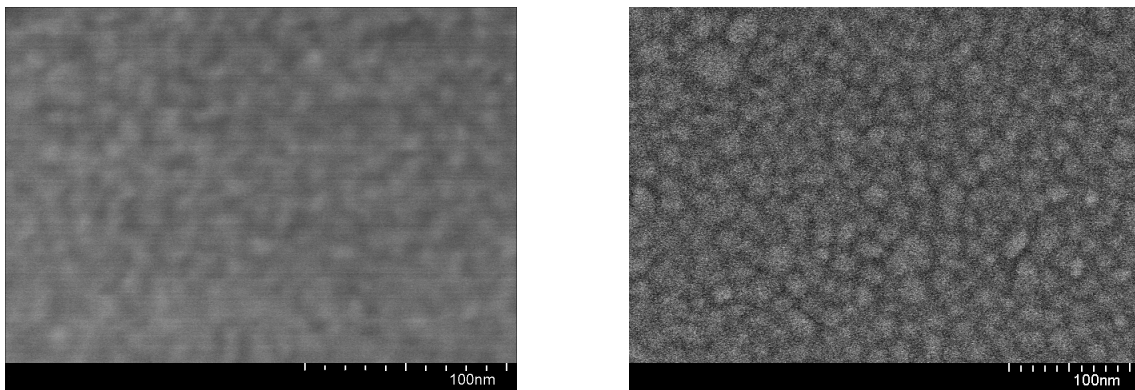


Figure 4.16 – Images obtenues par MEB de la surface d'un film Y₅₇Ti₄₃ et Y₈₀Ti₂₀ (de gauche à droite)

Des images MEB de hautes qualités ont été difficiles à obtenir pour l'échantillon Y₅₇Ti₄₃. La difficulté à obtenir cette mesure peut provenir d'une forte oxydation en surface. Néanmoins, une taille de grains de surface a pu être déterminée pour ces deux films, elle se

situe entre 15 et 20 nm.

L'évolution de la taille des grains d'alliage Y-Ti a déjà étudiée. Pour un taux d'yttrium supérieur à 20%, il apparaît que la taille des grains de surface des alliages est constant et proche de 20 nm [Bes21].

Des films non recuits d'yttrium-titane ont été analysés par DRX (Fig.4.17).

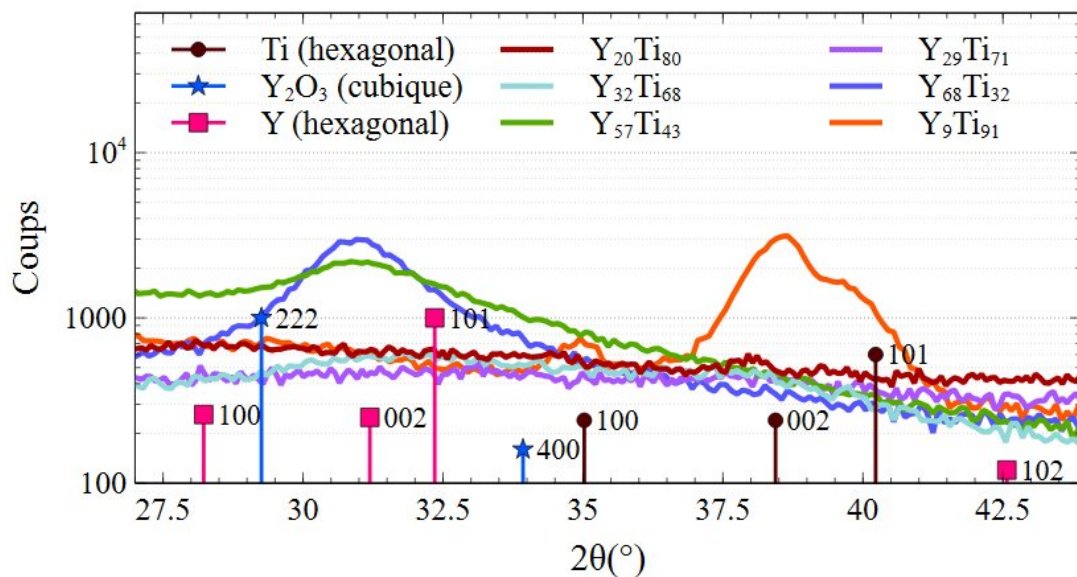


Figure 4.17 – DRX d’alliages d’yttrium-titane non recuit

En particulier, $Y_{32}Ti_{68}$ présente deux pics très larges et peu intenses, un premier pic d'yttrium 002 et un second de titane 002. Pour l'échantillon $Y_{57}Ti_{43}$, où la teneur en yttrium est plus importante, nous remarquons que l'intensité du pic Y 002 est plus forte. De plus, nous ne distinguons plus de pic de titane. Ainsi, les deux matériaux ne forment pas de solution solide, nous obtenons des pics très larges, signe d'un état amorphe. De manière plus générale, le diffractogramme exprime des pics d'yttrium hexagonal pour les fortes concentrations d'yttrium dans l'alliage et de même pour le titane hexagonal. Pour les compositions intermédiaires, c'est-à-dire pour un taux d'yttrium supérieur à 20% et inférieur à 32%, le film est considéré comme amorphe.

4.3.3.2 . Profils en concentration des alliages Y-Ti après dépôt

Afin de déterminer la densité des films, des analyses RBS, NRA et ERDA ont été menées sur deux alliages Y-Ti : $Y_{73}Ti_{27}$ et $Y_{57}Ti_{43}$.

Le spectre brut obtenu par RBS est montré dans la figure 4.18 ainsi que le profil obtenu en combinant les trois types d'analyses pour $Y_{57}Ti_{43}$. La date de l'analyse a été 107 jours après le dépôt.

Le spectre brut révèle les pics d'yttrium et de titane, avec une plus faible intensité de titane en surface qu'en profondeur dans le film, ce qui se voit davantage sur le profil issu du dépouillement. Nous pouvons remarquer la présence d'oxygène essentiellement en surface avec $\simeq 18\%$ dans les premiers $200 \cdot 10^{15}$ at./cm², soit environ 40 nm. Deux différences majeures avec les résultats obtenus avec l'yttrium sont à noter :

- Alors que dans le cas de l'yttrium, nous observons un gradient de concentration d'oxygène entre la surface et l'interface avec le silicium, pour cet alliage, nous avons une concentration importante en surface suivi d'une légère contamination assez uniforme dans tout le reste de la couche. Le rapport O/M pour cet échantillon est de 0,08 en moyenne contre le double pour l'yttrium.
- Concernant l'hydrogène, la quantité initiale présente dans ce film est beaucoup moins importante que pour l'yttrium et essentiellement présente à la surface de l'échantillon. Nous obtenons un rapport H/M proche de 0,04 alors que pour l'yttrium nous avons 0,14.

L'échantillon d'yttrium-titane est donc moins réactif que l'yttrium à température ambiante et sous air.

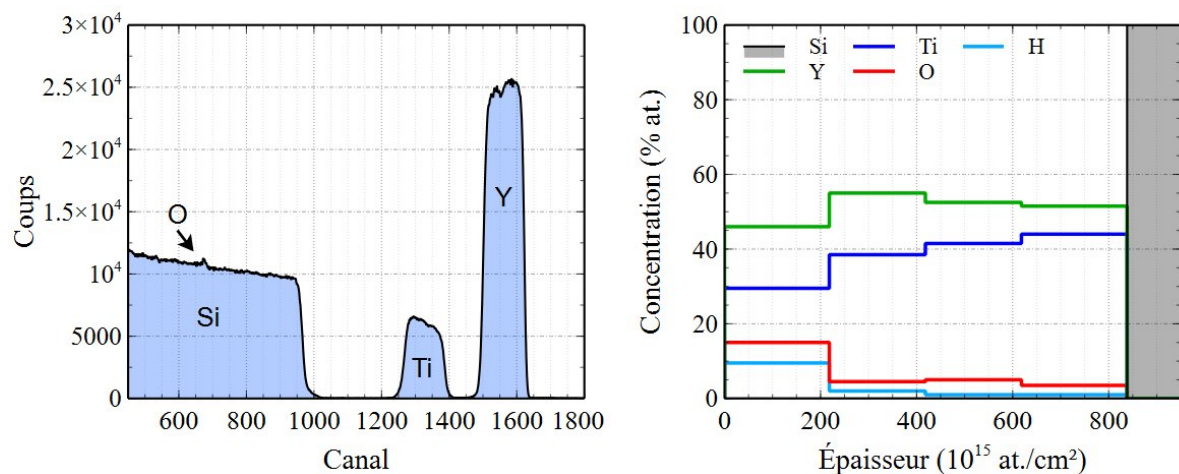


Figure 4.18 – Spectre brut obtenu par RBS d'un échantillon non recuit d' $Y_{57}Ti_{43}$ (gauche) et profil associé obtenu par combinaison des analyses RBS, NRA et ERDA (droite)

Le second échantillon d'yttrium-titane montre des résultats similaires. Ces valeurs seront expliquées plus en détails lors de l'étude de l'activation de ces films.

Finalement, l'ajout de titane dans l'yttrium bloque la diffusion à température ambiante de l'hydrogène et de l'oxygène en profondeur dans le film. Alors que nous avons précédemment fait l'hypothèse que la présence d'hydrogène dans le film d'yttrium pur prove-

nait de la pression partielle d'hydrogène dans la chambre de dépôt, le fait de ne pas en trouver montre que l'hydrogène s'incorpore à la sortie du bâti.

4.3.3.3 . Densité des alliages Y-Ti

Ces dépouillements d'analyse par faisceaux d'ions ainsi que les mesures par profilométrie optique nous permettent de déterminer la densité et la porosité de films Y-Ti.

	Épaisseur (nm)	Épaisseur (10^{15} at./cm ²)	N_v (10^{22} at./cm ³)	ρ/ρ_{th} (g/cm ³)
Y ₃₂ Ti ₆₈	253	1120	4,42	4,48/4,4
Y ₅₇ Ti ₄₃	178	736	4,13	4,89/3,8
Y ₇₃ Ti ₂₇	128	350	2,76	3,52/3,5

Table 4.2 – Densité et épaisseur des films d'Y-Ti

A partir de la loi de mélange linéaire pour la densité massique des alliages Y-Ti, nous remarquons que les valeurs de densité obtenues sont assez proches des valeurs attendues, sauf pour l'échantillon Y₅₇Ti₄₃. Cette observation est probablement provoquée par une différence de microstructure, ce qui le rendrait plus dense.

4.3.3.4 . Étude de l'activation et de la capacité de sorption de films Y-Ti

Dans cette section, nous expliquerons les résultats obtenus avec l'échantillon Y₅₇Ti₄₃ pour ensuite les comparer avec les deux autres alliages en terme de température d'activation et de quantité d'espèces sorbées.

Nous verrons d'abord les résultats obtenus avec des traitements thermiques sans gaz puis ceux réalisés avec des injections d'hydrogène et de deutérium.

Traitement thermique sous vide résiduel et activation de Y-Ti :

La figure 4.19 représente le rapport du nombre d'atomes d'oxygène et d'hydrogène sur celui de métal dans les films Y₅₇Ti₄₃ et Y₇₃Ti₂₇ recuits à différentes températures.

La quantité d'oxygène sorbée est plus importante dans le film qui a le plus grand taux d'yttrium. A 300 °C, le rapport O/M est environ trois fois plus élevé que pour le non recuit. Les rapports O/M sont respectivement 0,22 et 0,53 pour Y₅₇Ti₄₃ et Y₇₃Ti₂₇. En soustrayant la valeur du non recuit, nous obtenons un rapport O_{sorb}/M respectivement égal à 0,14 et 0,4. À 350 °C, le constat est identique, le film le plus riche en yttrium montre une plus grande quantité d'oxygène sorbé.

Sur le deuxième graphique, pour l'échantillon riche en yttrium, nous obtenons une augmentation assez linéaire avec la température du nombre d'atomes d'hydrogène détectés dans le film. Le résultat est différent pour Y₅₇Ti₄₃, le rapport H/M semble rester

constant voire diminuer légèrement comparé à 300 °C. À 300 °C, compte tenu des incertitudes sur les valeurs obtenues, le rapport H/M pour les deux films est équivalent. Cependant, nous obtenons un rapport proche de 0,5 à 350 °C pour $Y_{73}Ti_{27}$ contre seulement 0,26 pour le second film d'Y-Ti avec le moins d'yttrium.

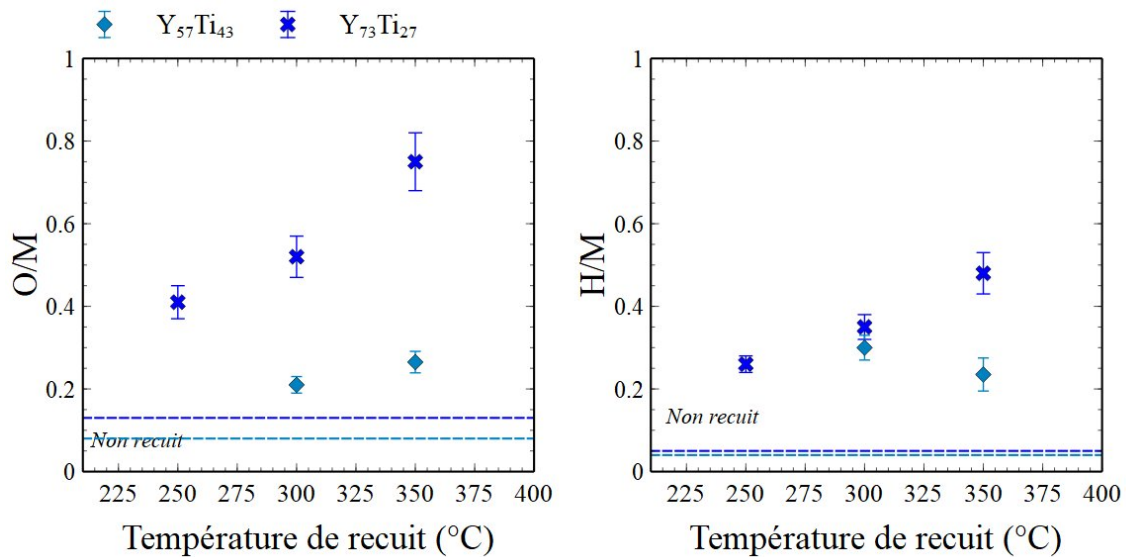


Figure 4.19 – Rapport du nombre d'atomes d'oxygène et d'hydrogène sur celui de métal sur deux films Y-Ti de compositions différentes traités sous vide résiduel

Ces graphiques nous montrent l'influence de la composition en yttrium sur la sorption de ces deux films. En comparant ces deux échantillons, plus le film est riche en yttrium et plus la sorption en oxygène et hydrogène est favorisée mais d'autres compositions devront être testées pour compléter ces résultats. Il faudra donc trouver un compromis en terme de stoechiométrie pour optimiser la sorption d'oxygène et d'hydrogène dans le film getter.

Les profils obtenus à 300 et 350 °C dans ces conditions de recuit pour l'échantillon $Y_{57}Ti_{43}$ sont présentés en rouge dans la figure 4.20.

Alors que non recuit, le film contient seulement une quantité importante d'oxygène en surface ($\simeq 18\%$), à 300 °C, la quantité d'oxygène présente en surface est légèrement plus importante ($\simeq 20\%$) et la concentration en oxygène dans la profondeur du film est beaucoup plus élevée, on passe de quelques pourcents à 6% sur la dernière couche. L'échantillon n'est pas saturé car un gradient de concentration est toujours visible à l'interface avec le substrat. À 350 °C, l'oxygène semble être localisé plus en profondeur. En effet, la concentration en surface est moins importante qu'à plus faible température alors que du côté de l'interface la concentration a augmenté.

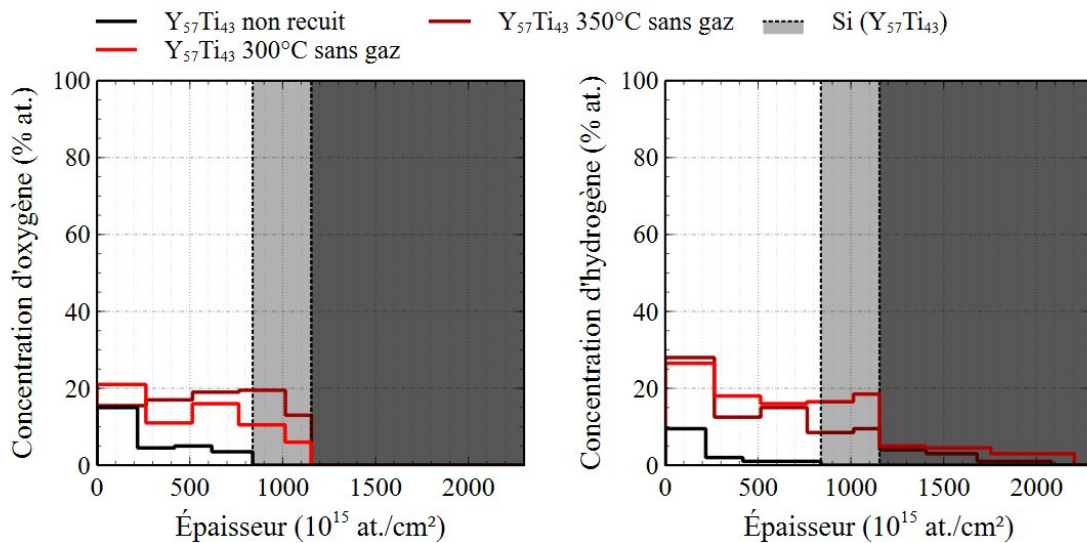


Figure 4.20 – Profils de concentration en oxygène (gauche) et en hydrogène (droite) obtenus pour le film $Y_{57}Ti_{43}$ en fonction de la température et sans injection de gaz.

Quant à la sorption d'hydrogène, à 300 °C, la concentration est homogène sur toute la couche ($\simeq 19\%$) sauf en surface où elle est plus importante ($\simeq 26\%$), ce qui est presque trois fois supérieur au non recuit. Comme dans le cas de l'yttrium, nous observons une diffusion d'hydrogène en très faible concentration dans le substrat de silicium. À 350 °C, la concentration en hydrogène dans la profondeur du film est plus faible alors qu'elle reste similaire en surface à celle obtenue à 300 °C.

Alors qu'à l'interface avec le silicium la quantité d'hydrogène diminue, en parallèle la concentration en oxygène augmente. Deux phénomènes peuvent intervenir ici, soit une compétition pour l'occupation du site actif entre H et O, soit O qui prend la place de H ou bien une combinaison des deux.

Sur la figure 4.21, le profil de l'oxygène et de l'hydrogène pour le film $Y_{73}Ti_{27}$ obtenu à 300 °C est tracé en bleu et comparé à $Y_{57}Ti_{43}$.

La concentration totale d'oxygène est plus importante que pour le premier film d'yttrium-titane. La quantité d'oxygène est plus importante en surface ($\simeq 33\%$) et deux fois plus faible à l'interface avec le substrat.

L'hydrogène est présent de manière assez homogène dans la couche, avec une moyenne de 19 %. Tout comme $Y_{57}Ti_{43}$ et l'yttrium pur, nous observons une diffusion d'hydrogène dans le substrat en faible concentration.

En plus d'être peu réactif à température ambiante, sous air, à 300 °C, les deux alliages sont capables de sorber de l'oxygène et de l'hydrogène.

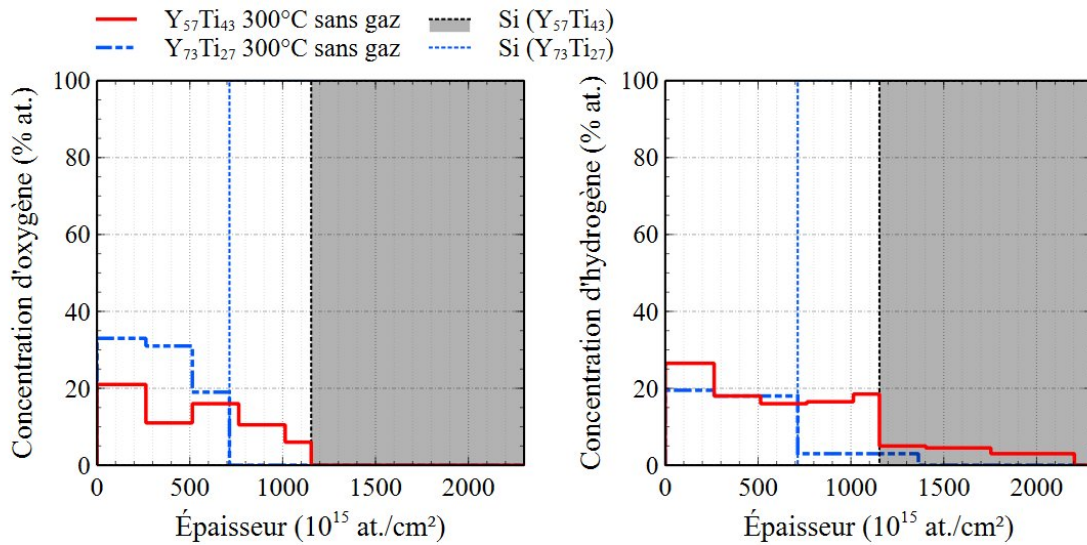


Figure 4.21 – Profils de concentration en oxygène (gauche) et en hydrogène (droite) obtenus pour les deux films Y-Ti à 300 °C et sans injection de gaz.

L'évolution du signal obtenu par DRX est représentée en figure 4.22.

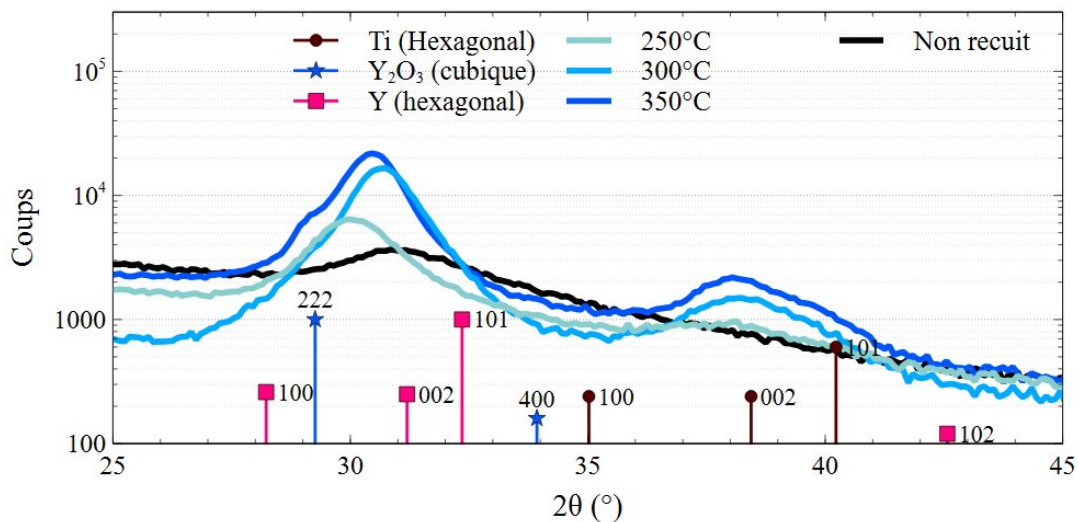


Figure 4.22 – Diffractogramme de $Y_{57}Ti_{43}$ recuit à une pression résiduelle de 1.10^{-7} mbar

À 250 °C, nous observons un pic d'yttrium Y 002, décalé par les contraintes exercées sur le film de presque 1° des pics théoriques de l'yttrium hexagonal. En augmentant la température de 50 °C, le pic Y 002 s'intensifie et un épaulement est visible entre 29 et 29,5°, il correspond à un pic d'oxyde Y_2O_3 222.

En comparaison avec l'échantillon d'yttrium pur, le pic d'oxyde est nettement moins intense dans le cas de cet alliage.

L'augmentation de température provoque l'apparition d'un pic composé de 002 Ti et de 101 Ti, ce qui correspond à une cristallisation du titane qui était alors amorphe lorsque le film était non recuit.

En conclusion, les alliages à base d'yttrium et de titane étudiés dans cette partie et dans ces conditions expérimentales sont activés avant 250 °C, ce qui est inférieur à l'yttrium pur où la sorption débutait entre 250 °C et 300 °C.

Traitement thermique sous hydrogène

Afin d'étudier les capacités de sorption en oxygène et en hydrogène des films d'yttrium-titane, ces derniers ont été traités thermiquement sous hydrogène à une pression de 10^{-3} mbar.

Les rapports du nombre d'atomes d'oxygène et d'hydrogène sur ceux de métal sont présentés dans la figure 4.23. Deux observations communes au cas des traitements sans gaz injectés sont à noter :

- La sorption d'oxygène dans les films augmente avec la température de recuit.
- L'alliage ayant le plus grand taux d'yttrium présente les meilleures capacités de sorption pour cette espèce.

Les deux films ont des rapports O/M supérieurs aux valeurs sans gaz alors que nous injectons de l'hydrogène. Cette observation a déjà été faite avec l'échantillon d'yttrium pur. La première hypothèse avancée était la différence de pression partielle entre les recuits sans gaz et avec cette injection. La seconde s'appuyait sur le fait que l'hydrogène favoriserait la sorption de l'oxygène.

La sorption d'hydrogène ne suit pas la même tendance que celle de l'oxygène. Tout d'abord, l'alliage présentant ici les meilleures capacités de sorption en hydrogène (Fig. 4.23) est celui dont la stoechiométrie est intermédiaire, le $Y_{57}Ti_{43}$. Une forte sorption se produit entre 250 °C et 300 °C, le rapport H/M est presque triplé ($H/M \simeq 0,9$). Pour l'échantillon $Y_{73}Ti_{27}$, la sorption est nettement plus faible, avec un maximum atteint à 350 °C avec $H/M \simeq 0,56$. Cette valeur reste supérieure à celle obtenue lors des recuits sans gaz.

Les profils obtenus de ces films sont présentés dans la figure 4.24. Différents résultats y sont présentés, d'abord les profils obtenus à deux températures, 300 °C et 350 °C pour le film $Y_{57}Ti_{43}$ ainsi que le non recuit, ensuite le profil obtenu pour $Y_{73}Ti_{27}$ à 350 °C, afin de comparer les capacités de sorption de ces deux films entre eux.

Le profil d'oxygène du $Y_{57}Ti_{43}$ à 300 °C présente les mêmes caractéristiques que celui

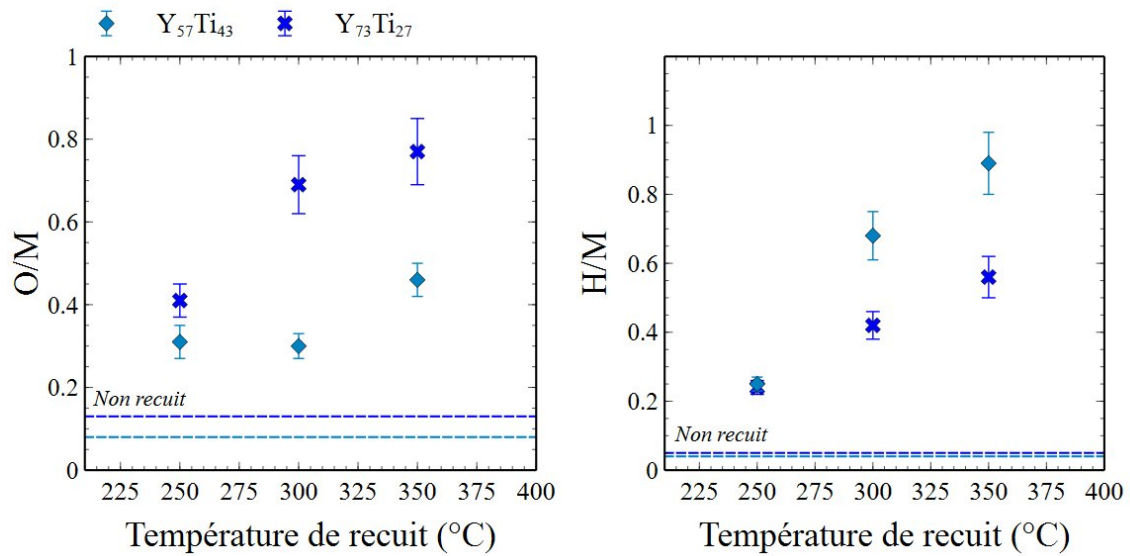


Figure 4.23 – Rapport du nombre d'atomes d'oxygène (gauche) et d'hydrogène (droite) sur celui de métal sur deux films Y-Ti de compositions différentes traités thermiquement sous injection d'hydrogène à 10^{-3} mbar.

obtenu sans injection de gaz. Nous observons une concentration plus importante en surface, qui diminue sous la forme d'un gradient jusqu'à l'interface avec le substrat. À 350 °C, la concentration est plus importante sur chacune des couches simulées.

Le second profil montre un film avec une concentration d'hydrogène assez homogène dans toute la couche avec cependant une quantité plus importante au niveau de l'interface avec le silicium. De même que pour les recuits sans gaz, une diffusion d'hydrogène dans le substrat en silicium se produit sur une profondeur d'environ $1300 \cdot 10^{15}$ at./cm² à 350 °C, ce qui correspond environ à une épaisseur de 900 nm.

Concernant le film Y₇₃Ti₂₇, les profils de concentration à 300 °C montre une concentration homogène dans toute la couche et les quantités d'oxygène et d'hydrogène sont légèrement plus importantes que pour les recuits sans gaz.

Pour résumer, le film d'yttrium-titane présentant les meilleures capacités de sorption en oxygène est aussi celui montrant une plus faible sorption d'hydrogène et inversement.

Le diffractogramme des films de Y₅₇Ti₄₃ est montré dans la figure 4.25. L'augmentation de la température de recuit provoque une cristallisation du titane et donc la croissance d'un pic Ti 002. L'yttrium se décale davantage vers le pic YH₂ 111 avec la montée de température. Les pics YH₂ 111 et Y₂O₃ 222 sont très proches, de plus, les positions 2θ sont légèrement décalées à cause des contraintes dans le matériau, ainsi il est difficile de déterminer si une des composantes du pic principal d'yttrium ($2\theta = 29,6^\circ$) correspond également à une phase cristalline d'oxyde. Étant donné que de l'oxyde était visible lors

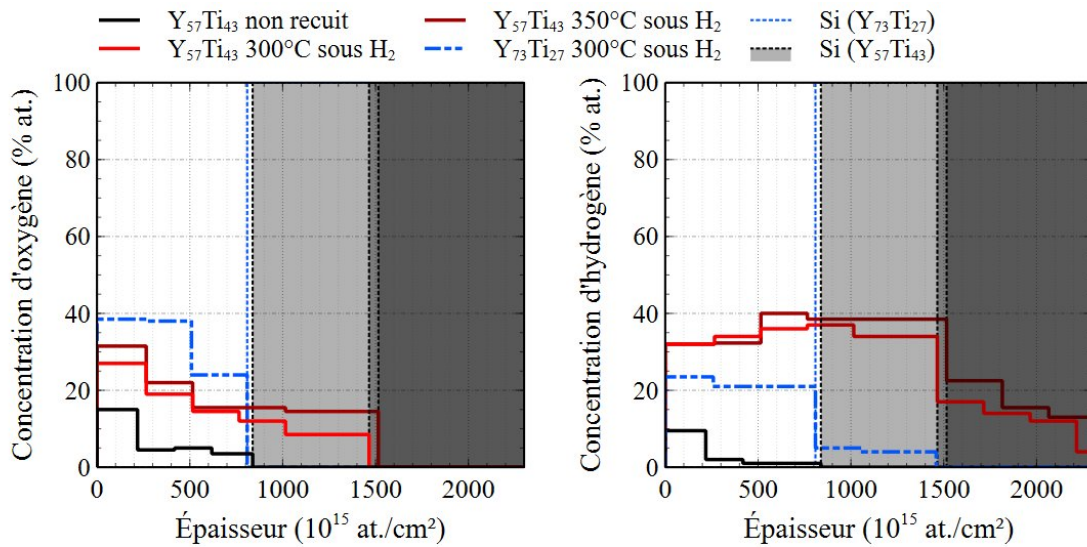


Figure 4.24 – Profils de concentration en oxygène (gauche) et en hydrogène (droite) obtenus pour les deux films Y-Ti en fonction de la température sous 10^{-3} mbar de H_2 .

des recuits sans gaz et qu'avec une injection d'hydrogène les rapports O/M sont plus importants, nous pouvons faire l'hypothèse que la contribution du pic, centré sur $2\theta = 29,6^\circ$, est double et composée d'une phase cristalline d'oxyde et d'hydrure.

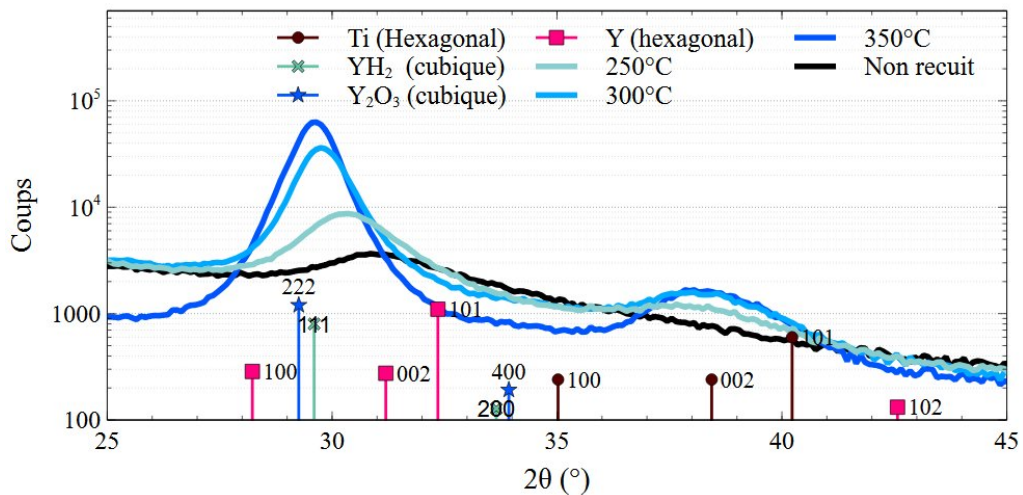


Figure 4.25 – Diffractogramme de $Y_{57}Ti_{43}$ recuit avec une injection d'hydrogène de 10^{-3} mbar.

Afin de trouver un film possédant d'intéressantes propriétés de sorption pour l'hydrogène, il faut trouver un compromis où la composition du film permet une sorption

suffisante de l'oxygène mais sans bloquer celle de l'hydrogène dans le film.

Traitement thermique sous deutérium

La présence d'hydrogène dans les films getter étudiés peut provenir de différentes étapes expérimentales :

- L'hydrogène provenant de la remise à l'air après dépôt (vapeur d'eau).
- L'hydrogène présent dans la chambre de traitement thermique.
- A la sortie de l'échantillon de la chambre de recuit, le film ayant été activé, il est probable que lorsque le film retrouve la pression atmosphérique, il se charge légèrement en hydrogène (reformation d'un oxyde/hydroxyde natif).

Pour distinguer la sorption d'hydrogène pendant le recuit, des expériences avec une injection de deutérium identique à celle d'hydrogène, à 10^{-3} mbar ont été réalisées et comparées aux résultats obtenus précédemment.

Tous les rapports H/M et D/M obtenus pour le film $Y_{57}Ti_{43}$ sont montrés dans la figure 4.26.

La première observation à noter est l'absence de sorption de deutérium à 250 °C. Il semble donc que l'hydrogène présent dans l'échantillon à 250 °C, à hauteur de $H/M \simeq 0,25$, ne provient pas de l'étape de recuit.

De plus, comme la valeur H/M est supérieure à celle du film non recuit, l'hydrogène ne peut pas non plus être incorporé pendant l'étape de dépôt et nous avons vu dans le premier chapitre que le flux d'impuretés en hydrogène était dans tous les cas négligeable.

La dernière hypothèse serait la sorption d'hydrogène dans le film à la sortie de l'échantillon de la chambre de traitement thermique. Cette hypothèse est confortée par deux autres observations :

- Les valeurs des rapports H/M à 250 °C pour les recuits avec injection d'hydrogène et de deutérium sont très proches. En effet, nous obtenons $H/M = 0,17$ sous deutérium et $H/M = 0,25$.
- À 300 °C et 350 °C, les rapports H/M des recuits avec et sans injection de deutérium sont également très proches. Cela ressemble à une contamination qui se produit de manière systématique. Le point en commun de ces deux expériences est la remise à l'air des films. Ainsi, l'hydrogène sorbé par le film semble provenir de la vapeur d'eau présente dans l'atmosphère.

Le traitement thermique sous deutérium nous montre donc que l'activation du film $Y_{57}Ti_{43}$ pour l'hydrogène et le deutérium se produit après 250 °C.

Des expériences de DRX ont également été menées sur ces échantillons (fig.4.27). Nous notons que le diffractogramme obtenu présente de fortes similitudes avec celui présentant les résultats des films recuits sous hydrogène à 10^{-3} mbar (Fig. 4.25).

La différence majeure entre ces deux séries de mesures est la position des pics associées

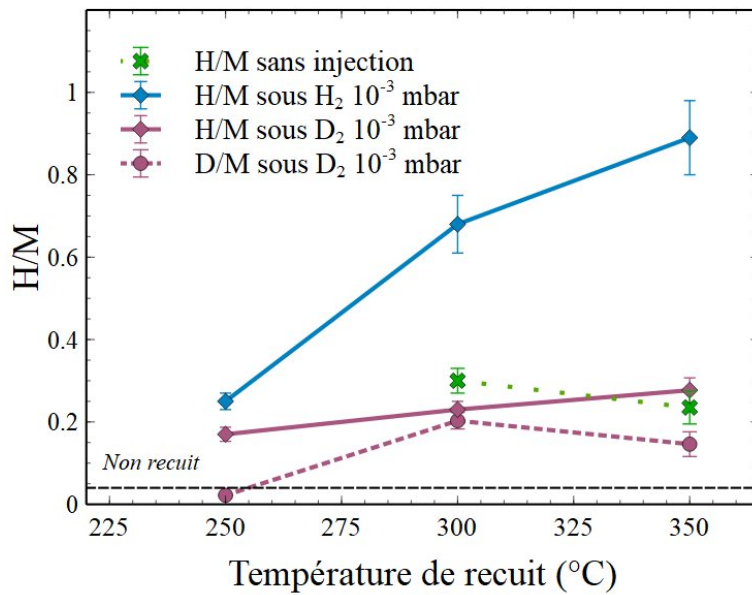


Figure 4.26 – Rapport du nombre d’atomes d’hydrogène et de deutérium sur celui de métal sur le film $Y_{57}Ti_{43}$ recuits avec une injection de deutérium à 10^{-3} mbar.

à l’yttrium pour chacun des recuits (Tab.4.3).

Température	2θ du pic Y (°)		
	Sans gaz	Sous H ₂	Sous D ₂
250 °C	29,9	30,3	30,5
300 °C	30,6	29,7	29,9
350 °C	30,4	29,6	29,7

Table 4.3 – Angle 2θ obtenu en fonction des différents recuits

En effet, dans le cas des traitements sous deutérium, le pic d’yttrium est moins décalé vers les bas angles et donc vers le pic associé à YH_2 111 que lors des recuits sous hydrogène. Si nous sommes la concentration obtenue en hydrogène et deutérium pour ces films, nous obtenons $(H+D)/M \simeq 0,42$ à 350 °C, contre $H/M \simeq 0,89$ pour les recuits sous hydrogène. Ce résultat est cohérent puisqu’il est logique d’obtenir moins de cristallisation en YH_2 si la concentration pour un même film y est plus faible.

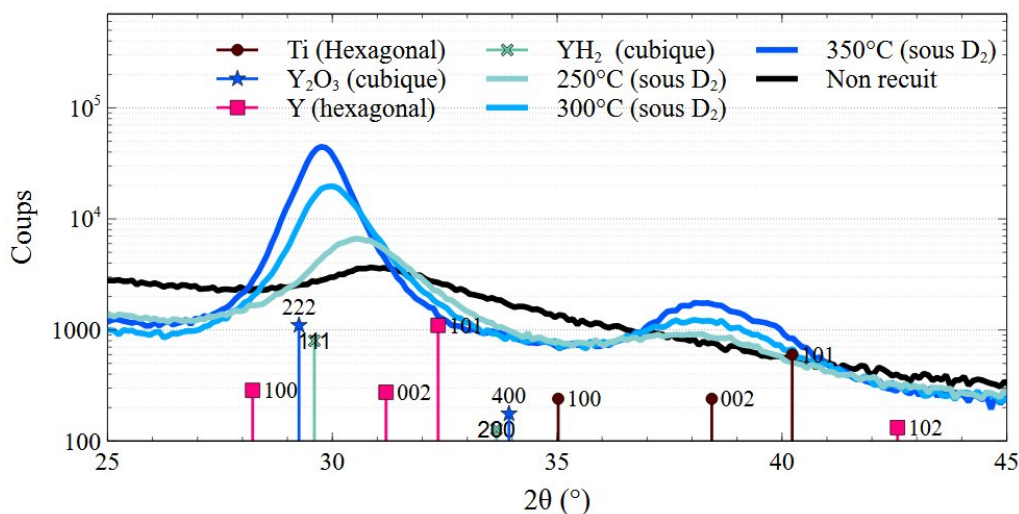


Figure 4.27 – Diffractogramme de $Y_{57}Ti_{43}$ recuit avec une injection de deutérium de 10^{-3} mbar.

4.3.3.5 . Bilan sur Y-Ti

Nous avons vu par DRX et par analyse par faisceau d'ions que la composition de l'alliage influe sur les phases cristallines ainsi que sur les capacités de sorption du film.

Les deux alliages étudiés notamment en NRA et ERDA sont capables de sorber des espèces dès la plus faible température de recuit, soit 250 °C. De plus, la quantité d'hydrogène sorbé dans le film est supérieure à celle détectée dans le film d'yttrium pur pour les températures inférieures à 350 °C.

Ces échantillons d'Y-Ti semblent très prometteurs puisque qu'ils répondent aux critères de basse température impliqués par l'encapsulation sous vide ainsi que pour la sorption d'hydrogène. Deux compositions équivalentes seront donc étudiées au cours des analyses in situ.

4.3.4 . Comparaison avec les traitements thermiques réalisés dans le four à argon

Les traitements thermiques menées dans le four sous argon et dans la chambre sous vide donnent des résultats légèrement différents.

Alors que l'alliage d'yttrium-zirconium présentait les meilleures capacités de sorption en hydrogène lors des recuits dans le four sous argon, ce sont les films d'yttrium-titane qui sont les plus performants lors des traitements dans la chambre sous vide. Dans sa thèse, Do étudie l'évolution du gain de masse d'espèces oxydantes en fonction

de la température (700-1200 °C) sur des films de titane et de zirconium dans deux atmosphères différentes : l'air atmosphérique et la vapeur d'eau, avec l'argon comme gaz vecteur [Do13]. Sous air atmosphérique, le zirconium révèle un gain de masse oxydante plus importante que le titane (3,1 mg/cm² pour le zirconium contre 1,5 mg/cm² pour le titane). Sous vapeur d'eau, le résultat obtenu est l'opposé, il obtient alors à la même température 9,1 mg/cm² pour le titane contre 2,1 mg/cm² pour le zirconium.

L'atmosphère du traitement thermique fait évoluer la réponse des films à la sorption de l'oxygène ou de l'hydrogène.

Conclusion du chapitre

Des alliages à base de titane et de zirconium ont été étudiés afin de trouver un matériau getter capable de sorber de l'hydrogène tout en présentant un caractère stable pendant le stockage sous air et à température ambiante.

Les traitements thermiques réalisés sous vide, ou avec différentes pressions d'hydrogène, ont permis de mettre en valeur plusieurs résultats importants :

- Alors que l'yttrium est très réactif dans les conditions atmosphérique, il est possible en l'alliant à des métaux de transition comme le titane ou le zirconium d'obtenir un alliage considéré comme stable, qui ne se charge ni en oxygène ni en hydrogène, pendant la durée de stockage de l'échantillon.
- Les deux familles d'alliages étudiées d'yttrium-zirconium et d'yttrium-titane sont capables de sorber de l'oxygène et de l'hydrogène. Toutefois, les films d'yttrium-titane sont capables de surpasser les capacités de sorption du film d'yttrium.
- La température d'activation des films est difficile à déterminer par des analyses ex-situ. Nous pouvons assurément annoncer que les films sont activés à 300 °C. Cependant, des analyses in situ sont nécessaires pour plus de précisions.

Les analyses ex situ sont un moyen efficaces d'obtenir des premiers résultats, cependant, afin de mieux comprendre les phénomènes de sorption se produisant pendant la simulation de l'étape de scellement, des mesures in situ sont nécessaires.

Dans le chapitre suivant, nous discuterons les expériences et résultats obtenus avec ces méthodes (NRA in situ, DRX in situ, mesures électriques in situ) principalement sur des alliages d'yttrium-titane.

5 - Dynamique de sorption

Les analyses ex situ présentent l'avantage de pouvoir comparer de nombreux échantillons à différentes températures de recuit dans les mêmes conditions expérimentales mais la remise à l'air des échantillons et leur interaction avec l'environnement entre le traitement thermique et l'analyse perturbe la compréhension des phénomènes observés ainsi que leur quantification. Pour s'affranchir de ces sources externes et étudier au mieux l'activation, d'un point de vue microstructurale ou de la diffusion et de l'absorption chimique), il est nécessaire de mettre en oeuvre des expériences in situ.

Tout au long de ce chapitre, nous mettrons en parallèle trois types d'analyses in situ réalisées dans trois bâtis différents :

- Les mesures de NRA in situ réalisées au CEMHTI à Orléans,
- Les analyses DRX in situ réalisées au synchrotron SOLEIL,
- Les mesures électriques in situ réalisées au C2N.

L'objectif de ce chapitre est de décrire les phénomènes de diffusion et les dynamiques de sorption des différents films d'alliages étudiés. Les échantillons seront comparés en terme de température d'activation et de capacité de sorption en oxygène, carbone et hydrogène.

Nous commencerons ce chapitre par une étude approfondie de l'yttrium pur, suivie ensuite par celle de deux compositions différentes d'alliage Y-Ti.

5.1 . Dynamique de sorption de l'yttrium

Tout d'abord, les résultats obtenus par mesures électriques NRA et DRX in situ sur l'yttrium pur seront présentés. Les cycles thermiques ont été réalisés sous différentes atmosphères : sous vide résiduel, avec injection d'hydrogène et d'oxygène. Une comparaison sera ensuite proposée entre ces traitements thermiques.

Pour réaliser ces analyses, deux films d'yttrium ont été utilisés, un premier pour les mesures NRA et mesures électriques et un second spécifiquement pour la DRX in situ. En effet, sachant que ce matériau est très réactif stocké sous air, nous avons fait le choix de réaliser les analyses sur des échantillons avec un temps entre le dépôt et l'expérience faible, de l'ordre de la semaine.

5.1.1 . Mesures électriques in situ

Le cycle thermique subi par le film d'yttrium pur pour l'étude de sa mesure électrique correspond à une rampe de montée en température de +5 °C/min jusqu'à 400 °C puis une diminution de la température provoquée par l'arrêt du chauffage. Le cycle thermique est décrit en détail dans le chapitre 2, à la section 2.4.2

Sans injection de gaz dans l'enceinte de traitement thermique, la résistance carrée du film d'yttrium pur augmente linéairement avec la température, jusqu'à atteindre une valeur maximale à 360 °C de 10 Ω (Fig. 5.1). La variation de R_{\square} entre le film non recuit et à 400 °C est donc de +3,0 Ω.

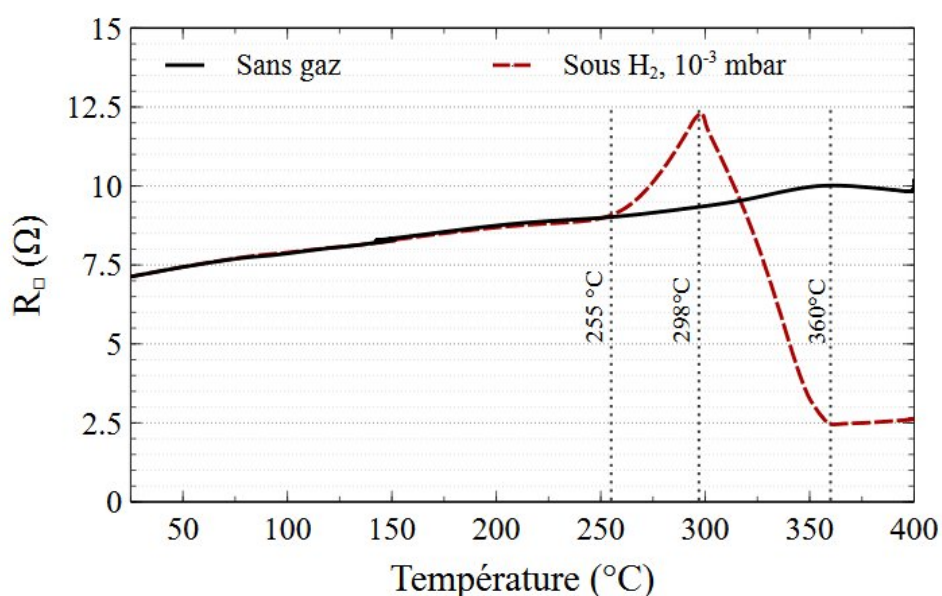


Figure 5.1 – Évolution de R_{\square} pour un film d'yttrium pur en fonction de la température pendant une rampe de montée en température de +5°C/min avec et sans injection de H₂

Dans le cas d'une injection d'hydrogène de 10⁻³ mbar pendant le traitement thermique, l'allure de la courbe est modifiée. En effet, à partir de 255 °C, R_{\square} se détache de la courbe du cas "sans injection de gaz" et la valeur augmente fortement, jusqu'à atteindre son maximum de 12,3 Ω à 298 °C. Après cette température, une diminution de la valeur de la résistance est remarquée, jusqu'à 350 °C. A partir de cette température, elle se stabilise autour de 2,7 Ω.

Le phénomène de zigzag de la résistance carré avec la température d'un film recuit sous hydrogène avait déjà été observé dans le cas d'un film d'yttrium par Huiberts [Hui+96b](Fig. 5.2).

Dans cet article, Huiberts travaille sur une méthode alternative pour réaliser du trihydruure d'yttrium. Pour se faire, il vient déposer sous UHV une couche de 5 nm de palladium

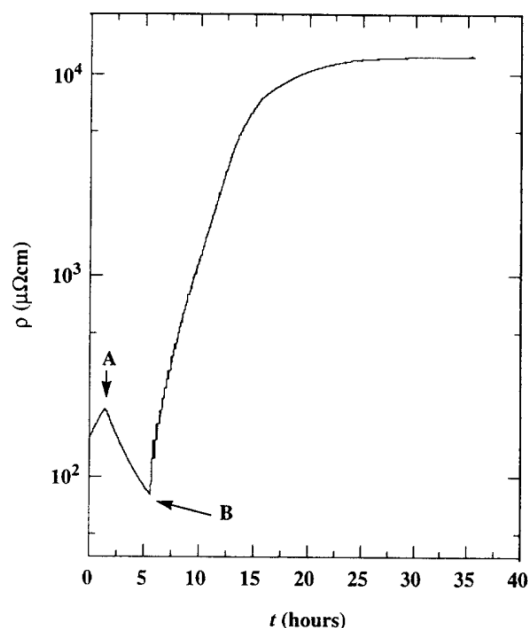


Figure 5.2 – Evolution de la résistivité d'un film de Pd/Y en fonction du temps d'exposition à une pression de 1 bar d'hydrogène

à la surface de l'yttrium, ensuite, il expose l'échantillon à une pression d'hydrogène de 1 bar. Pendant cette exposition une mesure de résistivité est effectuée.

Dans un premier temps, la résistance augmente, jusqu'à atteindre le point A, car de l'hydrogène est incorporé en solution solide YH_x . Ensuite, du point A au point B, la résistance diminue, l'échantillon devient davantage conducteur, jusqu'à l'obtention d'une phase de YH_2 . La formation de YH_3 provoque de nouveau une augmentation de la résistivité de la couche.

Ainsi, cette évolution particulière de la résistance montre que le film commence à incorporer de l'hydrogène en solution solide à 255 °C. Le changement brutal de la résistivité, détecté à 360 °C, marque la précipitation d'une phase de YH_2 dans le matériau.

	Activation	Début d'hydruration	Fin d'hydruration
Température	255 °C	298 °C	360 °C

Table 5.1 – Températures caractéristiques déterminées par mesures électriques in situ sur un film d'yttrium

Ces résultats seront dans la suite comparés avec de la NRA et DRX in situ dans les mêmes conditions de cycle thermique.

5.1.2 . Étude de la dissolution de son oxyde natif

Afin d'étudier la dissolution de l'oxyde natif de l'yttrium pur, plusieurs expériences ont été menées en parallèle sans injection de gaz, dans le vide résiduel des bâtis utilisés. Ces analyses sont détaillées dans le tableau suivant 5.2 :

Type d'analyse	Cycle de température	Pression (mbar)
NRA in situ	rampe de 5°C/min jusqu'à 450°C	$< 1,3 \cdot 10^{-7}$
DRX in situ	rampe de 30°C/min puis palier 1h à 300°C	$< 5 \cdot 10^{-9}$

Table 5.2 – Analyses in situ effectuées pour étudier la dissolution de l'oxyde natif d'un film getter d'yttrium

Comme l'yttrium se charge en oxygène et hydrogène à l'air, deux films différents ont été analysés en NRA in situ et en DRX in situ. Dans le cas des expériences de NRA in situ, le film a été évaporé 6 jours avant son analyse et conservé dans un premier temps dans une boîte de stockage sous environ 10^{-6} mbar et ensuite conservé sous vide primaire à son arrivée dans le laboratoire du CEMHTI. Pour les analyses DRX, de la même manière, le film a été évaporé 9 jours avant son analyse et transféré ensuite à SOLEIL.

5.1.2.1 . Température d'activation et capacité de sorption d'un film d'yttrium analysé par NRA in situ sous vide résiduel

L'évolution du nombre d'atomes d'oxygène et de carbone dans le film d'yttrium pendant un cycle de recuit est présenté dans la figure 5.3. En plus de ces mesures in situ, le film a été analysé par RBS, afin de déterminer précisément un nombre d'atomes de métal et ainsi d'obtenir des rapports N_O/N_{metal} et N_C/N_{metal} . Ainsi, le nombre d'atomes de métal obtenu pour ce film d'yttrium de 290 nm est $N_Y = 770 \cdot 10^{15}$ at./cm².

De la température ambiante à 320 °C, le nombre d'atomes d'oxygène dans le film reste stable, il est égal à $80 \cdot 10^{15}$ at./cm². Le rapport N_O/N_{metal} est alors de 0,10.

À partir de 320 °C, le taux d'oxygène augmente légèrement avec la température. Un phénomène de sorption assez lent se produit donc. La valeur maximale atteinte est de $120 \cdot 10^{15}$ at./cm². Le rapport du nombre d'atomes d'oxygène sur celui de métal après le traitement thermique jusqu'à 450 °C est de $N_O/N_{metal} = 0,16$.

L'évolution du nombre d'atomes de carbone dans le film suit la même tendance que la sorption d'oxygène. À partir de 320 °C, une augmentation du nombre d'atomes de carbone présent dans le film est visible, suivie à 360 °C d'une stabilisation de la quantité de carbone autour de $35 \cdot 10^{15}$ at./cm², ce qui est équivalent à un rapport $N_C/N_{metal} = 0,05$.

L'évolution du signal d'oxygène de la réaction $^{16}O(d, \alpha)^{14}N$ en fonction de la température est présentée en figure 5.4.

Jusqu'à une température de 290 °C, le signal reste identique, l'oxygène est essentiellement présent en surface, le nombre de coups et donc la concentration est plus faible

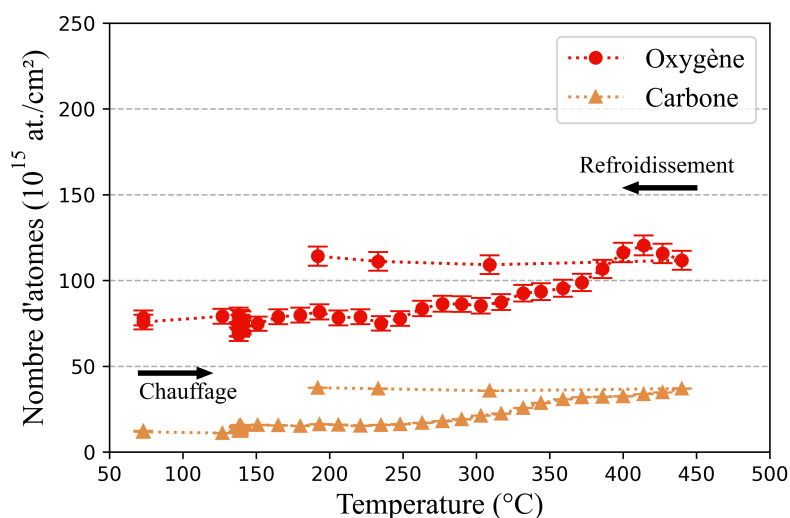


Figure 5.3 – Évolution du nombre d'atomes d'oxygène et de carbone dans le film d'yttrium en fonction de la température sous vide résiduel

en profondeur.

À partir de 303 °C, le signal évolue, la quantité d'oxygène en surface diminue alors que celle en profondeur augmente légèrement. Cela signifie que l'oxygène de l'oxyde natif diffuse en profondeur. Ce phénomène s'intensifie ensuite avec l'augmentation de température, confirmant l'observation d'une dissolution de l'oxyde natif. Au cours de cette étape, le nombre de sites actifs disponibles à la surface augmente.

À partir de 359 °C, la quantité d'oxygène en surface augmente à nouveau. L'oxygène s'accumule donc à la surface, occupant alors les sites actifs en surface devenus alors indisponibles puisque fortement liés.

En conclusion, la dissolution de l'oxyde natif présent à la surface du film se produit autour de 300 °C. Cette température est en accord avec ce que nous avons observé lors des recuits ex situ.

5.1.2.2 . Évolution des phases cristallines d'un film d'yttrium pur analysé sous vide résiduel par DRX in situ

Un film d'yttrium a été analysé dans le bâti de la ligne SIXS du synchrotron Soleil. La pression résiduelle y était inférieure à 10^{-9} mbar pendant le cycle de température. Le film a subi un plateau de 300 °C pendant 2 heures précédé par une rampe de montée en température rapide de 30 °C/min.

Le diffractogramme de l'échantillon non recuit ne montre pas la présence d'un oxyde (Fig. 5.5). A l'issue du traitement thermique, le scan révèle plusieurs pics d'oxyde Y_2O_3 , notamment les pics 222, 400 et 440. Cet oxyde peut provenir de deux phénomènes : la

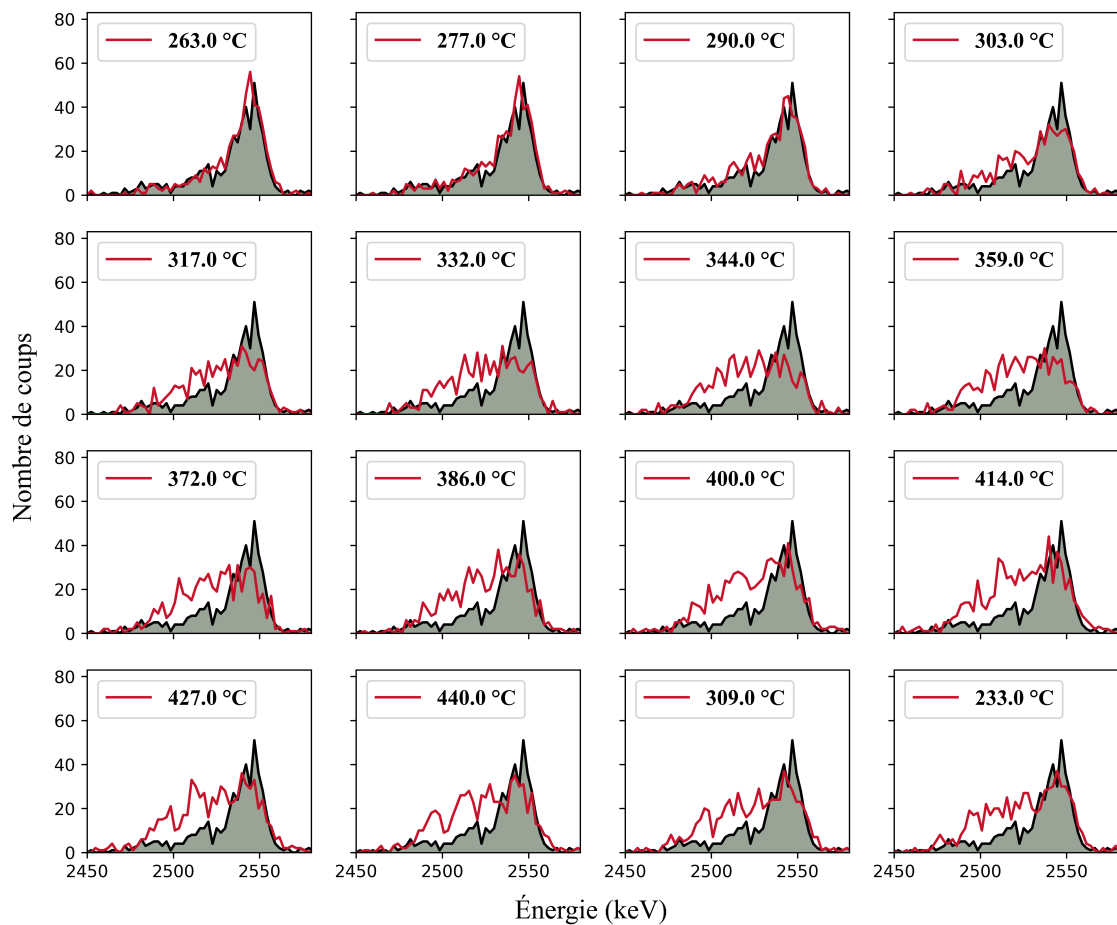


Figure 5.4 – Suivi du pic d'oxygène (réaction $^{16}\text{O}(\text{d}, \alpha)^{14}\text{N}$) en fonction de la température pour un film d'yttrium pur sous vide résiduel par rapport au non recuit (fond gris)

dissolution de l'oxyde natif ou bien la sorption d'oxygène provoquée par le chauffage ou encore une combinaison des deux.

Afin de suivre en temps réel les changements de phase se produisant pendant le chauffage du film et son éventuelle activation, les pics d'Y et d' Y_2O_3 ont été suivis par des scans successifs pendant le palier de température à 300 °C (Fig. 5.6).

L'intensité des pics d'yttrium et d'oxyde sont stables en température, aucune évolution n'est visible. Cela montre que les pics de l'oxyde sont apparus à la fin de la rampe de montée en température puisqu'ils n'étaient pas présents sur le scan du non recuit.

Les pics associés à l'oxyde ne semblent pas provenir d'un phénomène de sorption car leurs intensités n'évoluent pas pendant le plateau d'une heure à 300 °C. De plus, dans la section précédente, nous avons vu en NRA in situ que l'augmentation de

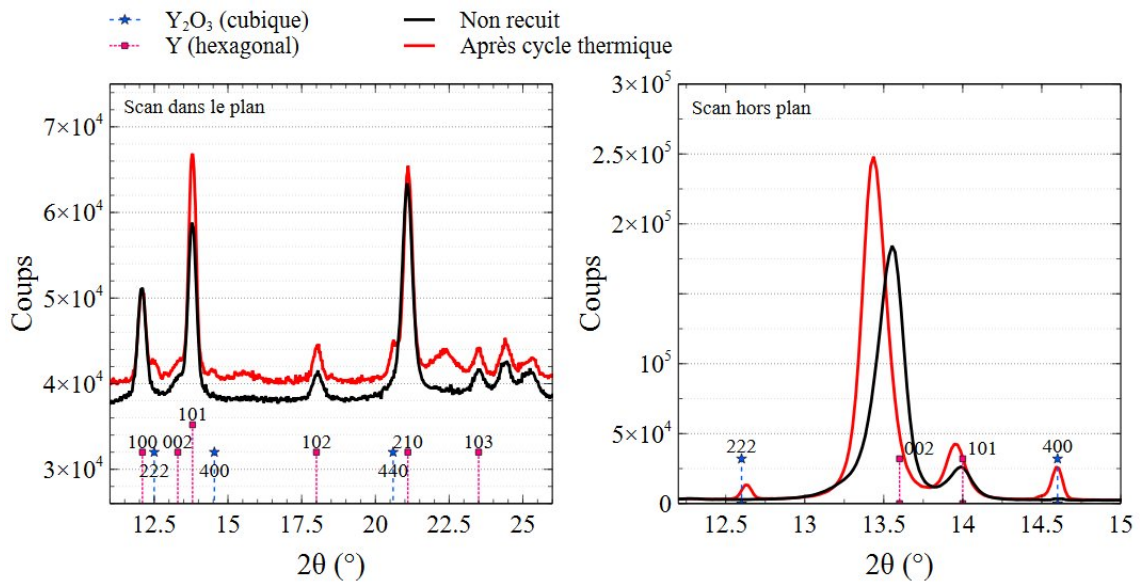


Figure 5.5 – Diffractogrammes dans le plan (gauche) et hors plan (droite) avant et après cycle thermique du film d'yttrium

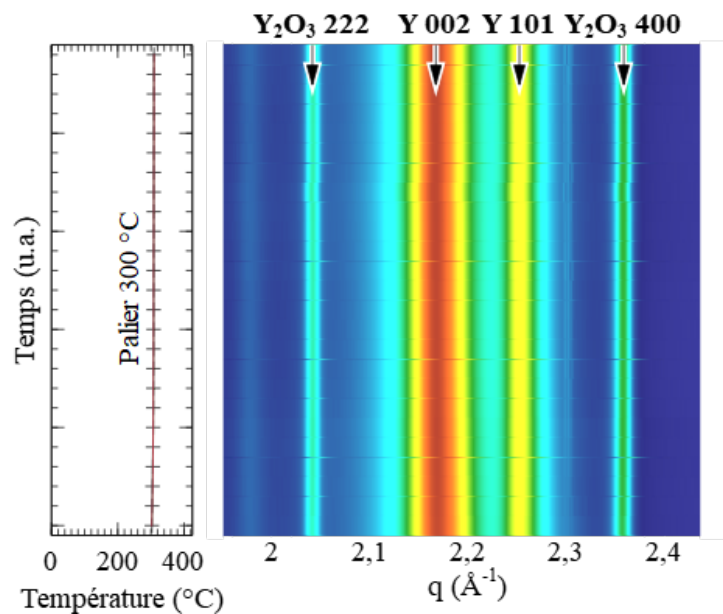


Figure 5.6 – Évolution des pics d'Y et d' Y_2O_3 pendant le palier de température à 300 °C à 1.10^{-7} mbar (scan hors plan)

la quantité d'oxygène dans le film correspondant à une sorption se produisait au-dessus de 300 °C, lors d'une rampe beaucoup plus lente qu'ici (+5 °C/min contre 30 °C/min ici). Le dernier élément qui conforte l'hypothèse de la dissolution de l'oxyde natif est le suivant : d'après la littérature, la solubilité de l'oxygène dans l'yttrium est très faible et égale

à 0,33% [Proo2]. Le taux d'oxygène dans le film est supérieur à la solubilité limite de l'oxygène dans l'yttrium. Lors de la diffusion de l'oxygène en profondeur l'oxyde précipite, cela se traduit par une cristallisation des grains d'oxydes, qui est finalement détectée par la DRX.

Les échantillons ont enfin été analysés en NRA afin de déterminer la quantité globale d'oxygène présent dans le film avant et après traitement thermique (Fig. 5.7). Le profil montre que l'échantillon n'est pas saturé en oxygène. La concentration en oxygène est plus importante à la surface du film et un gradient de diffusion est visible en profondeur. Cette observation va dans le sens d'un phénomène de dissolution de l'oxyde natif, en effet l'oxygène diffuse en profondeur pendant le traitement thermique, mais à sa remise à l'air de l'oxygène s'est de nouveau accumulée en surface.

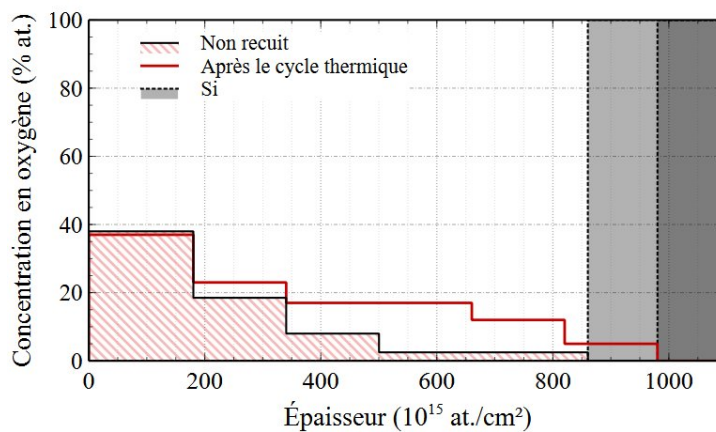


Figure 5.7 – Profils en concentration de l'oxygène avant et après traitement thermique à 1.10^{-9} mbar à 300°C

5.1.2.3 . Bilan

Les trois méthodes utilisées pour caractériser les films d'yttrium sous vide résiduel ont montré plusieurs résultats importants. D'abord, l'activation du film se produit à 300 °C. De plus, une phase d'oxyde Y_2O_3 est détectée et est provoquée par le phénomène de la dissolution de l'oxyde natif. Pour la suite, nous appliquerons systématiquement une rampe lente de chauffage afin de voir en temps réel la dissolution de l'oxyde de surface et les changements de phases se produisant à l'activation.

5.1.3 . Activation de l'yttrium sous atmosphère oxygénée

L'yttrium a également été étudié sous atmosphère oxygénée, à 2.10^{-6} mbar en NRA et DRX in situ. Les paramètres expérimentaux sont détaillés dans le tableau 5.3 :

Type d'analyse	Cycle de température	Pression (mbar)
NRA in situ	rampe de 5°C/min jusqu'à 500°C	$2,0 \cdot 10^{-6}$
DRX in situ	rampe de 5°C/min + plateau 1h à 300°C	$1,9 \cdot 10^{-6}$

Table 5.3 – Analyses effectuées pour étudier l'activation de l'yttrium avec une injection d'O₂

5.1.3.1. Température d'activation et capacité de sorption d'un film d'yttrium analysé par NRA in situ avec injection d'O₂

Le film d'yttrium a été placé dans la chambre de NRA in situ à une pression d'injection de $2 \cdot 10^{-6}$ mbar. Pour rappel, les réactions nucléaires engendrées par les analyses peuvent s'avérer dangereuse pour la santé de l'utilisateur, ainsi il n'est pas autorisé d'aller dans l'aire d'expérience de la chambre DIADHEM pendant l'expérience. Comme le système de contrôle de la vanne d'injection de gaz se trouve dans cette pièce, l'oxygène est injecté pendant toute la durée du traitement thermique.

L'évolution du nombre d'atomes d'oxygène avec la température est divisée en plusieurs phases (Fig. 5.8) :

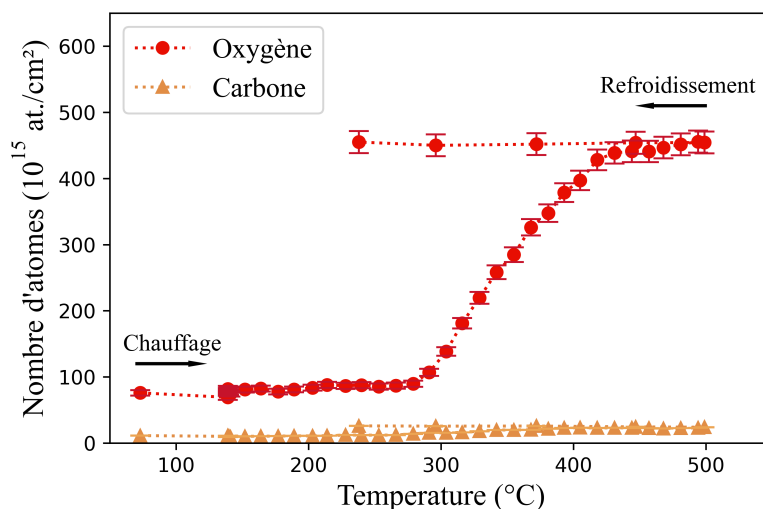


Figure 5.8 – Évolution du nombre d'atomes d'oxygène et de carbone avec la température sous une atmosphère d'oxygène de $2 \cdot 10^{-6}$ mbar

- À basse température ($T < 270$ °C), le nombre d'atomes d'oxygène et de carbone est constant dans le film, tout comme c'était le cas pour le cycle sous vide résiduel. Le profil du signal d'oxygène ne change pas (Fig. 5.9).
- Autour de 291 °C, le nombre d'atomes d'oxygène commence à augmenter avec une vitesse de sorption d'environ $2,4 \cdot 10^{15}$ at./cm²/°C : le matériau est activé. D'après la

figure 5.9, l'oxygène diffuse en profondeur, avec une augmentation homothétique de la concentration dans la couche.

- À 425 °C, la quantité d'oxygène dans le matériau reste constante. Les profils de concentration n'évoluent plus. Le nombre d'atomes d'oxygène final est proche de $470 \cdot 10^{15}$ at./cm², ce qui donne un rapport N_O/N_{metal} égal à 0,65.

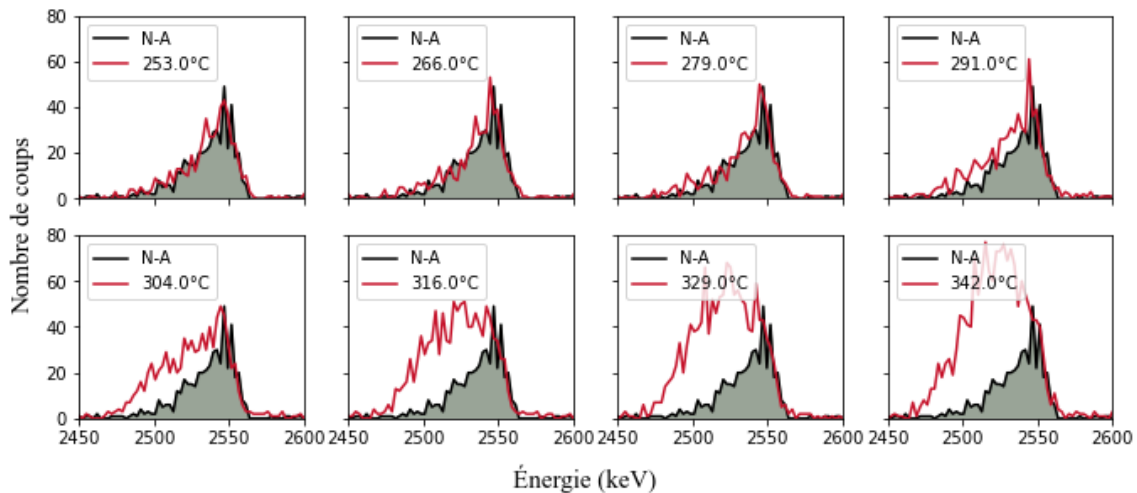


Figure 5.9 – Suivi du pic d'oxygène avec la température sous une atmosphère d'oxygène de $2 \cdot 10^{-6}$ mbar

Les analyses de NRA in situ avec injection d'oxygène à $2 \cdot 10^{-6}$ mbar ont permis de détecter une température d'activation du film d'yttrium proche de 290 °C. À partir de 425 °C, le film ne sorbe plus d'oxygène.

5.1.3.2 . Étude de l'évolution des phases cristallines d'un film d'yttrium par DRX in situ avec injection d'O₂

Un échantillon d'yttrium a également traité en DRX in situ avec une injection d'oxygène. Le film a été recuit pendant 1 heure à 300 °C avec une injection d'oxygène de $1,9 \cdot 10^{-6}$ mbar avec une rampe de montée en température lente, de 5 °C/min.

Avant le recuit, le diffractogramme obtenu est identique à celui vu dans la section précédente sous vide résiduel, ce qui montre une bonne reproductibilité de la mesure. Un scan a été réalisé quelques minutes après l'injection d'oxygène à température ambiante et aucun effet n'a été observé. À la fin du cycle thermique, nous notons deux pics d'oxyde, Y₂O₃ 222 et Y₂O₃ 400 et le pic d'yttrium Y 002 est décalé d'environ 0,25° vers les plus faibles angles, ce qui montre que le film a été contraint (Fig. 5.10).

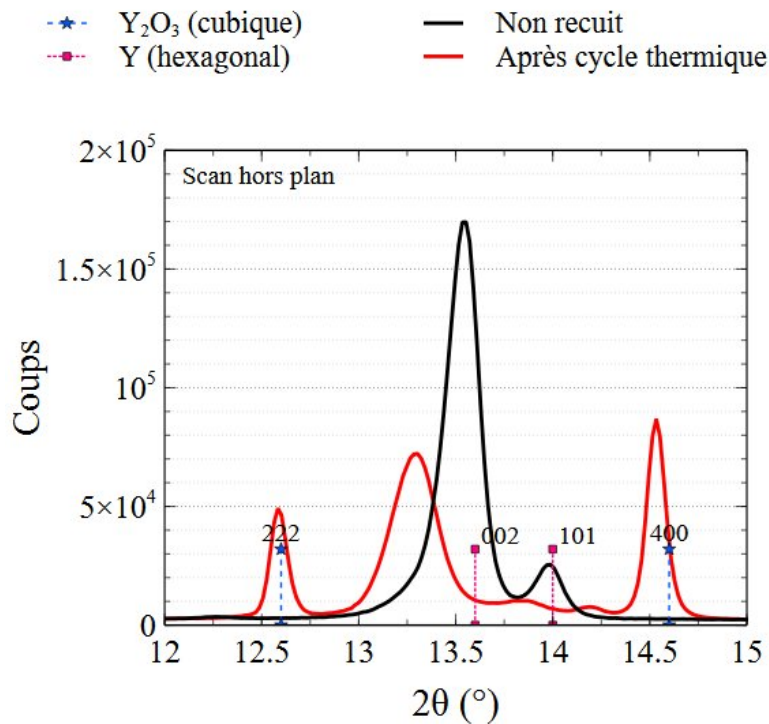


Figure 5.10 – Comparaison des scans obtenus avant et après traitement thermique pour un film d'yttrium sous O_2 à $1,9 \cdot 10^{-6}$ mbar

Pendant ce cycle thermique, deux phases se distinguent (Fig. 5.11) :

- Phase 1 : pendant la rampe de montée en température, les pics d'yttrium 101 et 002 perdent progressivement de l'intensité et se décalent vers les plus faibles 2θ . Cela montre que le matériau est contraint.
- Phase 2 : les pics d'oxyde d' Y_2O_3 apparaissent à environ $300^\circ C$. Les pics s'intensifient plus rapidement pendant les premières 25 minutes du plateau. Le phénomène de dissolution de l'oxyde natif et ensuite de sorption provoque une cristallisation de grains d'oxyde d'yttrium. Cette observation est cohérente avec les résultats obtenus pendant le cycle thermique sous vide résiduel. De plus, les pics d'yttrium deviennent de plus en plus faibles en intensité, le signal du pic 101 devient quasiment inexistant. Les pics d'oxydes augmentent toujours en intensité mais beaucoup plus lentement qu'en début du plateau. Le film sorbe de l'oxygène, étant donné qu'un certain nombre de sites sont déjà occupés, la probabilité qu'une molécule d'oxygène trouve un site disponible à la surface pour s'adsorber et ensuite diffuser dans le matériau devient plus faible, ainsi la vitesse de sorption diminue.

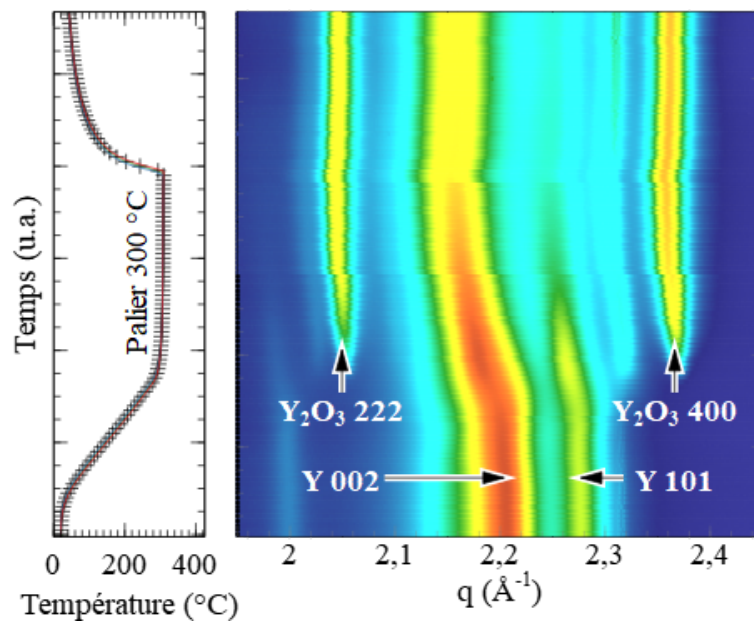


Figure 5.11 – Évolution de l'intensité des pics d'Y et d' Y_2O_3 pendant le cycle thermique sous O_2 à $1,9 \cdot 10^{-6}$ mbar, obtenu par DRX in situ

Le film a ensuite été analysé par NRA (Fig. 5.12). L'échantillon est oxydé en surface et dans toute sa profondeur. Le rapport $N_{\text{O}}/N_{\text{metal}}$ obtenu est égal à 1,1, ce qui s'approche du rapport associé à l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 (1,5). Pour saturer complètement la couche, la durée du plateau devrait être plus longue, ou bien, la température devrait être plus élevée.

5.1.3.3 . Bilan

Le cycle thermique avec une injection d'oxygène dévoile une température de début de sorption de l'oxygène égale à environ 290 °C, ce qui confirme la température déterminée sans injection de gaz. La dissolution de l'oxyde natif détectée par DRX est détectée autour de 300 °C.

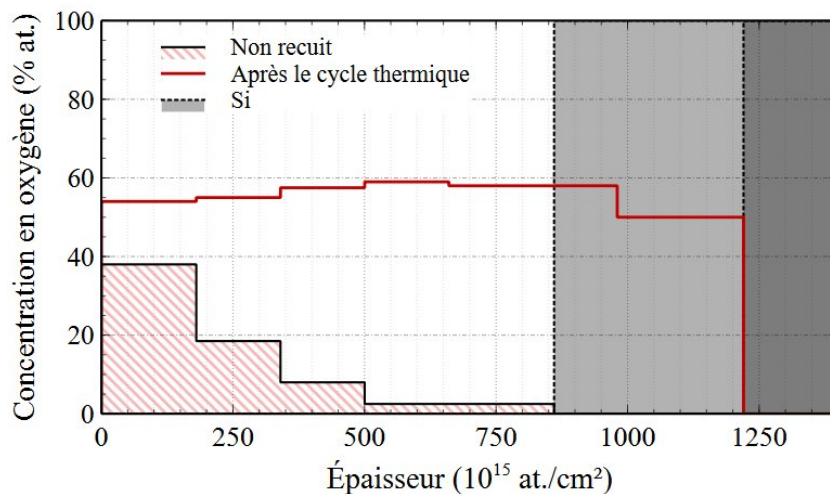


Figure 5.12 – Profils en concentration de l’oxygène avant et après traitement thermique sous O₂

5.1.4 . Dynamique de sorption sous atmosphère hydrogénée

Au vu des paramètres expérimentaux utilisés en NRA in situ, il est possible de détecter le signal d’oxygène et de deutérium dans le film sur un seul et même spectre. Les analyses par NRA ont été faites sous deutérium à 2.10^{-4} mbar. Les expériences de DRX sous hydrogène ont été réalisées à 3.10^{-5} mbar.

Analyse	Cycle de température	Pression (mbar)
NRA in situ	rampe 5°C/min jusqu’à 500°C	D ₂ à 2.10^{-4}
DRX in situ	rampe 5°C/min + 1h à 350°C	H ₂ à 3.10^{-5}
DRX in situ	rampe 5°C/min + 1h à 300°C + 1h à 400°C	H ₂ à 3.10^{-5}

Table 5.4 – Analyses effectuées pour étudier l’activation de l’yttrium sous injection de H₂ ou de D₂

5.1.4.1 . Étude des capacités de sorption d’un film d’yttrium par NRA in situ avec injection de D₂

Cette section traite des résultats obtenus par les analyses NRA in situ faites sous injection de deutérium à 2.10^{-4} mbar. Les évolutions du nombre d’atomes d’oxygène, de deutérium et de carbone sont montrées dans la figure 5.13.

Sorption d’oxygène :

La sorption d’oxygène dans le film d’yttrium conserve la même tendance que pour les précédents types de traitement thermique : une première phase de sorption d’atomes

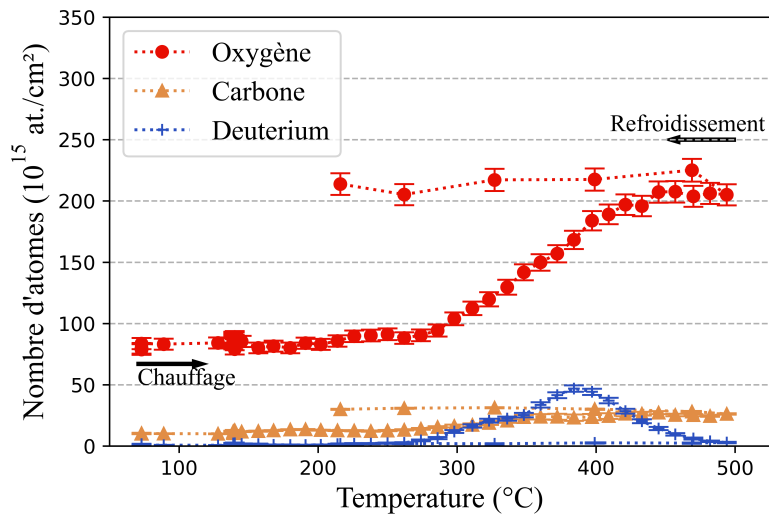


Figure 5.13 – Évolution du nombre d’atomes d’oxygène et de carbone avec la température sous une atmosphère de deutérium de 1.10^{-4} mbar

d’oxygène dans le matériau après avoir atteint la température d’activation, autour de 290 °C. Ce résultat est proche de l’observation obtenue précédemment avec injection d’oxygène.

Cette phase est suivie d’une seconde où la sorption est beaucoup plus lente voir quasi nulle. Le nombre d’atomes d’oxygène à la fin du cycle de température est proche de 210.10^{15} at./cm², soit un rapport N_O/N_{metal} proche de 0,29.

Sorption de carbone :

Une faible sorption de carbone se produit à partir de la température d’activation de 290 °C, mais reste très négligeable comparée à celle de l’oxygène.

Sorption de deutérium :

Le phénomène d’incorporation de deutérium dans le film se produit à la même température que pour celui de l’oxygène, autour de 290 °C. L’évolution du nombre d’atomes de deutérium est en deux temps : d’abord une augmentation jusqu’à environ 390 °C, avec un nombre d’atomes sorbé de 50.10^{15} at./cm², suivie d’une diminution allant jusqu’à décharger intégralement le film de deutérium. D’après ces observations, nous pouvons conclure que le film sorbe dans un premier temps du deutérium jusqu’à une température seuil où cette espèce est ensuite désorbée.

Nous obtenons une température d’activation identique aux deux types de recuit précédemment étudiés, de l’ordre de 290 °C. Il est cohérent de trouver la même température quelque soit le type de gaz injecté. En effet, une fois que la dissolution de la couche de passivation s’est produite, les sites sont actifs en surface, les phénomènes successifs d’ad-

sorption, de dissociation et de diffusion se produisent.

Comme observé pendant les traitements thermiques in situ, de l'oxygène est sorbé pendant le cycle sous deutérium. L'oxygène incorporé dans le film provient des gaz résiduels restant dans la chambre du bâti de NRA in situ, essentiellement de la vapeur d'eau.

Une question importante émerge de ces observations : comment expliquer la désorption de deutérium ? À ce stade, différentes hypothèses peuvent être faites : l'hydrogène serait chassé par la sorption d'hydrogène ou bien le film serait dégradé. Des pistes de réflexion sont apportées par les analyses DRX in situ.

5.1.4.2 . Évolution des phases cristallines avec injection de H₂

Deux types de cycles de température ont été suivis pour l'analyse de l'yttrium sous atmosphère hydrogénée.

Dans un premier temps, nous avons choisi de réaliser un palier de température à 350 °C pendant 1 heure. Cette température est supérieure à celle retenue pour l'analyse des films sous oxygène mais se justifie par les résultats obtenus lors des analyses NRA. En effet, afin d'observer les phénomènes liés à la sorption d'hydrogène, la température doit être suffisamment élevée pour permettre une incorporation de cette espèce dans le film. Nous avons obtenu de l'hydrure à 350 °C en ex situ, donc nous avons fait le choix de travailler à cette température.

Dans un second temps, nous avons étudié dans les mêmes conditions un film d'yttrium avec un cycle thermique différent, avec un premier palier de température à 300 °C et un second à 400 °C afin de tenter d'identifier des cinétiques de formation des phases cristallines identifiées lors de l'expérience précédente.

Premier cycle thermique : 350 °C - 1h

Pendant la rampe de montée en température, les deux pics associés à l'yttrium se décalent vers les plus faibles 2θ (Fig. 5.14). Le décalage n'est pas aussi intense pendant le cycle sous oxygène, ce qui fait penser que cela provient de l'insertion en solution solide d'atomes d'hydrogène dans le film d'yttrium.

Les premiers pics apparaissant sont ceux de l'oxyde Y₂O₃ autour de 300 °C. Ensuite, pendant le palier à 350 °C, des pics d'hydrures YH₂ apparaissent.

L'apparition des pics d'oxydes avant ceux d'hydrures peut être expliquée de deux manières :

- Comme démontré par les autres cycles thermiques, par la dissolution de l'oxyde natif. En effet, l'intensité des pics de l'oxyde n'évoluent pas au cours du palier. De plus, les pics associés à l'yttrium métallique subissent le décalage vers la gauche au même moment que l'apparition de Y₂O₃. Enfin, les pics d'hydrures n'apparaissent pas au même moment puisque tant que la barrière d'oxyde amorphe en surface est

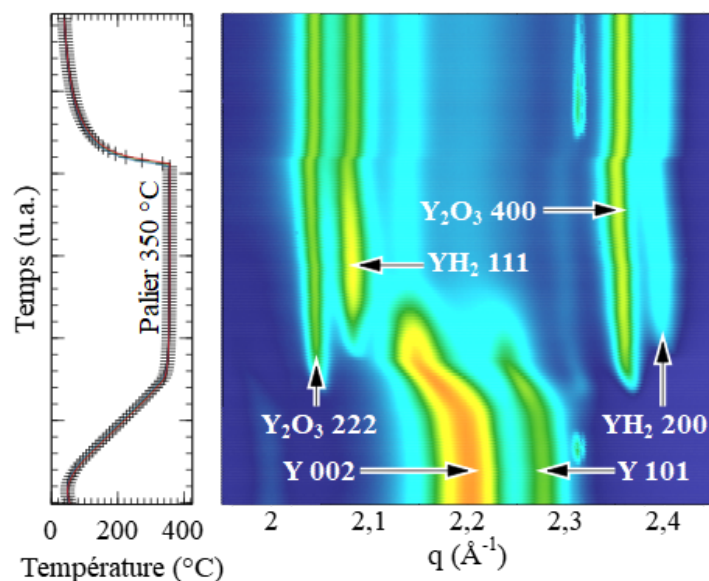


Figure 5.14 – Évolution de l'intensité des pics d'Y et d' Y_2O_3 pendant le cycle thermique sous H_2 à 3.10^{-5} mbar, obtenu par DRX in situ

existante, il n'est pas possible d'avoir une sorption puis cristallisation du film.

- Un autre phénomène peut s'ajouter : le film est activé et est exposé à une atmosphère d'espèces composées d'oxygène. Elles peuvent provenir d'une faible contamination de la bouteille d' H_2 utilisée ou bien d'un dégazage des tubes reliés à cette dernière. Étant donné que la solubilité limite en oxygène (0,33%) dans l'yttrium est beaucoup plus faible que celle en hydrogène (29%) , il est logique de former un oxyde plus rapidement qu'un hydrure à une même température.

Nous remarquons une légère perte d'intensité des pics YH_2 à la fin du palier de température (en particulier YH_2 111). Cela pourrait être le signe d'un début de désorption de l'hydrogène, comme cela a pu être observé en NRA in situ, mais le phénomène est ici trop faible pour s'en assurer et expliquer son origine.

Nous confirmons le piégeage définitif d'hydrogène à l'intérieur du film car les pics YH_2 subsistent après retour à température ambiante. Nous allons comparer ces observations avec un second cycle thermique.

Second cycle thermique : 300 °C -1h + 400 °C - 1h

Le même film d'yttrium a été traité thermiquement par DRX in situ sous une pression d'hydrogène de 3.10^{-5} mbar. Le cycle thermique suivi est tel que décrit dans la figure 5.15.

Il débute par un palier de température à 300 °C pendant 1 heure suivi par un second palier à 400 °C pendant la même durée. La pente est de 5 °C/min entre chaque changement de température. Nous avons choisi de réaliser deux paliers de température afin d'étudier le phénomène de désorption du deutérium observé en NRA in situ.

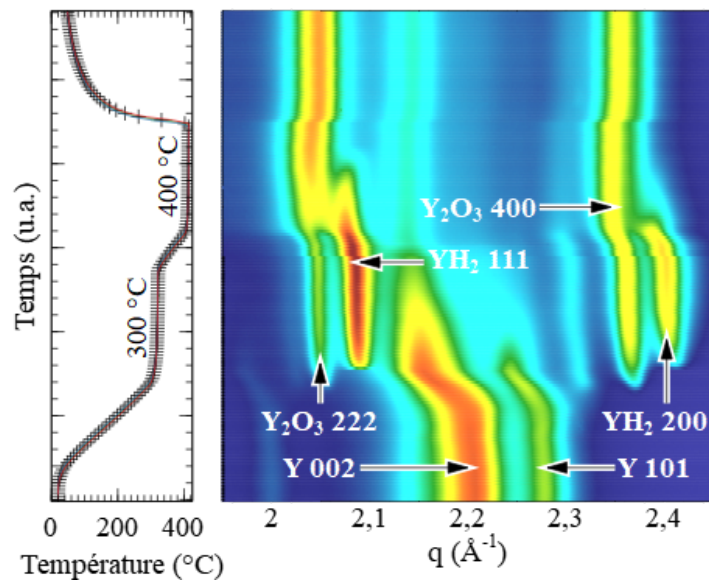


Figure 5.15 – Évolution de l'intensité des pics d'Y et d' Y_2O_3 pendant le cycle thermique sous H_2 à 3.10^{-5} mbar, obtenu par DRX in situ

Chauffage jusqu'à 300 °C :

Le diffractogramme n'évolue pas pendant la rampe de montée en température jusqu'à 200 °C environ (Fig. 5.15). A partir de cette température, nous observons un décalage important des pics Y vers la gauche, soit vers les plus faibles q , ce qui indique un agrandissement de la maille. Cela peut être dû à une incorporation d'hydrogène en interstices dans la maille d'yttrium métallique (sans formation de YH_2 à proprement parler).

1^{er} palier à 300 °C :

L'apparition des pics d'oxydes Y_2O_3 se produit à partir de 300 °C, marquant la dissolution de l'oxyde natif.

Environ 10 minutes après le début du palier à 300 °C, des pics d' YH_2 apparaissent sur le spectre. Ce phénomène coïncide avec l'arrêt de décalage des pics Y 002 et Y 101. Cela semble indiquer que la quantité d'hydrogène incorporé dans le film dépasse alors la solubilité limite, ce qui permet la création d'une phase cristallisée. L'intensité des pics d'oxydes et d'hydrures augmente pendant le palier alors que les pics associés à l'yttrium deviennent

moins intenses.

2nd palier à 400 °C :

Lors du palier à 400°C, nous observons simultanément une augmentation de l'intensité des pics Y_2O_3 et une diminution des pics d' YH_2 . Dans la section précédente, en NRA in situ, pour le même type de traitement thermique, nous avons observé un phénomène similaire pour les mêmes températures, la désorption de deutérium. Les mesures DRX confirment donc les observations faites par NRA, ce qui révèle une bonne cohérence entre les différentes méthodes utilisées.

La diminution du taux de deutérium dans le film peut être provoquée par plusieurs facteurs :

- La pression d'équilibre de H_2 . Dans l'yttrium massif la pression d'équilibre du dihydrogène à 400 °C est inférieure à 10^{-7} mbar. Ainsi, la pression d'équilibre est toujours bien inférieure à celle du D_2 injecté, proche de 2.10^{-5} mbar dans cette mesure et de 1.10^{-4} mbar en NRA. Dans ces conditions, la sorption de D_2 est thermodynamiquement favorisée, ainsi cette hypothèse ne semble pas probable.
- L'oxydation du film favoriserait la désorption de l'hydrogène. Ce phénomène de compétition entre l'oxygène et l'hydrogène a déjà été observé de nombreuses fois. Par exemple, dans la thèse de Bessouet, pour une même température de recuit, les échantillons à base d'yttrium présentent des quantités d'hydrogène plus faibles lorsque le film est plus concentré en oxygène et inversement [Bes21].

Pour conclure sur ces hypothèses, des expériences de DRX in situ pourraient être réalisées avec une injection d'hydrogène contrôlée et différentes pressions partielles d'oxygène dans l'enceinte. Si les pics d' YH_2 dépendent de la pression d'oxygène dans la chambre alors l'oxydation provoquerait la désorption de l'hydrogène du film.

En observant le refroidissement des films, on note que l'oxyde est définitivement formé et donc stocké dans l'échantillon, par contre tout l'hydrure a disparu. De plus, des expériences pour élucider si ce phénomène est provoqué par la température ou par l'état d'oxydation du film pourront être envisagées.

5.1.4.3 . Bilan

La NRA ainsi que la DRX in situ nous ont permis de détecter une activation du film, autour de 290 °C. Le traitement thermique nous a permis de mettre en valeur le phénomène de désorption du deutérium se produisant à partir de 390 °C.

Afin d'élucider la question de la désorption d'hydrogène dans les films, nous avons analysé les films après traitements et nous avons détecté une inter-diffusion entre l'yttrium et le substrat en silicium.

5.1.4.4 . Investigation de la formation de Y-Si

Des analyses RBS après le traitement thermique des films étudiés en DRX in situ ont été réalisées (Fig. 5.16).

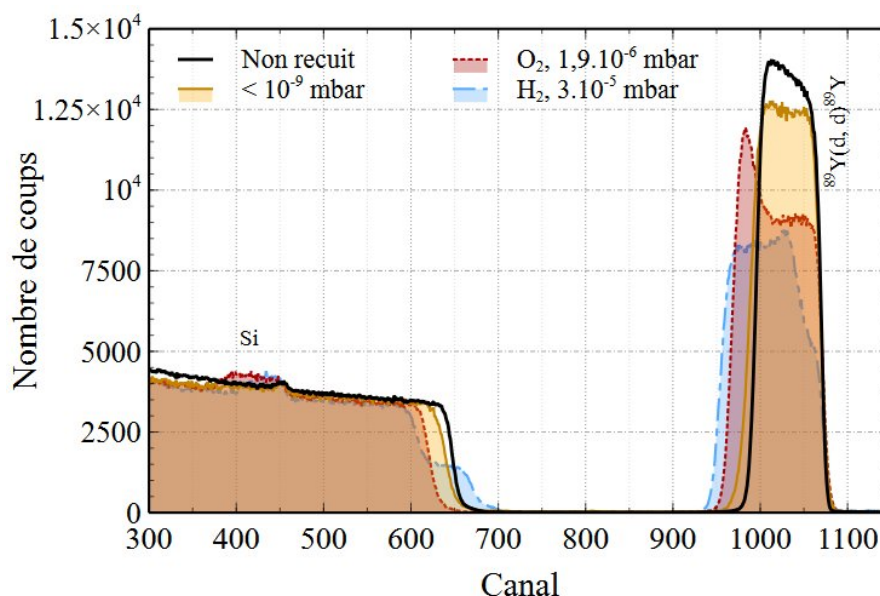


Figure 5.16 – Spectres RBS obtenus sur des films d'yttrium après les différents cycles thermiques de DRX in situ réalisés

Après le traitement thermique sous vide résiduel, le spectre du film d'yttrium est semblable à celui non recuit, on constate toutefois qu'il est légèrement plus épais, probablement à cause d'une faible sorption d'oxygène, confirmé par l'intensité du pic Y qui est également plus faible.

Après le cycle thermique avec injection d'oxygène, le pic d'yttrium est découpé en deux parties : une première entre les canaux 1020 à 1070, avec un nombre de coups moyens autour de 9000 et un second à l'interface avec le silicium plus intense. De plus, le pic d'yttrium est élargi, ce qui signifie que l'épaisseur du film getter (toute espèce présente confondue) est plus importante. Nous savons de la DRX in situ que film s'est chargé en oxygène puisque de l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 a été détecté. Il semblerait donc que la diffusion de l'oxygène dans la couche d'yttrium n'ait pas atteint l'interface avec le silicium.

Enfin, après un recuit sous hydrogène jusqu'à 400 °C, le signal d'yttrium devient moins intense en surface et également à l'interface avec le silicium. De plus, le pic de silicium présente une marche de concentration. Deux hypothèses peuvent expliquer cette marche :

- Le film s'est dégradé. Ainsi, si le faisceau incident analyse une surface avec des fractures ou des manques de matière, il détecte du silicium à des énergies plus élevées puisque la distance parcourue par le faisceau est plus faible.
- Une diffusion inter-métal entre le silicium et l'yttrium, qui s'apparente à une couche

de Y-Si. Chiam montre que la diffusion de silicium peut se produire à une température inférieure à 300 °C et sous ultravide et il ajoute que ce phénomène pourrait être favorisé par l'oxygène [Chi+06]. Huang constate par des mesures DRX faites à 10^{-6} mbar que le Y-Si commence à se former à partir de 350 °C et reste stable jusqu'à 950 °C. Il étudie également la structure par AFM et remarque des trous d'une surface d'environ $10 \mu\text{m}^2$ [Hua+08].

Nous remarquons une marche dans le signal du silicium uniquement pour le recuit avec une injection d'hydrogène. La différence majeure entre ces trois cycles thermiques est la température maximale atteinte, en effet, elle est de 400 °C pour ce recuit contre 300 °C pour les deux autres cycles thermiques.

Ensuite, des analyses NRA à plus hautes statistiques ($30 \mu\text{C}$) ont été réalisées à la fin de chaque cycle thermique des analyses NRA in situ. Les spectres (côté métal) sont montrés dans la figure 5.17.

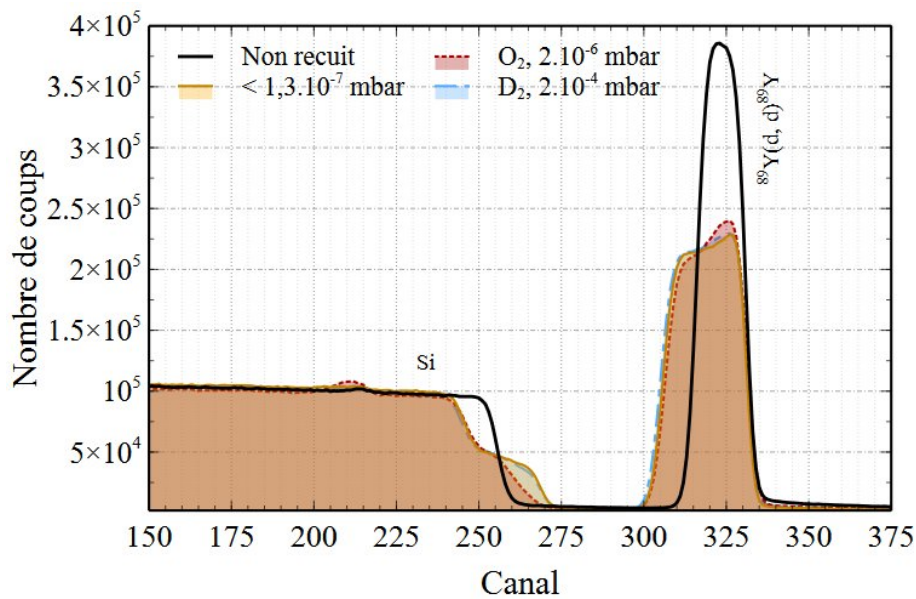


Figure 5.17 – Spectres RBS obtenus après les différents cycles thermiques réalisés en NRA in situ

Contrairement aux échantillons passés en DRX, l'allure des trois spectres après traitements thermiques est très similaire. L'intensité du pic d'yttrium est nettement plus faible que dans le cas du non recuit et plus large en énergie. Cela s'explique encore une fois par l'incorporation d'oxygène, hydrogène ou deutérium dans les films. Une marche dans le silicium apparaît au canal 270 pour chacun des films.

Alors qu'en DRX in situ, cette marche n'était visible que dans le cadre du recuit sous hydrogène, ici, elle se distingue pour tous les types de recuit. En NRA la température maximale

atteinte a été identique pour tous les films et égale à 500 °C, ce qui est bien supérieur à la température de formation du Y-Si (350 °C)[Hua+08].

Le suivi obtenu pendant une expérience de NRA in situ sur l'yttrium avec injection de deutérium nous montre l'évolution du signal de silicium en fonction de la température (Fig. 5.18). Il apparaît au delà d'une température de 384 °C, la pente du front montant diminue, ce qui s'accroît avec la température. À partir de 421°C, nous distinguons clairement une marche qui restera sous cette forme jusqu'à 500°C. Dans nos conditions de pressions, la température à laquelle se produit l'interdiffusion entre l'yttrium et le silicium est autour de 384°C.

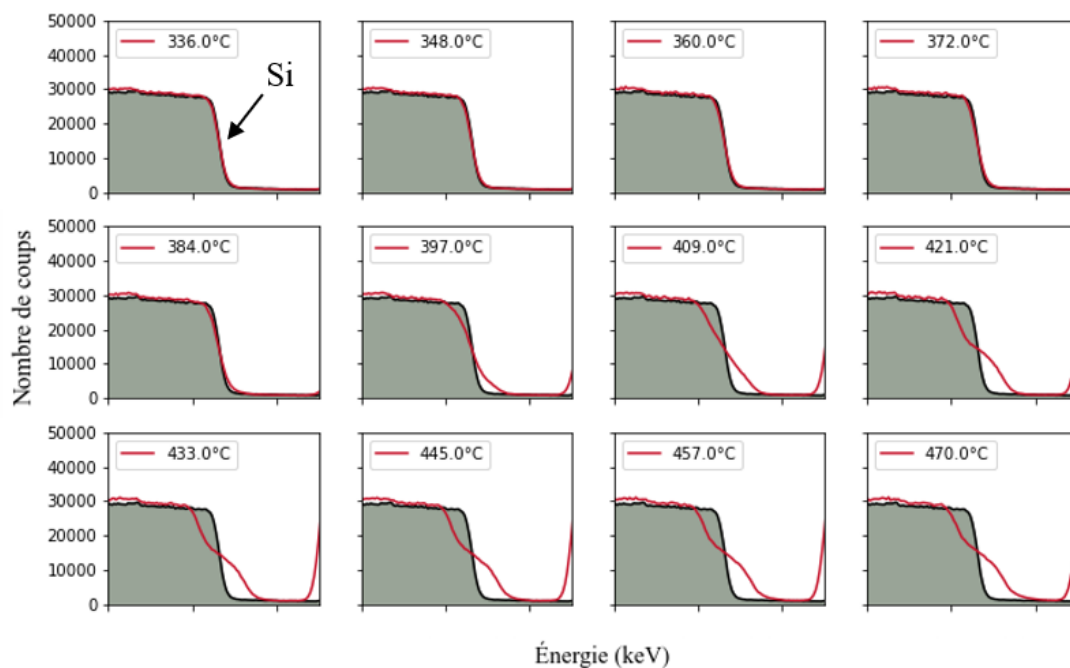


Figure 5.18 – Évolution du signal de silicium pendant un cycle thermique sous D_2 à 2.10^{-4} mbar sur un film d'yttrium obtenu

Les températures où nous visualisons cette inter-diffusion pour les autres types de traitement thermique sont indiquées dans le tableau 5.5.

Cycle thermique		T_{Y-Si}
Rampe de montée en température de +5°C/min jusqu'à 500 °C	VR à 2.10^{-7} mbar	386 °C
	D_2 à 2.10^{-4} mbar	384 °C
	O_2 à 2.10^{-6} mbar	368 °C

Table 5.5 – Température de détection d'une inter-diffusion entre l'yttrium et le silicium (T_{Y-Si}) en fonction du type de recuit

Aucun effet n'a été remarqué à ces températures sur l'évolution du nombre d'atomes d'oxygène et de deutérium sorbé ni sur les profils dans le cas des recuit sans gaz et sous oxygène. A 384 °C, avec une injection de deutérium, une désorption du deutérium a été détecté, cependant il est difficile d'établir un lien entre ces deux phénomènes.

Afin de confirmer ce résultat, une étude par microscopie électronique à balayage devra être réalisée. Cela permettra d'évaluer si le silicium détecté plus en surface provient véritablement de la formation de cette phase ou d'une dégradation de l'échantillon.

5.1.5 . Conclusion sur la dynamique de sorption de l'yttrium

Nous avons vu dans cette section que les différents traitements thermiques réalisés en NRA in situ montrent que la sorption est divisée en plusieurs phases dont les températures caractéristiques dépendent de l'atmosphère de recuit. Sans injection de gaz, il est difficile de distinguer plusieurs phases étant donné que le nombre d'atomes d'oxygène dans le film n'évolue que très faiblement entre chaque point. Cependant, pour les traitements thermiques sous oxygène et deutérium, deux phases sont remarquables : la première se produit après l'activation du film à T_{Phase1} , la sorption est rapide et la vitesse de sorption est constante jusqu'à une valeur limite de température (T_{Phase2}) où la seconde phase de sorption se produit, beaucoup plus lente voire quasi nulle. Les températures caractéristiques de ces phases sont comparées dans le tableau 5.6. Comme cela a été évoqué précédemment, la température d'activation pour les trois cycles thermiques est la même, cela conforte la reproductibilité de ces mesures.

Atmosphère de recuit	T_{Phase1}	T_{Phase2}
Vide résiduel	300 ± 10	/
O ₂	295 ± 10	420 ± 10
D ₂	290 ± 10	415 ± 10

Table 5.6 – Température des différentes phases de sorption pour l'yttrium

Ensuite, nous avons investigué un phénomène d'inter-diffusion entre l'yttrium et le silicium qui se produirait dans nos conditions expérimentales (NRA in situ) à une température autour de 380 °C.

Pour conclure, la température d'activation de l'yttrium d'environ 300 °C est limite comparée aux valeurs visées (<300 °C).

Maintenant que nous avons émis des hypothèses sur les différents phénomènes se produisant pendant les cycles thermiques sur l'yttrium, nous allons étudier les alliages de Y-Ti. Ainsi, dans la suite de ce chapitre, nous comparerons les observations et résultats avec deux compositions d'un alliage à base d'yttrium : l'yttrium-titane.

5.2 . Les alliages Y-Ti

Dans cette section, deux films à base d'yttrium et de titane seront étudiés et comparés aux résultats obtenus avec l'yttrium pur. Les deux films ont des compositions différentes, avec un film riche en yttrium et le second riche en titane : $Y_{74}Ti_{26}$ et $Y_{29}Ti_{71}$.

5.2.1 . Films non recuits et compositions

5.2.1.1 . $Y_{74}Ti_{26}$

Le premier film déposé d'Y-Ti possède une épaisseur de 250 nm. Une combinaison de mesures RBS, NRA et ERDA a permis de déterminer la stoechiométrie du film ainsi que sa contamination initiale en oxygène et hydrogène.

La détermination du nombre d'atomes métalliques indique une composition de $Y_{74}Ti_{26}$, comme indiqué dans le tableau 5.7.

Éléments métalliques	Nombre d'atomes (10^{15} at./cm ²)	Concentration (% at.)
Yttrium	585 ± 25	73,6
Titane	209 ± 10	26,4
Éléments légers	Nombre d'atomes (10^{15} at./cm ²)	Concentration (% at.)
Oxygène	53 ± 5	5,6
Hydrogène	42 ± 5	3,8
Carbone	9 ± 1	1,0

Table 5.7 – Nombre d'atomes métalliques et légers dans le film $Y_{74}Ti_{26}$ non recuit

Le profil des métaux montre un dépôt homogène en fonction de l'épaisseur (Fig. 5.19).

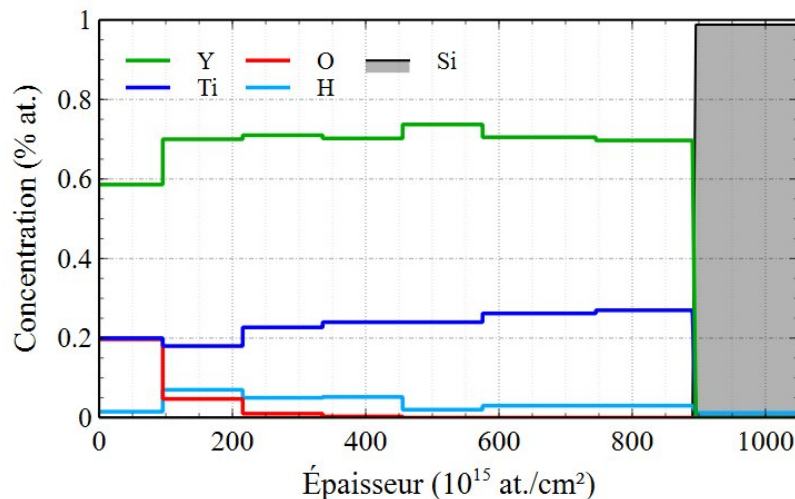


Figure 5.19 – Profils de concentrations en oxygène, hydrogène, yttrium et titane d'un film $Y_{74}Ti_{26}$ de 250 nm non recuit

Le manque de métal dans la première couche est provoqué par la présence d'une couche de passivation, visible sur le profil. Une contamination en hydrogène de 3,8% en moyenne est constatée dans le film, avec une légère contamination en hydrogène dans le substrat (< 1%).

5.2.1.2 . $Y_{29}Ti_{71}$

Les analyses RBS sur le second film d'yttrium-titane ont démontrées que la composition du film est : $Y_{29}Ti_{71}$ (Fig. 5.8). Le nombre total d'atomes métalliques dans le film est d'environ 940.10^{15} at.cm² pour une épaisseur mesurée au MEB d'environ 150 nm.

Éléments métalliques	Nombre d'atomes (10^{15} at./cm ²)	Concentration (% at.)
Yttrium	277 ± 11	29,4
Titane	664 ± 24	70,6
Éléments légers	Nombre d'atomes (10^{15} at./cm ²)	Concentration (% at.)
Oxygène	60 ± 4	6,0
Carbone	7 ± 3	1,0

Table 5.8 – Nombre d'atomes métalliques et légers dans le film $Y_{74}Ti_{26}$ non recuit

Le film est homogène en profondeur, cependant, la composition du film varie légèrement entre la surface et la profondeur (Fig. 5.20). La concentration en titane est plus importante dans la première couche ($\approx 68\%$) qu'à l'interface avec le substrat ($\approx 74\%$).

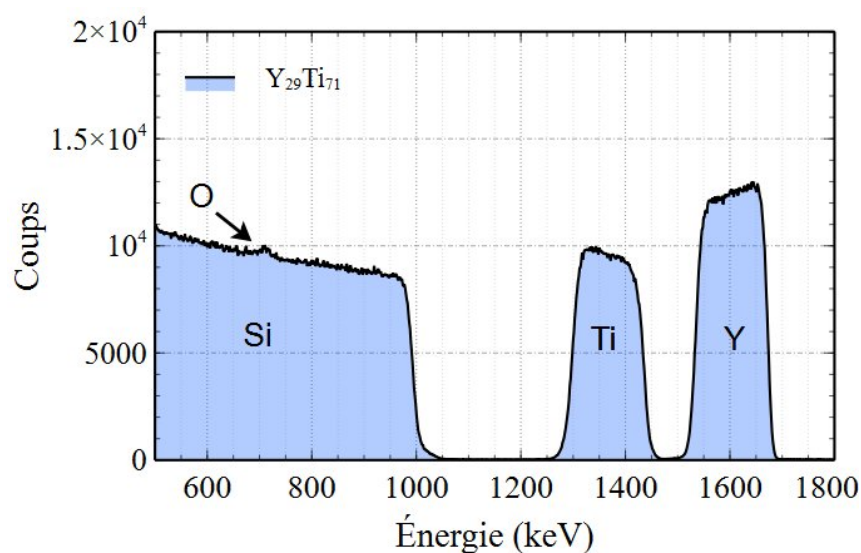


Figure 5.20 – Spectre RBS obtenu pour le film $Y_{29}Ti_{71}$ de 150 nm non recuit.

5.2.2 . Dissolution de l'oxyde natif

Tout d'abord, la contamination en oxygène avant traitement thermique est plus faible dans les films d'yttrium-titane que le film d'yttrium pur précédemment étudié, cela conforte le fait qu'ils sont moins réactifs dans les conditions atmosphériques. Cette différence de rapport ne vient pas de l'âge des échantillons puisque l'yttrium a été analysé 7 jours après dépôt contre 140 et 302 jours respectivement pour $Y_{29}Ti_{71}$ et $Y_{74}Ti_{26}$.

Afin de déterminer la température d'activation des films Y-Ti, des analyses NRA in situ sous vide résiduel ont été menées (Fig. 5.3). Pour les deux films Y-Ti, la quantité d'atomes d'oxygène augmente avec la température dans les films. Nous remarquons que le film $Y_{29}Ti_{71}$ débute une sorption d'oxygène pendant le palier de dégazage à 140 °C. Le matériau s'active donc à très basse température. La température d'activation pour le film $Y_{74}Ti_{26}$ est plus élevée, autour de 260 °C .

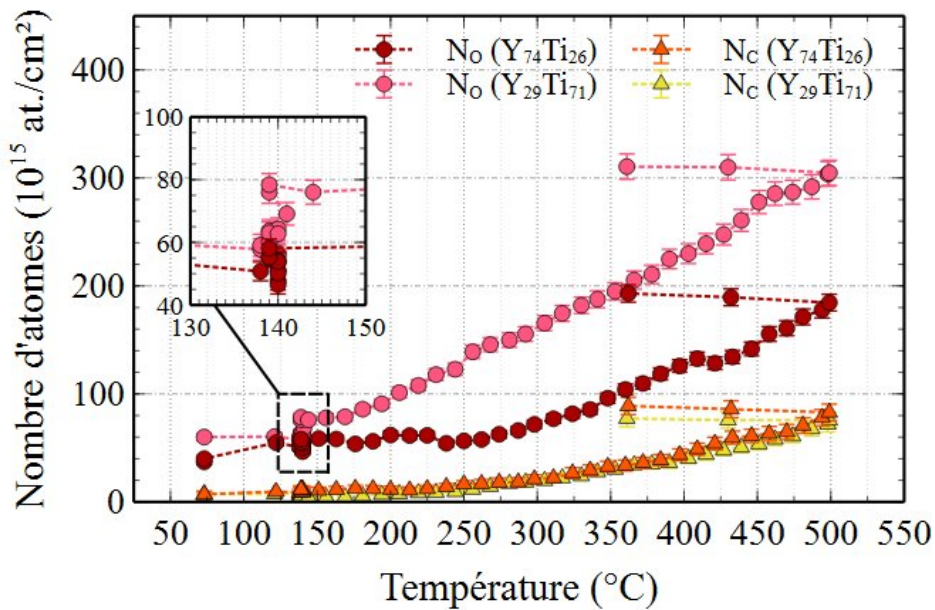


Figure 5.21 – Évolution du nombre d'atomes d'oxygène et de carbone avec la température sous vide résiduel ($< 1.10^{-7}$ mbar) pour $Y_{74}Ti_{26}$ et $Y_{29}Ti_{71}$.

L'évolution du pic d'oxygène du film $Y_{29}Ti_{71}$ est présenté dans la figure 5.22. Afin de faire dégazer l'environnement proche de l'élément chauffant, un palier à 140 °C pendant 30 min est réalisé. Après environ 15 minutes à 140 °C, le profil d'oxygène en surface devient moins intense et un fond plus important apparaît en profondeur. Nous assistons au phénomène de dissolution de l'oxyde natif. Ensuite, après environ 25 minutes, le signal d'oxygène en surface est de nouveau au même niveau que le non recuit, cette augmentation est provoquée par la sorption de nouvelles espèces. Pendant la rampe de montée

en température, le film sorbe progressivement en profondeur de l'oxygène.

Les caractéristiques de sorption sont les mêmes pour le film $Y_{74}Ti_{26}$ mais la température d'activation est plus élevée et égale à 262 °C, soit plus de 100 °C comparé à l'autre alliage Y-Ti. Cette valeur est toutefois inférieure à celle de l'yttrium pur.

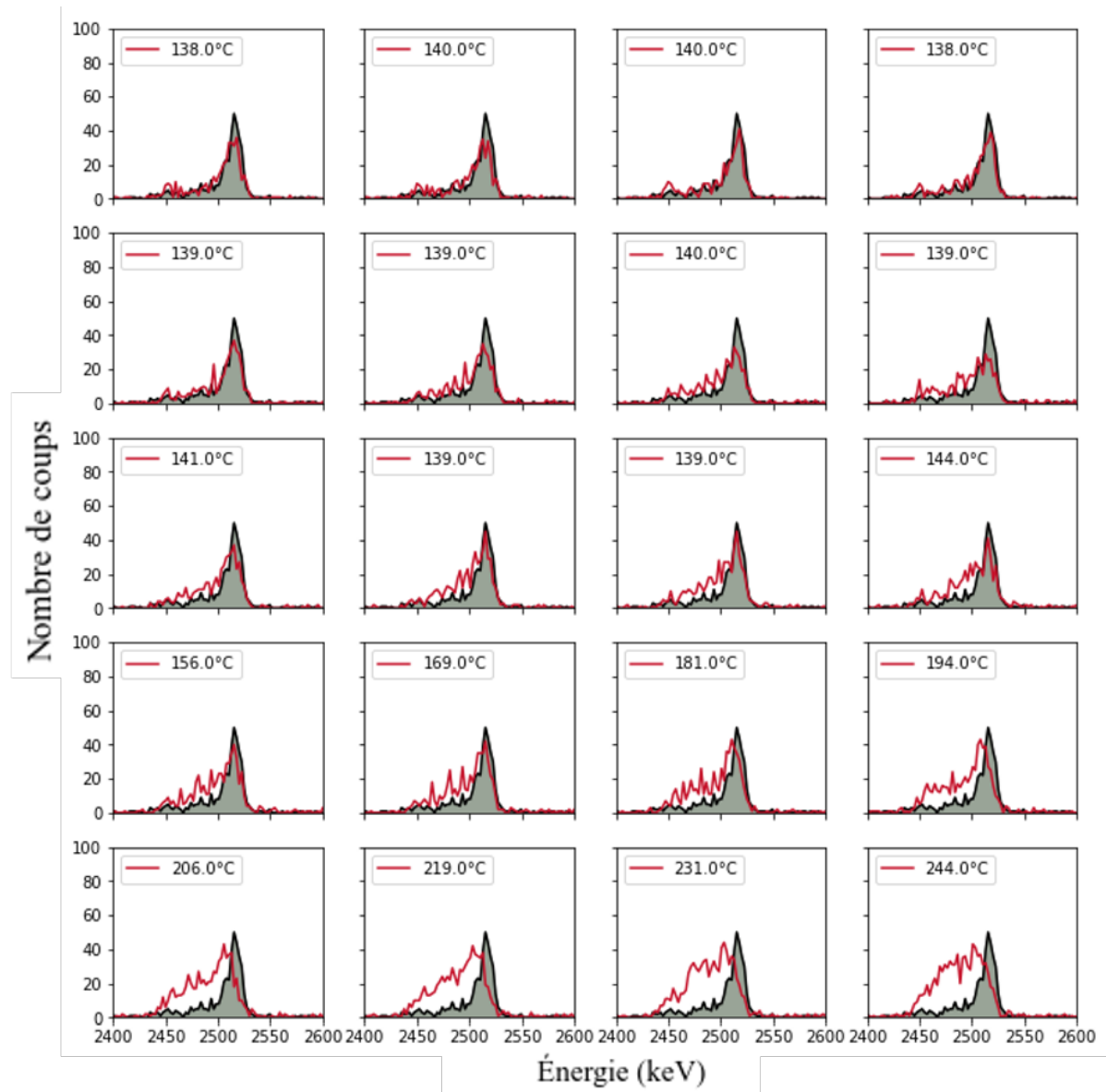


Figure 5.22 – Évolution du signal d'oxygène obtenu par NRA in situ sous vide résiduel sur le film $Y_{29}Ti_{71}$ comparé au non recuit (fond gris)

Comme les films n'ont pas la même épaisseur, une comparaison des ratios N_O/N_{metal} est proposée dans le tableau 5.9.

Films	Non recuit		Après le cycle thermique	
	N_O (10^{15} at/cm ²)	N_O/N_{metal}	N_O (10^{15} at/cm ²)	N_O/N_{metal}
Y	80	0,10	120	0,16
Y ₇₄ Ti ₂₆	37 ± 3	0,05	193 ± 8	0,24
Y ₂₉ Ti ₇₁	60 ± 4	0,06	310 ± 12	0,33

Table 5.9 – Comparaison des ratios N_O/N_{metal} avant et après cycle thermique sous vide résiduel (Fig.5.21)

Après le cycle thermique, le nombre d'atomes d'oxygène sur celui de métal est plus important pour le film Y₂₉Ti₇₁, celui contenant le moins d'yttrium. Cette valeur est deux fois plus grande que celle de l'yttrium. Dans ces conditions, le film Y₇₄Ti₂₆ montre également des capacités de sorption supérieure à l'yttrium.

5.2.3 . Évolution du nombre d'atomes de carbone :

Avec l'augmentation de température, les deux films d'yttrium-titane se chargent en carbone. Le nombre d'atomes de carbone sorbés est assez proche pour les deux films étudiés, avec une valeur maximale atteinte pour Y₇₄Ti₂₆ de $N_C = 88 \cdot 10^{15}$ at/cm² (Tab. 5.10).

Films	Non recuit		Après le cycle thermique	
	N_C (10^{15} at/cm ²)	N_C/N_{metal}	N_C (10^{15} at/cm ²)	N_C/N_{metal}
Y	12 ± 6	0,02	35 ± 4	0,05
Y ₇₄ Ti ₂₆	6 ± 3	0,01	88 ± 8	0,11
Y ₂₉ Ti ₇₁	7 ± 3	0,01	77 ± 7	0,09

Table 5.10 – Comparaison des ratios N_C/N_{metal} avant et après cycle thermique sous vide résiduel (Fig.5.21)

La quantité de carbone sorbé par les alliages est plus importante que pour l'yttrium pur (fig. 5.22). Cela peut être un avantage pour la sorption d'espèce comme les hydrocarbures. Alors que l'activation de Y₂₉Ti₇₁ se fait autour de 140 °C, la température de début de sorption du carbone est plus difficile à distinguer de manière précise puisque la concentration est bien plus faible que pour l'oxygène. Cependant, à 250 °C, pour les deux films, un changement de pente apparaît sur la courbe, signe d'une incorporation de carbone et donc d'une sorption.

5.2.3.1 . Bilan

En réalisant ce cycle thermique sur les deux alliages, nous avons déterminé dans nos conditions expérimentales que la température d'activation de $Y_{29}Ti_{71}$ est proche de 140 °C, ce qui est bien plus faible que l'yttrium pur et adapté aux objectifs de *packaging* à basse température de scellement.

La température d'activation du second alliage, $Y_{74}Ti_{26}$ se trouve autour de 260 °C. Cette valeur est supérieure à l'autre échantillon mais reste également adaptée dans le cadre des applications à l'encapsulation de MEMS.

5.2.4 . Dynamique de sorption sous atmosphère oxygénée

Afin d'étudier les capacités de sorption des films pour l'oxygène, des expériences de NRA et DRX in situ ont été réalisées. Les paramètres expérimentaux en terme de température et de pression sont résumés dans le tableau 5.11.

Film	Analyse	Cycle de température	Pression (mbar)
$Y_{74}Ti_{26}$	NRA in situ	rampe 5°C/min jusqu'à 500°C	O ₂ à 2.10^{-6}
$Y_{74}Ti_{26}$	NRA in situ	rampe 5°C/min jusqu'à 500°C	O ₂ à 2.10^{-5}
$Y_{29}Ti_{71}$	NRA in situ	rampe 5°C/min jusqu'à 500°C	O ₂ à 2.10^{-6}
$Y_{74}Ti_{26}$	DRX in situ	rampe 5°C/min + 1h à 300°C	O ₂ à 2.10^{-6}

Table 5.11 – Analyses effectuées pour étudier la capacité de sorption de films d'Y-Ti sous injection de O₂

5.2.4.1 . Étude de la capacité de sorption par NRA in situ sous O₂ des films Y-Ti

Nous discuterons d'abord la dynamique de sorption en oxygène puis en carbone.

Évolution du nombre d'atomes d'oxygène :

Deux points seront discutés dans cette section : l'effet de la stoechiométrie du film et l'impact de la valeur de la pression d'injection de l'oxygène dans la chambre sur la capacité du getter à sorber.

Phases de sorption :

Tout d'abord, la figure 5.23 montre que la température d'activation des films est identique à celle obtenue lors des cycles sous vide résiduel et confirme donc les valeurs de 260 °C pour $Y_{74}Ti_{26}$ et 140 °C pour $Y_{29}Ti_{71}$.

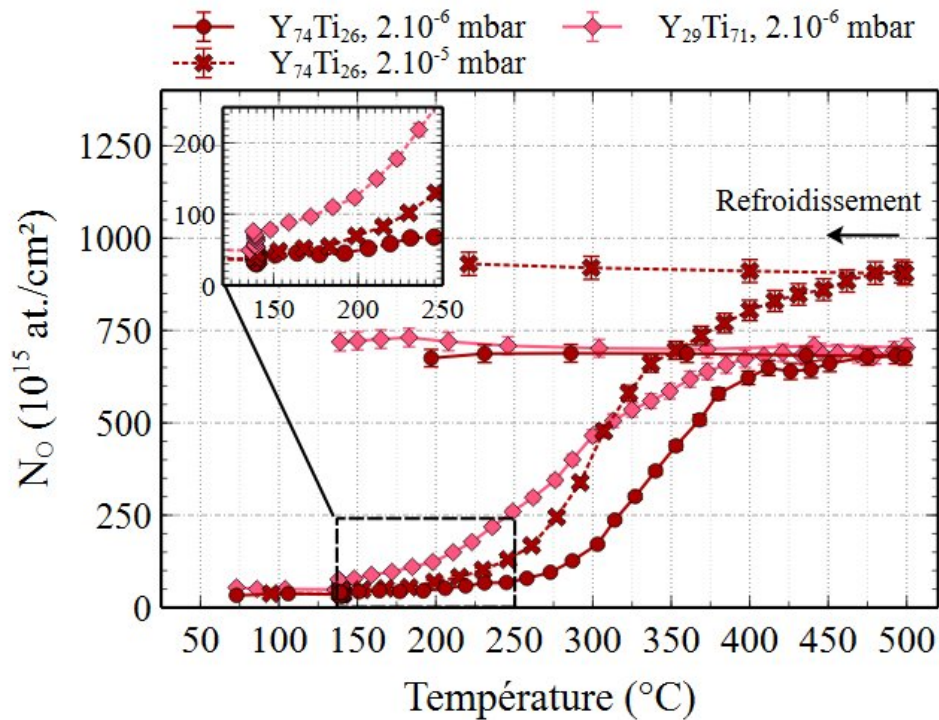


Figure 5.23 – Évolution du nombre d'atomes d'oxygène pendant le cycle thermique sous oxygène par NRA in situ pour les films $Y_{74}Ti_{26}$ et $Y_{29}Ti_{71}$.

Différentes phases de sorption sont visibles pour chacun des films étudié. L'évolution du signal d'oxygène dans le film $Y_{74}Ti_{26}$ pendant ces différentes phases est montré dans la figure 5.24.

- Phase 1 : La dissolution de l'oxyde natif est amorcée à la fin du palier de dégazage. La température de transition entre la phase 1 et la phase 2 est environ égale à 206 °C, lorsque de l'oxygène est incorporé en surface, c'est le début de l'étape de sorption.
- Phase 2 : pendant cette phase, une incorporation très lente d'oxygène en surface et en profondeur dans le film produit. La dissolution de l'oxyde natif se poursuit et un phénomène de sorption débute. Cette incorporation légère d'atomes d'oxygène n'avait pas été observée sous vide résiduel. La pression d'injection de 2.10^{-6} mbar augmente la probabilité pour les molécules à base d'oxygène de s'adsorber à la surface du film. À partir de 258 °C, la vitesse de sorption augmente, la phase 3 débute.
- Phase 3 : cette phase est marquée par une grande vitesse de sorption de l'oxygène, elle diminue fortement à 400 °C. Plusieurs facteurs peuvent favoriser un ralentissement de la sorption : une saturation du matériau, un changement de phase et donc un changement dans le coefficient de diffusion, qui ne diffuse plus dans un alliage métallique mais un film oxydé.
- Phase 4 : Le cycle se termine avec une vitesse de sorption bien plus faible, voire

quasi nulle.

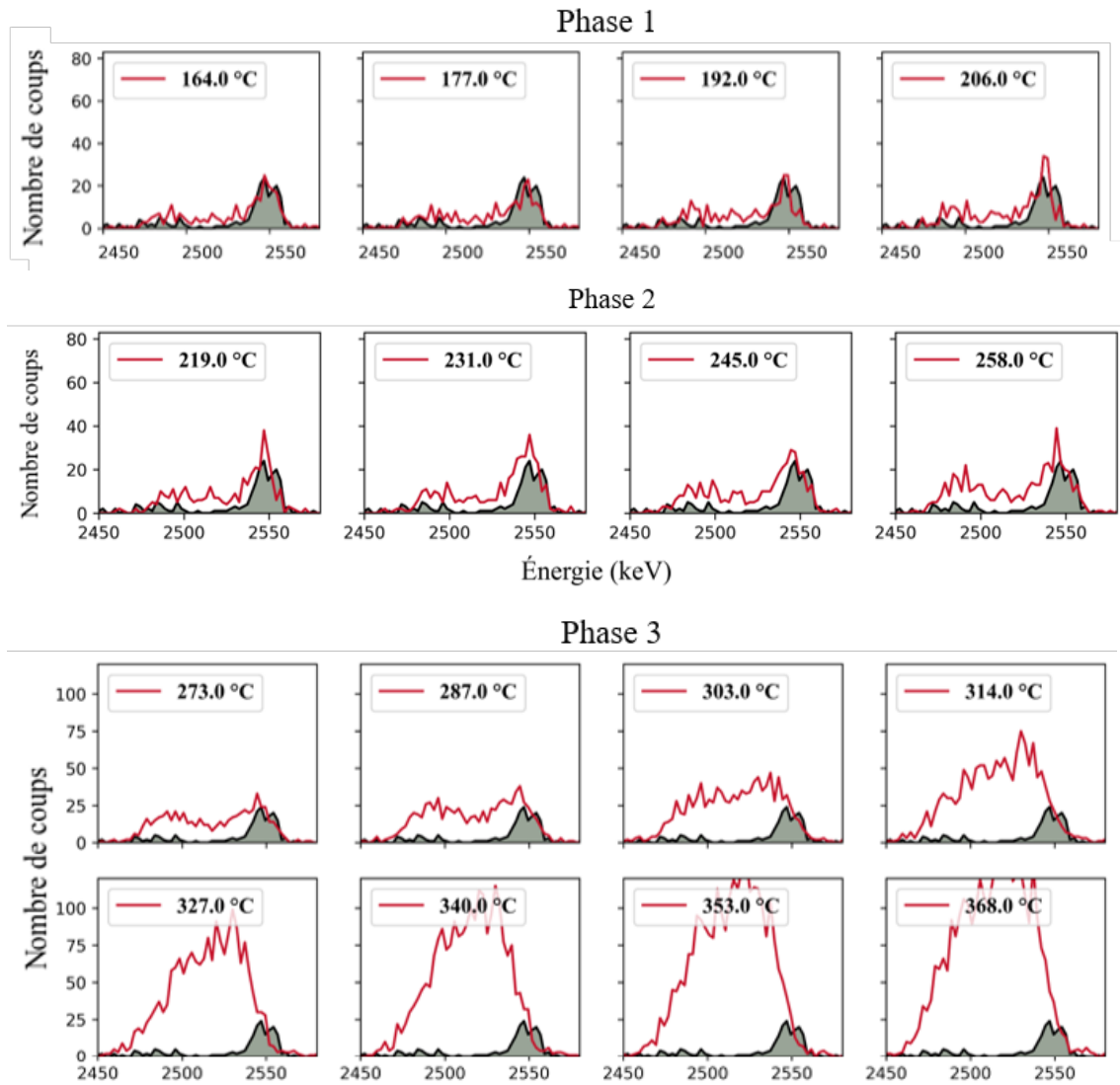


Figure 5.24 – Évolution du signal d’oxygène dans le film $Y_{74}Ti_{26}$ pendant le cycle thermique sous O_2 à 2.10^{-6} mbar

La dynamique de sorption de l’échantillon $Y_{29}Ti_{71}$ suit également les phases 1, 3 et 4. La phase 2 n’est pas aussi visible puisque le phénomène de sorption du film débute pendant le palier à 140°C et s’intensifie rapidement avec l’augmentation de température.

Enfin, les capacités de sorption en oxygène de ces alliages sont plus élevées que pour l’yttrium pur.

Effet de la pression d'injection sur la dynamique de sorption :

Le nombre d'atomes d'oxygène incorporés à une pression de 2.10^{-6} mbar d'oxygène est très proche dans les deux films Y-Ti après 500 °C. Si nous prenons en compte le fait que les films n'ont pas la même épaisseur, nous devons les comparer en utilisant le rapport N_O/N_{metal} , ce qui nous donne à la fin du cycle thermique, 0,85 pour le film $Y_{74}Ti_{26}$ contre 0,76 pour $Y_{29}Ti_{71}$.

Ce résultat est différent de ce que nous avons obtenu dans la section précédente. En effet, le rapport N_O/N_{metal} à la fin du recuit sans gaz est plus important pour le film contenant le moins d'yttrium. Cette différence pourrait être le signe que nous avons saturé le film.

La pression a plusieurs effets sur la dynamique de sorption des films Y-Ti :

- Tout d'abord, la quantité d'oxygène sorbée est plus importante lorsque la pression d'injection est plus élevée.
- Ensuite, la sorption d'oxygène semble commencer à plus basse température. Les deux courbes représentant l'évolution de N_O en fonction de la température pour le film $Y_{74}Ti_{26}$ à deux pressions différentes se superposent jusqu'à environ 200 °C, alors que la température d'activation détectée sous vide résiduel et sous une pression d' O_2 de 2.10^{-6} mbar est de 260 °C.
- En comparaison avec le cycle thermique réalisé sans injection de gaz, la pente maximale obtenue sous oxygène après l'activation de chacun des films est plus élevée, la vitesse de sorption est donc plus importante. Une comparaison des vitesses de sorption est proposée dans le tableau 5.12 :

Atmosphère	Vitesse de sorption (10^{15} at./cm ² /°C)		
	Vide résiduel	Sous injection d' O_2	
Pression	$< 1.10^{-7}$ mbar	2.10^{-6} mbar	2.10^{-5} mbar
$Y_{74}Ti_{26}$	0,5	5,3	6,5
$Y_{29}Ti_{71}$	0,6	3,7	

Table 5.12 – Comparaison des vitesses de sorption en oxygène pour les films Y-Ti recuits sous O_2

Évolution du nombre d'atomes de carbone :

Pour le film $Y_{74}Ti_{26}$, la température de début de sorption obtenue pour le carbone est environ 250 °C, ce qui est très proche des 260 °C obtenu pour l'oxygène. Comme prévu, la sorption du carbone et de l'oxygène débute à la même température (Fig. 5.25).

Alors que le rapport N_C/N_{metal} obtenu pour le film traité thermiquement avec une injection de 2.10^{-6} mbar est égal à 0,05, avec une pression d'oxygène plus élevée, ce rapport diminue et le nombre d'atomes de carbone sorbé est presque divisé par deux. Le rapport N_C/N_{metal} devient alors égal à 0,03.

La source de carbone provient de la pression partielle des hydrocarbures présent dans l'enceinte de NRA in situ. Si cette espèce est une contamination, la pression résiduelle devrait être reproductible d'un traitement thermique à l'autre. Si la pression partielle de carbone est identique pour chaque recuit, alors si la pression résiduelle d'oxygène est augmentée, la probabilité qu'une molécule d'hydrocarbure s'adsorbe sur le film est plus faible. Ainsi, le nombre d'atomes de carbone sorbé est réduit. Un autre argument en faveur de cette hypothèse est que le nombre d'atomes de carbone sorbé sous vide résiduel est plus élevé qu'avec les traitements thermiques sous oxygène.

Pour le deuxième échantillon, $Y_{29}Ti_{71}$, la quantité de carbone incorporé est bien plus faible. Après le palier de dégazage à 140 °C, il semble même que le carbone désorbe du film. À plus haute température, autour de 300 °C, une incorporation très lente se produit pour atteindre une valeur finale de $N_C = 14.10^{15}$ at./cm². Cependant il est difficile de conclure étant donné que les valeurs sont très faibles pour cet échantillon.

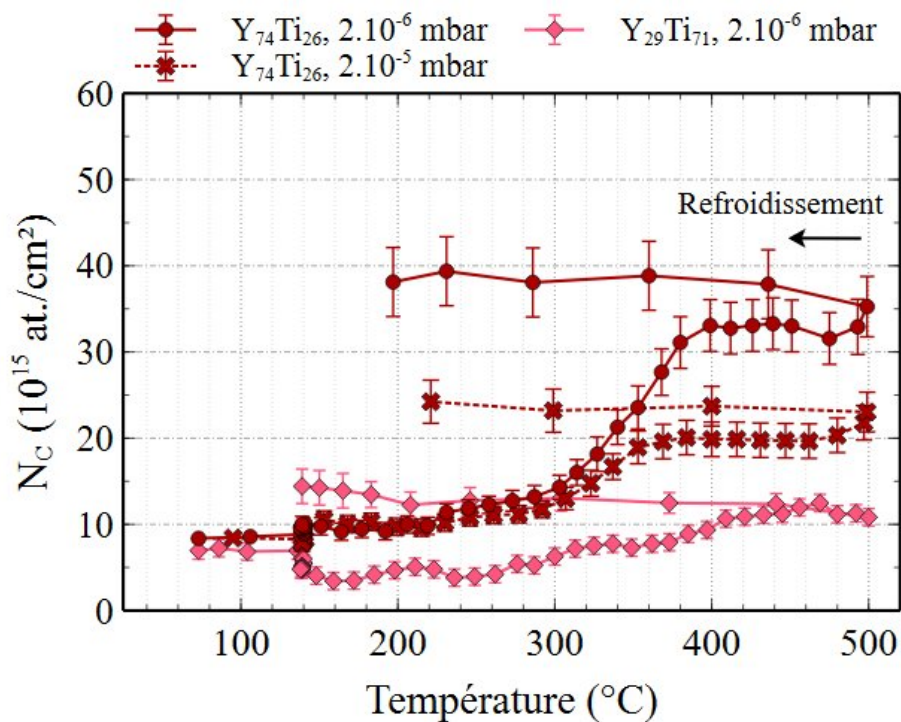


Figure 5.25 – Évolution du nombre d'atomes de carbone pendant le cycle thermique sous oxygène de NRA in situ pour les films $Y_{74}Ti_{26}$ et $Y_{29}Ti_{71}$.

Dans cette partie, nous avons vu que les alliages, bien que fait des mêmes éléments n'ont pas exactement le même comportement dans ces conditions d'expériences. Le film $Y_{74}Ti_{26}$ a une température d'activation autour de 260 °C et une vitesse de sorption plus importante, alors que le film $Y_{29}Ti_{71}$ s'active à plus basse température et sa vitesse de

sorption est légèrement plus faible.

5.2.4.2 . Évolution des phases cristallines par DRX in situ sous O₂ dans les films Y-Ti

Le film Y₇₄Ti₂₆ a été analysé en DRX in situ avec une injection d'oxygène de 2.10⁻⁶ mbar. Le cycle thermique ainsi que les diffractogrammes successifs obtenus sont montrés dans la figure 5.26.

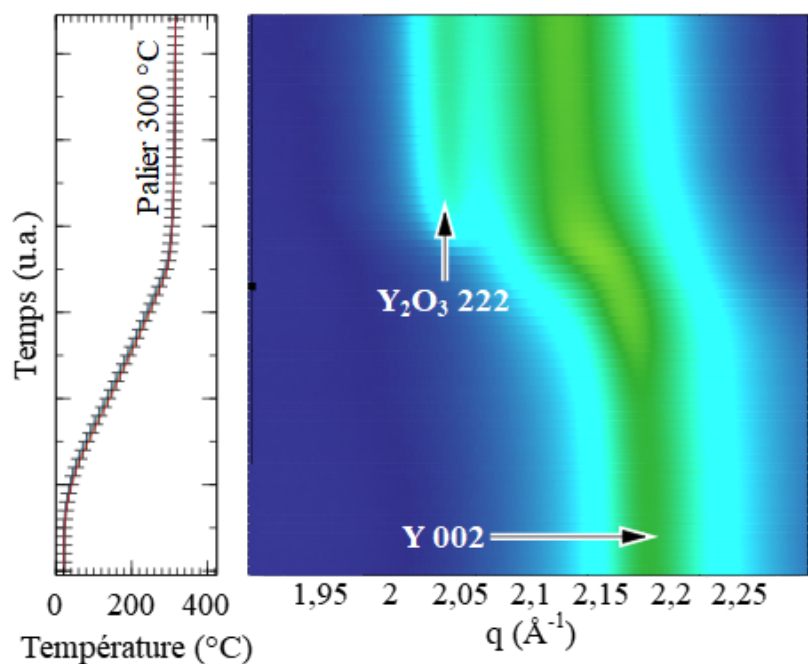


Figure 5.26 – Évolution du diffractogramme en fonction de la température de traitement thermique sous oxygène à 2.10⁻⁶ mbar de Y₇₄Ti₂₆.

À température ambiante, un pic d'yttrium Y 002 est détecté. À partir de 200 °C, ce pic se décale vers les plus bas angles, signe d'une incorporation d'espèces dans le film. Ce décalage se stabilise une fois le plateau de température de 300 °C atteint. Au début de ce plateau un pic d'oxyde d'yttrium Y₂O₃ 222 est indexé et reste stable pendant toute la durée du plateau.

Dans le cas de l'étude de l'yttrium pur, nous avons également détecté une formation d'oxyde d'yttrium à cette température. Il semble donc que pour cette composition d'alliage Y-Ti, il y a oxydation par l'yttrium. La DRX permet de voir seulement les phases cristallines s'exprimant dans le plan, ainsi un pic attribuable à une phase de Ti (métallique, oxyde ou hydrure) n'a pu être observée mais cela ne présage en rien de l'existence ou non de phases amorphes de ce matériau. Il est donc difficile de savoir comment est lié le titane.

Néanmoins, nous pouvons affirmer que l'yttrium et le titane présentent un phénomène d'oxydation différenciée, confortée par le pic Y_2O_3 222.

5.2.4.3 . Bilan

L'injection d'oxygène nous a permis de déterminer que la capacité de sorption dans ces conditions expérimentales est plus importante pour les deux alliages Y-Ti étudiés que pour l'yttrium pur.

La température d'activation très basse de l'alliage $Y_{29}Ti_{71}$ est confirmée (140 °C). Les analyses sous deutérium de la partie suivante permettront d'étudier la capacités de sorption en hydrogène de ces alliages.

5.2.5 . Dynamique de sorption sous atmosphère hydrogénée

Les paramètres de température et de pression utilisés pour les expériences in situ sous deutérium et hydrogène sont résumés dans le tableau 5.13.

Film	Analyse	Cycle de température	Pression (mbar)
$Y_{74}Ti_{26}$	NRA in situ	rampe 5°C/min jusqu'à 500°C	D_2 à 2.10^{-4}
$Y_{29}Ti_{71}$	NRA in situ	rampe 5°C/min jusqu'à 500°C	D_2 à 2.10^{-4}
$Y_{74}Ti_{26}$	DRX in situ	rampe 5°C/min + 1h à 350°C	H_2 à $2,9.10^{-5}$

Table 5.13 – Analyses effectuées pour étudier la capacité de sorption de films d'Y-Ti sous injection de D_2 ou H_2

5.2.5.1 . Étude des capacités de sorption des films Y-Ti par NRA in situ sous D_2

Évolution du nombre d'atomes d'oxygène :

Le nombre d'atomes d'oxygène augmente à vitesse constante après activation du film (Fig. 5.27). La vitesse de sorption pour les deux films est similaire et égale à : $V_O(D_2) = 1,6.10^{15}$ at./cm²/°C. Le nombre d'atomes pour le film non recuit étant très proche pour les deux films, comme la vitesse est constante, le nombre d'atomes après recuit sera également très proche et environ égal à 400.10^{15} at./cm²/°C, soit un rapport $N_O/N_{metal} = 0,43$ pour $Y_{29}Ti_{71}$ et $N_O/N_{metal} = 0,50$ pour $Y_{74}Ti_{26}$.

Pour ce type de fuite, une sorption d'oxygène dans le matériau se produit à plus basse température pour $Y_{74}Ti_{26}$, alors que sous vide résiduel et sous oxygène la température détectée est de 260 °C, sous deutérium elle est d'environ 160 °C.

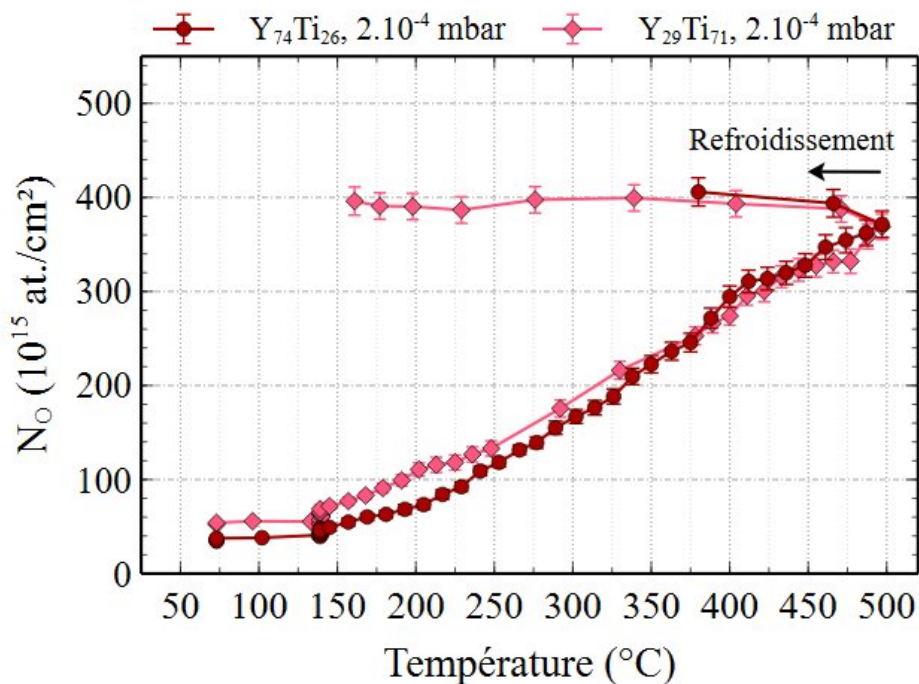


Figure 5.27 – Évolution du nombre d'atomes d'oxygène en fonction de la température dans les films Y-Ti avec injection de D_2 à 2.10^{-4} mbar.

Évolution du nombre d'atomes de deutérium :

Après son activation, le film $Y_{74}Ti_{26}$ présente une sorption du deutérium en 3 phases (Fig. 5.28) : une première relativement lente jusqu'à environ 325 °C, où la pente devient plus raide et donc la vitesse de sorption augmente. Cette deuxième phase s'étend jusqu'à 430 °C. Ensuite, le film n'incorpore plus de nouvel atome de deutérium.

Pour le second film, la dynamique de sorption est différente. Nous retrouvons les deux premières phases similaires au film précédent, toutefois après environ 400 °C, après avoir atteint un maximum de presque $40 \cdot 10^{15}$ at/cm 2 , la quantité de deutérium dans le film diminue, signe d'un phénomène de désorption. Il avait déjà été observé avec l'échantillon d'yttrium pur.

Pour l'encapsulation sous vide, l'objectif à atteindre est une température d'activation inférieure à 300 °C, donc le phénomène de désorption du deutérium n'est pas une limite. Ainsi, en termes de température, le film $Y_{29}Ti_{71}$ présente des caractéristiques adaptées à l'application recherchée. De plus, la quantité de deutérium sorbé correspond aux besoins de l'application au *packaging* sous vide.

Pour l'autre film, bien que la quantité sorbée soit plus faible, elle est suffisante pour l'application mais ne se produit pas à des températures suffisamment basses.

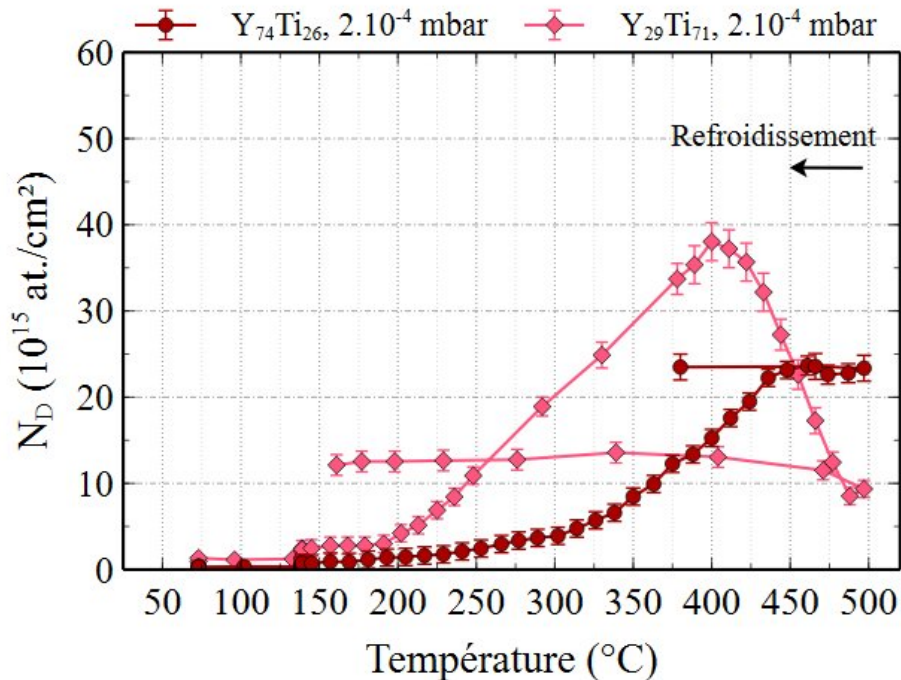


Figure 5.28 – Évolution du nombre d’atomes de deutérium en fonction de la température dans les films Y-Ti avec injection de D_2 à 2.10^{-4} mbar.

Évolution du nombre d’atomes de carbone :

La sorption de carbone est assez similaire pour les deux films (Fig. 5.29), nous observons d’abord une phase de sorption assez linéaire jusqu’à environ 380 °C, puis les deux courbes se détachent, la quantité de carbone dans le film $\text{Y}_{29}\text{Ti}_{71}$ augmente moins rapidement. Le nombre d’atomes de carbone obtenus après recuit pour les deux films est de $N_C = 50.10^{15}$ at./ cm^2 , soit un rapport $N_C/N_{metal} = 0,05$ pour $\text{Y}_{29}\text{Ti}_{71}$ et $N_C/N_{metal} = 0,06$ pour $\text{Y}_{74}\text{Ti}_{26}$.

Les films d’Y-Ti présentent de meilleures capacités de sorption pour le carbone que l’yttrium pur. Ce résultat peut s’avérer très intéressant pour sorber des espèces telles que les hydrocarbures présents dans les boîtiers d’encapsulation.

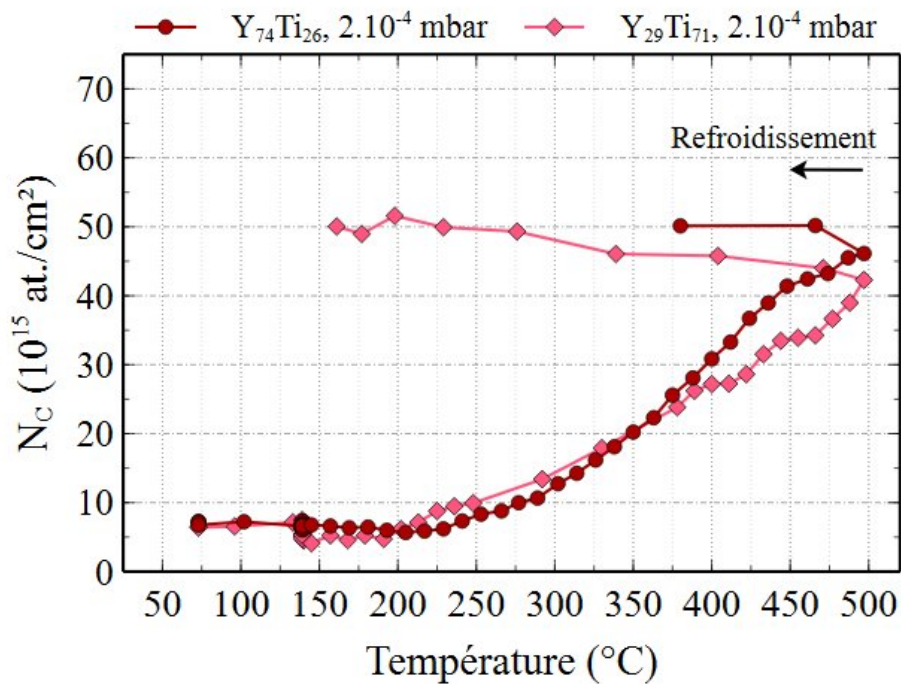


Figure 5.29 – Évolution du nombre d’atomes de carbone en fonction de la température dans les films Y-Ti avec injection de D_2 à 2.10^{-4} mbar.

5.2.5.2 . Évolution des phases cristallines dans Y-Ti par DRX in situ sous H_2

Le diffractogramme de la figure 5.30 a été obtenu avec une injection d’hydrogène à $2,9.10^{-5}$ mbar et pendant un palier d’1 h à 350 °C.

Dans les premières minutes du palier de température, nous observons la formation d’un pic intense d’hydrure d’yttrium YH_2 111 centré sur $q=2,07 \text{ \AA}^{-1}$. Après environ 10 minutes à 350 °C, une phase d’oxyde Y_2O_3 222, centrée sur $q=2,01 \text{ \AA}^{-1}$ est également détectée et le pic d’hydrure est beaucoup moins intense.

5.2.5.3 . Bilan

Finalement, grâce à ces mesures avec injections d’hydrogène, dans ces conditions expérimentales, nous avons pu distinguer que l’alliage $Y_{29}Ti_{71}$ est plus adapté à l’application étudiée que $Y_{74}Ti_{26}$.

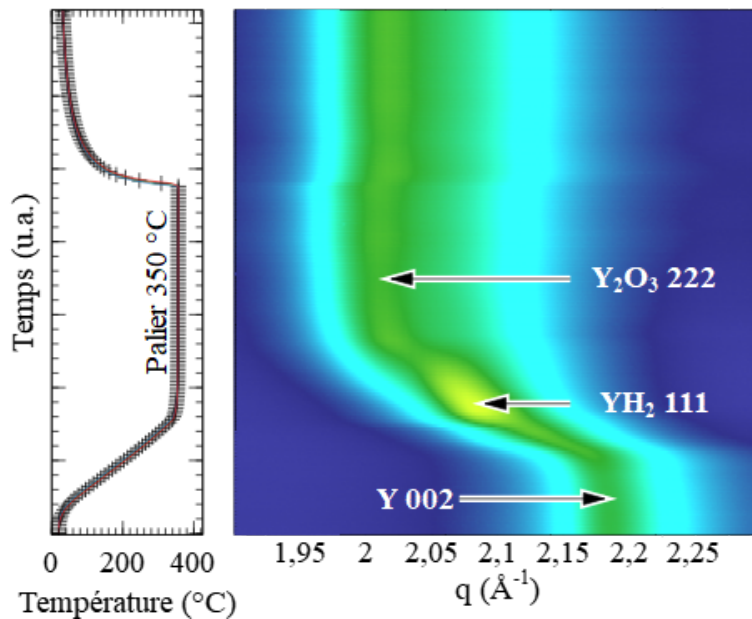


Figure 5.30 – Évolution du diffractogramme de $Y_{74}Ti_{26}$ en fonction de la température de traitement thermique sous hydrogène à 3.10^{-5} mbar.

Conclusion du chapitre

L'yttrium pur ainsi que deux alliages Y-Ti ont été étudiés par différentes analyses in situ : mesures électriques, analyses par faisceaux d'ions et DRX in situ. Les différents types d'injections utilisées (oxygène et deutérium ou hydrogène) ont permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes intéressants : dissolution de l'oxyde natif, phases de sorption, phénomène de désorption de l'hydrogène. Nous avons pu caractériser la température d'activation de ces films ainsi que quantifier leur capacité de sorption en oxygène, hydrogène et carbone.

L'yttrium a confirmé une température d'activation autour de 300 °C, et une grande capacité de sorption en hydrogène avec formation d'hydrure, cependant, après 400 °C, l'hydrogène est désorbé de la couche. Ce film d'yttrium ne répond pas aux critères recherchés pour l'application au *packaging* sous vide de MEMS, en effet, il est réactif à température ambiante et a une température d'activation trop élevée.

Travailler avec des alliages à base d'yttrium s'est avéré être très prometteur. En effet, allier ce métal à du titane a permis de diminuer la température d'activation et même d'obtenir des capacités de sorption supérieures.

L'alliage $Y_{29}Ti_{71}$ est celui qui répond au cahier des charges établi dans ce travail de thèse, il possède, dans les conditions expérimentales utilisées, une température d'acti-

tion proche de 140 °C et une capacité de sorption en oxygène et hydrogène répondant au besoin des boîtiers d'encapsulation. Toutefois, une température d'activation trop basse peut poser des problèmes d'ordre technologiques en termes de soudure. De plus, il sorbe également du carbone, ce qui laisse en perspective une potentielle sorption des hydrocarbures à étudier.

Conclusion

Dans le cadre de ce travail doctoral, nous avons étudié une nouvelle famille de matériaux getter à base d'yttrium pour l'encapsulation sous vide de MEMS. L'objectif était de développer un film getter qui soit compatible avec la tendance actuelle de miniaturisation des boîtiers d'encapsulation et de réduction du budget thermique de scellement, donc impliquant des petits volumes de cavité (1 L), des basses températures d'activation (< 300 °C) pour maintenir une pression inférieure à 10^{-2} mbar pendant 10 ans. Le matériau getter intégré dans la cavité compense la remontée en pression interne due au dégazage, aux fuites et à la perméation.

Lors de cette thèse, un large panel de matériaux a été testé autour d'un élément central : l'yttrium. Des films minces de métaux purs, et d'alliages : avec le titane et le zirconium ont été réalisés par (co-)évaporation. Ces films ont été caractérisés par différentes techniques avant et après traitement thermique d'activation (MEB, mesures électriques, IBA, DRX) sous différentes atmosphères. De plus, un travail innovant de mesures in situ et en temps réel a été développé (mesures électriques, NRA, DRX synchrotron) afin de sonder les phénomènes physico-chimiques se produisant pendant l'activation getter. La microstructure des matériaux getter a été étudiée par MEB et DRX, tandis que l'évolution des quantités d'éléments chimiques en fonction de la profondeur a été étudiée à l'aide des techniques d'analyse par faisceau d'ions (IBA). La mesure de la résistivité des films vient en complément des résultats obtenus par les techniques citées et permet une comparaison des films par une technique moins lourde et plus accessible. Les techniques NRA et DRX ont été mises en œuvre en mode in situ afin de s'abstraire d'éventuels biais dus par exemple à la sorption d'espèces lors de la remise à l'air atmosphérique de l'échantillon pour son analyse et pour suivre précisément les cinétiques de sorption. Par exemple, la technique NRA en temps réel permet d'obtenir un suivi en temps réel de la diffusion et de la sorption de plusieurs espèces gazeuses avec une résolution temporelle de l'ordre de la minute. La détection simultanée de l'oxygène, du carbone et de l'hydrogène via le marqueur isotopique D en fonction de la nature et la pression du gaz auquel est exposé le getter versus la température est une première scientifique.

Les principaux résultats présentés dans ce travail concernent la variabilité, en fonction de la composition du getter, de sa température d'activation, de sa capacité de sorption et ceci pour différentes espèces (oxygène, hydrogène), ainsi que la compétitivité de sorption entre elles.

Dans un premier temps, le getter yttrium a été étudié et les techniques de caractérisation ex situ comme in situ ont confirmé que ses propriétés de sorption pour l'hydrogène

comme pour l'oxygène sont très prometteuses. En effet, les différentes techniques ont montré avec une grande cohérence de résultats que l'yttrium incorpore de l'hydrogène et de l'oxygène dès la température ambiante sous air atmosphérique. Il est donc très réactif aux atmosphères oxygène et aux vapeurs d'eau. Les différents traitements thermiques à différentes pressions d'oxygène ($< 10^{-7}$ mbar, $2 \cdot 10^{-6}$ mbar et $3 \cdot 10^{-7}$ mbar) et sous atmosphère H_2 ou D_2 ($2 \cdot 10^{-4}$ et 10^{-3} mbar) montrent une température d'activation apparente de l'ordre de 300 °C, avec quelques disparités de mesure de cette valeur en fonction de la technique et du mode de mesure ex situ ou in situ. Sous atmosphère O_2 , la signature de l'activation est la sorption d'oxygène pour la technique IBA et la détection de Y_2O_3 pour la technique DRX en raison de la faible solubilité de l'oxygène dans l'yttrium (0,33 %). Sous atmosphère hydrogénée, la signature de l'activation est la sorption de deutérium ou de l'oxygène et la formation de l'hydrure YH_2 , ou de l'oxyde Y_2O_3 – même à très faible pression partielle d'oxygène, l'affinité de l'yttrium avec l'oxygène est tellement grande que l'oxydation du matériau se produit.

La mesure in situ sous atmosphère deutérium ($2 \cdot 10^{-4}$ mbar) montre une sorption d'oxygène et de deutérium simultanée signe de l'activation getter, mais aussi une sorption de l'oxygène plus élevées que pour le deutérium. Tous ces éléments nous mènent à conclure que la sorption des espèces dans le cas d'un mélange de gaz a un caractère sélectif et compétitif entre les espèces et ceci à toutes les étapes, de l'adsorption de la molécule jusqu'à la diffusion des atomes issus de la dissociation de la molécule dans le matériau. Des éventuels changements de cinétique peuvent intervenir, dans les cas d'un équilibre chimique entre le solide et le gaz, ou de la saturation partielle avec disparition des gradients de concentrations dans le matériau, ou d'une saturation totale et/ou d'une physico-chimie évolutive.

Un fait important est à souligner lors de ces expériences NRA in situ ou DRX in situ, c'est la mise en exergue de la réversibilité de la sorption de l'hydrogène ou du deutérium à 400 °C. Deux hypothèses sont émises pour l'interprétation de cette sorption/désorption : une première est la formation de cristallites de siliciure YSi_2 dans toute la profondeur du film et ceci de façon très soudaine, c'est-à-dire en augmentant la température de 410 à 420 °C. La formation de cette phase est à confirmer par analyse DRX du film recuit. La deuxième hypothèse serait le gonflement du film, son craquèlement, sa partielle désadhésion et son recroquevillement. Dans les deux cas, les contraintes mécaniques issues de cette désadhésion et la formation de cette nouvelle phase mèneraient à la désorption de D. La deuxième hypothèse mènerait à une reprise de sorption de O de par l'augmentation de la surface d'échange gaz/solide. Mais ce phénomène n'est pas observé car la partielle désadhésion diminuerait le contact thermique film/substrat et donc la température du film. Nous rappelons que l'échantillon est chauffé en face arrière du substrat.

Notre travail s'est ensuite orienté vers l'étude d'alliages à base d'yttrium et de métaux de transition (titane et zirconium), dans le but d'obtenir un film getter moins réactif à température et pression ambiantes et aussi d'abaisser la température d'activation obtenue

pour l'yttrium pur. En effet, une température d'activation de l'yttrium détectée autour de 300 °C ne répondait pas au cahier des charges fixé (< 300°C). Les mesures de la température apparente d'activation, marquée par le début de sorption de O, pour plusieurs alliages avec différents taux d'yttrium (100 %, 74 % et 29 %) montrent une forte dépendance de ce taux sur la valeur de la température d'activation. Pour les matériaux $Y_{74}Ti_{26}$ et $Y_{29}Ti_{71}$, les valeurs de température d'activation sont respectivement de 260 °C et de 140 °C, à comparer avec 300 °C pour Y. Les hypothèses de la diminution de la valeur de la température d'activation pour les alliages Y-Ti sont multiples et peut-être liée à :

- l'influence du taux de porosité;
- la structure cristalline de l'alliage : la technique DRX montre des pics d'yttrium hexagonal pour les fortes concentrations d'yttrium dans l'alliage et de même pour le titane hexagonal, pour les compositions intermédiaires, c'est-à-dire pour un taux d'yttrium supérieur à 20 % et inférieur à 32 %, le film est considéré comme amorphe;
- un coefficient de diffusion de O plus élevé pour $Y_{29}Ti_{71}$ permettant ainsi d'augmenter le flux d'atomes de la surface vers le volume (pourtant, la vitesse de sorption de O dans la phase de cinétique de sorption constante est moins élevée pour $Y_{29}Ti_{71}$ que pour $Y_{74}Ti_{26}$).

La capacité de sorption de D entre les différents matériaux sont comparés à 400°C, c'est-à-dire en dessous de la température d'apparition des phénomènes de formation de cristallites de siliciures ou de détérioration du film par gonflement et désadhésion. Le rapport D/M est semblable pour les trois matériaux (de l'ordre de 0,04 à 0,07) et ceci pour des épaisseurs de films équivalentes. À 250 °C et dans les conditions expérimentales détaillées dans le chapitre 5, le film $Y_{29}Ti_{71}$ sorbe 11.10^{15} at/cm² de deutérium, ce qui représente environ 10 monocouches. Cette quantité est suffisante pour obtenir un vide pendant 10 ans dans une cavité d'encapsulation de quelques μ l.

Comme pour l'yttrium pur, est observée pour les films Y-Ti une plus faible capacité de sorption de deutérium sous D_2 à 2.10^{-4} mbar par rapport à celle de l'oxygène sous O_2 à 2.10^{-6} mbar, indiquant la forte réactivité de la surface getter aux gaz contenant de l'oxygène.

Les objectifs pour une application à visée industrielle dans le packaging MEMS semblent atteints en termes de température d'activation et de capacité de sorption.

Perspectives

Les travaux réalisés au cours de cette thèse viennent compléter les résultats sur l'étude des matériaux getter à base d'yttrium. Les résultats obtenus ici nous ont permis d'observer et d'analyser les mécanismes de sorption de l'oxygène et de l'hydrogène et plus généralement les alliages à base d'yttrium. Cependant, plusieurs pistes de recherche peuvent être approfondies ou complétées.

Dans ce manuscrit, nous avons étudié deux alliages, Y-Zr et Y-Ti, mais seulement quelques compositions ont pu être étudiées. Les résultats montrent pour Y-Ti que la composition joue un rôle important pour la température d'activation, en effet, elle est plus de 100 °C supérieure pour l'alliage composé de la plus grande quantité d'yttrium. Ainsi, étudier plus de compositions intermédiaires permettrait éventuellement d'approfondir la relation entre l'activation du matériau et sa stœchiométrie.

L'intérêt d'observer les films par microscopie électronique et notamment la taille de grains de ces mêmes alliages avec plusieurs compositions intermédiaires pourrait également permettre de trouver une relation entre la température d'activation, la capacité de sorption et la microstructure. De plus, des analyses par microscopie à force atomique (AFM) seraient intéressantes afin d'étudier l'impact de la rugosité de surface et de la microscopie électronique en transmission (MET) pourrait nous en apprendre plus sur la localisation en profondeur des espèces et l'organisation structurale des grains. Nous avons envisagé dans un proche futur de mettre en œuvre des techniques qui nous permettraient d'avoir une vue 3D et à l'échelle nanométrique des phénomènes mis en jeu. Des analyses pré et post recuit par sonde atomique tomographique (SAT) permettraient la localisation des espèces diffusantes au sein de la microstructure du matériau.

Ce travail met en lumière la pertinence et la puissance des techniques in situ mises en œuvre. Elles génèrent un gros volume de données (60 spectres pour 1 expérience NRA Real time) qui nécessitera dans un proche futur l'automatisation des traitements de données pour faciliter le tracé des profils en profondeur.

Une modélisation de la diffusion dans les structures colonnaires pourrait être un réel atout pour comprendre la dynamique de diffusion des espèces gazeuses dans ces films et également obtenir des coefficients de diffusion.

Dans la suite de cette perspective, une étude sur des films multicouches à base d'yttrium pourrait être très prometteuses. En effet, en sachant que l'yttrium est capable de sorber de l'hydrogène et de former un hydruure stable, il pourrait être envisagé de tra-

vailler sur un film Y-Ti/Y, où la couche d'yttrium instable à température et atmosphère ambiante est protégée par une couche d'alliage moins réactive mais tout autant capable de sorber des espèces gazeuses. Par ailleurs, des alliages ternaires pourraient également présenter un réel intérêt, en combinant les propriétés de chacun des métaux utilisés.

Enfin, nous avons étudié ces films dans des conditions se rapprochant des conditions de scellement du processus de fabrication industrielle, cependant, réaliser une intégration dans les conditions réelles serait un moyen de comparer les alliages à base d'yttrium avec des matériaux déjà utilisés dans le cadre de l'encapsulation sous vide.

Bibliographie

- [Bei13] V. Beix. "Etudes des procédés d'encapsulation hermétique au niveau du substrat par la technologie de transfert de films". Thèse de doct. Université Paris-Sud, 2013.
- [Bel+12] I. V. Belova et al. "The Harrison diffusion kinetics regimes in solute grain boundary diffusion". In : *Philosophical Magazine* 92.14 (2012), p. 1748-1763. doi : [10.1080/14786435.2012.657710](https://doi.org/10.1080/14786435.2012.657710).
- [Bel+15] T. Belhabib et al. "Lattice location and annealing behaviour of helium atoms implanted in uranium dioxide single crystals". en. In : *Journal of Nuclear Materials* 467 (déc. 2015), p. 1-8. doi : [10.1016/j.jnucmat.2015.09.001](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.09.001).
- [Ben+01] C. Benvenuti et al. "Influence of the elemental composition and crystal structure on the vacuum properties of Ti-Zr-V nonevaporable getter films". In : *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* 19.6 (nov. 2001), p. 2925-2930. doi : [10.1116/1.1414122](https://doi.org/10.1116/1.1414122).
- [Beng99] C. Benvenuti. "Molecular surface pumping : the getter pumps". In : CERN, 1999. doi : [10.5170/CERN-1999-005.43](https://doi.org/10.5170/CERN-1999-005.43).
- [Bes+21] C. Bessouet et al. "Electrical and ion beam analyses of yttrium and yttrium-titanium getter thin films oxidation". In : *J. Vac. Sci. Technol. B* 39 (2021), p. 54202. doi : [10.1116/6.0001084](https://doi.org/10.1116/6.0001084).
- [Bes21] C. Bessouet. "Nouveaux matériaux getter en couches minces à base d'éléments de transition et de terres rares pour l'encapsulation sous vide de MEMS". Thèse de doct. Université Paris-Saclay, 2021.
- [BH92] H.-S Bosch et G.M Hale. "Improved formulas for fusion cross-sections and thermal reactivities". In : *Nuclear Fusion* 32.4 (avr. 1992), p. 611-631. doi : [10.1088/0029-5515/32/4/I07](https://doi.org/10.1088/0029-5515/32/4/I07).
- [Bos+19] A. Bosseboeuf et al. "Effect of Environment on Activation and Sorption of Getter Alloys and Multilayers for Hybrid Wafer-level Vacuum Packaging". In : *Sensors and Materials* 31.9 (sept. 2019), p. 2825. doi : [10.18494/SAM.2019.2312](https://doi.org/10.18494/SAM.2019.2312).
- [Bu+12] J. G. Bu et al. "Preparation and sorption characteristics of Zr-Co-RE getter films". In : *Journal of Alloys and Compounds* 529 (juill. 2012), p. 69-72. doi : [10.1016/J.JALLCOM.2012.01.030](https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2012.01.030).

- [Cai+15] X. Cai et al. "Investigation of precipitation and growth behavior of Ti inclusions in tire cord steel". In : *Metallurgical Research & Technology* 112 (août 2015), p. 407. doi : [10.1051/meta1/2015023](https://doi.org/10.1051/meta1/2015023).
- [Chi+06] S. Y. Chiam et al. "Investigation of silicon diffusion into yttrium using x-ray photoelectron spectroscopy". In : *Applied Physics Letters* 88.1 (jan. 2006). doi : [10.1063/1.2159567](https://doi.org/10.1063/1.2159567).
- [CK01] P. Chiggiato et R. Kersevan. "Synchrotron radiation-induced desorption from a NEG-coated vacuum chamber". In : *Vacuum*. The Sixth European Vacuum Conference 60.1 (jan. 2001), p. 67-72. doi : [10.1016/S0042-207X\(00\)00247-5](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(00)00247-5).
- [CLB13] V. Chidambaram, X. Ling et C. Bangtao. "Titanium-Based Getter Solution for Wafer-Level MEMS Vacuum Packaging". In : *Journal of Electronic Materials* 42.3 (mars 2013), p. 485-491. doi : [10.1007/s11664-012-2350-9](https://doi.org/10.1007/s11664-012-2350-9).
- [CS16] K Chuntunov et J Setina. "Reactive getters for MEMS applications". In : *Vacuum* 123 (2016). doi : [10.1016/j.vacuum.2015.10.012](https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2015.10.012).
- [CS78] A. E. Curzon et O. Singh. "Thin film studies of yttrium, yttrium hydrides and yttrium oxide". en. In : *Journal of Physics F: Metal Physics* 8.8 (août 1978), p. 1619-1625. doi : [10.1088/0305-4608/8/8/003](https://doi.org/10.1088/0305-4608/8/8/003).
- [CS79] A. E. Curzon et O. Singh. "Electrical resistance studies of yttrium and the yttrium-hydrogen system". In : *Thin Solid Films* 57.1 (1979), p. 157-161. doi : [10.1016/0040-6090\(79\)90422-X](https://doi.org/10.1016/0040-6090(79)90422-X).
- [Do13] N. Do. "Étude de l'oxydation thermique du titane et du zirconium sous irradiation aux ions d'argon dans le domaine du MeV (E 15 MeV)". Thèse de doct. École polytechnique X, jan. 2013.
- [DP14] V. Dragoi et E. Pabo. "Wafer Bonding for MEMS Vacuum Packaging". In : *ECS Transactions* 64.1 (août 2014), p. 221-229. doi : [10.1149/06401.0221ecst](https://doi.org/10.1149/06401.0221ecst).
- [FC09] X. Feaugas et E. Conforto. "Influence de l'hydrogène sur les mécanismes de déformation et d'endommagement des alliages de titane et de zirconium". In : *PlastOx 2007 - Mécanismes et Mécanique des Interactions Plasticité - Environnement*. Place : Argelès-sur-Mer, France. EDP Sciences, 2009, p. 161-178. doi : [10.1051/ptox/2009012](https://doi.org/10.1051/ptox/2009012).
- [Ferg98] B. Ferrario. "Getter and getter pumps". In : *Foundations of vacuum science and technology* (1998). J.M Lafferty, Ed. John Wiley Sons, p. 261-315.
- [Fis51] J. C. Fisher. "Calculation of diffusion penetration curves for surface and grain boundary diffusion". In : *Journal of Applied Physics* 22.1 (1951), p. 74-77. doi : [10.1063/1.1699825](https://doi.org/10.1063/1.1699825).

- [Fis98] D. J. Fisher. "Diffusion in silicon : 10 years of research". In : 1998.
- [Fra+03] H G Francois-Saint-Cyr et al. "Diffusion of 18 elements implanted into thermally grown SiO₂". In : *J. Appl. Phys.* 94.12 (2003), p. 7.
- [Gan+09] Zhiyin Gan et al. "Getter free vacuum packaging for MEMS". In : *Sensors and Actuators A : Physical* 149.1 (jan. 2009), p. 159-164. doi : [10.1016/j.sna.2008.10.014](https://doi.org/10.1016/j.sna.2008.10.014).
- [Ger+01] A. Gerlach et al. "Gas permeability of adhesives and their application for hermetic packaging of microcomponents". en. In : *Microsystem Technologies* 7.1 (mars 2001), p. 17-22. doi : [10.1007/s005420000056](https://doi.org/10.1007/s005420000056).
- [GM09] H. Geiger et E. Marsden. "On a diffuse reflection of the α -particles". In : *Proc. R. Soc. Lond* (1909). doi : [10.1098/rspa.1909.0054](https://doi.org/10.1098/rspa.1909.0054).
- [Gur16] A. F. Gurbich. "SigmaCalc recent development and present status of the evaluated cross-sections for IBA". In : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*. The 22nd International Conference on Ion Beam Analysis (IBA 2015) 371 (mars 2016), p. 27-32. doi : [10.1016/j.nimb.2015.09.035](https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.09.035).
- [Had+18] E. Hadjixenophontos et al. "The role of surface oxides on hydrogen sorption kinetics in titanium thin films". en. In : *Applied Surface Science* 441 (mai 2018), p. 324-330. doi : [10.1016/j.apsusc.2018.02.044](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.044).
- [HGS84] H. T. G. Hentzell, C. R. M. Grovenor et D. A. Smith. "Grain structure variation with temperature for evaporated metal films". In : *Journal of Vacuum Science & Technology A* 2.2 (avr. 1984), p. 218-219. doi : [10.1116/1.572727](https://doi.org/10.1116/1.572727).
- [Hua+08] W. Huang et al. "Yttrium silicide formation and its contact properties on Si(100)". en. In : *Microelectronic Engineering* 85.1 (jan. 2008), p. 131-135. doi : [10.1016/j.mee.2007.04.144](https://doi.org/10.1016/j.mee.2007.04.144).
- [Hui+96a] J. N. Huiberts et al. "Synthesis of yttriumtrihydride films for ex-situ measurements". In : *Journal of Alloys and Compounds* 239.2 (1996), p. 158-171. doi : [10.1016/0925-8388\(96\)02286-4](https://doi.org/10.1016/0925-8388(96)02286-4).
- [Hui+96b] J. N. Huiberts et al. "Yttrium and lanthanum hydride films with switchable optical properties". In : *Nature* 380.6571 (1996), p. 231-234. doi : [10.1038/380231a0](https://doi.org/10.1038/380231a0).
- [Hun21] J. Hunt. "Fan-out Variations : Structures and Processes for Low and High Density". In : *IMAPS Device Packaging* (2021).
- [Jeo+06] J Jeon et al. "Demonstration of Pick and Place Assembly for Scaled MEMS Devices". In : *Microscopy and Microanalysis* 12.S02 (août 2006), p. 560-561. doi : [10.1017/S143192760606884X](https://doi.org/10.1017/S143192760606884X).

- [Jou+05] A Jourdain et al. "Mechanical and electrical characterization of BCB as a bond and seal material for cavities housing (RF-)MEMS devices". In : *Journal of Micromechanics and Microengineering* 15.7 (juill. 2005), S89-S96. doi : [10.1088/0960-1317/15/7/013](https://doi.org/10.1088/0960-1317/15/7/013).
- [KB93] A. J. Kellock et J. E. E. Baglin. "Absolute cross section for D(4He, D)4He forward scattering". In : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* 79.1 (juin 1993), p. 493-497. doi : [10.1016/0168-583X\(93\)95397-N](https://doi.org/10.1016/0168-583X(93)95397-N).
- [Kha88] D. Khatamian. "The HY (Hydrogen-Yttrium) system". In : *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* (1988). Vol.9, p. 252-253.
- [Kul09] R. Kullberg. "Review of vacuum packaging and maintenance of MEMS and the use of getters therein". In : *J. Micro/Nanolith. MEMS MOEMS* 8.3 (juill. 2009), p. 031307. doi : [10.1117/1.3158064](https://doi.org/10.1117/1.3158064).
- [Kut+23] C. Kutyla et al. "Hydrogen sorption in yttrium-based getter thin films". In : *Vacuum* 207 (jan. 2023), p. 111655. doi : [10.1016/j.vacuum.2022.111655](https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.111655).
- [Lem+23] S. Lemette et al. "Zr-Ti getter film integration in MEMS vacuum packaging". In : *Vacuum* 210 (avr. 2023), p. 111825. doi : [10.1016/j.vacuum.2023.111825](https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2023.111825).
- [Lem17] S. Lemette. "Encapsulation sous vide de micro-bolomètres à basse température". Thèse de doctorat. Orsay : Université Paris-Saclay, déc. 2017.
- [Lon+06] G. Longoni et al. "Stable and Reliable Q-Factor in Resonant MEMS with Getter Film". en. In : *2006 IEEE International Reliability Physics Symposium Proceedings*. San Jose, CA : IEEE, mars 2006, p. 416-420. doi : [10.1109/RELPHY.2006.251254](https://doi.org/10.1109/RELPHY.2006.251254).
- [Lya+04] A. Lyapin et al. "Ellipsometric and XPS study of the initial oxidation of zirconium at room temperature". en. In : *Surface and Interface Analysis* 36.8 (août 2004), p. 989-992. doi : [10.1002/sia.1819](https://doi.org/10.1002/sia.1819).
- [Mar+07] G. Martin et al. "Accurate automated non-resonant NRA depth profiling : Application to the low ^3He concentration detection in UO_2 and SiC ". In : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* 258.2 (mai 2007), p. 471-478. doi : [10.1016/j.nimb.2007.01.288](https://doi.org/10.1016/j.nimb.2007.01.288).
- [May99] M. Mayer. "SIMNRA, a simulation program for the analysis of NRA, RBS and ERDA". In : *AIP Conference Proceedings*. Denton, Texas (USA) : AIP, 1999, p. 541-544. doi : [10.1063/1.59188](https://doi.org/10.1063/1.59188).

- [Mic+15] I Miccoli et al. "The 100th anniversary of the four-point probe technique : the role of probe geometries in isotropic and anisotropic systems". In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 27.22 (juin 2015), p. 223201. doi : [10.1088/0953-8984/27/22/223201](https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/22/223201).
- [Mon+11] T. Mongstad et al. "A new thin film photochromic material : Oxygen-containing yttrium hydride". In : *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95.12 (2011), p. 3596-3599. doi : [10.1016/j.solmat.2011.08.018](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.08.018).
- [Mot+19] V. Motte et al. "Helium cluster nucleation and growth in implanted B₄C boron carbide". en. In : *Journal of Nuclear Materials* 514 (fév. 2019), p. 334-347. doi : [10.1016/j.jnucmat.2018.12.012](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.12.012).
- [MSL03] T. Marinis, Joseph W Soucy et Draper Laboratory. "Vacuum Packaging of MEMS Inertial Sensors". In : IMAPS 36th International Symposium on Microelectronics (2003).
- [MUY99] M. Miyake, Masayoshi Uno et Shinsuke Yamanaka. "On the zirconium-oxygen-hydrogen ternary system". In : *Journal of Nuclear Materials* 270.1-2 (avr. 1999), p. 233-241. doi : [10.1016/S0022-3115\(98\)00779-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(98)00779-X).
- [Nem19] V. Nemanič. "Hydrogen permeation barriers : Basic requirements, materials selection, deposition methods, and quality evaluation". en. In : *Nuclear Materials and Energy* 19 (mai 2019), p. 451-457. doi : [10.1016/j.nme.2019.04.001](https://doi.org/10.1016/j.nme.2019.04.001).
- [Nge+17] P. Ngene et al. "Metal-hydrogen systems with an exceptionally large and tunable thermodynamic destabilization". en. In : *Nature Communications* 8.1 (nov. 2017). Number : 1 Publisher : Nature Publishing Group, p. 1846. doi : [10.1038/s41467-017-02043-9](https://doi.org/10.1038/s41467-017-02043-9).
- [Oka11] H. Okamoto. "O-Y (Oxygen-Yttrium)". en. In : *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 32.6 (déc. 2011), p. 574-574. doi : [10.1007/s11669-011-9956-0](https://doi.org/10.1007/s11669-011-9956-0).
- [Per73] W. G. Perkins. "Permeation and Outgassing of Vacuum Materials". In : *Journal of Vacuum Science and Technology* 10.4 (juill. 1973), p. 543-556. doi : [10.1116/1.1318061](https://doi.org/10.1116/1.1318061).
- [PR08] J. A.R. Pacheco de Carvalho et A. D. Reis. "Differential cross-section measurements for the ¹²C(d, p)⁰₁₃C reaction and applications to surface analysis of materials". In : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* 266.10 (2008), p. 2263-2267. doi : [10.1016/j.nimb.2008.03.045](https://doi.org/10.1016/j.nimb.2008.03.045).
- [Proo2] A. Prodomidès. "Non-Evaporable Getter Thin Film Coatings for Vacuum Applications". Thèse de doct. Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, 2002.

- [RG86] R Reichl et K H Gaukler. "An investigation of air-grown Yttrium oxide and experimental determination of the sputtering yield and the elastic mean free path". In : *Applied Surface Science* 26 (1986), p. 196-210.
- [RKJ19] R. Ramesham, Richard Kullberg et Arthur Jonath. "Review of vacuum packaging and maintenance of MEMS and the use of getters therein". In : *J. Micro/Nanolith. MEMS MOEMS* (2019).
- [RPB57] S. Rubin, T. O. Passell et L. E. Bailey. "Chemical Analysis of Surfaces by Nuclear Methods". en. In : *Analytical Chemistry* 29.5 (mai 1957), p. 736-743. doi : [10.1021/ac60125a001](https://doi.org/10.1021/ac60125a001).
- [Rut+14] J. Rutkowski et al. "Towards a miniature atomic scalar magnetometer using a liquid crystal polarization rotator". en. In : *Sensors and Actuators A: Physical* 216 (sept. 2014), p. 386-393. doi : [10.1016/j.sna.2014.05.003](https://doi.org/10.1016/j.sna.2014.05.003).
- [Sal+90] G. Salomonsen et al. "Kinetics and mechanism of oxide formation on titanium, vanadium and chromium thin films". en. In : *Journal of the Less Common Metals* 158.2 (mars 1990), p. 251-265. doi : [10.1016/0022-5088\(90\)90060-W](https://doi.org/10.1016/0022-5088(90)90060-W).
- [She77] J. E. Shelby. "Molecular diffusion and solubility of hydrogen isotopes in vitreous silica". en. In : *Journal of Applied Physics* 48.8 (août 1977), p. 3387-3394. doi : [10.1063/1.324180](https://doi.org/10.1063/1.324180).
- [SKS18] J. Schnadt, J. Knudsen et A. Shavorskiy. "Thin-Film Growth and Oxidation of Surfaces Under Relevant Pressure Conditions". en. In : *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*. Elsevier, 2018, p. 699-710. doi : [10.1016/B978-0-12-409547-2.13748-5](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.13748-5).
- [Smi73] T. Smith. "Oxidation of titanium between 25°C and 400°C". en. In : *Surface Science* 38.2 (juill. 1973), p. 292-312. doi : [10.1016/0039-6028\(73\)90163-5](https://doi.org/10.1016/0039-6028(73)90163-5).
- [Spa+06] D. Sparks et al. "An all-glass chip-scale MEMS package with variable cavity pressure". In : *Journal of Micromechanics and Microengineering* 16.11 (nov. 2006), p. 2488-2491. doi : [10.1088/0960-1317/16/11/033](https://doi.org/10.1088/0960-1317/16/11/033).
- [SR15] D. Sohrabi Baba Heidary et C. Randall. "Analysis of the degradation of BaTiO₃ resistivity due to hydrogen ion incorporation : Impedance spectroscopy and diffusion analysis". In : *Acta Materialia* 96 (sept. 2015), p. 344-351. doi : [10.1016/j.actamat.2015.05.026](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.05.026).
- [Ten11] L. Tenchine. "Effet getter de multicouches métalliques pour des applications MEMS. Etude de la relation Elaboration - Microstructure - Comportement". fr. Thèse de doct. Université de Grenoble, jan. 2011. url : <https://theses.hal.science/tel-00609077> (visité le 10/07/2023).

- [Wan+10] K. Wang et al. "Thermodynamic description of the Ti-H system". en. In : *Calphad* 34.3 (sept. 2010), p. 317-323. doi : [10.1016/j.calphad.2010.07.001](https://doi.org/10.1016/j.calphad.2010.07.001).
- [Wip01] H. Wipf. "Solubility and Diffusion of Hydrogen in Pure Metals and Alloys". en. In : *Physica Scripta T94.1* (2001), p. 43. doi : [10.1238/Physica.Topical.094a00043](https://doi.org/10.1238/Physica.Topical.094a00043).
- [Xu+16] Y. Xu et al. "ZrCoCe Getter Films for MEMS Vacuum Packaging". In : *Journal of Electronic Materials* 45.1 (jan. 2016). Publisher : Springer Science and Business Media LLC, p. 386-390. doi : [10.1007/S11664-015-4098-5](https://doi.org/10.1007/S11664-015-4098-5).
- [Yoo+11] S. Yoon et al. "Analysis and wafer-level design of a high-order silicon vibration isolator for resonating MEMS devices". In : *Journal of Micromechanics and Microengineering* 21.1 (jan. 2011), p. 015017. doi : [10.1088/0960-1317/21/1/015017](https://doi.org/10.1088/0960-1317/21/1/015017).
- [YZ05] J. Yufeng et J. Zhang. "MEMS Vacuum Packaging Technology and Applications". In : *2005 6th International Conference on Electronic Packaging Technology*. Place : Shenzhen, China. IEEE, 2005, p. 1-5. doi : [10.1109/ICEPT.2005.1564710](https://doi.org/10.1109/ICEPT.2005.1564710).
- [Zek+13] J. Zekry et al. "Design, fabrication and testing of wafer-level thin film vacuum packages for MEMS based on nanoporous alumina membranes". en. In : *Sensors and Actuators A : Physical* 189 (jan. 2013), p. 218-232. doi : [10.1016/j.sna.2012.09.034](https://doi.org/10.1016/j.sna.2012.09.034).
- [ZW11] G. Zhang et Y. Wang. "Critical exponent for nonlocal diffusion equations with Dirichlet boundary condition". In : *Mathematical and Computer Modelling* 54.1-2 (2011). Publisher : Elsevier Ltd, p. 203-209. doi : [10.1016/j.mcm.2011.02.002](https://doi.org/10.1016/j.mcm.2011.02.002).