Thèse de doctorat

Pour obtenir le grade de Docteur de

l'UNIVERSITE POLYTECHNIQUE HAUTS-DE-FRANCE

et l'INSA HAUTS-DE-FRANCE

Préparée au Laboratoire d'Electronique et de Technologie de l'Information (LETI CEA TECH, Grenoble)

Discipline, spécialité selon la liste des spécialités pour lesquelles l'Ecole Doctorale est accréditée :

Electronique, microélectronique, nanoélectronique et micro-ondes

Présentée et soutenue par SAUZE Laura

Le 18/01/2022, à Grenoble

Ecole doctorale : Ecole Doctorale Polytechnique Hauts-de-France (ED PHF)

Unité de recherche : Institut d'Electronique de Micro-Electronique et de Nanotechnologie - Département d'Opto-Acousto-Electronique (IEMN DOAE - UMR 8520)

Élaboration et caractérisation de couches minces de $LiNbO_3$ obtenues par pulvérisation cathodique et ablation laser pulsée

JURY

Président du jury	BALLANDRAS Sylvain	Directeur général freque|n|cys, Besançon
Rapporteur	GUILLOUX-VIRY Maryline	Professeur des universités, Université de Rennes
Rapporteur	TRISTANT Pascal	Professeur des universités, Université de Limoges
Examinateur	LEMEE Nathalie	Maitre de conférence-HdR, Université de Picardie Jules Verne
Examinateur	BALLANDRAS Sylvain	Directeur général freque|n|cys, Besançon
Examinateur	RADU Ionut	Directeur R&D SOITEC, Crolles
Directeur de thèse	REMIENS Denis	Professeur des universités, Université Polytechnique Hauts-de France
Encadrant CEA	DUPONT Florian	Ingénieur de recherche, CEA Leti Grenoble
Co-Encadrante CEA	BOUSQUET Marie	Ingénieur de recherche, CEA Leti Grenoble

Tout d'abord, je souhaiterais remercier les personnes ayant permis la réalisation de ce travail de thèse et notamment mon directeur le professeur Denis Remiens pour m'avoir encadré et soutenue malgré l'éloignement et le peu de rencontres physique au vu du contexte sanitaire. Je souhaiterais aussi remercier mes encadrants CEA dont Guillaume, qui m'a lancé sur les rails en début de thèse, Marie, qui a pris le temps de suivre mon travail et enfin Florian, qui m'a accompagné sur le chemin jusqu'à la fin. Enfin, je remercie aussi ma direction dont Philippe, chef de laboratoire au service de dépôt succédant à Cécile, pour m'avoir accueillie dans l'équipe et avoir permis la réalisation de cette thèse.

Je voudrai adresser mes remerciements à Mme Maryline Guillaux-Viry et M. Pascal Tristant d'avoir acceptés d'être rapporteurs de ce manuscrit de thèse. Merci aussi à M. Sylvain Ballandras d'avoir accepté de présider le jury le jour de la soutenance et à Mme Nathalie Lemée et M. Ionut Radu pour leur présence en tant que membre de jury.

De plus, je voudrais remercier toutes les personnes du CEA qui m'ont aidés au cours de ces trois dernières années. Les experts en dépôt dont Magali et Mathieu qui m'ont tout appris sur la pulvérisation cathodique depuis mon stage de fin d'étude ainsi que Jean-Baptiste et Jérémy ; Christophe, Johnny et Jouhaiz qui m'ont appris la version (presque) 100% manuelle. Les experts en caractérisations en salle blanche Agathe, Damien, Jérôme, Simona et Yann ; à la plateforme de nanocaractérisation Christophe, Denis, François, Jean-Paul, Nicolas et Roselyne. Un grand merci tout particulier à Nicolas qui m'a fait découvrir la multitude d'analyses possible avec un tube à Rayons-X. Merci aussi aux membres du laboratoire des composants silicium dont Alice qui m'a montré le processus de réalisation de résonateur acoustique et Alexandre pour son expertise permettant leur modélisation et caractérisation. Enfin merci à Aomar pour son savoir et sa disponibilité alors qu'il n'était plus sur le centre.
Merci à toutes les personnes que je n'ai pas citées mais qui ont pris part à ce travail, a tous les alternants, stagiaires, doctorants ou post-doctorants, permanents ou non permanents. Mais aussi, à celles extérieures au domaine scientifique de cette thèse dont Safia, avec qui les sujets de discussion philosophiques ne manques jamais. Une pensée particulière pour les membres du bureau 425 : Myriam, Tom et Victor pour les heures passées ensemble dans et hors du bureau.

Enfin, je souhaiterais remercier du fond du cœur ma maman Martine, mon papa Yvon ainsi que ma petite sœur Elsa. Toujours présents pour me soutenir et me faire rire, ils sont sans aucun doute le moteur m'ayant permis d'avancer pendant cette thèse. Un grand merci à Vivien pour son soutien au quotidien et sa famille pour tous les bons moments passés ensemble.

En un mot : merci.

Abréviations

4G, 5G : 4^{th} et 5^{th} generation of mobile application
AFM : Atomic Force Microscopy
ALD : Atomic Layer Deposition
BAW : Bulk Acoustic Wave
CTE : Coefficient of Thermal Expansion
CVD : Chemical Vapour Deposition
DRIE : Deep Reactive-Ion Etching
ESCA : Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
FBAR (ou TFBAR) : thin-Film Bulk Acoustic Resonator
FWHM : Full Width at Half Maximum
GI-XRD : Grazing Incident XRD
HR-XRD : High Resolution XRD
IDTs : InterDigitated Transducers
I.H.P.SAW : Incredible High Performance-SAW
IP : In Plane
L.L.SAW : Leaky Longitudinal SAW
LPE : Liquid Phase Epitaxy
MBE : Molecular Beam Epitaxy
MOCVD : Metal Organic CVD
PLD : Pulsed Laser Deposition
PV : Peak to Valley
PVD : Physical Vapour Deposition
POI : Piezoelectric on Insulator
RBS : Rutherford Backscattering Spectroscopy
RC : Rocking Curve
RMS : Root Mean Square
RSM : Recriprocal Space Map
RF : Radio-Frequency
RX : Rayons-X
SAW : Surface Acoustic Wave
SEM : Scanning Electron Microscopy
SIMS : Secondary-Ion mass spectrometry
SMR : Solidly Mounted Resonator
SOI : Silicon on Insulator
TC-SAW : Temperature Compensated SAW
TCF : Temperature Coefficient of Frequency
ToF-SIMS : Time of Flight SIMS
STEM : Scanning Transmission Electron Microscopy
XBAR : laterally eXcited Bulk Acoustic wave Resonator
XPS : X-ray Photoelectrons Spectroscopy
XRD : X-Ray Diffraction
XRR : X-Ray Reflectivity

Sommaire

Introduction générale **1**

1 Etat de l'art **3**
Introduction . . . 4
1.1 Les filtres et la 5G . . . 5
1.1.1 Présentation des filtres . . . 5
1.1.2 La piézoélectricité . . . 7
1.1.3 Les filtres acoustiques . . . 11
1.1.4 Solutions pour répondre à la nouvelle demande . . . 16
1.2 Le niobate de lithium . . . 20
1.2.1 Présentation . . . 20
1.2.2 Techniques de synthèse et mécanismes de croissance des couches minces . . . 24
1.2.3 Etat de l'art de la synthèse de couche mince de $LiNbO_3$ . . . 29
1.3 Problématique et axes de travail . . . 36
Conclusion . . . 37

2 Etude des couches de $LiNbO_3$ obtenues par pulvérisation cathodique **47**
Introduction . . . 49
2.1 Etude de couche mince de niobate de lithium sans recuit . . . 51
2.1.1 Présentation des échantillons : substrat et cible . . . 51
2.1.2 Propriétés de la couche mince de $LiNbO_3$ non recuite sur SiO_2/Si . . . 51
2.1.3 Conclusion de l'étude de la couche sans recuit . . . 53
2.2 Modification de la rampe de montée en température et de la température de recuit . . . 54
2.2.1 Présentation de l'étude . . . 54
2.2.2 Influence de la rampe de montée en température pour une température fixée à 950°C 56
2.2.3 Modification de la température de recuit pour deux rampes de montées en température 63
2.2.4 Conclusion de l'étude des couches recuites in-situ . . . 68
2.3 Recuit rapide avec une rampe de montée en température fixe . . . 70
2.3.1 Présentation de l'étude . . . 70
2.3.2 Influence d'un recuit rapide à haute température sur les couches amorphes . . . 71
2.3.3 Conclusion de l'étude des couches recuites avec un recuit rapide . . . 76
2.4 Discussion sur l'influence du budget thermique sur les propriétés physico-chimiques des couches recuites . . . 77
2.5 Dépôt sur platine et caractérisation électrique préliminaire . . . 79
2.5.1 Présentation de l'étude . . . 79
2.5.2 Analyse XRD de la couche après dépôt . . . 79
2.5.3 Analyse XRD de la couche après recuit . . . 80
2.5.4 Caractérisation ferroélectrique . . . 80
2.5.5 Conclusion de l'étude de la couche déposée sur sous-couche conductrice . . . 82
Conclusion . . . 83

3 Elaboration par PLD de couches de $LiNbO_3$ sur substrats monocristallins **87**
Introduction . . . 88
3.1 Homoépitaxie de $LiNbO_3$ sur substrats monocristallins de $LiNbO_3$ . . . 89
3.1.1 Préambule . . . 89
3.1.2 Etude de l'influence des paramètres de dépôts sur la croissance . . . 90
3.1.3 Etude de l'influence de l'orientation cristalline du substrat . . . 106
3.1.4 Conclusion de l'étude des dépôts sur substrats $LiNbO_3$ . . . 115

3.2 Hétéroépitaxie de $LiNbO_3$ sur substrats monocristallins de Al_2O_3 . . . 117
3.2.1 Préambule . . . 117
3.2.2 Etude de l'influence des paramètres de dépôts sur la croissance . . . 117
3.2.3 Etude de l'influence de l'orientation cristalline du substrat . . . 123
3.2.4 Conclusion de l'étude des dépôts sur substrats Al_2O_3 . . . 127
Conclusion . . . 128

4 Elaboration par PLD de $LiNbO_3$ sur couches conductrices 133
Introduction . . . 135
4.1 Présentation de l'étude . . . 136
4.2 Etude des propriétés des couches minces de $LiNbO_3$ déposées sur Pt / $LiNbO_3$ X et Y-cut . 139
4.2.1 Propriétés structurales - Analyse XRD . . . 139
4.2.2 Composition chimique - Analyse ToF-SIMS . . . 142
4.2.3 Propriétés morphologiques . . . 142
4.2.4 Conclusion de l'étude des couches minces de $LiNbO_3$ déposées sur Pt / $LiNbO_3$ X et Y-cut . . . 144
4.3 Etude des propriétés des couches minces de $LiNbO_3$ déposées sur Pt / Al_2O_3 X, Y et Z-cut 146
4.3.1 Propriétés structurales - Analyse XRD . . . 146
4.3.2 Composition chimique - Analyse ToF-SIMS . . . 149
4.3.3 Propriétés morphologiques . . . 150
4.3.4 Conclusion de l'étude des couches minces de $LiNbO_3$ déposées sur Pt / Al_2O_3 X, Y et Z-cut . . . 152
4.4 Etude préliminaire des propriétés de couche mince de $LiNbO_3$ déposée sur RuO_2 / Ru / Si 154
4.4.1 Propriétés structurales - Analyse XRD . . . 154
4.4.2 Composition chimique - Analyse ToF-SIMS . . . 155
4.4.3 Conclusion de l'étude préliminaire des propriétés de couche mince de $LiNbO_3$ déposée sur RuO_2 / Ru / Si . . . 155
4.5 Etude des propriétés de couche mince de $LiNbO_3$ déposée sur Pt / Si . . . 156
4.5.1 Propriétés structurales - Analyse XRD . . . 156
4.5.2 Composition chimique - Analyse ToF-SIMS . . . 158
4.5.3 Propriétés morphologiques . . . 159
4.5.4 Conclusion de l'étude des propriétés de couche mince de $LiNbO_3$ déposée sur Pt / Si 161
4.6 Caractérisations électriques et intégration . . . 162
4.6.1 Cycles ferroélectriques . . . 162
4.6.2 Mesures RF . . . 162
4.6.3 Intégration FBAR . . . 165
4.6.4 Conclusions des caractérisations électriques des couches de $LiNbO_3$ . . . 166
Conclusion . . . 167

Conclusion générale et perspectives 171

5 Annexes 177
Annexe I : Techniques de caractérisations physico-chimiques étudiées . . . 178
Annexe II : Fiche ICDD $LiNbO_3$ 04-009-5526, Pt 00-004-0802, Al_2O_3 00-046- 1212 . . . 183
Annexe III : Cartographies de l'espace réciproque des couches homoépitaxiées de $LiNbO_3$ . . . 189
Annexe IV : Propriétés de la couche de platine avant dépôt de $LiNbO_3$ . . . 191

Table des figures 197

Liste des tableaux 203

Abstract 207

Introduction générale

Le marché des objets connectés est en pleine expansion depuis les 10 dernières années. Qu'ils soient utilisés pour la domotique (maison connectée), les loisirs (sport), la géolocalisation (GPS), le transfert de données (Bluetooth), les transports (voitures autonomes) ou encore la télécommunication, leur nombre est en constante évolution. Cette tendance visant à connecter un grand nombre d'objets est appelé l'internet des objets (IoT pour Internet of Things). Afin de permettre au réseau de supporter l'augmentation du nombre d'objets connectés du nombre d'utilisateurs et de données échangées, des mises à jour des réseaux et des composants électroniques sont nécessaires.

Ainsi, la $5^{ème}$ génération de réseaux mobiles (aussi appelée 5G) va progressivement se développer dans le monde. La 5G se veut évolutive, c'est pourquoi sa normalisation au niveau international et le détail de ses fonctionnalités sont encore en cours de définition. Les principaux objectifs étant : l'augmentation des débit partagés (permettant d'envoyer et de recevoir plus de données simultanément), une meilleure fiabilité et réactivité du réseau (permettant de réduire la latence), une adaptation au nombre croissant d'objet connectés (permettant de maintenir le déploiement de l'internet des objets).

Les filtres Radiofréquence (RF) sont un des composants électroniques constituant les objets connectés permettant de filtrer les données échangées entre utilisateurs. Avec le déploiement de la 5G, de nouvelles bandes de fréquences devront être adressées par ces filtres : 700 MHz attribuée en 2015 (basse fréquence donc faible débit mais portée longue distance et forte pénétration dans les bâtiments), 3,5 GHz attribuée en 2020 (ratio portée/débit le plus intéressant) et 26 GHz encore non attribuée (utilisée pour leur fort débit).

Deux technologies de filtres RF sont actuellement utilisées : les filtres dits à ondes acoustiques de surface ou à ondes acoustique de volume. Par exemple, les filtres à ondes acoustiques de volume actuels sont réalisés avec une couche de nitrure d'aluminium (AlN) : matériau piézoélectrique conférant aux filtres leur propriété de résonance. Avec les nouvelles exigences liées au développement de la 5G (augmentation de la fréquence de résonance et de la largeur de bande passante), les filtres à base d'AlN pourraient ne plus être suffisamment performants dans les années à venir. Bien que des solutions pour optimiser ses performances soient envisagées (dopage avec d'autres éléments ou optimisation de la qualité cristalline), une autre voie d'amélioration est possible : l'étude d'un autre matériau piézoélectrique.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le contexte de développement de la 5G et des modifications des performances des filtres RF quelle impose. Un matériau alternatif au nitrure d'aluminium est étudié : le niobate de lithium $LiNbO_3$. Ses propriétés piézoélectriques et acoustiques théoriques font de lui un candidat pour remplacer le nitrure d'aluminium. De plus, il a déjà fait ses preuves lorsqu'il est utilisé sous forme de tranche monocristalline (pouvant être obtenues par la technologie Smart-Cut®). Ainsi, les filtres réalisés à base de $LiNbO_3$ peuvent répondre en partie aux nouvelles exigences de la 5G.

Le niobate de lithium peut aussi être utilisé pour réaliser des filtres RF sous forme de couches minces. Ainsi, il pourrait être synthétisé en tant que couche mince sur différentes natures de substrats et de sous-couches. Les filtres réalisés pourraient alors avoir des performances supérieures (plus haute fréquence de résonance et plus grande largeur de bande passante). Cependant, la synthèse en couche mince de $LiNbO_3$ est complexe, notamment à cause des atomes de lithium qui ont tendance à diffuser facilement et donc à modifier la stoechiométrie finale de la couche. De plus, afin de pouvoir maximiser les performances finales du filtre RF, la couche doit répondre à un cahier des charges contraignant comme : être cristalline (suivant une orientation préférentielle), être stoechiométrique, ne pas avoir de défauts (à l'interface avec le substrat ou bien dans la couche comme des fissures) ou encore être faiblement rugueuse.

Afin d'étudier le dépôt de couches de niobate de lithium, deux techniques de synthèse sont utilisées : la pulvérisation cathodique (technique maitrisée pour le dépôt d'AlN) et l'ablation laser pulsée (technique récemment développée pour une utilisation industrielle). Les propriétés physicochimiques des couches seront analysées via différentes techniques de caractérisations telles que la diffraction des rayons-X, la microscopie à force atomique, la microscopie électronique à balayage, la microscopie électronique en transmission, la

spectroscopie Raman et la spectrométrie de masse des ions secondaires. Elles seront comparées aux critères pouvant permettre de réaliser des filtres hautes performances et les propriétés piézoélectriques de certaines couches ainsi que leurs réponses électriques seront évaluées.

Le premier chapitre sera consacré à la présentation du sujet divisé en deux grandes parties. Ainsi, dans un premier temps, les filtres RF et la 5G seront décrits. Le phénomène de la piézoélectricité sera abordé afin de pouvoir présenter les filtres et plus précisément les filtres acoustiques ainsi que les modifications nécessaires pour répondre aux nouveaux besoins de la 5G. Ensuite, le niobate de lithium sera présenté ainsi qu'un état de l'art de sa synthèse en couche minces. Enfin, la problématique et les axes de travail seront énoncés.

Dans un premier temps, la synthèse de couches minces de $LiNbO_3$ par pulvérisation cathodique sera étudiée. Ainsi, le chapitre 2 sera consacré à l'étude de l'influence du type et des conditions de recuit sur les propriétés physico-chimiques des couches amorphes. Les propriétés ferroélectriques des couches seront évaluées.

Dans un second temps, une seconde technique de dépôt sera utilisée afin de réaliser des couches minces de $LiNbO_3$: l'ablation laser pulsée. Dans le chapitre 3, des substrats $LiNbO_3$ et Al_2O_3 seront utilisés et l'influence des paramètres de dépôts, de la nature du substrat et de son plan de coupe cristallin sur les propriétés physicochimiques des couches sera étudiée.

Enfin, les propriétés piézoélectriques des couches déposées par ablation laser pulsée seront analysées. Pour cela, des couches minces de $LiNbO_3$ seront déposées sur différentes natures de substrats avec une électrode inférieure dans le chapitre 4. L'influence de la nature du substrat et son plan de coupe sur les propriétés physico-chimiques des couches sera étudiée. De plus, des cycles d'hystérésis, des mesures électriques et un résonateur acoustique seront réalisés.

Pour finir, les résultats obtenus au cours de ce travail seront présentés en conclusion. Des perspectives et optimisations seront évoquées dans l'objectif d'une utilisation industrielle des couches minces de niobate de lithium.

Chapitre 1

Etat de l'art

Table des matières

Introduction **4**
1.1 Les filtres et la 5G **5**
1.1.1 Présentation des filtres 5
1.1.1.1 Définition des filtres 5
1.1.1.2 Définition des résonateurs acoustiques et propagation des ondes 6
1.1.2 La piézoélectricité 7
1.1.2.1 Définition 8
1.1.2.2 Conditions cristallographiques 8
1.1.2.3 Applications 11
1.1.3 Les filtres acoustiques 11
1.1.3.1 Grandeurs caractéristiques des filtres 11
1.1.3.2 Les résonateurs de type SAW 12
1.1.3.3 Les résonateurs de type BAW 13
1.1.3.4 Modifications liées à la 5G 14
1.1.4 Solutions pour répondre à la nouvelle demande 16
1.1.4.1 Première solution : amélioration des performances de l'AlN 16
1.1.4.2 Utilisation de couches minces monocristallines 17
1.2 Le niobate de lithium **20**
1.2.1 Présentation 20
1.2.1.1 Description cristallographique 20
1.2.1.2 Propriétés physico-chimiques 21
1.2.1.3 Plans de coupe 22
1.2.1.4 Économie et environnement 24
1.2.2 Techniques de synthèse et mécanismes de croissance des couches minces 24
1.2.2.1 La pulvérisation cathodique 24
1.2.2.2 L'ablation laser pulsée 26
1.2.3 Etat de l'art de la synthèse de couche mince de $LiNbO_3$ 29
1.2.3.1 Dépôt de couche minces de niobate de lithium 29
1.2.3.2 Synthèse par pulvérisation 32
1.2.3.3 Synthèse par ablation laser 34
1.2.3.4 Etat de l'art des résonateurs acoustiques réalisés à partir de $LiNbO_3$ . . 35
1.3 Problématique et axes de travail **36**
Conclusion **37**

Introduction

Le marché des objets connectés est en pleine expansion depuis les 10 dernières années. Qu'ils soient utilisés pour la domotique (maison connecté), les loisirs (sport), les transports ou encore la télécommunication, ils ont tous des éléments en commun garants de leur bon fonctionnement.
Les filtres Radiofréquence (RF) sont un des constituants des objets connectés. Ils permettent d'isoler des bandes de fréquences utiles pour communiquer des données. Les filtres sont composés de plusieurs résonateurs piézoélectriques. Leurs performances varient en fonction entre autres de leur architecture et des matériaux les constituants.

Le développement de la cinquième génération de réseau internet (5G) est liée à l'augmentation du nombre d'utilisateurs et du nombre d'objets connectés utilisant le réseau. De ce fait, des nouvelles contraintes apparaissent pour les constructeurs de composants électroniques. Une augmentation de la fréquence de résonance ainsi qu'une augmentation de la largeur de la bande passante font partie des nouvelles exigences auxquelles les filtres RF doivent répondre.

Le coeur des résonateurs est composé d'une couche piézoélectrique. Le nitrure d'aluminium (AlN) est le matériau utilisé massivement aujourd'hui. Grâce à ses propriétés intrinsèques, il permet de réaliser des filtres de qualité pour les applications 4G. Néanmoins, le développement de la 5G repousse les performances des filtres à base d'AlN à leurs limites. Deux voies s'ouvrent alors : poursuivre les études pour améliorer les performances piézoélectriques (comme le coefficient de couplage) des couches d'AlN ou se tourner vers un nouveau matériau.
Dans le cadre de la recherche de candidat potentiel à l'AlN, pour les applications hautes fréquences, le niobate de lithium $LiNbO_3$ est identifié. Grâce à ses propriétés piézoélectriques (coefficient de couplage électromécanique) et à la grande vitesse de propagation des ondes acoustiques, il pourrait être utilisé pour diverses applications comme l'optique ou l'acoustique. Cependant, sa synthèse en couche mince est complexe. Des couches stoechiométriques, épitaxiées et sans défauts sont nécessaires pour les applications acoustiques. C'est pour cela que des tranches monocristallines de $LiNbO_3$ sont parfois utilisées.

Dans ce chapitre, les notions utiles à la compréhension de la problématique sont présentées. Ainsi, dans un premier temps, les filtres RF seront définis ainsi que la 5G.
Les notions de piézoélectricité nécessaires à la compréhension du principe de fonctionnement des filtres RF seront abordées. Les différentes familles de filtres seront présentées puis les deux types de résonateurs acoustiques principalement étudiées par la suite seront définies ainsi que les grandeurs qui leurs sont associées. La problématique liée au développement du réseau 5G sera énoncée ainsi que la présentation de la solution actuelle et des nouvelles solutions qui peuvent être apportées.
Ensuite, le matériau identifié pour ces applications, le niobate de lithium, sera présenté. Ses propriétés (structurales et piézoélectriques) seront décrites avant de détailler les différentes voies de synthèse en couche minces. Ensuite, les mécanismes généraux de croissances des couches seront abordés. Enfin, les principales problématiques et les axes de travail de cette thèse seront présentés.

1.1 Les filtres et la 5G

1.1.1 Présentation des filtres

1.1.1.1 Définition des filtres

Les systèmes de transmission radio sans fil (comme les objets connectés), fonctionnent avec des outils de filtrage du signal : les filtres. Il existe quatre types de filtration possible en fonction de l'acceptation ou du rejet du signal (Fig. 1.1).

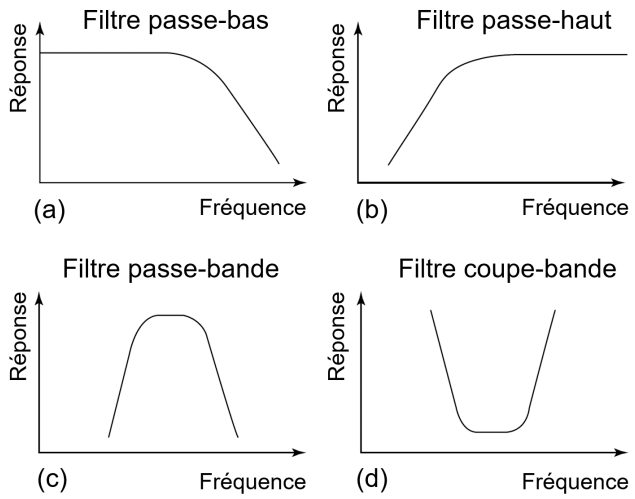


FIGURE 1.1 – Schéma représentant les quatre familles de filtres [1].

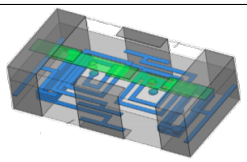
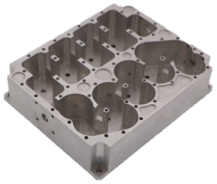
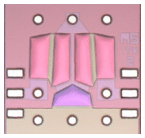
— **Les filtres passe-bas** : rejettent les fréquences supérieures à une fréquence seuil et laissent passer celles en-dessous (Fig. 1.1 (a)).
— **Les filtres passe-haut** : contrairement au passe-bas, laissent passer les fréquences au-dessus d'une fréquence seuil et rejettent celles en-dessous (Fig. 1.1 (b)).
— **Les filtres passe-bande** : laisse passer les fréquences comprises entre deux valeurs seuils et rejettent les autres (Fig. 1.1 (c)).
— **Les filtres coupe-bande** : contrairement aux passe-bandes, rejettent les fréquences comprises entre deux valeurs seuils et laissent passer toutes les autres (Fig. 1.1 (d)).

En fonction de l'application, les filtres peuvent être soumis à des exigences de tailles, prix et performances différentes. Pour répondre à la variété d'applications adressées par les filtres, il existe différentes technologies de filtrage (Tab. 1.1).

Le point commun à ces différentes technologies de filtrage est la présence d'éléments résonants. Un filtre résulte de l'association d'éléments résonants. Dans le cadre de cette thèse, l'application visée est les filtres acoustiques. Les filtres acoustiques, basés sur des matériaux piézoélectriques, sont réalisés à partir d'une agrégation de plusieurs résonateurs acoustiques. Cette agrégation peut être réalisée de deux manières (Fig. 1.2).

Les filtres en échelles sont les premiers à avoir été étudiés (en 1927 [3]) avant le développement des filtres en treillis (en 1929 [4]). La différence d'arrangement des résonateurs a des conséquences sur la sélectivité et le niveau de rejet finale du filtre. Ainsi, la sélectivité d'un filtre en échelle est meilleure mais le filtre en treillis permet de meilleurs rejets [5].
Dans le cadre de cette thèse, les filtres à ondes acoustiques, basés sur les matériaux piézoélectriques ont été étudiés. Dans les paragraphes suivants seront présentés les notions de piézoélectricité, les types de résonateurs acoustiques, leurs avantages / inconvénients, ainsi que les adaptations liées à la 5G.

TABLEAU 1.1 – Les principales technologies de filtrage – avantages et inconvénients.

Technologie de filtrage	Illustration	Avantage	Inconvénient
Filtres L-C		Conception flexible et automatisée	Fortes pertes (Q = 10-100 à 2 GHz)
Filtres céramiques		Très bonnes performances	Volumineux pour des fréquences < 10 GHz
Filtres à cavités micro-ondes		Excellentes performances	Encombrants
Filtres acoustiques		Compacts et très bonnes performances	

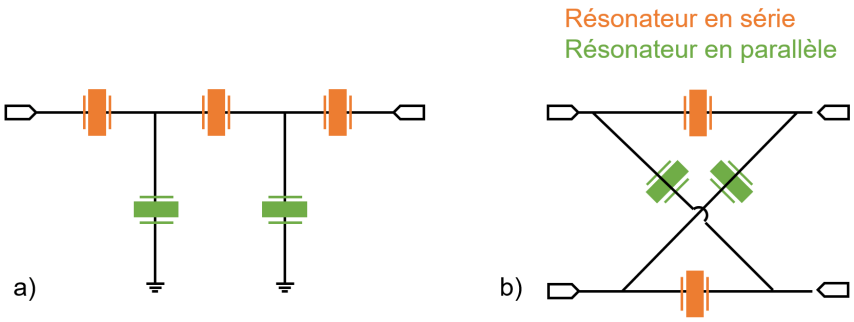


FIGURE 1.2 – Schéma électrique d'un filtre (a) en échelle et (b) en treillis en fonction de l'arrangement des résonateurs [2].

1.1.1.2 Définition des résonateurs acoustiques et propagation des ondes

Les résonateurs acoustiques, qui sont les constituants des filtres, permettent de convertir un signal électrique en ondes élastiques. Ils sont classés en différentes familles en fonction de la propagation des ondes :

- Les résonateurs à ondes acoustiques de **volume** BAW,
- Les résonateurs à ondes acoustiques de **surface** SAW,
- Les résonateurs à ondes acoustiques de **plaques** (par exemple Lamb).

Les résonateurs acoustiques sont tous basés sur les effets piézoélectriques direct et inverse (Fig. 1.3).

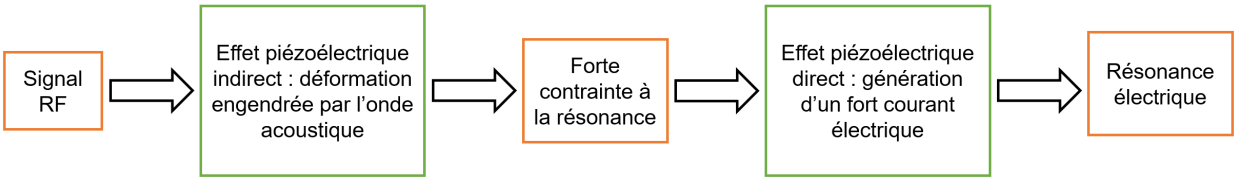


FIGURE 1.3 – Principe de fonctionnement des résonateurs à ondes acoustiques [6].

L'application d'un signal électrique RF, via l'effet piézoélectrique indirect, conduit à la déformation du matériau. A la résonance, il est fortement contraint. Sa déformation entraine, via l'effet piézoélectrique direct, la génération d'un courant électrique. La résonance électrique est alors atteinte.

Les différents résonateurs possèdent chacun des avantages et inconvénients notamment liés à leur complexité. Ils peuvent être placés sur un graphique représentant leurs performances : largeur de bande passante et fréquence de résonance (Fig. 1.4).

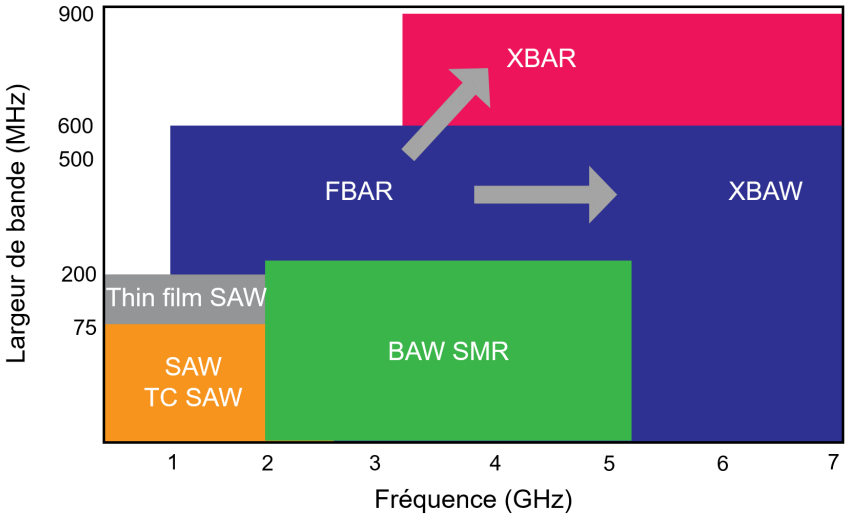


FIGURE 1.4 – Répartition des différentes technologies de filtrages acoustiques en fonction des largeurs de bandes atteignables et des fréquences de résonances [7].

Les SAW (en orange et en gris) sont les résonateurs permettant d'atteindre des fréquences de résonances jusqu'à 2 GHz et des bandes passantes jusqu'à 200 MHz. Du fait de leur architecture, ils possèdent les valeurs les plus faibles. Cependant, ils sont plus simples de réalisation et moins chers. Leur structure sera détaillée par la suite.

Dans les mêmes ordres de grandeurs de largeur de bande mais résonants à des fréquences comprises entre 2 et 5,5 GHz se trouve les BAW SMR (Solidly Mounted Resonator). Les bandes passantes supérieures sont adressées par les FBAR (Film Bulk Acoustic wave Resonator) et les XBAR (Laterally eXcited Bulk Acoustic wave Resonators) qui permettent aussi d'atteindre des fréquences de résonances jusqu'à 7 GHz. Cependant, ces structures sont complexes et nécessitent de nombreuses étapes de réalisation engendrant un coût important. Leur structure sera détaillée par la suite.

1.1.2 La piézoélectricité

Ce sont les frères Pierre et Jacques Curie qui découvrent la piézoélectricité en 1880 [8]. Plus tard, ils mettent en évidence l'importance de la symétrie des cristaux pour avoir un effet piézoélectrique et observent l'effet piézoélectrique direct pour les cristaux asymétriques [9] (comme le quartz, l'oxyde de zinc...). L'effet piézoélectrique inverse, c'est-à-dire la déformation du matériau sous l'application d'un champ électrique, a été prédit un an plus tard par Gabriel Lippmann [10], puis démontré expérimentalement par les frères Curie. Ils montrent aussi que les coefficients piézoélectriques direct et indirect sont identiques. Les matériaux piézoélectriques seront tout d'abord utilisés comme appareils de mesure en laboratoire avant d'être massivement développés pour l'horlogerie.

1.1.2.1 Définition

La polarisation est le phénomène physique correspondant à la séparation des charges électriques positives et négatives d'un matériau diélectrique, sous l'application d'un champ électrique extérieur, conduisant à la formation d'un moment dipolaire. L'effet piézoélectrique direct correspond à la formation d'un moment dipolaire sous l'application d'une force mécanique. L'effet piézoélectrique inverse correspond à une déformation du matériau sous l'application d'un champ électrique. L'effet piézoélectrique est réversible (Fig. 1.5).

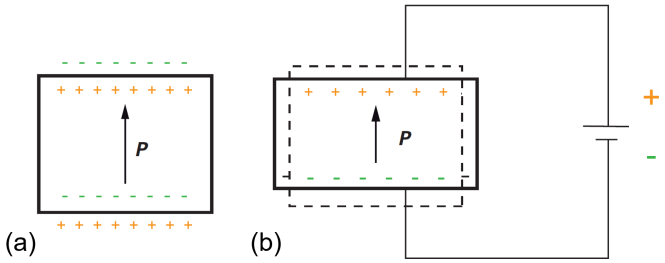


FIGURE 1.5 – Effet piézoélectrique (a) direct et (b) inverse [11].

La piézoélectricité ne concerne que les matériaux dont le barycentre des charges positives et négatives est non confondu. Ils sont aussi appelés non centrosymétriques. La direction et le niveau de polarisation sont caractérisés par le déplacement électrique D défini par l'équation 1.1 :

$$D = P + \varepsilon E \tag{1.1}$$

Avec P la polarisation permanente qui se conserve en l'absence d'un champ électrique externe, E la polarisation induite par l'application d'un champ électrique et ε la permittivité diélectrique ($\mathrm{F.m^{-1}}$).

Plusieurs grandeurs mathématiques sont utilisées pour définir le phénomène piézoélectrique. Les matériaux piézoélectriques étant tous anisotropes, les phénomènes qui les caractérisent dépendent des orientations dans l'espace. Les grandeurs (électriques et mécaniques) sont définies par des tenseurs écrits conventionnellement sous la forme de matrice (Tab. 1.2).

TABLEAU 1.2 – Grandeurs définissant le phénomène piézoélectrique, leur symbole, leur nom et leur unité ainsi que la taille de la matrice associée [11].

Grandeur	Symbole	Nom	Matrice
Électrique	ε	Permittivité électrique ($\mathrm{F.m^{-1}}$)	(3×3)
	β	Imperméabilité électrique ($\mathrm{m.F^{-1}}$)	(3×3)
Mécanique	s	Compliance ($\mathrm{m^2.N^{-1}}$)	(6×6)
	c	Rigidité élastique ($\mathrm{N.m^{-2}}$)	(6×6)
Piézoélectrique	d	Constante de charge ($\mathrm{C.N^{-1}}$ ou m.V)	(3×6)
	e	Constante piézoélectrique ($\mathrm{C.m^{-2}}$)	(3×6)
	g	Constante de tension ($\mathrm{m^2.C^{-1}}$)	(3×6)
	h	Constante piézoélectrique ($\mathrm{N.C^{-1}}$ ou $\mathrm{V.m^{-1}}$)	(3×6)

Certaines de ces grandeurs peuvent être directement mesurées (comme le coefficient piézoélectrique e) et d'autres sont extrapolées mathématiquement (comme le coefficient piézoélectrique d).

1.1.2.2 Conditions cristallographiques

La cristallographie est une notion essentielle pour le développement et la caractérisation des matériaux piézoélectriques. Les propriétés piézoélectriques sont intimement liées à la cristallisation d'une couche. Des paramètres tels que l'orientation des grains, la direction de croissance de la couche et la présence ou non de phase non stoechiométrique ont des conséquences sur les propriétés physico-chimiques du matériau.

Les cristaux sont regroupés en trente-deux classes cristallines. La figure 1.6 illustre la répartition des trente-deux classes cristallines en fonction de leurs propriétés.

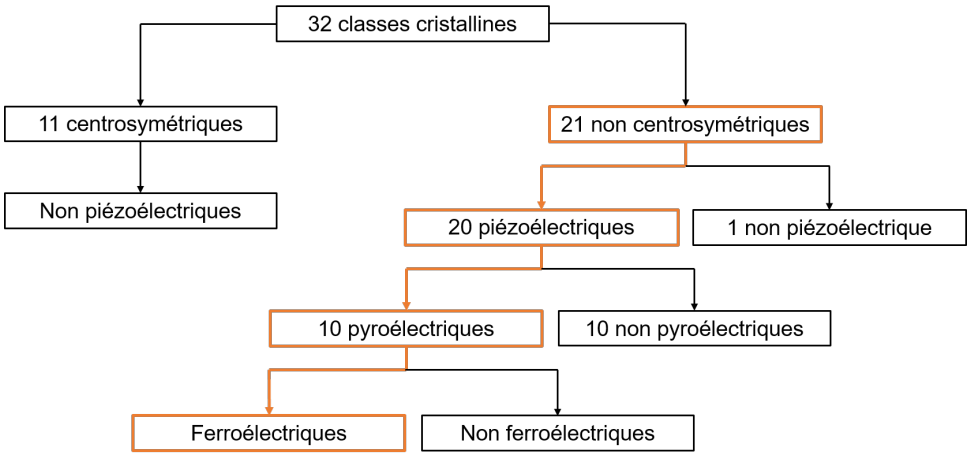


FIGURE 1.6 – Répartition des 32 classes cristallines [12].

Les cristaux sont répartis en deux groupes : les cristaux centro-symétriques et les cristaux noncentrosymétriques. Les cristaux non-centrosymétriques ne possèdent pas de centre de symétrie et donc possèdent une polarisation spontanée. Parmi les 21 cristaux non centrosymétriques, vingt cristaux sont piézoélectriques. De par leur barycentre des charges positives et négatives non confondu, ils possèdent une polarisation spontanée qui peut être modifiée en fonction de la déformation de leur maille.
Les autres sont répartis en plusieurs groupes en fonction de leurs propriétés pyroélectriques et / ou ferroélectriques. Ainsi, dix présentent des propriétés pyroélectriques (apparition de charges électriques lors d'une variation de température). Enfin, certains matériaux pyroélectriques sont dits ferroélectriques, c'est-à-dire qu'ils peuvent se polariser sous l'application d'un champ électrique extérieur.
Ainsi, un matériau ferroélectrique est forcément pyroélectrique et piézoélectrique. C'est le cas par exemple du niobate de lithium $LiNbO_3$ et du tantalate de lithium $LiTaO_3$. A contrario, un matériau piézoélectrique n'est pas forcément ferroélectrique, comme par exemple le nitrure d'aluminium AlN et l'oxyde de zinc ZnO.

La piézoélectricité n'est pas un phénomène inhérent à tous les cristaux (Fig. 1.7).

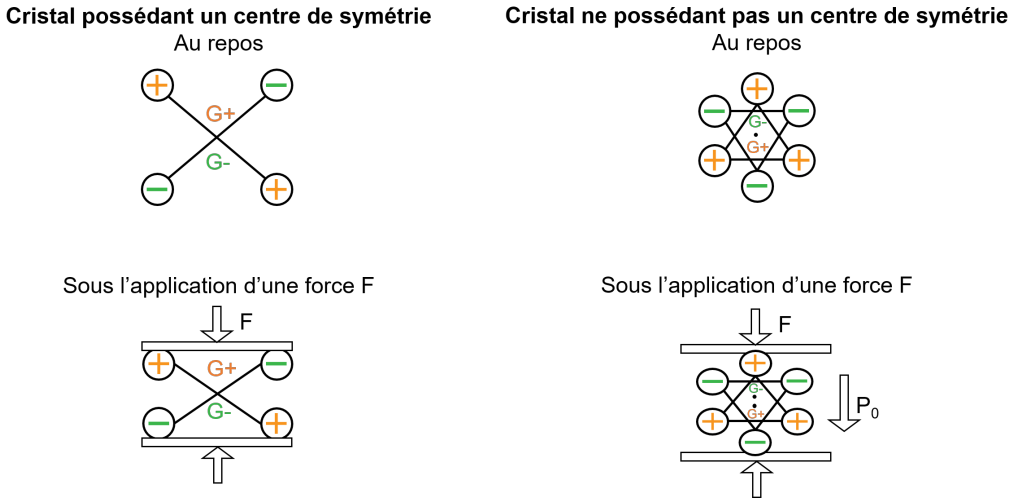


FIGURE 1.7 – Déplacement des barycentres des charges positives (G+) et négatives (G-) d'un cristal centrosymétrique et d'un cristal non-centrosymétrique au repos et sous l'application d'une force (F) [13].

A l'échelle macroscopique, les matériaux ferroélectriques non polarisés sont composés de plusieurs domaines de polarisation aléatoires. Dans chaque domaine, la polarisation est uniforme et constante. La frontière entre deux domaines adjacents est appelée un mur de domaine.

Sous l'application d'un champ électrique extérieur, les domaines se polarisent dans la direction de l'application du champ (P_s). A la fin de l'application du champ électrique, les domaines ne sont pas figés. La polarisation résultante est la polarisation rémanente (P_r) (Fig. 1.8).

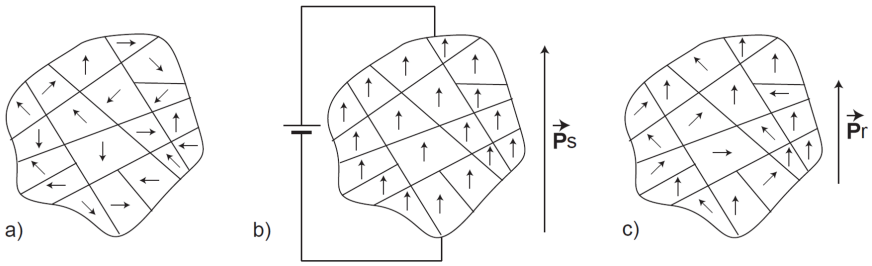


FIGURE 1.8 – Polarisation des domaines piézoélectriques a) au repos et sous l'application d'un champ électrique : b) pendant et c) après [12].

Le basculement des domaines peut être enregistré lorsqu'un champ électrique est appliqué. Pour des valeurs de champs électriques négatives, la polarisation des domaines est négative. Quand le champ électrique est augmenté, la polarisation devient positive. Pour une polarisation décroissante des valeurs positives à négatives, tous les domaines ne vont pas basculer en même temps formant un léger décalage lié à l'inversion. Ce décalage de basculement est caractérisé par un cycle d'hystérésis (Fig. 1.9).

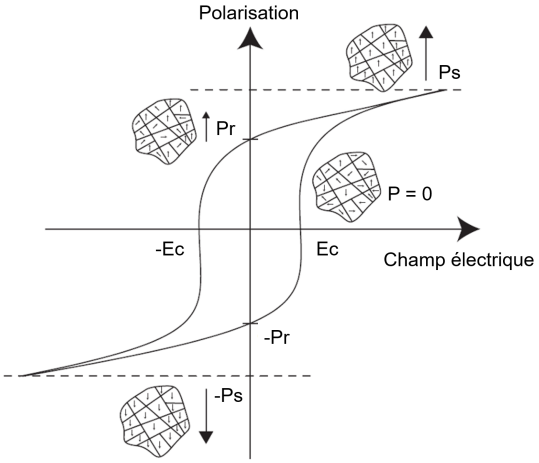


FIGURE 1.9 – Cycle d'hystérésis de la polarisation d'un matériau piézoélectrique ferroélectrique [12].

Avec P_s la polarisation de saturation, P_r la polarisation rémanente et E_c le champ coercitif. Le champ coercitif correspond à la valeur de champ électrique minimum à appliquer pour que la polarisation du matériau soit inversée.

Comme vu précédemment, un matériau ferroélectrique est pyroélectrique (Fig. 1.6). Il est donc caractérisé par sa température de Curie (T_c). La température de Curie est la valeur seuil de transition entre une phase paraélectrique (pour T > T_c) et polaire (pour T < T_c) [14]. Sous la T_c, la polarisation peut être inversée en fonction du champ électrique extérieur.
Il existe deux types de transition de phase en fonction de du mouvement des atomes au sein de la maille [15] :

— La transition de type displasif : La maille se déforme spontanément à T_c. Les atomes se déplacent faiblement par rapport aux distances interatomiques.

— La transition de type ordre-désordre : Une rupture de symétrie se produit à T_c ayant pour conséquences la perte d'éléments de symétrie pouvant entrainer une chute nette de la polarisation à T_c ou une diminution continue jusqu'à zéro à T_c.

1.1.2.3 Applications

En fonction de leurs propriétés physico-chimiques, les matériaux piézoélectriques peuvent être utilisés dans plusieurs domaines d'applications. Ainsi, certaines céramiques comme le PZT sont utilisées en technologies de l'information et de la communication, alors que les polymères sont couramment utilisés pour les applications biomédicales.
En microélectronique, le marché des composants à base de matériaux piézoélectriques, estimé à 2,6 milliards de dollars, est largement dominé par les applications filtrages dont le marché est estimé à 2,3 milliards de dollars en 2018 [16]. Les composants pour tête d'impression et pour des MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) inertiels se partagent un marché de plus de 300 millions de dollars. Le reste du marché concerne les PMUT (Piezoelectric Micromachined Ultrasound Transducers), les microphones et les micropompes.
Les matériaux piézoélectriques sont aussi utilisés pour d'autres applications comme par exemple :

— les applications militaires (capteurs de vibration),
— les applications aérospatiales (actionneurs embarqués avec le télescope Huble),
— les applications sportives (amortisseurs Rossignol),
— les applications nucléaires (capteurs de sodium),
— les applications automobiles (amortisseurs).

1.1.3 Les filtres acoustiques

1.1.3.1 Grandeurs caractéristiques des filtres

Les résonateurs, fabriqués à partir de matériaux piézoélectriques, sont des dispositifs électromécaniques qui permettent la conversion d'une énergie électrique en mécanique et réciproquement. La figure 1.10 représente la réponse électrique de l'impédance (Ω) en fonction de la fréquence d'un résonateur.

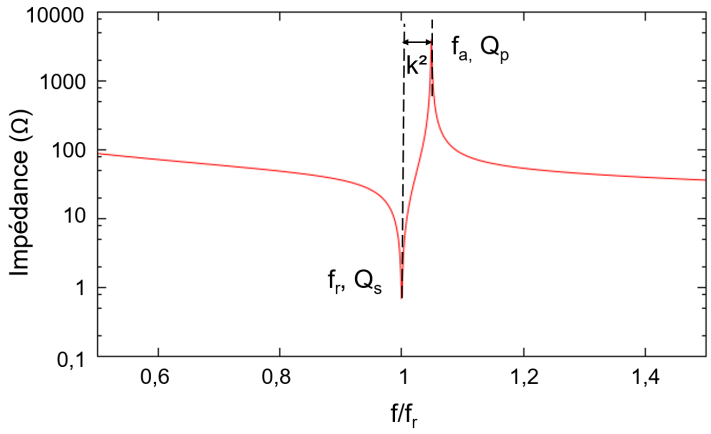


FIGURE 1.10 – Exemple de courbe d'impédance (Ω) en fonction de la fréquence [17].

La résonance mécanique correspond à une résonance électrique pour laquelle le résonateur présente une impédance électrique très faible et est donc assimilé à un circuit fermé (à la fréquence f_r avec un facteur de qualité Q_s). A cette résonance est également associée une antirésonance (fréquence f_a avec un facteur de qualité Q_p). Cet écart de fréquence qui se retrouve par les équations de la piézoélectricité est proportionnel au coefficient de couplage électromécanique du mode (k^2). Hors de la résonance et de l'antirésonance, le résonateur se comporte comme une capacité : des ondes élastiques sont toujours excitées mais hors de tout phénomène constructif, elles ne contribuent bien entendu pas à la réponse électrique du composant.

Facteur de qualité

Le facteur de qualité Q est une grandeur sans unité qui permet de mesurer la perte d'énergie d'un résonateur. A chaque cycle de conversion d'une énergie à l'autre, une fraction de l'énergie contenue dans le système est perdue. Il est défini par (Eq. 1.2) [18] :

$$Q = 2.\pi * \frac{Energie\ stockée}{Energie\ perdue\ par\ cycle} \tag{1.2}$$

Comme il existe plusieurs mécanismes de dissipation de l'énergie, le facteur de qualité généralisé d'un dispositif est défini par la somme des énergies dissipées. La fréquence de résonance f_0 est un paramètre qui intervient dans le cahier des charges imposé pour un dispositif électronique. Elle peut être liée au facteur de qualité par (Eq. 1.3) :

$$Q = \frac{f_0}{BW_{3db}} \tag{1.3}$$

La fréquence de résonance est liée à la température et la modification des propriétés élastiques des matériaux piézoélectriques ainsi que de leur coefficient d'expansion thermique [19]. Le coefficient TCF (Temperature Coefficient of Frequency), liant la fréquence de résonance du résonateur SAW et la température est défini par l'équation 1.4 suivante [20] :

$$TCF = \frac{1}{f_0}\frac{df}{dT} = \frac{1}{V}\frac{dV}{dT} - \alpha_1 \tag{1.4}$$

Avec f_0 la fréquence de résonance à 25°C, $^{df}/_{dT}$ la dépendance de la fréquence à la température, $^{dV}/_{dT}$ la dépendance de la vitesse de prorogation des ondes en fonction de la température et α_1 le coefficient d'expansion thermique suivant la propagation des ondes.

Afin de limiter l'impact de la température sur la fréquence de résonance, il devient alors nécessaire de maintenir la température stable au cours de l'utilisation afin de garantir des performances constantes. Une solution est l'utilisation d'une sous-couche de SiO_2 permettant de réaliser un filtre dit SAW TCF.

Coefficient de couplage

Le coefficient de couplage électromécanique d'un résonateur est un autre paramètre qui permet de quantifier l'efficacité du procédé de conversion énergétique. Le coefficient de couplage effectif caractérise le rendement de conversion d'énergie à la fréquence de résonance du dispositif. Il est défini par (Eq. 1.5) [21] :

$$k^2_{eff} = \frac{(f_a^2 - f_r^2)}{f_a^2} \tag{1.5}$$

Avec f_r et f_a les fréquences auxquels l'impédance est minimum et maximum respectivement.

La figure de mérite

En plus des deux grandeurs utilisées pour décrire un dispositif piézoélectrique (le facteur de qualité et le coefficient de couplage électromécanique) la figure de mérite *FoM* (Figure of Merit) permet aussi de quantifier les performances d'un résonateur. Elle est définie par l'équation 1.6 suivante [21] :

$$FoM = k^2_{eff}.Q(1 - k^2_{eff}) \tag{1.6}$$

Son expression est simplifiée pour des faibles valeurs de k^2_{eff} et s'écrit (Eq. 1.7) :

$$FoM = k^2_{eff}.Q \tag{1.7}$$

Un coefficient de couplage élevé correspond à une conversion efficace des énergies. Un facteur de qualité important signifie un faible couplage entre les énergies du système et les formes d'énergies non désirées. Ainsi, un Q élevé conduit à un rapport signal sur bruit meilleur. Ce rapport est la *FoM* des systèmes électriques.
Le rapport d'impédance Z_{max}/Z_{min} permet également de quantifier la réponse électrique du résonateur. Il tient compte à la fois du facteur de qualité et du coefficient de couplage électromécanique.

1.1.3.2 Les résonateurs de type SAW

Principe

Le résonateur SAW (Surface Acoustic Wave) exploite les ondes acoustiques se propageant à la surface d'un matériau piézoélectrique. La figure 1.11 illustre l'architecture type d'un résonateur SAW.

Il est soit formé à partir d'un substrat piézoélectrique, soit d'une couche mince piézoélectrique ainsi que d'une électrode supérieure sous forme de peignes interdigités (IDTs pour Interdigitated Transducers) permettant l'excitation des ondes acoustiques de surface.

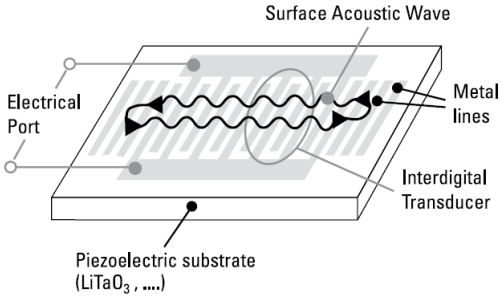


FIGURE 1.11 – Architecture d'un résonateur à onde acoustique de surface (SAW) [22].

Grandeurs caractéristiques d'un résonateur SAW

La fréquence de résonance d'un SAW f_0 est déterminée par la vitesse de propagation des ondes acoustiques dans la couche piézoélectrique v_{SAW} et la période de gravure de l'électrode (appelés peignes interdigités) [23]. Elle s'exprime via l'équation 1.8 :

$$f_0 = \frac{v_{SAW}}{\lambda} \tag{1.8}$$

Avec $\lambda = 2.p$ la longueur d'onde déterminée par la période des peignes interdigités p.
La vitesse de propagation des ondes acoustiques de surface dans le niobate de lithium peut atteindre 4792 $m.s^{-1}$ pour un coefficient de couplage de 17,2% [24]. A titre de comparaison, la vitesse des ondes acoustiques de surface dans le tantalate de lithium peut atteindre 4160 $m.s^{-1}$ pour un coefficient de couplage de 5% [24].

Avantages et inconvénients des SAW

Un des avantages des résonateurs SAW est le faible nombre d'étapes de réalisation et leur faible coût.

Néanmoins, leurs principaux inconvénients sont : la limite de fréquence de résonance (souvent < 2 GHz pour un résonateur à base de $LiNbO_3$ [7]). En effet, les ondes de surface ont des vitesses faibles (environ 3 à 4 $km.s^{-1}$). Ainsi, la période des IDTs sera inférieure à 1 μ pour une fréquence de 2 GHz. Pour viser des fréquences supérieures à 2 GHz, il faudra faire appel à des procédés de lithographie avancés.

De plus, leur utilisation à long terme pose des problèmes de fiabilité liés à l'électromigration et à la tenue en puissance ([25],[26]).

1.1.3.3 Les résonateurs de type BAW

Principe

Dans le cas d'un résonateur à ondes acoustiques de volume BAW (Bulk Acoustic Waves), le matériau piézoélectrique est déposé entre deux électrodes et isolé acoustiquement du substrat (Fig. 1.12).

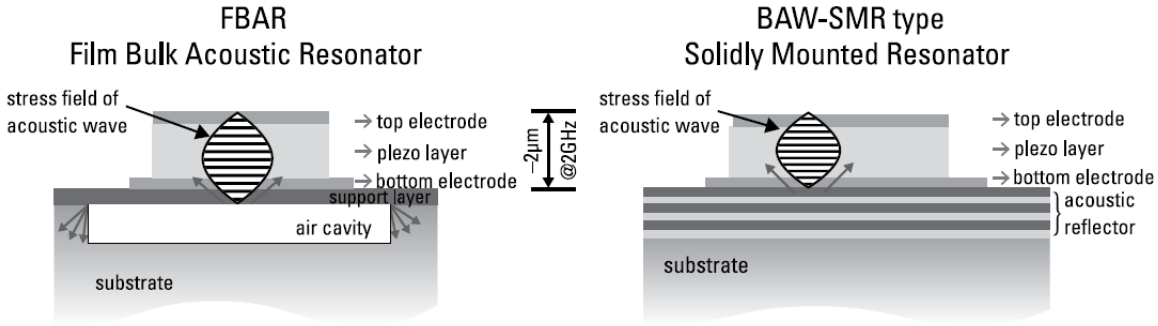


FIGURE 1.12 – Présentation de différentes architectures de résonateurs à ondes acoustiques de volume (BAW) [22].

L'isolation acoustique peut se faire :

— Par une cavité d'air : le résonateur obtenu sur une membrane suspendue est appelé FBAR (Film Bulk Acoustic Resonator).

— Par un miroir de Bragg : consiste en une alternance de couches de matériaux à forte et faible impédance acoustique [27]. Le résonateur est appelé BAW-SMR (Solidly Mounted Resonator).

Grandeurs caractéristiques d'un résonateur BAW

La fréquence de résonance d'un BAW est déterminée au premier ordre par l'épaisseur de la couche piézoélectrique t et s'exprime via l'équation 1.9 :

$$f_r = \frac{nv}{2t} \tag{1.9}$$

Avec f_r la fréquence de résonance (Hz), v la vitesse de l'onde acoustique (m.s^{-1}) et n un entier appelé ordre de résonance. Pour $n = 1$, la fréquence est dite fondamentale et pour n > 1 les fréquences sont multiples de la fondamentale et appelées harmoniques.

Avantages et inconvénients liés à leur utilisation

Un des avantages d'utiliser un résonateur BAW est la possibilité d'obtenir des fréquences de résonances plus hautes (au-delà de 5 GHz [7]) et des largeurs de bandes plus grandes. Pour augmenter la fréquence, on cherchera à augmenter la vitesse ou à diminuer l'épaisseur du matériau piézoélectrique.

Un des inconvénients est le coût plus important et le temps de fabrication qui est plus long. Pour réaliser un résonateur FBAR, plusieurs niveaux de gravure sont nécessaires ainsi qu'une étape de formation de cavité d'air permettant d'isoler la structure du substrat. La réalisation d'une telle architecture est complexe, longue et chère. Cependant, des performances supérieures aux structures non isolées peuvent être obtenues. Pour réaliser un résonateur SMR, plusieurs dépôts de couches successives sont nécessaires pour construire le miroir de Bragg. Des gravures similaires au FBAR sont aussi nécessaires. Globalement, les architectures des BAW sont plus complexes et peuvent être plus chères. Cependant, leurs performances sont nettement supérieures aux SAW à l'architecture plus simple (fréquence de résonance jusqu'à 7 GHz).

1.1.3.4 Modifications liées à la 5G

La simplicité de réalisation des SAW par rapport aux BAW en fait les résonateurs les plus présents sur le marché des filtres RF à la fois en volume et en part de marché (figure 1.13).

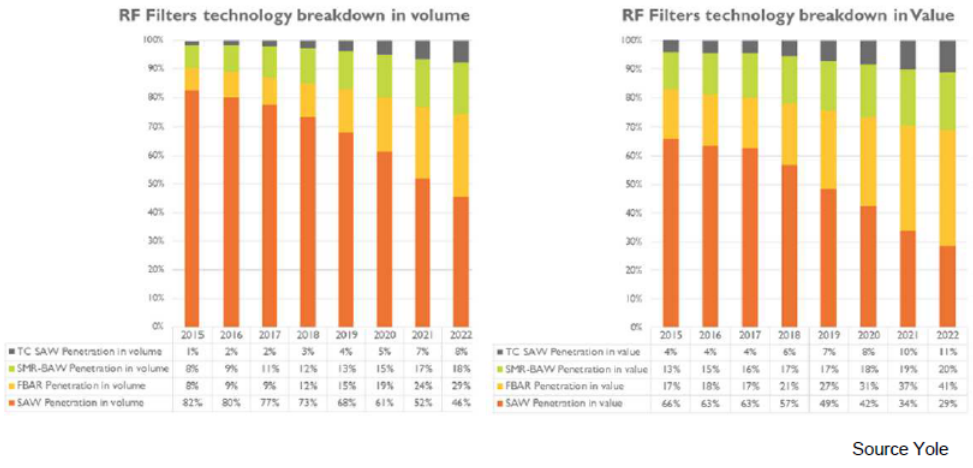


FIGURE 1.13 – Répartition du marché en volume et en valeur marchande des résonateurs à ondes acoustiques de volume (BAW) (SMR-BAW en vert et FBAR en jaune) et à ondes acoustiques de surface (SAW) (TC-SAW en bleu et SAW en orange) [28].

Bien qu'aujourd'hui les SAW dominent le marché, en volume et en valeur, leur utilisation tend à diminuer au profit des FBAR. Alors en tête sur le marché en valeur en 2015 (66%), ils passent à 34% en 2021 tandis que les FBAR ont presque doublé leur part entre 2005 et 2021 (17% en 2005 contre 37% en 2021).
La tendance observée pour l'augmentation de l'utilisation de BAW est confirmée par l'augmentation du marché des SMR-BAW. Il était de 8% en volume et 13% en valeur en 2005 contre 17% en volume et 19% en valeur en 2021. La part de marché des TC-SAW augmente aussi, passant de 1% en 2015 à 7% en 2021 en volume et de 4% à 11% en valeur.

De la 4G vers la 5G

Le nombre de connexions mobiles est en constante augmentation et pourrait passer de 8 milliards à 11 milliards. Dans ce contexte, le réseau 5G n'est plus une simple amélioration du réseau 4G mais nécessite de réelles modifications des composants électroniques.
De nouvelles fréquences doivent être adressées avec des largeurs de bandes plus importantes qui devraient permettre de limiter la latence de connexions ainsi que l'efficacité de transfert de données. Les différences de performances des réseaux entre la $4^{ème}$ et la $5^{ème}$ génération sont illustrés en figure 1.14.

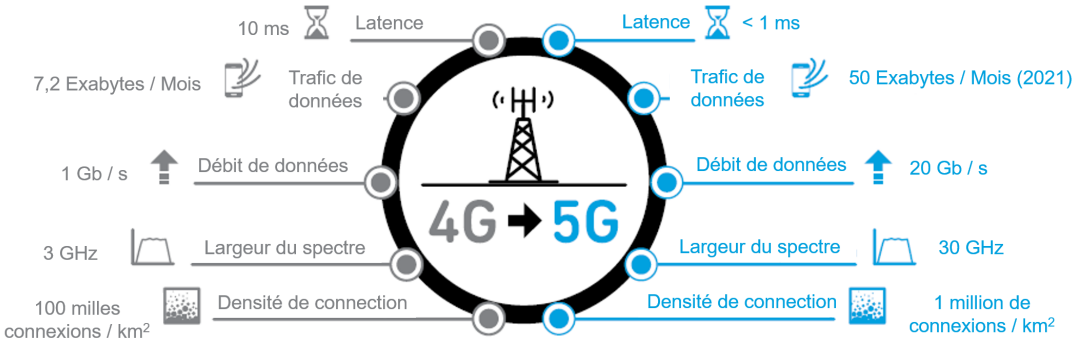


FIGURE 1.14 – Comparaison des performances techniques de la 4G et la 5G [1].

Parmi les différences de performances se trouve :

— Une augmentation de la largeur du spectre : de 3 à 30 GHz,

— Une augmentation de la fréquence de résonance : de 600 MHz à 5,925 GHz,

— Une augmentation de la bande passante : de 20-200 MHz à 100-400 MHz

De nouvelles bandes de fréquences sont attribuées comme la n77, n78 ou n79 et bien d'autres encore. Afin de pouvoir obtenir de telles performances, des modifications du matériau et de l'architecture doivent être réalisées. Les principales évolutions sont présentées dans les paragraphes suivants.

Adaptation des résonateurs

La fréquence de résonance maximum d'un filtre est fonction du type de résonateur (SAW ou BAW) et la vitesse de propagation de l'onde acoustique (pour les BAW). La largeur de la bande passante est déterminée par le coefficient de couplage mécanique du matériau piézoélectrique.
Actuellement, le nitrure d'aluminium est le matériau utilisé. Il permet de répondre aux besoins de la 4G et des optimisations sont étudiées afin de permettre son utilisation pour la 5G.

En fonction du type de résonateur, la fréquence de résonance est soit directement liée aux dimensions des peignes interdigités (SAW) soit à l'épaisseur de la couche piézoélectrique (BAW). Dans le premier cas, la limite technologique est liée à la gravure de l'électrode supérieure. Dans le second cas, la limite peut être liée soit à la technique de synthèse de la couche (limitée aux faibles épaisseurs), soit à sa qualité cristalline (qui diminue avec l'augmentation de l'épaisseur).

1.1.4 Solutions pour répondre à la nouvelle demande

1.1.4.1 Première solution : amélioration des performances de l'AlN

Présentation de l'AlN

Le nitrure d'aluminium (AlN) est le matériau piézoélectrique de choix [29], actuellement utilisé dans l'industrie pour réaliser les résonateurs à ondes acoustiques de volume en raison de :

- Un coefficient piézoélectrique $e_{31} = 1$ C.m^{-2} et un k_t^2 d'environ 6,5%,
- Un coefficient piézoélectrique d_{33} de 5,5 pC.N^{-1} [30],
- Il est compatible avec une intégration CMOS (température subie par la couche < 500°C), qui est un critère industriel important,
- Son procédé de dépôt par pulvérisation cathodique est connu, maitrisé, stable et répétable.

Sa structure cristallographique est hexagonale et ses paramètres de maille sont a = 0,3110 nm et c = 0,498 nm.

Limites de son utilisation

Avec l'augmentation de la largeur de bande mais aussi de la fréquence de résonance, le nitrure d'aluminium risque de ne plus parvenir à répondre aux besoins du marché. L'augmentation de la fréquence de résonance par la diminution de l'épaisseur de la couche n'est plus possible car ses propriétés physico-chimiques diminuent [31]. C'est pour cela que des études sont menées afin de trouver une solution permettant d'améliorer la fréquence et le coefficient de couplage électromécanique comme le dopage ou l'épitaxie.

Optimisations possibles

La première solution envisagée pour améliorer les performances piézoélectriques de l'AlN est le dopage au scandium (Sc).

- Avantage du dopage : il permet d'augmenter la réponse piézoélectrique de la couche 1.15 :

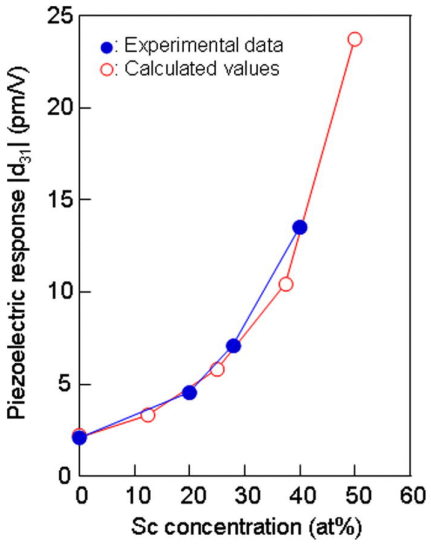


FIGURE 1.15 – Influence de la concentration de dopage au scandium ($\%_{at}$) sur la réponse piézoélectrique (pm.V^{-1} ou pC.N^{-1}) du nitrure d'aluminium [32]).

- Inconvénients du dopage : le contrôle de composition chimique est complexe [33]. De plus, l'augmentation du coefficient de couplage est obtenue au détriment du facteur de qualité (Fig. 1.16) et du TCF.
- Autre inconvénient : l'utilisation du scandium qui est un matériau dont l'approvisionnement est fortement conditionné par la géopolitique (principales sources en Chine). L'étude de dopants alternatifs est actuellement en cours comme le magnésium (Mg) et le niobium (Nb) ([35],[36]).

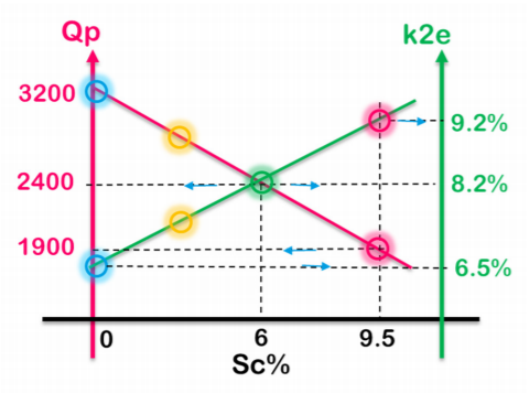


FIGURE 1.16 – Influence de la concentration de dopage au scandium ($\%_{at}$) sur le coefficient de couplage k_e^2 et le facteur de qualité Q_p [34]).

Une seconde solution consiste à optimiser la qualité cristalline de l'AlN afin de pouvoir obtenir expérimentalement des performances maximisées proche des valeurs théoriques. Ainsi, les couches d'AlN épitaxiées sont étudiées [37].

- Principale avantage de l'épitaxie : permet de réaliser des couches minces d'une qualité cristalline proche d'un substrat et donc de s'approcher des propriétés physico-chimiques théoriques.
- Principale inconvénient de l'épitaxie : difficulté d'intégration dans un procédé à cause de la haute température et surtout de l'utilisation de substrat non-silicium (dans ces conditions, non CMOS compatible)
- De plus, peu, voire pas d'amélioration significative des performances ont été noté avec l'utilisation de couches épitaxiées [38]

1.1.4.2 Utilisation de couches minces monocristallines

Piezoelectric On Insulator (POI)

Une solution pour s'affranchir des contraintes liées au dépôt de couches minces est l'utilisation des techniques de report de couches. Le report permet de réaliser des couches épaisses de 600 nm à quelques micromètres. Suivant l'épaisseur visée, on distingue deux techniques de report de couches :

- Le Smart Stacking^{TM} : consiste en un collage puis un amincissement (rodage et polissage) de la couche. Les épaisseurs obtenues sont supérieures à la dizaine de micromètres.
- Le Smart Cut^{TM} : pour des couches inférieures au micromètre.

Initialement utilisée pour réaliser des SOI (Silicon On Insulator) en reportant des couches de silicium, la technique se démocratise avec le développement du POI (Piezoelectric On Insulator) permettant de réaliser des reports de couches piézoélectriques comme le $LiTaO_3$ (Fig. 1.17).

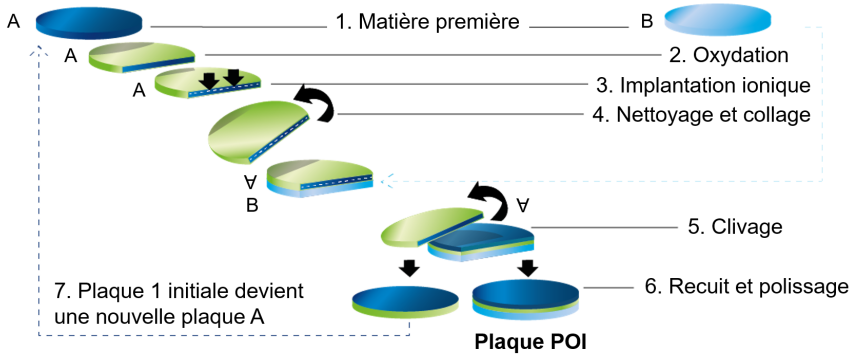


FIGURE 1.17 – Technologie Smart-Cut^{TM} appliquée à la réalisation de substrat POI (Piezoelectric On Insulator) [39].

Les étapes d'obtention d'un POI sont décrites ci-dessous :

1. Choix d'un substrat mère (silicium pour SOI et piézoélectrique pour POI).
2. Oxydation du substrat mère.
3. Implantation ionique réalisée à partir d'un gaz (H ou He) dans un substrat monocristallin.
4. Le substrat mère est nettoyé puis collé sur un second substrat.
5. Les défaut engendrés par l'implantation sont mis à profit afin de pouvoir cliver simplement le substrat mère (par exemple par activation thermique des défauts). Une fine couche du substrat mère est alors collée au second substrat.
6. Après un recuit et un polissage, l'état de surface de la couche reportée sur le second substrat est contrôlé.

La structure du POI obtenue est représentée vue en coupe par la figure 1.18 suivante :

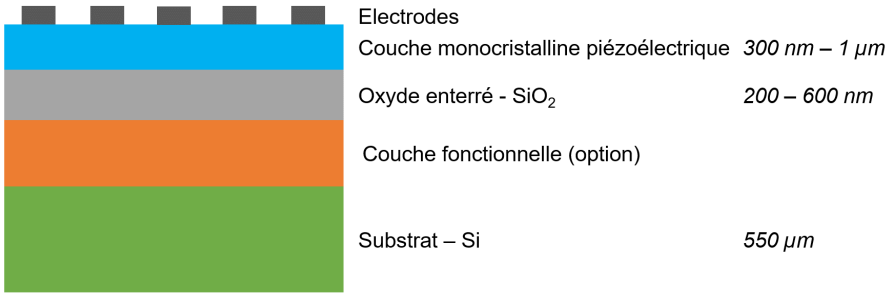


FIGURE 1.18 – Vue en coupe du POI (Piezoelectric On Insulator) obtenu à la suite du procédé Smart-Cut^{TM} [40].

Avantages

Les performances des résonateurs réalisés sur un POI sont supérieures à celles des résonateurs réalisés sur substrat massif ([41], [42]). De plus, la couche obtenue est congruente (conservation de la stoechiométrie du substrat mère utilisé) et monocristalline (conservation de la qualité cristalline du substrat mère utilisé). Enfin, il est possible de réaliser ce procédé pour de nombreuses orientations cristallines permettant de diversifier le champ des applications [24].
A partir d'un substrat monocristallin de $LiNbO_3$, une couche d'épaisseur fixe peut être obtenue. Un des avantages de ce procédé est que la couche finale possède la même structure cristalline, la même stoechiométrie et donc les mêmes propriétés que le substrat d'origine. Il est aussi possible de réaliser le report de fines couches de plaques déjà gravées, sur d'autres matériaux (Smart-Stacking^{TM}).

Inconvénients

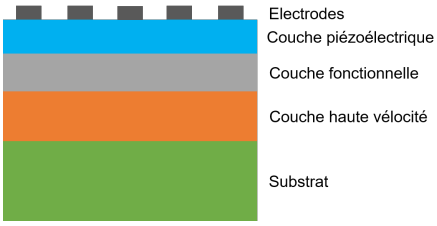
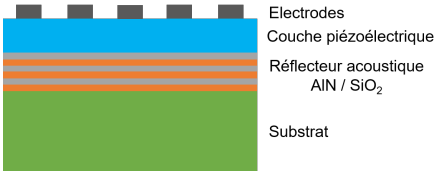
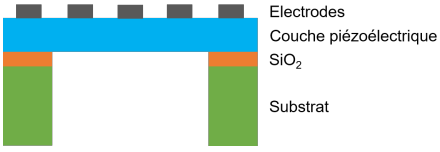
Le contrôle de l'épaisseur peut être plus ou moins difficile. Il est possible soit en modifiant la profondeur d'implantation (limitée aux faibles épaisseurs) ou par polissage (épaisseur importante). De plus, le nombre d'étapes est plus important que pour un dépôt de couche mince.

Autres structures

D'autres structures peuvent être réalisées à partir de couches minces monocristallines (Tab. 1.3). Des études sont en cours pour essayer des réaliser ces structures avec des couches minces.

I.H.P.SAW : Incredible High Performance-SAW [52]
L.L.SAW : Leaky Longitudinal SAW [45]
FBAR : Film Bulk Acoustic wave Resonator
XBAR : Laterally eXcited Bulk Acoustic wave Resonators [53]

TABLEAU 1.3 – Autres structures de résonateurs réalisées à partir de couches monocristallines.

Nom	Structure	Avantages	Inconvénients
I.H.P.SAW		Mulitplication du facteur de qualité par trois + augmentation de la bande passante [43]	Limitation de la fréquence de résonance [44]
L.L.SAW		Vitesses de propagation plus élevées [45]	Dépend de la dimension des peignes interdigités
FBAR	Structure vue précédemment (Fig. 1.12)	Hautes performances ([46] ;[47] ;[48] ;[49])	Réalisation chère et complexe
XBAR		Hautes performances ([50] ;[51])	Performances influencées par les dimensions des peignes interdigités et l'épaisseur de la couche piézoélectrique

1.2 Le niobate de lithium

1.2.1 Présentation

Afin de pouvoir répondre aux nouvelles exigences liées au développement de la 5G, de nouveaux matériaux piézoélectriques sont étudiés pour la réalisation de filtres RF. Le niobate de lithium ($LiNbO_3$), avec son coefficient de couplage k_t^2 élevé ainsi que son facteur de qualité Q important, lui permettant d'avoir une Figure of Merit ($k_t^2 \times Q$) grande [21], est un candidat.

Afin de pouvoir être utilisé dans les applications de filtrage, la couche doit être stoechiométrique, cristalline et présentant le moins de défauts. Ainsi, les propriétés finales du filtre seront maximisées.
Cependant, la synthèse du $LiNbO_3$ selon ces critères est complexe. Des cristaux de niobate de lithium sont synthétisés dès la seconde moitié du $20^{ème}$ siècle [54]. Ils permettront de promouvoir le $LiNbO_3$ pour les applications filtrages et de réaliser des SAW dès les années 90 [55].

1.2.1.1 Description cristallographique

Maille hexagonale

La structure cristallographique du $LiNbO_3$ est trigonal. Il possède des symétries de rotation d'ordre trois et un plan de symétrie le long de l'axe c. Deux unités asymétriques peuvent être utilisées pour une structure trigonale : hexagonale ou rhomboédrique. La maille hexagonale équivalente est couramment utilisée (Fig. 1.19).

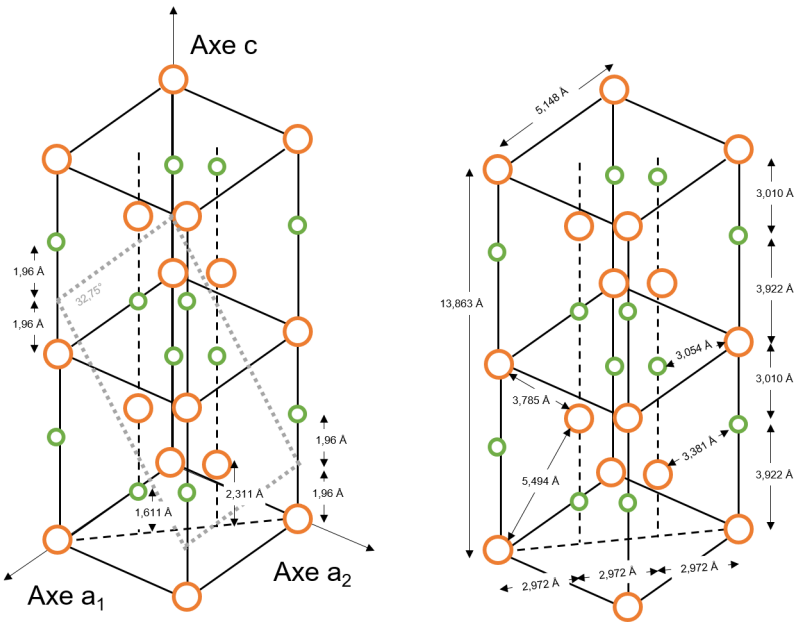


FIGURE 1.19 – Représentation de la maille hexagonale du $LiNbO_3$ (atomes de lithium en vert et niobium en orange) et distances interatomiques associées [56].

Les trois axes équivalents (a_1, a_2, a_3) de la maille hexagonale sont séparés de 120° dans un plan normal à l'axe c, conventionnellement choisi perpendiculaire au plan de symétrie. Ses paramètres de maille sont $a = b = 5{,}148$ Å et $c = 13{,}863$ Å et comme pour toutes mailles hexagonales $\alpha = \beta = 90°$ et $\gamma = 120°$.

Le plan de clivage naturel du $LiNbO_3$ est suivant la famille de plan $\{0\,1\,\bar{2}\}$. Ce plan est incliné de 32,75° par rapport à l'axe c. Le plan de clivage correspond à la direction privilégiée suivant laquelle un matériau aura tendance à se fracturer suite à l'application d'une contrainte. Ils sont définis cristallographiquement par les plans des liaisons les plus faibles du réseau [56].

Arrangement atomique et température de Curie

Etant un matériau pyroélectrique, l'arrangement des atomes du $LiNbO_3$ dépend de sa température de Curie (1210°C [56]). Au-dessus de la température de Curie, le $LiNbO_3$ est sous forme paraélectrique (Fig. 1.20). Sous cette forme, les ions de lithium sont alignés par rapport aux plans des atomes d'oxygène

et les ions de niobium sont situés à équidistance entre les plans. Cette phase est non polaire.
En dessous de la température de Curie, le $LiNbO_3$ est sous forme ferroélectrique (Fig. 1.20). Sous cette forme, les ions de lithium sont décalés par rapport aux plans des ions d'oxygène et les ions de niobium sont plus proches des plans. Les forces élastiques dominent et les positions des ions de lithium et de niobium sont modifiées. Ce décalage induit une polarisation spontanée : cette phase est polaire.

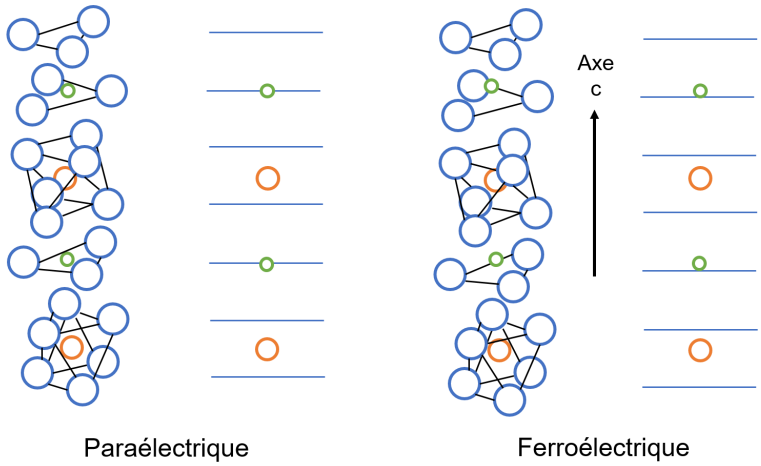


FIGURE 1.20 – Position des atomes de lithium (vert) et niobium (orange) par rapport aux plans d'oxygène (bleu) pour la forme paraélectrique (gauche) et ferroélectrique (droite) [56].

La température de Curie du $LiNbO_3$ est bien au-delà de sa température de cristallisation (500°C), sa forme paraélectrique n'est donc pas étudiée.

1.2.1.2 Propriétés physico-chimiques

En raison de ses propriétés physico-chimiques exceptionnelles (Tab. 1.4), le niobate de lithium est un matériau de choix pour de nombreuses applications (comme les modulateur électrooptique, les mémoires ferroélectriques, les capteurs ou encore les filtres acoustiques).

TABLEAU 1.4 – Tableau des propriétés intéressantes du $LiNbO_3$ comparées au $LiTaO_3$ et à l'AlN.

Propriétés		**$LiNbO_3$**	**$LiTaO_3$**	**AlN**
Physico-chimiques	Système cristallin	Trigonal	Trigonal	Hexagonale
	Groupe d'espace	R3c	R3c	Pm3m
	Paramètres de maille a = b ; c (Å)	5,15 ; 13,86	5,15 ; 13,78	3,112 ; 4,982
	Densité ($g.cm^{-3}$)	4,65	7,46	3,26
Permitivité	ε_{11}	85	54	-
	ε_{33}	28,7	43	10,4
Piézoélectriques	d_{33} ($pC.N^{-1}$)	39,60	8	3,4
	e_{31} ($C.m^2$)	0,23	-0,38	4,8
Ferroélectriques	T_C (°C)	1250	610	-
	P_S ($\mu C.cm^{-2}$)	80	55	-
	Champ Coercitif interne ($kV.mm^{-1}$)	0,37	0,1	-

Impact de la stoechiométrie sur les propriétés physico-chimiques

Les valeurs des propriétés physico-chimiques précédentes sont données pour des matériaux stoechiométriques. Cependant, des couches minces de $LiNbO_3$ congruentes peuvent être obtenues. Dans ce cas, les propriétés physico-chimiques des couches seront différentes de celles d'un matériau stoechiométrique (Tab. 1.5). Ainsi, la composition chimique du $LiNbO_3$ a une grande influence sur les propriétés physico-

Tableau 1.5 – Influence de la stoechiométrie sur les propriétés physico-chimiques du $LiNbO_3$ [20].

Propriétés	Congruent	Stoechiométrique
Li_2O $\%_{mol}$	48,38	49,8
T_C (°C)	1138	1198
P_S ($\mu C.cm^{-2}$)	75	80
Coefficient de dilatation thermique 10^{-6} (K^{-1})	Parallèle à l'axe a : 19,2 [57] Parallèle à l'axe c : 2,7	17,18 [58] 2,88

chimiques. De plus, le contrôle de la stoechiométrie du niobate de lithium est complexe notamment à cause de la non sensibilité au lithium de certaines techniques. La variation des propriétés physico-chimiques peut alors être utilisée à titre indicatif pour estimer la modification de composition chimique de la couche. Heureusement, il est possible de modifier les paramètres opératoires de dépôt des couches minces afin de modifier la composition chimique. L'état de l'art du dépôt de $LiNbO_3$ en couches minces est réalisé dans le paragraphe suivant.

Simplification des tenseurs piézoélectriques

Comme vu au paragraphe 1.1.2.1, les coefficients permettant de décrire les propriétés piézoélectriques s'écrivent sous la forme de tenseurs. Grâce aux symétries de la maille du $LiNbO_3$, les matrices peuvent être simplifiées. Ci-dessous un exemple de simplification pour le coefficient piézoélectrique d (Eq. 1.10) :

$$d_{ijk} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & -2d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \tag{1.10}$$

Avec $d_{15} = d_{24}$, $d_{22} = -d_{21} = {}^{-d_{16}}/_{2}$ et $d_{31} = d_{32}$. Le coefficient d_{33} est strictement positif de par la convention utilisée pour déterminer le sens de l'axe z et vaut 39,60 $pC.N^{-1}$ [59].

1.2.1.3 Plans de coupe

Comme la synthèse de $LiNbO_3$ en couche mince est complexe, il est courant que des substrats monocristallins soient utilisés pour les applications SAW. Ils sont obtenus par découpe d'un monocristal, cru selon un axe cristallographique (différent en fonction de l'orientation final souhaitée) et découpé perpendiculairement à cet axe. Lorsqu'ils sont utilisés pour les applications acoustiques, les substrats sont dénommés : X-cut, Y-cut ou encore Z-cut (Fig. 1.21).

Le système de coordonnées utilisé est le système cartésien avec x, y, z pour axes. L'axe z est parallèle à l'axe c. L'axe x est perpendiculaire à l'axe z et coïncide avec l'un des trois axes a équivalents ($\overrightarrow{a_1}$, $\overrightarrow{a_2}$, $\overrightarrow{a_3}$) de la maille hexagonale. L'axe y est choisi de manière à former un trièdre direct avec les autres axes.

Chaque plan de coupe est associé à une famille de plans cristallins et un axe (Tab. 1.6).

Tableau 1.6 – Plans et rangées cristallographiques équivalents aux axes cartésiens (x, y, z) associés à chaque plan de coupe (X-cut, Y-cut, Z-cut) [61].

Plan de coupe	Plan cristallin	Axe
X-cut	$(2\bar{1}\bar{1}0)$	$[10\bar{1}0]$
Y-cut	(10-10)	$[\bar{1}2\bar{1}0]$
Z-cut	(0001)	[0001]

Cette notation est valable pour parler des plans de coupe cristallographique de matériaux hexagonaux comme le $LiNbO_3$, le $LiTaO_3$, l'Al_2O_3 ou encore l'AlN [62].

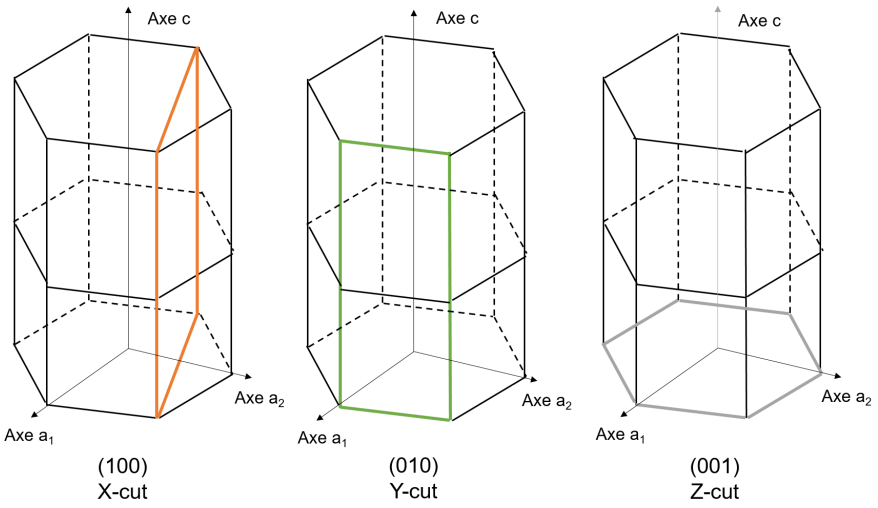


FIGURE 1.21 – Représentation des plans de coupe X, Y et Z-cut et leur équivalence cristallographique par rapport à la maille hexagonale du $LiNbO_3$ [60].

Dépendance de la vitesse de phase et du coefficient de couplage en fonction du plan de coupe

Le niobate de lithium étant un matériau anisotrope, ses propriétés sont différentes en fonction de son orientation. Comme par exemple la vitesse de propagation des ondes acoustiques et le coefficient de couplage électromécanique (Fig. 1.22), dans le cas des ondes acoustiques de volume.

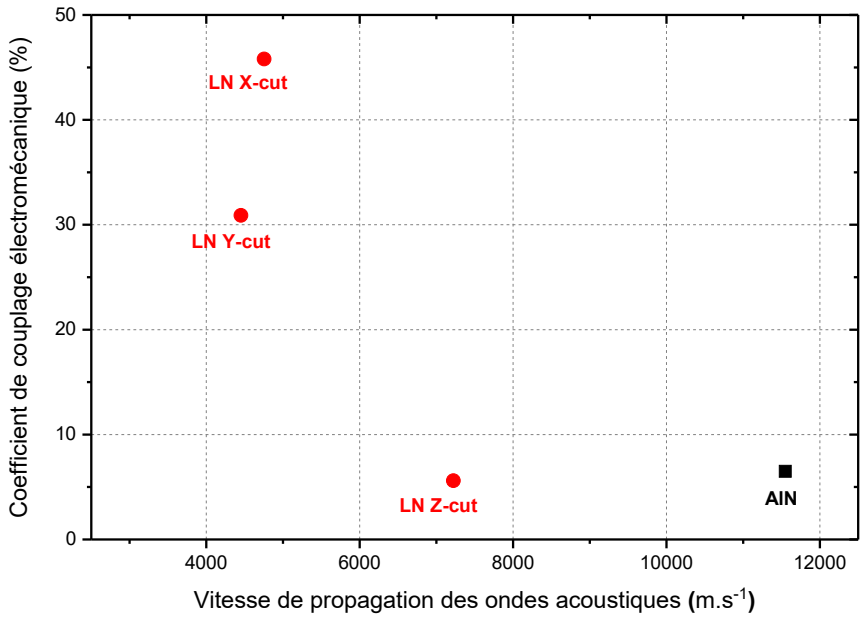


FIGURE 1.22 – Évolution du coefficient de couplage électromécanique et de la vitesse des ondes acoustiques de volume en fonction du plan de coupe cristalline du $LiNbO_3$ et comparaison avec l'AlN.

Dans tous les cas, les vitesses des ondes acoustiques de volume du $LiNbO_3$ sont inférieures à celles de l'AlN (11500 $m.s^{-1}$). De plus, les orientations X-cut et Y-cut ont des coefficients de couplage supérieurs à l'AlN (6,5%).

1.2.1.4 Économie et environnement

Lithium

Le lithium est un matériau dont le marché se divise en deux grandes catégories : les batteries et les céramiques et le verre [63]. C'est un élément qui reste abondant à l'échelle de la planète. En 2018, les principaux producteurs étaient les australiens, bien que la Chine possède plus de la moitié des réserves mondiales.

Le lithium et ses composés peuvent provoquer des brulures par contact et sont rapidement absorbés par voie orale mais pas par voie cutanée. Les reins filtrent 95% de la quantité absorbée en 48h [64]. Le lithium et ses composés ne sont pas considérés comme toxiques ou mortels et ne représentent que des risques mineurs lorsqu'ils sont manipulés dans un environnement salle blanche.

Niobium

Le niobium est un matériau utilisé de manière brute en métallurgie : un quart du marché concerne les superalliages et le reste les aciers. Les réserves naturelles sont conséquentes par rapport à son utilisation. Le principal producteur de niobium en 2018 était le Brésil, qui détient aussi près de 80% des ressources [65].
Le recyclage de niobium est réalisable depuis le recyclage des superalliages. Le taux le plus haut de niobium recyclé est estimé à 20%. Il est considéré comme non toxique.

1.2.2 Techniques de synthèse et mécanismes de croissance des couches minces

1.2.2.1 La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est réalisée dans une enceinte sous atmosphère contrôlée où se trouve un porte substrat (anode) et une ou plusieurs cibles (cathode). Un gaz inerte (argon) et dans certains cas un gaz réactif (azote), sont injectés dans l'enceinte. Sous l'effet d'un champ électrique (continu, RF ou pulsé), le gaz d'argon s'ionise (formation d'un plasma) et va venir bombarder la cible [66]. Les éléments ainsi pulvérisés se déposent sur le substrat. Pour améliorer le confinement du plasma au voisinage de la cible, un champ magnétique est généré par un magnétron placé sous la cathode. Il s'agit de la pulvérisation cathodique magnétron. Ce dispositif est composé de deux aimants de polarités inverses qui forment le champ magnétique de confinement. Ce processus permet d'augmenter la vitesse de dépôt et conduit à la synthèse de couches denses.
Il y a pulvérisation dès qu'une particule possède assez d'énergie pour déloger un atome d'une surface. Le rendement de pulvérisation correspond au ratio entre le nombre de particules émises par le nombre de particules incidentes. De manière générale, la pulvérisation cathodique est basée sur l'érosion des cathodes dans la décharge comme mécanisme d'évaporation de la matière.

Généralités

La pulvérisation (ou sputtering) est une technique de dépôt de couche mince de type PVD (Physical Vapor Deposition). La synthèse des espèces se fait par transfert de moment et la vitesse de dépôt est rapide pour les métaux purs mais tant à ralentir pour les autres matériaux. Les espèces sont déposées sous la forme d'atomes et d'ions et la synthèse de métaux, d'alliages et de céramique est possible. Le substrat et la couche en croissance sont bombardés par des ions de gaz neutre comme la chambre est continuellement sous atmosphère d'argon.

Le mécanisme de pulvérisation cathodique repose sur la formation d'un plasma. Un plasma est une phase qui contient des atomes, des molécules neutres, des ions et des électrons [67]. Les plasmas sont créés expérimentalement en ionisant un gaz : un apport d'énergie va permettre d'arracher des électrons aux atomes de gaz afin d'obtenir un système d'ions, d'électrons et d'atomes. Il est maintenu par des réactions d'ionisation et un champ électrique qui accélère un nombre suffisant d'électrons.

La vitesse de dépôt est dépendante de la puissance appliquée à la cible. Elle est fonction de la nature de l'élément à déposer, des conditions opératoires (ex : pression de gaz) et aussi de la conception physique de la machine (comme la taille des cibles) [66]. C'est pourquoi, elle est mesurée expérimentalement à chaque développement de procédé pour une composition, des paramètres opératoires et une machine donnée.

Les matériaux isolants ou faiblement conducteurs composants une cible, facilitent l'accumulation de charges en sa surface. Ainsi, à haute puissance, la cible peut être détériorée. Plusieurs phénomènes peuvent se produire :

— Si le composé est un mauvais conducteur thermique, la température superficielle va augmenter et entrainer une perte des constituants volatils par évaporation ou sublimation ou encore diffuser dans la cible.

— Les contraintes entre les deux faces de la cible (une froide au contact du circuit de refroidissement et l'autre chaude à cause des bombardements) peuvent entrainer des fissures.

Présentation

Un dispositif magnétron est constitué de deux aimants concentriques de polarités inverses (Fig. 1.23). Une pièce ferme le circuit magnétique d'un côté et la cible amagnétique laisse les lignes de champ se refermer dans la phase gazeuse. Les électrons secondaires sont piégés et leur possibilité de rencontrer un atome d'argon (ou d'un autre gaz neutre) augmente.

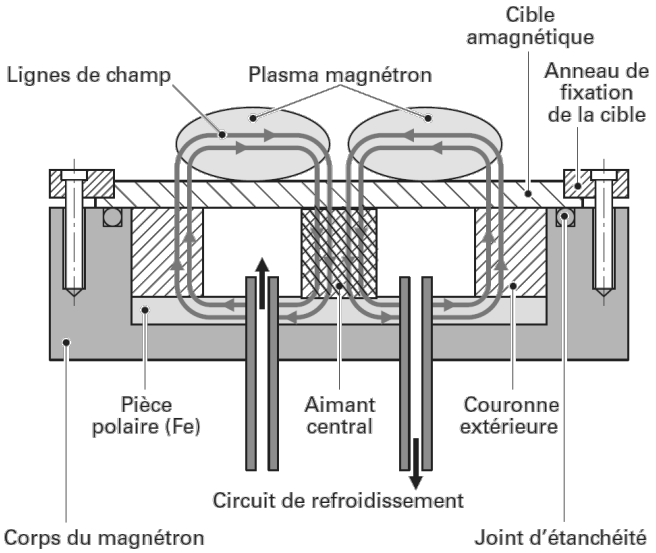


FIGURE 1.23 – Schéma d'un type de magnétron utilisé en pulvérisation [68].

Le plasma généré est dense et les vitesses de dépôts sont augmentées de par le fort taux d'ionisation. Il permet aussi de réduire la pression d'amorçage du plasma ce qui favorise les revêtements denses. Cependant, l'utilisation d'un magnétron peut entrainer une érosion de la cible de manière hétérogène.

Il est possible d'obtenir des dépôts de composition différente de la cible (oxydes, nitrures ou carbures), en faisant réagir les atomes éjectés avec un gaz réactif dans l'enceinte. Ceci est possible car les particules sont éjectées sous forme d'atomes et non d'agglomérats ou de molécules. Un des avantages est de pouvoir synthétiser des céramiques à partir de cible métallique. En effet, les dépôts réalisés à partir de cibles céramiques ne sont pas optimisés à cause du caractère isolant de ces matériaux qui nécessite une alimentation RF et réduit le rendement de pulvérisation.

La synthèse de couches oxydées ou nitrurées se fait majoritairement à partir d'une cible métallique (Fig. 1.24), sous une atmosphère composée d'argon et d'oxygène (pour les oxydes), d'azote (pour les nitrures) ou de carbone (pour les carbures).

Le développement de la pulvérisation réactive a été difficile à cause de la contamination de la cible. La formation d'une couche céramique en surface réduit le taux de pulvérisation, conduit à l'instabilité du régime de pulvérisation faisant chuter la vitesse de dépôt. La couche isolante entraine aussi une instabilité électrique due à une accumulation de charge en surface de la cible qui peut la détériorer voir la briser.

Mécanisme général

Lors de l'introduction d'un gaz réactif (oxygène, azote ou carbone) dans un réacteur, une partie de ce gaz réagit avec la matière disponible et une autre partie est évacuée par un système de pompage. Les espèces ayant réagi avec la cible sont pulvérisées sous l'effet du bombardement des ions Ar^+ et recouvrent

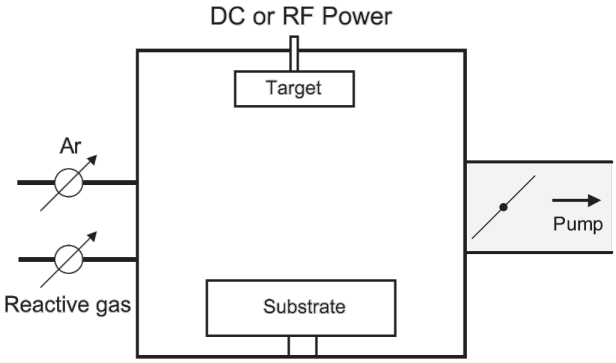


FIGURE 1.24 – Schéma d'un réacteur classique de pulvérisation cathodique réactive [66].

l'ensemble de la surface interne du réacteur. La pression partielle du gaz réactif qui s'établit en régime permanent est inférieure à celle qui s'établira sans décharge. En fonction de l'activité chimique entre le métal et le gaz réactif, des mécanismes différents opèrent.

Si le métal et le gaz présentent une faible activité chimique alors les espèces ne réagiront pas en surface de la cible mais au sein du plasma. L'obtention d'un revêtement non stoechiométrique est dû à la formation du composé à la surface de la cible, diminuant la vitesse de dépôt. La cible peut alors être fortement contaminée et doit être nettoyée.

Si le gaz et le métal ont une affinité chimique suffisante alors le système est réactif. Jusqu'à un débit critique (D_{E-R}), les espèces réactives sont piégées par l'effet getter et occupent les sites d'absorption vacants. La pression partielle en gaz réactif est faible, la surface de la cible n'est pas modifiée (Fig. 1.25). C'est le régime de pulvérisation élémentaire (RPE).

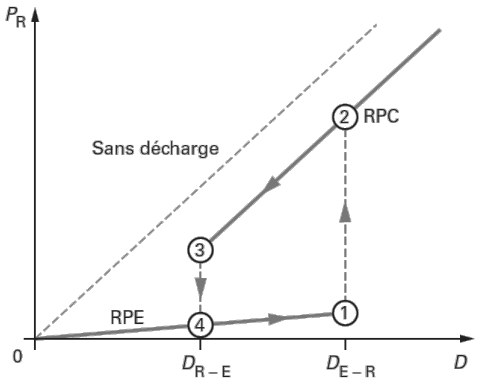


FIGURE 1.25 – Hystérésis pression partielle / débit de gaz réactif caractéristique d'un système réactif [68].

Au débit critique (point 1), les parois du réacteur sont saturées par les espèces réactives qui se déposent sur la surface. Une augmentation du débit entraine une augmentation de la pression et une contamination plus importante de la surface de la cible. La quantité de métal pulvérisée diminue, moins d'espèces réactives sont piégées par effet getter. Si une espèce se dépose sur la paroi du réacteur, alors la pression de gaz réactif augmente. Ainsi de suite jusqu'à l'établissement d'un régime de pulvérisation stable : le régime de pulvérisation composé (RPC). Il correspond à la pulvérisation d'une cible complètement recouverte en présence d'une pression partielle de gaz réactif important (point 2). Lorsque le débit de gaz réactif décroit, il se produit une transition instable suivant le même type de processus dans le sens inverse d'une décontamination de cible (point 3 à point 4).

1.2.2.2 L'ablation laser pulsée

L'ablation laser pulsée (ou PLD pour Pulsed Laser Deposition) est une technique de dépôt développée dans les années 1965 pour des dépôts sur petits échantillons (quelques centimètres carrés). C'est une technique utilisant des photons qui permet la condensation de matière sur un substrat. Un laser de haute

énergie ayant une pulsation rapide est focalisé sur une surface massive, source de matière. Ce laser va permettre la destruction de la surface de la source entrainant la formation de matière qui par condensation va se déposer sur la surface d'un substrat.

La PLD est proche de la pulvérisation cathodique. Ainsi dans le deux cas, un plasma se forme, de la matière est éjectée d'une cible et le dépôt se fait par condensation sur un substrat. Bien que le principe de la PLD semble simple, les phénomènes physiques qui lui sont associés, comme l'interaction laser-matière, sont très complexes.

Dans cette partie, le principe de la PLD sera détaillé, les phénomènes physiques qui sont présents lors du dépôt seront abordés, les paramètres opératoires et leur influence seront exprimés.

Principe

Un laser pulsé est focalisé sur la surface d'une cible dans une chambre sous vide. La puissance du faisceau va entrainer un décollement de matière de la surface d'une cible. A un certain seuil de densité de puissance (ou densité d'énergie), une quantité significative de matériau est enlevée de la cible, éjectée puis partiellement ionisée formant un plasma. La densité de puissance nécessaire à la formation de ce plasma dépend des propriétés absorbantes du matériau composant la cible, de la longueur d'onde du laser et de sa pulsation. La croissance des dépôts dépend du flux de matière, de la température de croissance, de la nature du substrat, de la pression et de l'atmosphère de l'enceinte. Dans le cas où un gaz réactif est introduit, la réactivité entre ce gaz et les éléments éjectés de la cible peut être augmentée en utilisant une source RF pour le plasma [69] ou une configuration en gaz pulsé [70] (Fig. 1.26).

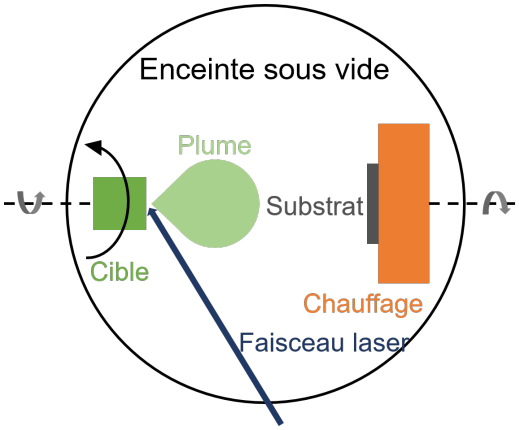


FIGURE 1.26 – Schéma de principe de fonctionnement d'une chambre d'ablation laser pulsée avec chauffage et rotation du porte substrat.

La PLD présente plusieurs avantages en tant que technique de dépôt comme :

- Le transfert de composition chimique entre la cible et le dépôt.
- L'utilisation d'un faisceau laser permettant un contrôle précis de la croissance.
- Les paramètres opératoires permettent de travailler avec des cibles de compositions variées et plus ou moins complexes.
- Il est possible de modifier la géométrie d'ablation sachant que le laser n'est pas sous vide.

Elle a aussi des inconvénients notamment [71] :

- La formation d'amas de particules qui dégradent la croissance du dépôt ou polluent la chambre.
- Les éléments légers et lourds n'ont pas le même comportement dans la plume et il peut être nécessaire d'ajuster les compositions des cibles différemment des compositions souhaitées.

Ce sont les conditions opératoires et leurs optimisations qui vont permettre de palier à ces inconvénients.

Les lasers

Les lasers rubis ont été les premiers à être utilisés tandis que maintenant les machines de dépôt sont équipées de laser excimer ou Nd :YAG.

Les systèmes Nd :YAG (355 nm) solides sont couramment employés de par leur faible coût, leur intégration dans des petites machines commerciales ou encore la faible divergence du faisceau laser. De plus,

à basse fréquence, la distribution du faisceau suit une distribution gaussienne.

Les lasers excimer sont composés d'une cavité remplie de gaz halogène (souvent KrF à 248 nm ou ArF à 193 nm). Bien qu'ils soient plus fragiles, ces lasers permettent de travailler à des puissances élevées et fournissent des profils de faisceau plus intéressants.

C'est la propriété d'adsorption des éléments constituants la cible qui va déterminer la fréquence du laser à employer. Cette fréquence, ainsi que la pulsation du laser, vont modifier le plasma induit.
La formation d'un plasma plume sera différente en fonction de la pression dans l'enceinte :

Sous vide, l'expansion de la plume est considérée comme adiabatique : sans transfert de masse ou d'énergie, l'expansion à lieu sans collision. Si le rendement d'ablation est supérieur à 0,1 monocouche par seconde, des particules de hautes densités sont formées en surface de la cible. Les diffusions multiples entre les éléments de la plume ont tendance à équilibrer thermodynamiquement le système entrainant la formation d'une couche appelée couche de Knudsen [71].

L'utilisation d'un gaz additionnel peut réduire l'énergie cinétique des espèces dans le plasma tout en augmentant le nombre de réactions chimiques entre le plasma et les molécules du gaz. Le plasma plume est dépendant de la pression du gaz et de sa nature chimique. A basse pression (< 1Pa), l'expansion est semblable à celle sous vide. Entre 10 et 100 Pa, le plasma est progressivement modifié. Le gaz ajouté entraine une compression du plasma et si le parcours moyen des espèces de la plume est réduit, une onde de choc est formée, égalisant ainsi la pression au sein du plasma et celle du gaz [72].

Formation du plasma

La formation du plasma plume est la conséquence de l'interaction du laser avec la cible. Contrairement à la pulvérisation cathodique, le mécanisme est thermique et non physique (pour une ablation en nanosecondes).
L'énergie apportée par le laser est absorbée par la cible puis redistribuée par les électrons et les phonons. Le matériau s'échauffe et se vaporise suivant la loi de Beer-Lambert (Eq. 1.11).

$$I(z) \;=\; I_0(1-R)e^{-\alpha(\lambda)z} \tag{1.11}$$

Avec $I(z)$ l'intensité de l'onde dans la cible d'épaisseur z, I_0 l'intensité de l'onde incidente, R le coefficient de réflexion du matériau et $\alpha(\lambda)$ le coefficient d'absorption. Ce dernier étant l'inverse de la longueur de pénétration optique δ_a.

Pour une énergie suffisante, la surface de la cible subit un échauffement localisé en surface d'où s'éjectent des atomes et des électrons formant une couche de matière confinée près de la cible (couche de Knudsen). La couche correspond à la longueur de pénétration optique et n'est présente que pendant l'impulsion. Trois types d'interactions se produisent dans la couche :

— Issues de la surface dont la vitesse est normale à la cible,
— Issues des collisions et qui sont au-delà de la limite de la couche de Knudsen,
— Issues des particules rétro diffusées qui se condensent en surface de la cible.

Le plasma plume résulte de l'absorption du faisceau laser par la vapeur et d'une ionisation.

L'expansion de la plume est très directionnelle, ce qui explique le manque d'uniformité sur des surfaces importantes. L'augmentation de la densité de laser entraine une ionisation plus importante et une augmentation de la densité d'électrons.

Croissance du dépôt

L'énergie des particules lors d'un dépôt PLD est forte et de manière global, la vitesse de dépôt est élevée. C'est grâce à cela qu'il est possible d'obtenir des couches à des températures de substrats inférieures aux autres techniques.

Des croissances épitaxiales peuvent être obtenues par PLD. Pour cela, il est nécessaire d'avoir un accord de maille entre le substrat et le dépôt, que le substrat soit chimiquement compatible avec les éléments de la cible, que leurs coefficients d'expansion thermique soient proches. Ces critères sont similaires aux critères de croissance quasi-épitaxiales pour des dépôts obtenus par PVD.
Les éléments de la cible qui sont éjectés par le plasma vont croitre arrivés à la surface du dépôt. Dans

un premier temps, des amas de particules (ou clusters) de haute densité se forment par nucléation. Par la suite, des nouveaux clusters vont se former et des éléments plus mobiles vont s'associer aux anciens formant ainsi un dépôt.

La croissance idéale pour obtenir des dépôts épitaxiés en PLD est une croissance bidimensionnelle (couche par couche). Le type de croissance dépend fondamentalement de l'énergie libre de surface du substrat qui va assurer la mobilité des espèces avant nucléation.
Si les atomes qui vont constituer le dépôt sont fortement liés, des clusters vont apparaitre et la croissance se fera par îlots. Une croissance bidimensionnelle nécessite une grande mobilité de surface des molécules obtenue grâce à une température de substrat importante mais est aussi facilitée par un accord de maille. La rugosité du dépôt caractérise le mauvais recouvrement du substrat lors de la croissance d'une monocouche. Une croissance mixte résulte d'une relaxation de contrainte dans le dépôt dû à un désaccord de maille entre le substrat et la couche.

La relaxation des contraintes se fait via des dislocations. Si un dépôt de croissance hétéro-épitaxiale est plus fin qu'une épaisseur critique, il croit sous contrainte positive (tension) ou négative (compression). Si la contrainte n'est pas relaxée, des microfissures vont apparaitre au fur et a mesure que l'épaisseur du dépôt augmente.

1.2.3 Etat de l'art de la synthèse de couche mince de $LiNbO_3$

Le diagramme de phase du système Li_2O-Nb_2O_5 est présenté en figure 1.27.

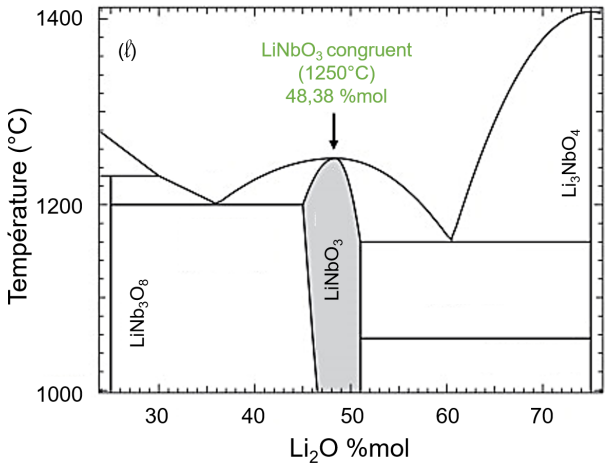


FIGURE 1.27 – Diagramme de phase du niobate de lithium [73].

La phase Li_3NbO_4 est appelée phase riche en lithium tandis que la phase $LiNb_3O_8$ est appelée phase pauvre en lithium [74]. Ces deux phases peuvent croitre au cours du dépôt en fonction des paramètres opératoires et de la stoechiométrie de la cible. La composition au sommet de la zone mise en évidence en gris est appelée congruente. Elle correspond à une concentration molaire de lithium de 48,38% et de niobium de 51,65%.

1.2.3.1 Dépôt de couche minces de niobate de lithium

Le niobate de lithium peut être déposé par plusieurs techniques : les techniques de synthèses en phase physique (PVD, comme la pulvérisation cathodique ou l'ablation laser pulsée), les techniques de synthèse en phase chimiques (CVD), l'épitaxie (par exemple la MBE pour Molecular Beam Epitaxy) ou encore le sol-gel. Les avantages et inconvénients des différentes techniques sont récapitulées dans le tableau 1.7.

Un état de l'art du dépôt de couche mince de $LiNbO_3$ est présenté dans le tableau 1.8 page suivante avec les abréviations suivantes :

— **Dépôt** pour la technique de dépôt
— **T.** pour la température de dépôt ou de recuit
— **Stoe.** pour la stoechiométrie de la couche

TABLEAU 1.7 – Avantages et inconvénients des principales techniques de dépôts utilisées pour la synthèse de couches minces de niobate de lithium (pulvérisation cathodique, ablation laser pulsée, CVD et MBE) [75].

Technique de dépôt	**Avantages**	**Inconvénients**
Pulvérisation cathodique	- Dépôt sur toute taille de substrats - Technique maitrisée et présente en industrie - Vitesse de dépôt rapide	- Erosion de la cible - Relativement énergétique, nécessite un chauffage du substrat - Contrôle difficile de la stoechiométrie des couches complexes
Ablation laser pulsée	- Transfert de stoechiométrie de la cible à la couche - Energétiquement forte, favorise la cristallisation à basse température (< 500°C) - Synthèse de matériaux complexes	- Taille de substrats limité - Création de gouttelettes et particules (en partie dues à l'érosion de la cible) - Manque de maturité industrielle
CVD	- Peu cher et présente en industrie - Couches de haute qualité cristalline - Vitesse de dépôt rapide	- Précurseurs souvent toxiques - Forte contrainte due à la haute température de dépôt - Dépôt à très haute température (1000°C)
MBE	- Couche épitaxiée à des températures < 1000°C - Contrôle de la stoechiométrie et de l'épaisseur - Couche obtenue de haute qualité cristalline	- Faible vitesse de dépôt - Non adapté à une industrialisation - Pression de dépôt très basse
Sol-gel	- Homogénéité des dépôts - Dépôt sur grands substrats - Facilité d'intégration en industrie	- Traitement thermique après dépôt nécessaire - Propriétés de la couche très dépendantes des conditions de dépôt - Agglomération de particules et inhomogénéité de composition

— **RMS** pour la rugosité RMS de la couche
— **V.** pour la vitesse de phase
— **Coef. piézo.** pour le coefficient piézoélectrique
— **Réf.** pour la date de publication et la référence
— **t** pour le temps de recuit
— **RC** pour la largeur à mi-hauteur de la Rocking Curve (RC)
— **PVD** pour la technique de dépôt : pulvérisation cathodique
— **PLD** pour la technique de dépôt : ablation laser pulsée
— Pour les qualités cristallines de la couche : **P** pour polycristalline, **T** pour texturée et **E** pour épitaxiée
— Pour les techniques d'évaluation de la stoechiométrie : **ESCA** pour Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, **RBS** pour Rutherford Backscattering Spectroscopy, **XRD** pour X-Ray Diffraction et **XPS** pour X-ray Photoelectrons Spectroscopy

TABLEAU 1.8 – Etat de l'art du dépôt de couches minces de $LiNbO_3$ par pulvérisation cathodique, ablation laser pulsée, CVD, MOCVD, MBE, LPE, Sol-gel et ALD.

Dépôt	T. de dépôt (°C)	Recuit post dépôt T. (°C)	Recuit post dépôt t (min)	Substrat	Sous-couche Nature et orientation	Sous-couche Qualité	$LiNbO_3$ Dépôt	$LiNbO_3$ Orientation	$LiNbO_3$ Qualité	$LiNbO_3$ RC (°)	$LiNbO_3$ Twin	Stoe.	RMS (nm)	V. de phase ($m.s^{-1}$)	Coef. piézo. (%)	Réf.
	600-625			Si (1 1 1)				(0 0 1)	T	0,2				4600-3800		2002 [76]
				Si (1 0 0)	SiO_2 / Si_3N_4		PVD	(0 0 1)	T							1996 [77]
				Si (1 1 1)				(0 0 1)	T							1996 [77]
				Si (1 1 1)				(0 0 1)	P							1992 [78]
	490			Si (1 0 0)	Diamant	P	CVD		P				10	8200	0,0093	2002 [79]
PVD	490			Al_2O_3 (0 0 1)				(0 0 1)	E	0,18						2001 [80]
	500			Al_2O_3 (0 0 1)				(0 0 1)	E							1987 [81]
	500			Al_2O_3 (0 0 1)				(0 0 1)	T			Oui (ESCA)				1992 [82]
	600-625			Al_2O_3 (0 0 1)				(0 0 1)	T	0,14				5600-3800		2002 [76]
	500			Al_2O_3 (1 1 0)				(0 0 1)	E							1987 [81]
	500			$LiTaO_3$ (0 0 1)				(0 0 1)	T			Oui (ESCA)				1992 [82]
	600			Si (1 0 0)					P			Non				1992 [83]
	650			Si	Diamant (1 1 1)	P	PECVD	(0 0 1)	T				9,8	12474	0,0485	2011 [84]
	500-800			Al_2O_3 (0 0 1)				(0 0 1)	E	0,17				5550		1992 [85]
	400-450			Al_2O_3 (0 0 1)				(0 0 1)	E		Oui					1995 [86]
	400-450			Al_2O_3 (0 0 1)				(0 0 1)	E		Oui					1995 [86]
				Al_2O_3 (0 0 1)				(0 0 1)	E	0,058				5416		1995 [87]
	500-850			Al_2O_3 (0 0 1)				(0 0 1)	E	0,058				5700		1995 [87]
	750			Al_2O_3 (0 0 1)				(0 0 1)	E	0,1			2			1995 [88]
PLD	650			Al_2O_3 (0 0 1)				(0 0 1)	E	0,046						2010 [89]
	650	650	30	Al_2O_3 (0 0 1)				(0 0 1)	E							2004 [90]
	650			Al_2O_3 (0 0 1)	ZnO (0 0 1)		PLD	(0 0 1)	E	0,35						2010 [89]
	650	650	30	Al_2O_3 (1 1 0)				(0 0 1)	E		Oui					2004 [90]
	500-850			Al_2O_3 (1 1 0)				(0 0 1)	E		Oui			6800	0,07	1995 [87]
	650-850			Al_2O_3 (0 1 2)				(0 1 2)	T			Li/O = 1/3 (RBS)				1993 [91]
	500-800			$LiTaO_3$ (0 0 1)				(0 0 1)	E	0,0025						1995 [87]
	525-825			GaAs (1 1 1)	MgO (1 1 1)	E	PLD (350°C)	(0 0 1)	E			Non (XRD)				1993 [92]
	600	600	20	Diamant	Al_2O_3		PLD (350°C)	(0 0 1)	T					14900		2004 [90]
	700			$LiTaO_3$ (1 0 0)				(1 1 0)	T			Li/Nb = 1 (XPS)	0,057			1995 [93]
CVD	700			$LiTaO_3$ (1 1 0)				(1 1 0)	T							1995 [93]
	700			$LiTaO_3$ (0 1 2)				(1 2 0)	T					3200	0,52	1995 [93]
	463			Al_2O_3 (0 0 1)				(0 0 1)	E	0,38	Oui					1993 [94]
	710			Al_2O_3 (0 0 1)				(0 0 1)	E	0,044						1996 [95]
MOCVD				Al_2O_3 (0 0 1)				(0 0 1)	E	0,48						1993 [96]
	650			Al_2O_3 (0 0 1)				(0 0 1)	E	0,05			1,4			1998 [97]
	550-675			$LiTaO_3$ (0 0 1)					E	0,01			0,5			1996 [95]
	550-700			Al_2O_3 (0 0 1)				(0 0 1)	E	0,0036	Oui					1999 [98]
MBE	650			Al_2O_3 (0 0 1)				(0 0 1)	E	0,029						2010 [99]
				Al_2O_3				(0 0 1)	E	0,0024						2016 [74]
				$LiTaO_3$				(0 0 1)	E	0,054						2016 [74]
LPE	825-850			$LiTaO_3$ (0 0 1)				(0 0 1)	E			Oui (XRD)				1975 [100]
	800-1000			$LiNbO_3$ (0 0 1)				(1 0 0)	E	0,003						1991 [101]
	Recuit à 750 RTA			Si (1 1 1)	MgO (1 1 1)		Sol-gel	(0 0 1)	T		Oui		7			1996 [102]
Sol-gel	400	700	30	Al_2O_3 (0 0 1)				(0 0 1)	E	0,07	Oui		2,3			1996 [103]
	400	700	30	Al_2O_3 (1 1 0)				(0 0 1)	E	0,4						1996 [103]
	Recuit à 400			Al_2O_3 (1 1 0)				(0 1 2)	E							1991 [104]
	650	650	15	Al_2O_3 (0 0 1)				(0 0 1)	T	1,05			1,3			2013 [105]
ALD	650	650	15	Al_2O_3 (0 1 2)				(0 1 2)	T	2,04			1,3			2013 [105]
	650	650	15	$LaAlO_3$ (0 1 2)				(0 1 2)	T	1,76			1,8			2013 [105]
	650	650	15	$SrTiO_3$ (1 0 0)					P	1,76			1,8			2013 [105]

La majorité des couches minces sont obtenues sur substrats monocristallins (par exemple saphir ou $LiTaO_3$) et nu (c'est-à-dire sans sous-couche ou électrode). Dans ces conditions, la croissance est facilitée par l'accord des paramètres de mailles entre les substrats et le $LiNbO_3$. De plus, la stoechiométrie attendue est congruente car la diffusion des atomes de lithium est plus difficile dans un monocristal.

Cependant, comme les dépôts sont réalisés sans sous-couches, il n'est pas possible de réaliser toute les caractérisations électriques (cycle ferroélectrique, coefficient piézoélectrique d_{33} et mesure de coefficient de couplage k_t^2). Des caractérisations optiques peuvent être utilisées pour estimer la stoechiométrie des couches.

Bien que des couches de bonne qualité sont obtenues, l'orientation de croissance est quasiexclusivement (0 0 6). Ceci car la plupart des substrats utilisés sont orientés suivant le plan cristallin (0 0 1). Probablement car le désaccord de maille suivant cet axe est plus faible.

De plus, la PLD est la technique permettant d'obtenir parmi les meilleurs résultats. Des dépôts cristallins sont obtenus à plus faible température permettant de limiter la diffusion des atomes de lithium. Les plus faibles largeurs à mi-hauteur des Rocking Curve sont obtenues pour des couches déposées par MBE.

Lorsque les couches sont déposées sur substrats silicium, elles sont polycristallines, parfois texturées. Dans ce cas, l'accord de maille n'est pas évident. De plus, les importantes différences de coefficient d'expansion thermique (CTE) entre les deux matériaux entrainent des défauts dans la couche.
Enfin, des couches orientées (0 0 6) peuvent être obtenues sur substrat silicium (ou autre) avec l'utilisation de sous-couches (par exemple MgO ou ZnO).

L'influence des paramètres de dépôts sur la croissance de la couche, pour les techniques de pulvérisation cathodique et de PLD, est détaillée dans le paragraphe suivant.

1.2.3.2 Synthèse par pulvérisation

Influence de la stoechiométrie de la cible

La stoechiométrie de la cible n'est pas strictement conservée lors du dépôt. Une cible stoechiométrique de composition $LiNbO_3$ permet la croissance de niobate de lithium mais potentiellement aussi de phases secondaires ($LiNb_3O_8$) [77]. Une cible enrichie en lithium peut limiter ce phénomène de perte atomique. Lorsqu'une cible est dite enrichie en lithium, le plus souvent, une fraction de poudre de Li_2O est ajoutée lors du frittage de la cible initialement composée de $LiNbO_3$.

Influence du ratio de gaz

La pulvérisation cathodique peut être réactive ou non. Pour un dépôt obtenu par pulvérisation réactive, l'atmosphère n'est plus sous gaz neutre (argon) mais sous un mélange de gaz neutre et réactif (azote ou oxygène).
La synthèse du niobate de lithium est complexe en pulvérisation cathodique : le transfert de composition idéal n'est pas obtenu. Il est nécessaire d'avoir recours à des astuces de procédé comme une atmosphère oxydante ou à des modifications de la stoechiométrie de la cible.

Pour une cible non enrichie en lithium, c'est à dire de stoechiométrie $Li_1Nb_1O_3$, réalisée à partir d'un frittage de poudre, la modification du flux d'oxygène dans la chambre permet de contrôler la stoechiométrie du dépôt. Ainsi lorsque le ratio de gaz Ar/O_2 diminue et que la pression en oxygène augmente, le niobate de lithium se synthétise sous la stoechiométrie $LiNbO_3$ dès 50% de O_2 [78]. A partir d'une cible de stoechiométrie $LiNbO_3$, il est nécessaire de réaliser le dépôt sous atmosphère oxydante afin de pouvoir transférer la composition de la cible. De manière générale, le ratio Ar $/O_2$ est compris entre 1 et 2 [106].

Influence de la température de chauffage du substrat

La température du substrat au cours du dépôt est un paramètre propre au procédé qui permet de modifier la cristallisation de la couche. Augmenter la température du substrat permet d'augmenter la qualité cristalline de la couche. Cependant, ce n'est pas une vérité générale et des mécanismes chimiques peuvent se produire à haute température ne favorisant pas la texturation.

Pour le dépôt de niobate de lithium, il a été démontré qu'une trop haute température de substrat modifie la composition chimique de la couche et donc entraine la formation de phase non stoechiométrique. Malgré tout, une température de chauffage minimum de 300°C est nécessaire [107]. Ainsi, une température de dépôt idéale serait entre 550 et 575°C [106].

Influence de la puissance appliquée à la cible

Le niobate de lithium est un matériau piézoélectrique et isolant. En pulvérisation cathodique, les matériaux isolants sont déposés grâce à un générateur radiofréquence (RF).
La puissance appliquée à la cible est un paramètre opératoire qui va influencer la vitesse de dépôt, la stoechiométrie, mais aussi la surface de la couche. Elle peut permettre de modifier la cristallisation du dépôt. Plus la puissance de polarisation de la cible est élevée et plus le dépôt est orienté selon une famille de plan [106]. Cependant, comme la rugosité de surface augmente avec la puissance, il faut trouver le bon équilibre afin d'optimiser l'influence de la puissance appliquée à la cible sur la rugosité de surface et sur l'orientation préférentielle du dépôt.

Influence de la polarisation du substrat

La polarisation du substrat est un paramètre couramment utilisé pour modifier la contrainte d'un dépôt. Il peut aussi être utilisé pour contrôler la composition de la couche et sa cristallisation.
L'application d'un bias négatif sur le substrat entraine la formation d'une phase déficiente en lithium $LiNb_3O_8$ et ne permet pas la cristallisation correcte du $LiNbO_3$ [108]. Cependant, appliquer un bias positif jusqu'à 70 V permet d'éliminer la croissance de cette phase et d'augmenter la texture du $LiNbO_3$.

Influence de la nature du substrat

La nature du substrat influence la croissance du dépôt à l'échelle cristallographique. Un substrat possédant un paramètre de maille et une structure cristallographique proche du matériau à déposer, permettra de maximiser la croissance selon un axe privilégié. Un substrat bien connu en micro-électronique qui possède ces qualités est le saphir (Al_2O_3).

Ainsi, la croissance de niobate de lithium sur un substrat Al_2O_3 orienté (0 0 1) permet de maximiser la croissance suivant l'orientation du plan (0 0 6) [107].

Recuit post-dépôt

Le traitement thermique du $LiNbO_3$ est complexe et il n'existe pas de règles permettant de lier le recuit post-dépôt et la qualité cristalline. Par exemple, le recuit de $LiNbO_3$ pendant une heure sous atmosphère oxydante permet d'une part d'augmenter la texturation des plans déjà présents mais d'autre part de former une nouvelle phase par la migration du lithium [77]. En effet, le lithium est un élément léger qui diffuse facilement.
Un autre type de recuit peut être utilisé afin de limiter la diffusion du lithium : un recuit rapide. En fixant le temps de recuit à quelques secondes, il est possible de limiter la diffusion des atomes de lithium. Par exemple, à 500°C il n'y a pas de modification de qualité cristalline par rapport à celui post-dépôt [77]. A 1000°C le plan (0 0 6) de la phase $LiNbO_3$ est prédominant mais à 1100°C c'est le plan (6 0 2) de la phase pauvre en lithium $LiNb_3O_8$ qui est prédominant. Ce dernier résultat peut s'expliquer par l'évaporation de lithium sous la forme Li_2O observée dès 400°C ([109],[110]).
Cette fois, en faisant varier le temps de recuit rapide de 5 à 30 secondes à 950°C, la qualité cristalline est encore modifiée. Dans ce cas, la phase prédominante est toujours celle du $LiNbO_3$ et le plan de croissance préférentiel est le (0 0 6). Dès 5 secondes, le plan (0 0 6) est majoritaire [77]. Au-delà de 5 secondes, aucune évolution n'est observée.

Conclusion intermédiaire de la synthèse de couches minces de $LiNbO_3$ par pulvérisation

Bien que la pulvérisation cathodique magnétron RF soit une technique connue, maitrisée et utilisée depuis des années, appliquée au dépôt de $LiNbO_3$, c'est une technique complexe. De nombreux paramètres opératoires influent sur les propriétés du dépôt. La complexité de la situation est en parti due au fait que plusieurs conditions de dépôts influent sur la même propriété de la couche : par exemple, la composition chimique du dépôt.

Ceci est en parti lié au dépôt faiblement énergétique de la pulvérisation cathodique qui nécessite un chauffage du substrat ou un recuit post-dépôt. La température de chauffage du substrat au cours du dépôt peut être réduite grâce à un dépôt énergétique réalisé via PLD.

1.2.3.3 Synthèse par ablation laser

Influence du substrat et des sous-couches

Un résultat surprenant obtenu avec la PLD est la croissance préférentielle et texturée de niobate de lithium sur une sous-couche de SiO_2 obtenue par recuit. En effet, plusieurs études ont montré avoir permis d'obtenir un dépôt de $LiNbO_3$ (0 0 6) sur une surface polycristalline ([111], [112]).

Les substrats en saphir qui sont connus pour faciliter la texturation de plusieurs matériaux utilisés en micro-électronique est une fois de plus utile pour la croissance du niobate de lithium. Sur un substrat saphir Al_2O_3(0 1 2), le dépôt obtenu est orienté (0 1 2) [91] : la croissance est épitaxiale. Des dépôts épitaxiés de $LiNbO_3$ (0 0 6) sont obtenus lorsque le substrat est un saphir (0 0 6) [113].

Utiliser des substrats moins courant permet aussi de choisir une orientation de croissance préférentielle. Par exemple, un substrat de MgO (1 1 1) permet d'obtenir un dépôt $LiNbO_3$ (0 0 6), tandis qu'un substrat de $NdGaO_3$ (1 1 0) permet d'obtenir un dépôt $LiNbO_3$ (0 1 2) et un substrat de $SrTiO_3$ (1 0 0) permet d'obtenir un dépôt $LiNbO_3$ (0 1 2) [114].

Influence de la température de chauffage du substrat

Un des avantages de la PLD est la synthèse de matériaux cristallins à des températures plus basses que la pulvérisation cathodique [115]. Cependant, à basse température (environ 400°C) le dépôt est polycristallin mais à haute température (environ 850°C) le dépôt est texturé [116]. A haute température, la présence de la phase pauvre en lithium $LiNb_3O_8$ est importante (température d'apparition environ 600°C). Il faut donc trouver un équilibre entre stoechiométrie et texture de la couche.

Influence de la pression en oxygène

Le dépôt de niobate de lithium en PLD est réalisé avec un flux de gaz d'oxygène. Ceci pouvant avoir comme avantage l'enrichissement du dépôt en oxygène et comme inconvénient l'appauvrissement en lithium. Un point optimisé entre flux de gaz et pression totale doit être trouvé expérimentalement en fonction des propriétés physico-chimiques attendues.

Influence de la distance cible-substrat

La distance cible-substrat modifie la taille des grains dans le dépôt et la rugosité de surface. Pour une faible et grande distance (20 et 120 mm), la taille des grains est la plus importante alors qu'elle est relativement stable pour des distances comprises entre 40 et 100 mm [117]. La rugosité de surface peut être minimisée pour n'importe quelle distance cible-substrat du moment qu'elle est supérieure à 30 mm.
La distance cible-substrat semble influencer la stoechiométrie de la couche [116]. Pour une faible distance (30 mm), le dépôt est faiblement cristallisé alors que dès 40 mm, le $LiNbO_3$ (0 0 6) est formé. Il faut être vigilant car augmenter la distance ciblesubstrat n'augmente pas la texture du dépôt mais augmente la formation de la phase $LiNb_3O_8$ pauvre en litihum.

Un équilibre doit donc être trouvé entre la conservation de la stoechiométrie de la couche et la rugosité de la surface.

Influence de la nature de la cible

Les cibles de $LiNbO_3$ peuvent être obtenues à partir d'un monocristal, d'un mélange de poudres frittées ou encore par une méthode sol-gel puis d'un frittage. La technique de fabrication de la cible semble avoir un impact sur la croissance de la couche par PLD. En effet, en fonction de sa fabrication la cible sera plus ou moins dense, plus ou moins rugueuse ou encore stoechiométrique ou non. Ceci pourrait être lié aux différences d'état de surface et de densité résultant de leur fabrication.

Un dépôt obtenu à partir d'une cible monocristal et d'une cible sol-gel n'aura pas la même rugosité de surface ni la même épaisseur (à conditions opératoire similaires) [118]. En effet, la vitesse de dépôt d'une cible fabriquée à partir d'un monocristal est 3 fois inférieure à une cible fabriquée à partir d'un frittage de poudre [116].

Influence des paramètres opératoires sur la formation de gouttelettes

Un des points négatifs liés au dépôt par PLD est la formation de gouttelettes. Ces amas de particules proviennent directement de la cible et modifient l'état de surface de la couche. Elles sont problématiques car elles augmentent la rugosité, peuvent être source de défauts comme des porosités et influencent les

propriétés piézoélectriques de la couche.
Elles peuvent être fonction entre autres de :

La fluence laser : la diminution de la fluence entraine une diminution de vitesse de dépôt et une diminution de qualité cristalline.

La longueur d'onde du laser : elle modifie la taille et la densité des particules [119], peut-être dû à la différence de coefficients d'absorptions.

La pression ambiante : une pression importante entraine plus de collisions, une diminution du libre parcours moyen des espèces et donc une augmentation de la taille des grains [120].

Des solutions pour prévenir la formation des gouttelettes ou leur ségrégation dans la couche sont étudiées comme le dépôt avec sélection temporelle [121], l'utilisation d'un cache [122], l'utilisation de deux faisceaux laser croisés [123] ou bien l'ablation de la cible hors axe du substrat [116].

Conclusion intermédiaire de la synthèse de couches minces de $LiNbO_3$ par ablation laser

La PLD est une technique prometteuse pour réaliser le dépôt de couches minces de $LiNbO_3$ cristallines et stoechiométriques. Tout comme pour la synthèse de couche par pulvérisation cathodique, de nombreux paramètres opératoires peuvent être modifiés. Une étude préliminaire doit être réalisée afin de trouver des paramètres optimums pour permettre de maximiser la qualité cristalline et la stoechiométrie de la couche.

1.2.3.4 Etat de l'art des résonateurs acoustiques réalisés à partir de $LiNbO_3$

Le tableau 1.9 présente un état de l'art des résonateurs acoustiques réalisés à base de $LiNbO_3$ et leurs propriétés.

Tableau 1.9 – Etat de l'art des résonateurs acoustiques réalisés à partir de $LiNbO_3$.

Orientation et épaissseur (nm)	**Structure**	**f_r (GHz)**	**k^2 (%)**	**Q**	**Référence**
X-cut (600 nm)	FBAR	2,42	39,2	250	[124]
Y+20°-cut (1000 nm)	SMR	3,20	15,20	-	[125]
Y+36°-cut (450 nm)	FBAR	4,11	15,40	390	[126]
Y+36°-cut (930 nm)	FBAR	2,78	22	128	[127]
Y+43°-cut (907 nm)	SMR	3,10	16,63	183	[128]
Y+43°-cut (1045 nm)	SMR	3,04	20,20	92	[128]
Y+64°-cut (425 nm)	FBAR	4,26	9,20	260	[126]
Y+163°-cut (250 nm)	FBAR	4,78	17,60	190	[129]
Y+163°-cut (275 nm)	FBAR	4,22	23,60	295	[126]
Z-cut (350 nm)	FBAR	4,26	3,50	295	[126]
Z-cut (410 nm)	FBAR	2,90	5,80	73	[130]

1.3 Problématique et axes de travail

Ce travail de thèse est réalisé dans le contexte du développement de la 5G et les modifications des performances des filtres acoustiques qu'il implique (comme l'augmentation de la largeur de bande et une fréquence de résonance plus haute). L'objectif étant d'étudier le dépôt de niobate de lithium, matériau piézoélectrique utilisé dans les applications de filtrages acoustiques. Le $LiNbO_3$ est un matériau complexe dont la synthèse est difficile. L'augmentation des performances des filtres, imposée par le développement de la 5G, a des conséquences sur les propriétés physico-chimiques des couches. Elles doivent notamment :

- être cristallisées,
- être épitaxiées ou texturées préférentiellement,
- être stoechiométriques.

Afin de réussir à répondre à la problématique posée, différents axes de travail sont étudiés.

Dans un premier temps, le dépôt de couches minces de niobate de lithium par pulvérisation cathodique sera étudié. Afin d'obtenir une couche stoechiométrique, les dépôts seront réalisés à température ambiante. La couche sera ensuite recuite via deux procédés différents. En fin d'étude, une couche sera déposée sur électrode afin de pouvoir réaliser des caractérisations piézoélectriques préliminaires.

Dans un second temps, le dépôt de couches minces de $LiNbO_3$ par ablation laser pulsée sera étudié. Tout d'abord, des substrats monocristallins seront utilisés. Une première étude de l'influence des paramètres de dépôts sur la croissance sera réalisée. Une seconde étude de l'influence du plan de coupe du substrat sur la couche sera réalisée sur substrat $LiNbO_3$ et Al_2O_3.
Ensuite, les dépôts seront réalisés sur sous-couches conductrices afin de pouvoir réaliser des caractérisations piézoélectriques. Les substrats étudiés seront le silicium, le $LiNbO_3$ et le Al_2O_3.

Pour les différentes études, les propriétés physico-chimiques des couches seront étudiées via les analyses suivantes :

- Etude des propriétés morphologiques :
  - Microscopie à force atomique (AFM pour Atomic Force Microscopy),
  - Microscopie électronique à balayage (SEM pour Scanning Electrode Microscopy).
- Etude des propriétés structurales :
  - Diffraction des rayons-X (XRD pour X-Ray Diffraction),
  - Microscopie électronique en transmission (TEM pour Transmission Electron Microscopy).
- Etude des propriétés chimiques :
  - Spectroscopie Raman,
  - Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS pour Secondary Ion Mass Spectrometry).
- Etude des propriétés électriques :
  - Mesure des cycles ferroélectriques,
  - Intégration en résonateurs SAW ou BAW.

Les techniques de caractérisations phyisco-chimiques étudiées sont présentées en annexe I.

Conclusion

Dans un premier temps, le contexte de l'étude (la 5G et les filtres acoustiques) a été présenté. La piézoélectricité a été définie, ainsi que les technologies de filtrages. Ensuite, les filtres acoustiques utilisés pour les applications 5G ont été définis. Enfin, les modifications liées au développement de la 5G et les solutions apportées pour répondre à la nouvelle demande ont été présentés.

Dans un second temps, le matériau choisi pour répondre à la problématique a été défini. Sa structure cristalline ainsi que ses propriétés physico-chimiques ont été présentées. Ensuite, un état de l'art de la synthèse du $LiNbO_3$ a été présenté. Les mécanismes de croissance ont été abordés ainsi que les notions de croissance épitaxiale.

Enfin, les problématiques liées au travail de thèse et les axes de travail ont été présentés.

Dans le prochain chapitre, la synthèse de couches minces de $LiNbO_3$ sera étudiée par pulvérisation cathodique. Tout d'abord, le dépôt amorphe sera caractérisé par XRD, ToF-SIMS et MEB. Un premier type de traitement thermique (par conduction) sera réalisé dans un équipement d'analyse XRD pour deux températures de recuit. Ensuite, un second type de recuit (par rayonnement) sera étudié. Enfin, une analyse piézoélectrique préliminaire sera effectuée sur une couche déposée sur électrode de platine.

Bibliographie

[1] L. Miller, *5G RF for dummies*, Qorvo Special Edition, sér. For dummies. John Wiley et Sons, 2017, isbn : 978-1-119-42417-8.

[2] Q. Yang, W. Pang, D. Zhang et H. Zhang, « A modified lattice configuration design for compact wideband bulk acoustic wave filter applications, » *Micromachines*, t. 7, n° 8, p. 133, août 2016. doi : 10.3390/mi7080133.

[3] L. Espenschied, « Electrical wave filter, » US1795204A.

[4] W. Mason, « Electrical wave filters employing quartz crystals as elements, » *Bell System Technical Journal*, t. 13, n° 3, p. 405-452, juill. 1934. doi : 10.1002/j.1538-7305.1934.tb00673.x.

[5] M. Pijolat, « Etude de résonateurs acoustiques à couches minces piézoélectriques monocristallines, » thèse de doct., Université de Franche-Comté, 2010.

[6] A. Reinhardt, *Metagenierie Summer school*, 2017. adresse : https://events.femto-st.fr/GdR-META/actualites/event-metagineering-2017-summer-school.

[7] S. Elisabeth, S. P. Consulting et C. Malaquin, « Intensifying technology competition in the acoustic wave filter market, » Yole Developpement, rapp. tech., 2020.

[8] J. Curie et P. Curie, « Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémièdres à faces inclinées, » *Bulletin de la Société minéralogique de France*, t. 3, n° 4, p. 90-93, 1880. doi : 10.3406/bulmi.1880.1564.

[9] ——, « Phénomènes électriques des cristaux hémièdres à faces inclinées, » *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, t. 1, n° 1, p. 245-251, 1882. doi : 10.1051/jphystap:018820010024500.

[10] G. Lippmann, « Principe de la conservation de l'électricité, ou second principe de la théorie des phénomènes électriques, » *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, t. 10, n° 1, p. 381-394, 1881. doi : 10.1051/jphystap:0188100100038100.

[11] P. Papet, « Matériaux piézoélectriques : les céramiques oxydes à base de métaux de transition, » *Techniques de l'ingénieur*, 2012.

[12] A. Parent, « Apport des nouveaux matériaux piézoélectriques dans le domaine des micro-gyromètres vibrants, » thèse de doct., Université Paris-Sud, 2008.

[13] M. Bullo, « Modélisation et commande du moteur piézoélectrique à onde porgressive, » thèse de doct., Ecole Polytechnique fédérale de Lausanne, 2005.

[14] F. Benabdallah, « Evolution des propriétés diélectriques, ferroélectriques et électromécaniquese dans le système pseudo-binaire (1-x)BaTi0.8Zr0.2O3-xBa0.7Ca0.3TiO3. Corélations structures et propriétés, » thèse de doct., Université de Bordeaux, 2013.

[15] N. Jaber, « Etude des films minces de BiFeO3 dopé Ga déposés par ablation laser combinatoire : caractérisation structurales, piézoélectriques et ferroélectriques, » thèse de doct., Université Francois-Rabelais Tours, 2015.

[16] « Piezozlectric Devices From Bulk to Thin Film, » Yole Developpement, rapp. tech., 2019.

[17] X. Li, M. Liu et Y. Feng, « Bulk acoustic resonator devices using ZnO-based film and back cavity, » *European Journal of Electrical Engineering*, t. 19, n° 1-2, p. 111-125, avr. 2017. doi : 10.3166/ejee.19.111-125.

[18] O. Brand, I. Dufour, S. Heinrich et F. Josse, *Resonant MEMS : Fundamentals, implementation, and application*. John Wiley et Sons, juin 2015, isbn : 978-3-527-33545-9.

[19] A. Randles, J. Tsai, P. Kropelnicki et H. Cai, « Temperature compensated AlN based SAW, » *Journal of Automation and Control Engineering*, t. 2, n° 2, p. 191-194, 2014. doi : 10.12720/joace.2.2.191-194.

[20] M. Gonzalez, « Impact of Li non-stoichiometry on the performance of acoustic devices on LiTaO3 and LiNbO3 single crystals, » thèse de doct., Université de Franche-Comté, juill. 2016.

[21] H. Bhugra et G. Piazza, éd., *Piezoelectric MEMS resonators*, sér. Microsystems and Nanosystems. Cham : Springer International Publishing, 2017, isbn : 978-3-319-28686-0 978-3-319-28688-4. doi : 10.1007/978-3-319-28688-4.

[22] L. Miller, *RF filter technologies for dummies*, Qorvo Special Edition, sér. For dummies. John Wiley et Sons, 2015, isbn : 978-1-119-00853-8.

[23] T. Hoang, « SAW parameters analysis and equivalent circuit of SAW device, » in *Acoustic Waves - From Microdevices to Helioseismology*, M. Beghi, éd., InTech, nov. 2011, isbn : DOI : 10.5772/19910. doi : 10.5772/19910.

[24] *Roditi International - Photonic Materials*. adresse : http://www.roditi.com/.

[25] H. Schmidt, M. Pekarcikova, S. Menzel, M. Hofmann et R. Kunze, « Investigation of Al/Ti metallization performance in terms of acoustomigration stability, » in *IEEE Ultrasonics Symposium, 2005.*, t. 4, Rotterdam, The Netherlands : IEEE, 2005, p. 1884-1887. doi : 10.1109/ULTSYM.2005.1603240.

[26] S. Fu, W. Wang, L. Xiao et al., « Texture-enhanced Al-Cu electrodes on ultrathin Ti buffer layers for high-power durable 2.6 GHz SAW filters, » *AIP Advances*, t. 8, n° 4, p. 045 212, avr. 2018. doi : 10.1063/1.5017091.

[27] K. Lakin, « Thin film resonators and filters, » in *1999 IEEE Ultrasonics Symposium. Proceedings. International Symposium (Cat. No.99CH37027)*, t. 2, Caesars Tahoe, NV, USA : IEEE, 1999, p. 895-906. doi : 10.1109/ULTSYM.1999.849135.

[28] *Yole Développement*. adresse : http://www.yole.fr/reports.aspx.

[29] S. Marksteiner, J. Kaitila, G. Fattinger et R. Aigner, « Optimization of acoustic mirrors for solidly mounted BAW resonators, » in *IEEE Ultrasonics Symposium, 2005.*, ISSN : 1051-0117, t. 1, sept. 2005, p. 329-332. doi : 10.1109/ULTSYM.2005.1602861.

[30] M. Akiyama, T. Kamohara, K. Kano, A. Teshigahara, Y. Takeuchi et N. Kawahara, « Enhancement of piezoelectric response in scandium aluminum nitride alloy thin films prepared by dual reactive cosputtering, » *Advanced Materials*, t. 21, n° 5, p. 593-596, fév. 2009.

[31] F. Martin, P. Muralt, M.-A. Dubois et A. Pezous, « Thickness dependence of the properties of highly c-axis textured AlN thin films, » *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, t. 22, n° 2, p. 361-365, mars 2004. doi : 10.1116/1.1649343.

[32] M. Akiyama, K. Umeda, A. Honda et T. Nagase, « Influence of scandium concentration on power generation figure of merit of scandium aluminum nitride thin films, » *Applied Physics Letters*, t. 102, n° 2, p. 021 915, jan. 2013. doi : 10.1063/1.4788728.

[33] A. Bogner, H.-J. Timme, R. Bauder et al., « Impact of high Sc content on crystal morphology and RF performance of sputtered Al 1-x / Sc x N SMR BAW, » in *2019 IEEE International Ultrasonics Symposium (IUS)*, Glasgow, United Kingdom : IEEE, oct. 2019, p. 706-709. doi : 10.1109/ULTSYM.2019.8925777. adresse : https://ieeexplore.ieee.org/document/8925777/.

[34] R. Aigner, G. Fattinger, M. Schaefer, K. Karnati, R. Rothemund et F. Dumont, « BAW Filters for 5G Bands, » San Francisco : IEEE, déc. 2018, p. 14.5.1-14.5.4. doi : 10.1109/IEDM.2018.8614564.

[35] M. Uehara, H. Shigemoto, Y. Fujio et al., « Giant increase in piezoelectric coefficient of AlN by Mg-Nb simultaneous addition and multiple chemical states of Nb, » *Applied Physics Letters*, t. 111, n° 11, p. 112 901, sept. 2017. doi : 10.1063/1.4990533.

[36] P. Mayrhofer, H. Riedl, H. Euchner et al., « Microstructure and piezoelectric response of YxAl1-xN thin films, » *Acta Materialia*, t. 100, p. 81-89, nov. 2015. doi : 10.1016/j.actamat.2015.08.019.

[37] J. Shealy, R. Vetury, S. Gibb et al., « Low loss, 3.7GHz wideband BAW filters, using high power single crystal AlN-on-SiC resonators, » Honololu : IEEE, juin 2017, p. 1476-1479. doi : 10.1109/MWSYM.2017.8058901.

[38] Y. Shen, R. Zhang, R. Vetury et J. Shealy, « 40.6 Watt, high power 3.55 GHz single crystal XBAW RF filters for 5G infrastructure applications, » Las Vegas : IEEE, sept. 2020, p. 1-3. doi : 10.1109/IUS46767.2020.9251387.

[39] E. Butaud, S. Ballandras, M. Bousquet et al., « Innovative Smart Cut™ Piezo On Insulator (POI) substrates for 5G acoustic filters, » San Franciso : IEEE, déc. 2020, p. 34.6.1-34.6.4. doi : 10.1109/IEDM13553.2020.9372020.

[40] E. Butaud, B. Tavel, S. Ballandras et al., « Smart Cut™ Piezo On Insulator (POI) substrates for high performances SAW components, » Las Vegas : IEEE, sept. 2020, p. 1-4. doi : 10.1109/IUS46767.2020.9251517.

[41] M. Gorisse, A. Drouin, Y. Sinquin et al., « Oriented Single-Crystal LiTaO3 Thin Film on Silicon for High Performances SAW Components, » Kobe : IEEE, oct. 2018, p. 1-4. doi : 10.1109/ULTSYM.2018.8579660.

[42] S. Ballandras, E. Courjon, F. Bernard et al., « New generation of SAW devices on advanced engineered substrates combining piezoelectric single crystals and Silicon, » Orlando, FL, USA : IEEE, avr. 2019, p. 1-6. doi : 10.1109/FCS.2019.8855991.

[43] *Innovation in Technological Development Realizes High-Performance Surface Acoustic Wave Devices*. adresse : https://corporate.murata.com/en-sg/more_murata/techmag/metamorphosis20/productsmarket/ihp-saw.

[44] T. Kimura, M. Omura, Y. Kishimoto et K.-Y. Hashimoto, « Applicability Investigation of SAW Devices in the 3 to 5 GHz range, » Philadelphia : IEEE, juin 2018, p. 846-848. doi : 10.1109/MWSYM.2018.8439144.

[45] N. Naumenko, « Optimization of LiNbO3/quartz substrate for high frequency wideband SAW devices using longitudinal leaky waves, » *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, p. 1-1, 2020. doi : 10.1109/TUFFC.2020.2969298.

[46] M. Pijolat, S. Loubriat, S. Queste et al., « Large electromechanical coupling factor film bulk acoustic resonator with X-cut LiNbO3 layer transfer, » *Applied Physics Letters*, t. 95, n° 18, p. 182 106, nov. 2009. doi : 10.1063/1.3258496.

[47] A. Reinhardt, L. Benaissa, J.-B. David et al., « Acoustic filters based on thin single crystal LiNbO3 films : Status and prospects, » Chicago : IEEE, sept. 2014, p. 773-781. doi : 10.1109/ULTSYM.2014.0191.

[48] M. Kadota, Y. Suzuki et Y. Ito, « Properties of LiNbO3 thin film deposited by chemical Vapor deposition and frequency characteristics of film bulk acoustic wave resonator, » *Japanese Journal of Applied Physics*, t. 50, n° 7, 07HD10, juill. 2011. doi : 10.1143/JJAP.50.07HD10.

[49] Z. Zhang, Y. Lu, W. Pang, D. Zhang et H. Zhang, « A high performance C-band FBAR filter, » Seoul : IEEE, nov. 2013, p. 923-926. doi : 10.1109/APMC.2013.6694976.

[50] Y. Yang, A. Gao, R. Lu et S. Gong, « 5 Ghz lithium niobate MEMS resonators with high FoM of 153, » Las Vegas : IEEE, jan. 2017, p. 942-945. doi : 10.1109/MEMSYS.2017.7863565.

[51] R. Lu, Y. Yang, S. Link et S. Gong, « A1 resonators in 128° Y-cut lithium niobate with electromechanical coupling of 46.4%, » *Journal of Microelectromechanical Systems*, t. 29, n° 3, p. 313-319, juin 2020. doi : 10.1109/JMEMS.2020.2982775.

[52] T. Takai, H. Iwamoto, Y. Takamine et al., « I.H.P. SAW technology and its application to microacoustic components, » Washington : IEEE, sept. 2017, p. 1-8. doi : 10.1109/ULTSYM.2017.8091876.

[53] V. Plessky, S. Yandrapalli, P. Turner, L. Villanueva, J. Koskela et R. Hammond, « 5 GHz laterally-excited bulk-wave resonators (XBARs) based on thin platelets of lithium niobate, » *Electronics Letters*, t. 55, n° 2, p. 98-100, jan. 2019. doi : 10.1049/el.2018.7297.

[54] K. Nassau, H. Levinstein et G. Loiacono, « Ferroelectric lithium niobate. 2. Preparation of single domain crystals, » *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, t. 27, n° 6-7, p. 989-996, juin 1966. doi : 10.1016/0022-3697(66)90071-0.

[55] K. Yamanouchi, J. Qureshi et H. Odagawa, « 5-15 GHz range surface acoustic wave filters using electrode thickness difference type and new reflector bank type of unidirectional interdigital transducers, » t. 1, Toronto : IEEE, 1997, p. 61-64. doi : 10.1109/ULTSYM.1997.662980.

[56] R. Weis et T. Gaylord, « Lithium Niobate : summary of physical properties and crystal structure, » *Applied Physics A Solids and Surfaces*, t. 37, n° 4, p. 191-203, août 1985. doi : 10.1007/BF00614817.

[57] A. Bartasyte, V. Plausinaitiene, A. Abrutis et al., « Residual stresses and clamped thermal expansion in LiNbO3 and LiTaO3 thin films, » *Applied Physics Letters*, t. 101, n° 12, p. 122 902, sept. 2012. doi : 10.1063/1.4752448.

[58] S. Yao, J. Wang, H. Liu et al., « Growth, optical and thermal properties of near-stoichiometric LiNbO3 single crystal, » *Journal of Alloys and Compounds*, t. 455, n° 1-2, p. 501-505, mai 2008. DOI : 10.1016/j.jallcom.2007.02.001.

[59] W. Yue et J. Yi-jian, « Crystal orientation dependence of piezoelectric properties in LiNbO3 and LiTaO3, » *Optical Materials*, t. 23, n° 1-2, p. 403-408, juill. 2003. DOI : 10.1016/S0925-3467(02)00328-2.

[60] S. Sanna et W. Schmidt, « Lithium niobate X-cut, Y-cut, and Z-cut surfaces from ab initio theory, » *Physical Review B*, t. 81, n° 21, juin 2010. DOI : 10.1103/PhysRevB.81.214116.

[61] ——, « LiNbO3 surfaces from a microscopic perspective, » *Journal of Physics : Condensed Matter*, t. 29, n° 41, p. 413 001, oct. 2017. DOI : 10.1088/1361-648X/aa818d.

[62] A. Bartasyte, S. Margueron, T. Baron, S. Oliveri et P. Boulet, « Toward high-quality epitaxial LiNbO3 and LiTaO3 thin films for acoustic and optical applications, » *Advanced Materials Interfaces*, t. 4, n° 8, p. 1 600 998, 2017. DOI : 10.1002/admi.201600998.

[63] B. Jaskula, « Lithium, » U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, rapp. tech., fév. 2019, p. 2.

[64] P. Campo, L. Coates, D. Jargot et al., « Lithium et composés, » INRS, rapp. tech. Fiche toxicologique n183, mars 2017, p. 12.

[65] A. Padilla, « Niobium, » U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, rapp. tech., fév. 2019, p. 2.

[66] K. Seshan, éd., *Handbook of thin-film deposition processes and techniques : principles, methods, equipment, and applications*, 2nd ed. Norwich, N.Y : Noyes Publications, 2002, ISBN : 978-0-8155-1442-8.

[67] E. Bergmann, « Dépôts sous vide par procédés plasma - Principe, » *Techniques de l'ingénieur*, 2014.

[68] A. Billard et F. Perry, « Pulvérisation Cathodique Magnétron, » *Techniques de l'ingénieur*, 2005.

[69] M. Braic, M. Balaceanu, A. Vladescu et al., « Preparation and characterization of titanium oxy-nitride thin films, » *Applied Surface Science*, Photon-Assisted Synthesis and Processing of Functional Materials, t. 253, n° 19, p. 8210-8214, juill. 2007. DOI : 10.1016/j.apsusc.2007.02.179.

[70] P. Willmott, R. Timm et J. Huber, « RHEED qnalysis of interface growth modes of TiN films on Si(001) produced by crossed beam laser ablation, » *Applied Surface Science*, t. 127-129, p. 105-110, mai 1998. DOI : 10.1016/S0169-4332(97)00618-1.

[71] P. Willmott et J. Huber, « Pulsed laser vaporization and deposition, » *Reviews of Modern Physics*, t. 72, n° 1, p. 315-328, 2000.

[72] S. Amoruso, R. Bruzzese, N. Spinelli et R. Velotta, « Characterization of laser-ablation plasmas, » *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, t. 32, n° 14, R131-R172, juill. 1999. DOI : 10.1088/0953-4075/32/14/201.

[73] S. Koh, S. Uda et X. Huang, « Partitioning of ionic species and crystallization electromotive force during the melt growth of LiNbO3 and Li2B4O7, » *Journal of Crystal Growth*, t. 306, n° 2, p. 406-412, 2007. DOI : 10.1016/j.jcrysgro.2007.05.008.

[74] M. Tellekamp, J. Shank, M. Goorsky et W. Doolittle, « Molecular beam epitaxy growth of high crystalline quality LiNbO3, » *Journal of Electronic Materials*, t. 45, n° 12, p. 6292-6299, déc. 2016. DOI : 10.1007/s11664-016-4986-3.

[75] M. Sumets, V. Dybov et V. Ievlev, « LiNbO3 films : Potential application, synthesis techniques, structure, properties, » *Inorganic Materials*, t. 53, n° 13, p. 1361-1377, déc. 2017. DOI : 10.1134/S0020168517130015.

[76] V. Bornand, I. Huet, J. Bardeau, D. Chateigner et P. Papet, « An alternative route for the synthesis of oriented LiNbO3 thin films, » *Integrated Ferroelectrics*, t. 43, n° 1, p. 51-64, jan. 2002. DOI : 10.1080/10584580212372.

[77] S. Tan, T. Gilbert, C.-Y. Hung, T. Schlesinger et M. Migliuolo, « Sputter deposited c-oriented LiNbO3 thin films on SiO2, » *Journal of Applied Physics*, t. 79, n° 7, p. 3548-3553, avr. 1996. DOI : 10.1063/1.361407.

[78] T. Rost, H. Lin, T. Rabson, R. Baumann et D. Callahan, « Deposition and analysis of lithium niobate and other lithium niobium oxides by rf magnetron sputtering, » *Journal of Applied Physics*, t. 72, n° 9, p. 4336-4343, nov. 1992. doi : 10.1063/1.352197.

[79] E. Dogheche, V. Sadaune, X. Lansiaux, D. Remiens et T. Gryba, « Thick LiNbO3 layers on diamond-coated silicon for surface acoustic wave filters, » *Applied Physics Letters*, t. 81, n° 7, p. 1329-1331, août 2002. doi : 10.1063/1.1501156.

[80] X. Lansiaux, E. Dogheche, D. Remiens, M. Guilloux-viry, A. Perrin et P. Ruterana, « LiNbO3 thick films grown on sapphire by using a multistep sputtering process, » *Journal of Applied Physics*, t. 90, n° 10, p. 5274-5277, nov. 2001. doi : 10.1063/1.1378332.

[81] T. Kanata, Y. Kobayashi et K. Kubota, « Epitaxial growth of LiNbO3-LiTaO3 thin films on Al2O3, » *Journal of Applied Physics*, t. 62, n° 7, p. 2989-2993, oct. 1987. doi : 10.1063/1.339385.

[82] S. Schwyn, H. Lehmann et R. Widmer, « Waveguiding epitaxial LiNbO3 layers deposited by radio frequency sputtering, » *Journal of Applied Physics*, t. 72, n° 3, p. 1154-1159, août 1992. doi : 10.1063/1.351793.

[83] S. Ogale, R. Nawathey-Dikshit, S. Dikshit et S. Kanetkar, « Pulsed laser deposition of stoichiometric LiNbO3 thin films by using O2 and Ar gas mixtures as ambients, » *Journal of Applied Physics*, t. 71, n° 11, p. 5718-5720, juin 1992. doi : 10.1063/1.350509.

[84] C. Zhou, Y. Yang, J. Zhan, T. Ren, X. Wang et S. Tian, « Surface acoustic wave characteristics based on c-axis (006) LiNbO3 /diamond/silicon layered structure, » *Applied Physics Letters*, t. 99, n° 2, p. 022 109, juill. 2011. doi : 10.1063/1.3609780.

[85] Y. Shibata, K. Kaya, K. Akashi, M. Kanai, T. Kawai et S. Kawai, « Epitaxial growth of LiNbO3 thin films by excimer laser ablation method and their surface acoustic wave properties, » *Applied Physics Letters*, t. 61, n° 8, p. 1000-1002, août 1992. doi : 10.1063/1.107774.

[86] S.-H. Lee, T. Song, T. Noh et J.-H. Lee, « Low-temperature growth of epitaxial LiNbO3 films on sapphire (0001) substrates using pulsed laser deposition, » *Applied Physics Letters*, t. 67, n° 1, p. 43-45, juill. 1995. doi : 10.1063/1.115486.

[87] Y. Shibata, N. Kuze, M. Matsui, M. Kanal et T. Kawai, « High resolution X-Ray diffraction analysis of piezoelectric LiNbO3 films, » *MRS Proceedings*, t. 401, p. 273, 1995. doi : 10.1557/PROC-401-273.

[88] P. Aubert, G. Garry, R. Bisaro, J. Olivier, J. Garcia Lopez et C. Urlacher, « Epitaxial growth of LiNbO3 thin films on (001) sapphire by Pulsed Laser Deposition, » *Microelectronic Engineering*, t. 29, n° 1-4, p. 107-110, déc. 1995. doi : 10.1016/0167-9317(95)00125-5.

[89] S. Kilburger, E. Millon, P. Di Bin, A. Boulle, R. Guinebretière et C. Di Bin, « Properties of LiNbO3 based heterostructures grown by pulsed-laser deposition for optical waveguiding application, » *Thin Solid Films*, t. 518, n° 16, p. 4654-4657, juin 2010. doi : 10.1016/j.tsf.2009.12.052.

[90] H. Lam, J. Dai et H. Chan, « Orientation controllable deposition of LiNbO3 films on sapphire and diamond substrates for surface acoustic wave device application, » *Journal of Crystal Growth*, t. 268, n° 1-2, p. 144-148, juill. 2004. doi : 10.1016/j.jcrysgro.2004.04.111.

[91] A. Marsh, S. Harkness, F. Qian et R. Singh, « Pulsed laser deposition of high quality LiNbO3 films on sapphire substrates, » *Applied Physics Letters*, t. 62, n° 9, p. 952-954, mars 1993. doi : 10.1063/1.108530.

[92] D. Fork et G. Anderson, « Epitaxial MgO on GaAs(111) as a buffer layer for z-cut epitaxial lithium niobate, » *Applied Physics Letters*, t. 63, n° 8, p. 1029-1031, août 1993. doi : 10.1063/1.109824.

[93] Y. Sakashita et H. Segawa, « Preparation and characterization of LiNbO3 thin films produced by chemical-vapor deposition, » *Journal of Applied Physics*, t. 77, n° 11, p. 5995-5999, juin 1995. doi : 10.1063/1.359183.

[94] A. Wernberg et H. Gysling, « MOCVD deposition of epitaxial lithium niobate, LiNbO3, thin films using the single source precursor lithium niobium ethoxide, LiNb(OEt)6, » *Chemistry of Materials*, t. 5, n° 8, p. 1056-1058, août 1993. doi : 10.1021/cm00032a002.

[95] R. Feigelson, « Epitaxial growth of lithium niobate thin films by the solid source MOCVD method, » *Journal of Crystal Growth*, t. 166, n° 1-4, p. 1-16, sept. 1996. doi : 10.1016/0022-0248(95)00570-6.

[96] A. Wernberg, H. Gysling, A. Filo et T. Blanton, « Epitaxial growth of lithium niobate thin films from a single-source organometallic precursor using metalorganic chemical vapor deposition, » *Applied Physics Letters*, t. 62, n° 9, p. 946-948, mars 1993. doi : 10.1063/1.108528.

[97] S. Lee et R. Feigelson, « Reduced optical losses in MOCVD grown lithium niobate thin films on sapphire by controlling nucleation density, » *Journal of Crystal Growth*, t. 186, n° 4, p. 594-606, mars 1998. doi : 10.1016/S0022-0248(97)00593-9.

[98] K. Matsubara, S. Niki, M. Watanabe, P. Fons, K. Iwata et A. Yamada, « Growth of LiNbO3 epitaxial films by oxygen radical-assisted laser molecular beam epitaxy, » *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, t. 69, n° 7, S679-S681, déc. 1999. doi : 10.1007/s003390051504.

[99] A. Dabirian, S. Harada, Y. Kuzminykh et al., « Combinatorial chemical beam epitaxy of lithium niobate thin films on sapphire, » *Journal of The Electrochemical Society*, t. 158, n° 2, p. D72, 2011. doi : 10.1149/1.3519843.

[100] S. Kondo, S. Miyazawa, S. Fushimi et K. Sugii, « Liquid-phase-epitaxial growth of single-crystal LiNbO3 thin film, » *Applied Physics Letters*, t. 26, n° 9, p. 489-491, mai 1975. doi : 10.1063/1.88229.

[101] H. Tamada, A. Yamada et M. Saitoh, « LiNbO3 thin-film optical waveguide grown by liquid phase epitaxy and its application to second-harmonic generation, » *Journal of Applied Physics*, t. 70, n° 5, p. 2536-2541, sept. 1991. doi : 10.1063/1.349409.

[102] J.-G. Yoon et K. Kim, « Growth of highly textured LiNbO3 thin film on Si with MgO buffer layer through the sol-gel process, » *Applied Physics Letters*, t. 68, n° 18, p. 2523-2525, avr. 1996. doi : 10.1063/1.115842.

[103] K. Nashimoto, H. Moriyama et E. Osakabe, « Control of crystallinity in sol-gel derived epitaxial LiNbO3 thin films on sapphire, » *Japanese Journal of Applied Physics*, t. 35, n° Part 1, No. 9B, p. 4936-4940, sept. 1996. doi : 10.1143/JJAP.35.4936.

[104] K. Nashimoto et M. Cima, « Epitaxial LiNbO3 thin films prepared by a sol-gel process, » *Materials Letters*, t. 10, n° 7-8, p. 348-354, jan. 1991. doi : 10.1016/0167-577X(91)90151-U.

[105] E. Østreng, H. Sønsteby, T. Sajavaara, O. Nilsen et H. Fjellvag, « Atomic layer deposition of ferroelectric LiNbO3, » *J. Mater. Chem. C*, t. 1, n° 27, p. 4283-4290, 2013. doi : 10.1039/C3TC30271G.

[106] T.-H. Lee, F.-T. Hwang, C.-T. Lee et H.-S. Lee, « Investigation of LiNbO3 thin films grown on Si substrate using magnetron sputter, » *Materials Science and Engineering : B*, t. 136, n° 1, p. 92-95, jan. 2007. doi : 10.1016/j.mseb.2006.09.001.

[107] T. Rost, R. Baumann, B. Stone et T. Rabson, « Physical characterization of RF sputtered lithium niobate films, » Urbana Champaign : IEEE, 1991, p. 125-128. doi : 10.1109/ISAF.1990.200209.

[108] T. Nishida, Y. Masuda et T. Shiosaki, « Growth of LiNbO3 thin films by bias sputtering, » Montreux : IEEE, 1998, p. 321-324. doi : 10.1109/ISAF.1998.786698.

[109] K. Wong, *Properties of Lithium Niobate*, en. IET, 2002, Google-Books-ID : dukadDN0iL8C, isbn : 978-0-85296-799-7.

[110] Y. Korkishko et V. Fedorov, *Ion Exchange in Single Crystals for Integrated Optics and Optoelectronics*. Cambridge Int Science Publishing, 1999, Google-Books-ID : Uj57xBMGdEsC, isbn : 978-1-898326-41-0.

[111] Z. Ye, J. He, L. Ye, B. Zhao, W. Weng et H. Lu, « Highly c-axis oriented LiNbO3 thin film grown on SiO2/Si substrates by pulsed laser deposition, » *Materials Letters*, t. 55, n° 4, p. 265-268, août 2002. doi : 10.1016/S0167-577X(01)00658-9.

[112] X. Wang, Z. Ye, G. Li et B. Zhao, « Influence of substrate temperature on the growth and optical waveguide properties of oriented LiNbO3 thin films, » *Journal of Crystal Growth*, t. 306, n° 1, p. 62-67, août 2007. doi : 10.1016/j.jcrysgro.2007.05.016.

[113] A. Boulle, S. Kilburger, P. Di Bin et al., « Role of nanostructure on the optical waveguiding properties of epitaxial LiNbO3 films, » *Journal of Physics D : Applied Physics*, t. 42, n° 14, p. 145 403, juill. 2009. doi : 10.1088/0022-3727/42/14/145403.

[114] M. Tagliente, L. De Caro, A. Sacchetti et al., « X-ray characterization of LiNbO3 films grown by pulsed laser deposition on SrTiO3(1 0 0), NdGaO3(1 1 0) and MgO(1 1 1) substrates, » *Journal of Crystal Growth*, t. 216, n° 1-4, p. 335-342, juin 2000. doi : 10.1016/S0022-0248(00)00391-2.

[115] K. Madhuri, « Thermal protection coatings of metal oxide powders, » in *Metal Oxide Powder Technologies*, Elsevier, 2020, p. 209-231, isbn : 978-0-12-817505-7. doi : 10.1016/B978-0-12-817505-7.00010-5.

[116] L. Canale, « Caractérisations structurales et optiques de couches minces de niobate de lithium élaborées par ablation laser, » thèse de doct., Université de Limoges, juill. 2002.

[117] Z. Vakulov, E. Zamburg, D. Golosov et al., « Influence of target-substrate distance during pulsed laser deposition on properties of LiNbO3 thin films, » *Journal of Physics : Conference Series*, t. 917, p. 032 024, nov. 2017. doi : 10.1088/1742-6596/917/3/032024.

[118] V. Jakeš, K. Rubešová, J. Erben, P. Nekvindová et M. Jelínek, « Modified sol–gel preparation of LiNbO3 target for PLD, » *Optical Materials*, t. 35, n° 12, p. 2540-2543, oct. 2013. doi : 10.1016/j.optmat.2013.07.019.

[119] G. Koren, R. Baseman, A. Gupta, M. Lutwyche et R. Laibowitz, « Particulates reduction in laser-ablated thin films by laser-induced plume heating, » *Applied Physics Letters*, t. 56, n° 21, p. 2144-2146, mai 1990. doi : 10.1063/1.103239.

[120] D. B. Chrisey et G. Hubler, éd., *Pulsed laser deposition of thin films*. New York : J. Wiley, 1994, isbn : 978-0-471-59218-1.

[121] H. Dupendant, J. Gavigan, D. Givord, A. Lienard, J. Rebouillat et Y. Souche, « Velocity distribution of micron-size particles in thin film laser ablation deposition (LAD) of metals and oxide superconductors, » *Applied Surface Science*, t. 43, n° 1-4, p. 369-376, déc. 1989. doi : 10.1016/0169-4332(89)90241-9.

[122] D.-W. Kim, S.-H. Lee et T. Noh, « Structural and nonlinear optical properties of epitaxial LiNbO3 films grown by pulsed laser deposition, » *Materials Science and Engineering : B*, t. 56, n° 2-3, p. 251-255, nov. 1998. doi : 10.1016/S0921-5107(98)00240-2. (visité le 05/07/2019).

[123] A. Gorbunov, W. Pompe, A. Sewing et al., « Ultrathin film deposition by pulsed laser ablation using crossed beams, » *Applied Surface Science*, t. 96-98, p. 649-655, avr. 1996. doi : 10.1016/0169-4332(95)00537-4.

[124] M. Gorisse, R. Bauder, H.-J. Timme et al., « High Frequency LiNbO3 Bulk Wave Resonator, » in *2019 Joint Conference of the IEEE International Frequency Control Symposium and European Frequency and Time Forum (EFTF/IFC)*, Orlando, FL, USA : IEEE, avr. 2019, p. 1-2. doi : 10.1109/FCS.2019.8856017.

[125] K. Matsumoto, M. Kadota et S. Tanaka, « High Frequency Solidly Mounted Resonator Using LN Single Crystal Thin Plate, » Las Vegas, NV, USA : IEEE, sept. 2020, p. 1-4. doi : 10.1109/IUS46767.2020.9251691.

[126] M. Bousquet, P. Perreau, A. Joulie et al., « 4.2 GHz LiNbO3 Film Bulk Acoustic Resonator, » Virtual Symposium : IEEE, sept. 2021.

[127] Y. Xing, Y. Shuai, X. Bai et al., « Lithium niobate single crystal thin film resonator with benzocyclobutene as a reflective layer, » *Japanese Journal of Applied Physics*, t. 59, n° 1, p. 016 502, jan. 2020. doi : 10.7567/1347-4065/ab6001.

[128] X. Bai, Y. Shuai, L. Lv et al., « Mo/Ti multilayer Bragg reflector for LiNbO3 film bulk acoustic wave resonators, » *Journal of Applied Physics*, t. 128, n° 9, p. 094 503, sept. 2020. doi : 10.1063/5.0011954.

[129] M. Bousquet, P. Perreau, C. Maeder-Pachurka et al., « Lithium niobate film bulk acoustic wave resonator for sub-6 GHz filters, » Las Vegas, NV, USA : IEEE, sept. 2020, p. 1-4. doi : 10.1109/IUS46767.2020.9251654.

[130] M. Kadota, Y. Suzuki et Y. Ito, « FBAR using LiNbO3 thin film deposited by CVD, » San Diego, CA, USA : IEEE, oct. 2010, p. 91-94. doi : 10.1109/ULTSYM.2010.5935491.

Chapitre 2

Etude des couches de $LiNbO_3$ obtenues par pulvérisation cathodique

Table des matières

Introduction **49**
2.1 Etude de couche mince de niobate de lithium sans recuit **51**
2.1.1 Présentation des échantillons : substrat et cible 51
2.1.2 Propriétés de la couche mince de $LiNbO_3$ non recuite sur SiO_2/Si 51
2.1.2.1 Caractérisation structurale - Analyse XRD 51
2.1.2.2 Caractérisation chimique - Analyse SIMS 51
2.1.2.3 Caractérisation morphologique - Observation MEB 53
2.1.3 Conclusion de l'étude de la couche sans recuit 53
2.2 Modification de la rampe de montée en température et de la température de recuit **54**
2.2.1 Présentation de l'étude 54
2.2.1.1 Présentation du procédé de recuit 54
2.2.1.2 Four de recuit 55
2.2.1.3 Présentation des analyses effectuées 55
2.2.2 Influence de la rampe de montée en température pour une température fixée à 950°C 56
2.2.2.1 Propriétés structurales - Analyse XRD 56
2.2.2.2 Composition chimique - Analyse Raman 61
2.2.2.3 Propriétés morphologiques - Observation MEB 62
2.2.2.4 Conclusion préliminaire 62
2.2.3 Modification de la température de recuit pour deux rampes de montées en température 63
2.2.3.1 Propriétés structurales - Analyse XRD 63
2.2.3.2 Composition chimique - Analyse Raman 67
2.2.3.3 Propriétés morphologiques - Observation MEB 67
2.2.4 Conclusion de l'étude des couches recuites in-situ 68
2.3 Recuit rapide avec une rampe de montée en température fixe **70**
2.3.1 Présentation de l'étude 70
2.3.1.1 Procédé et four de recuit 70
2.3.1.2 Conditions d'analyses 71
2.3.2 Influence d'un recuit rapide à haute température sur les couches amorphes . . . 71
2.3.2.1 Propriétés structurales - Analyse XRD 71
2.3.2.2 Composition chimique - Analyse Raman 72
2.3.2.3 Composition chimique - Analyse XPS 73
2.3.2.4 Composition chimique - Analyse SIMS 74
2.3.2.5 Propriétés morphologiques - Observation MEB 75
2.3.3 Conclusion de l'étude des couches recuites avec un recuit rapide 76

2.4 Discussion sur l'influence du budget thermique sur les propriétés physico-chimiques des couches recuites 77
2.5 Dépôt sur platine et caractérisation électrique préliminaire 79
2.5.1 Présentation de l'étude 79
2.5.1.1 Conditions de dépôt 79
2.5.1.2 Conditions de recuit 79
2.5.1.3 Conditions d'analyses 79
2.5.2 Analyse XRD de la couche après dépôt 79
2.5.3 Analyse XRD de la couche après recuit 80
2.5.4 Caractérisation ferroélectrique 80
2.5.5 Conclusion de l'étude de la couche déposée sur sous-couche conductrice 82
Conclusion 83

Introduction

La pulvérisation cathodique est une technique de dépôt qui est utilisée aussi bien dans le domaine académique que le milieu industriel. Le dépôt de couche de $LiNbO_3$ via cette technique est étudié depuis plusieurs dizaines d'années [1]. Ainsi, les principales difficultés sont déjà identifiées. En plus de la difficulté de contrôler la stoechiométrie, les couches de $LiNbO_3$ obtenues par dépôt physique en phase vapeur peuvent être polycristallines.
La pulvérisation cathodique est une technique de dépôt énergétique mais nécessite tout de même le chauffage du substrat pour obtenir des couches cristallisées. L'utilisation de chauffage est un des paramètres qui induit une évaporation d'atomes de lithium et une sous-stoechiométrie dans les couches.
En effet, le mécanisme de formation de phase non stoechiométrique au cours du recuit de couches minces de $LiNbO_3$ est connu. Pour les couches texturées suivant l'axe c, il est décrit par les équations chimiques suivantes (2.1) et (2.2) [2] :

$$c - LiNbO_3 \rightarrow c - LiNb_3O_8 + Li_2O \uparrow \tag{2.1}$$

$$c - LiNbO_3 \rightarrow c - LiNbO_{3-x} + \frac{x}{2}O_2 \uparrow \tag{2.2}$$

La première équation est liée à une perte en atomes de lithium (par évaporation sous la forme de LiO_2) et intervient dès 400°C ([3],[4]). La seconde équation est liée à une perte en atome d'oxygène. La difficulté de contrôle de l'apparition de la phase secondaire est en partie liée au fait que la position des atomes dans le plan (0 0 1) du $LiNbO_3$ est semblable à leur position dans le plan $(\overline{6}\,0\,2)$ de $LiNb_3O_8$. Cette phase aurait tendance à précipiter aux joints de grains (Fig. 2.1).

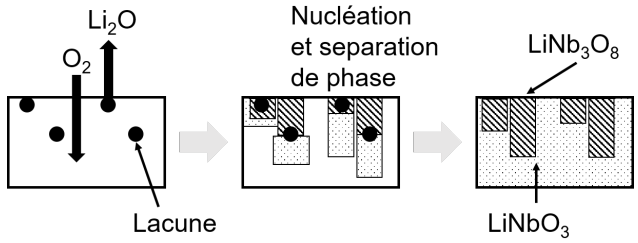


FIGURE 2.1 – Formation et ségrégation de la phase secondaire du $LiNbO_3$ pauvre en lithium $LiNb_3O_8$ [5].

Afin de réaliser des couches stoechiométriques, tous les dépôts sont réalisés à température ambiante. Un échauffement local peut toutefois être induit par le plasma au cours du dépôt de manière fortuite et non contrôlée (autour de 200°C). Une couche amorphe est attendue. Dans ce chapitre, l'influence du recuit sur les propriétés physico-chimiques des couches est étudiée. La littérature se concentre majoritairement sur le recuit de couche réalisée en température, donc déjà cristallisées et concerne peu le recuit de couche amorphe ([6],[7],[8]).

Deux types de recuits sous air ont été réalisés sous air. Un premier recuit réalisé dans un bâti de diffraction à des rayons-X permettant une analyse in-situ est réalisée. Ce type de recuit est lent (plusieurs dizaines de minutes) et l'influence de la rampe de montée en température a été étudié, la rampe de refroidissement étant non contrôlée. Dans un premier temps, la température de recuit est fixée à 950°C. Cette température est suffisamment haute pour pouvoir estimer une température de cristallisation via l'analyse par diffraction des rayons-X in-situ. Elle sera abaissée par la suite jusqu'à la température de cristallisation estimée expérimentalement. L'influence de la rampe de montée en température sur la stoechiométrie, la cristallinité, la texture ainsi que la morphologie de la couche est étudiée. Des couches cristallines sont attendues.

Grâce à l'analyse XRD possible en temps réel pendant le recuit, la température de cristallisation expérimentale est estimée entre 500 et 600°C. Ainsi, dans un second temps, la température de recuit est abaissée à 600°C. Comme précédemment, l'influence de la rampe de montée en température sur les propriétés physico-chimiques de la couche est étudiée. La rampe de descente n'étant pas contrôlable car le refroidissement est effectué par un jet d'air en face arrière de la platine chauffante de 950 à 200°C, puis par inertie. Des couches avec moins de phase non stoechiométrique et moins de défauts que pour un recuit à 950°C sont attendues.

Un second type de recuit sera étudié : le recuit rapide (moins de 3 minutes) à haute température (950°C). Dans ce cas, le budget thermique est plus faible que pour un recuit long à la même température. Cependant le choc thermique est plus violent, la montée en température étant rapide (quelques dizaines de secondes). Des couches stoechiométriques mais pouvant présenter des défauts importants sont attendues.

Pour cette étude, deux temps de recuit sont étudiés (15 secondes et 3 minutes).

2.1 Etude de couche mince de niobate de lithium sans recuit

Avant d'étudier l'influence du recuit sur la couche de $LiNbO_3$, les caractéristiques structurales, chimiques et morphologiques de la couche ont été étudiées. Le dépôt étant réalisé à température ambiante, une couche amorphe et dense est attendu.

La morphologie de la couche, son adhérence et sa surface sont observées via microscopie. La cristallisation de la couche est analysée afin de vérifier son caractère amorphe et la potentielle présence de phases secondaires. Le profil de diffusion des atomes de lithium, niobium, oxygène et silicium est observé afin d'étudier la répartition des atomes dans la couche amorphe.

2.1.1 Présentation des échantillons : substrat et cible

Les couches de $LiNbO_3$ ont été déposées par pulvérisation cathodique réactive RF à température ambiante dans un bâti ALCATEL au CEA LETI à Grenoble. Une cible stoechiométrique de $LiNbO_3$ (de pureté 99,99%) circulaire de 15 cm de diamètre a été utilisée. Les dépôts ont été réalisés sur des substrats de silicium (100), de taille 2 cm x 2 cm. Aucun traitement de surface n'a été réalisé préalablement au dépôt. Ainsi, une fine couche d'oxyde natif SiO_2 d'environ 1,2 nm d'épaisseur est présente en surface du substrat. Cet oxyde natif permet de prévenir la formation de SiO_x pendant les premières étapes du dépôt.

Pendant le dépôt, la pression dans la chambre est de $1{,}00.10^{-2}$ mbar et l'atmosphère est composée d'un mélange Ar : O_2 de ratio 1 : 2. Ce ratio est choisi afin de limiter la formation de la phase non stoechiométrique $LiNb_3O_8$. La première solution étant d'utiliser une cible enrichie en atomes de Li. Le choix de la cible est très important car en fonction de sa fabrication (poudre frittée, monocristalline ou encore Czochralski) des phases non stoechiométriques secondaires peuvent apparaitre [2]. En effet, des cibles moins denses peuvent entrainer la formation de phases secondaires lors du dépôt de couche dans les mêmes conditions que pour des cibles denses. Dans le cas d'une cible stoechiométrique, des paramètres opératoires peuvent permettre de limiter la perte de Li lors du transfert cible – substrat comme par exemple une atmosphère riche en oxygène ([9], [10], [11]). La densité de puissance, calculée en fonction du diamètre de la cible et de la puissance appliquée, été de 2,26 $W.cm^{-2}$ et la distance cible substrat de 9 cm. Le substrat n'est pas mis en rotation pendant le dépôt et reste aligné parallèlement à la cible suivant le même axe. Ces paramètres de dépôt ont été choisis conformément aux possibilités de variation de paramètres opératoires offertes par la machine de dépôt et suite à l'étude bibliographique réalisée au chapitre 1.

La surface de la cible est conditionnée avant chaque dépôt avec les mêmes paramètres que pour le dépôt pendant dix minutes. Afin d'obtenir une couche de 250 nm d'épaisseur, le temps de dépôt était de 120 minutes, soit une vitesse de dépôt $v_{dépôt(PVD)} = 2{,}08$ $nm.min^{-1}$. Cette épaisseur a été fixée en lien avec l'application filtrage acoustique.

2.1.2 Propriétés de la couche mince de $LiNbO_3$ non recuite sur SiO_2/Si

2.1.2.1 Caractérisation structurale - Analyse XRD

Les couches obtenues après dépôt sont analysées par diffraction des rayons X en incidence rasante (GI-XRD – Grazing Incidence X-Ray Diffraction, annexe I). Ce type d'analyse permet de limiter la profondeur de pénétration des rayons X et ainsi ne pas sonder le substrat. Le profil correspondant est représenté en figure 2.2).

L'analyse GI-XRD confirme le caractère amorphe de la couche de $LiNbO_3$ non recuite. En effet, seul le bruit de fond est enregistré et il n'y a aucun pic de diffraction relatif à la phase rhomboédrique du $LiNbO_3$, ni à des phases secondaires.

2.1.2.2 Caractérisation chimique - Analyse SIMS

Le profil de diffusion atomique des atomes de silicium (Si), oxygène (O), niobium (Nb) et lithium (Li), a été évalué par spectrométrie de masse des ions secondaires (ToF-SIMS pour Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry).
Afin d'étudier l'influence de la mesure sur la diffusion des atomes de lithium, une première mesure a été réalisée sans précaution puis une seconde avec un refroidissement.

Les mesures ont été réalisées avec un IONTOF® ToF-SIMS 5 avec un canon à ions césium Cs^+ à 2 KeV avec un cratère d'érosion de diamètre 300 x 300 μm^2. L'analyse est réalisée via un canon à ions bismuth Bi^{3+} à 30 KeV avec un cratère d'analyse de diamètre 90 x 90 μm^2. Le profil des ions de lithium, oxygène, silicium et niobium de la couche obtenue après dépôt est illustré par la figure 2.3.

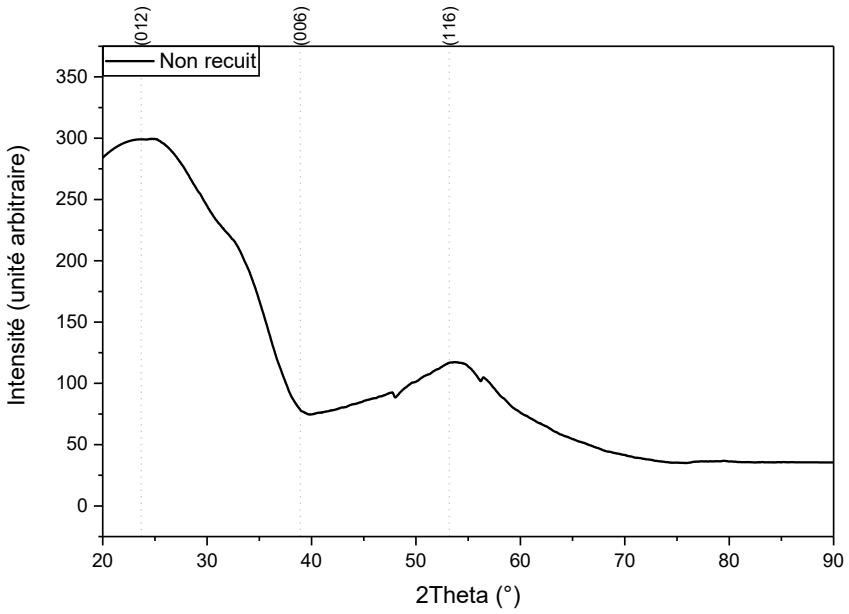


FIGURE 2.2 – Diagramme GI-XRD d'une couche mince de $LiNbO_3$ déposée sur SiO_2/Si.

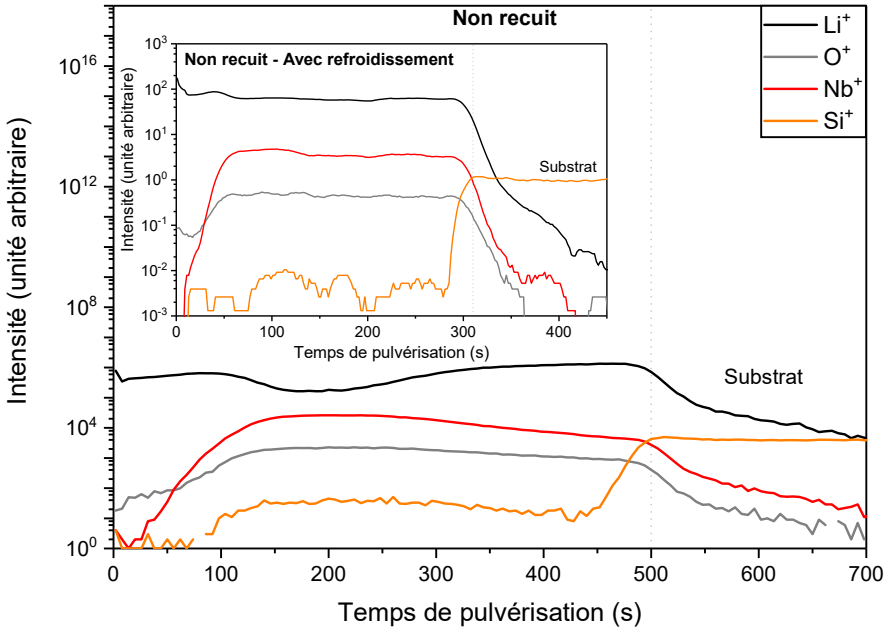


FIGURE 2.3 – Profil de diffusion des ions d'hydrogène, lithium, carbone, oxygène, silicium et niobium du dépôt non recuit sans précaution et avec refroidissement (insert).

L'analyse est basée sur l'utilisation d'un canon à ions qui permet d'abraser l'échantillon en profondeur créant un champ électrique pouvant modifier les profils de diffusion des atomes, notamment du lithium. Sans refroidissement, les atomes de lithium (élément le plus mobile) semblent influencés par l'analyse. En effet le profil de diffusion n'est pas stable. Cependant, avec un refroidissement (insert) le profil des atomes de lithium est plat. Cela semble signifier que le ToF-SIMS est une technique de caractérisation qui induit une diffusion des atomes de lithium par champ électrique. Cette conclusion est valable pour la couche amorphe et l'expérience devra aussi être réalisée pour analyser des couches cristallines.

Le profil de diffusion des atomes de Li, Nb et O est stable dans l'épaisseur de la couche. A l'interface avec le substrat, les atomes de la couche diffusent. L'oxygène, ayant le rayon atomique le plus petit (0,9 Å) mais une diffusivité plus faible [12], est l'atome diffusant le moins avec une diminution de la concentration la plus rapide. Inversement, le lithium, ayant un rayon atomique de 1,45 Å (identique au niobium) mais une diffusivité plus grande que l'oxygène [12], est l'atome diffusant le plus loin dans le substrat avec une pente

de diminution de la concentration la plus lente. Bien que l'analyse soit qualitative, les analyses ToF-SIMS montrent clairement une diffusion du lithium et du niobium dans le substrat Si et ainsi une modification de la composition chimique de la couche de $LiNbO_3$.

2.1.2.3 Caractérisation morphologique - Observation MEB

L'observation MEB de l'échantillon permet d'obtenir des informations sur l'interface entre la couche et le substrat et aussi sur l'état de surface de la couche amorphe. La figure 2.4 présente les clichés MEB de l'échantillon amorphe.

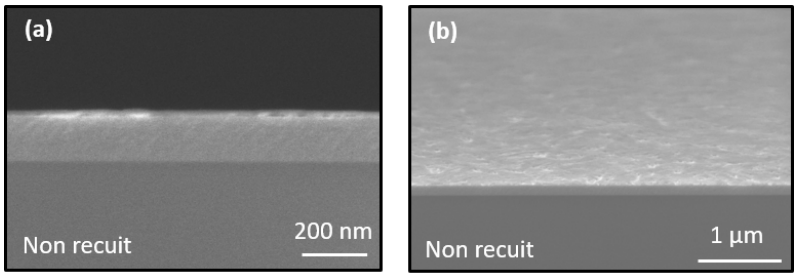


FIGURE 2.4 – Observation MEB du dépôt non recuit observé (a) sur la tranche et (b) incliné de 15°.

La couche n'est pas fissurée, elle est dense.

2.1.3 Conclusion de l'étude de la couche sans recuit

La couche mince de $LiNbO_3$ déposée par pulvérisation cathodique sans chauffage du substrat est amorphe et dense. Néanmoins, les analyses ToF-SIMS montrent une diffusion du lithium et du niobium dans le substrat Si.

Pour les applications visées, les couches minces de $LiNbO_3$ doivent être cristallisées et piézoélectriques. Un recuit post-dépôt semble ainsi nécessaire pour cristalliser la couche (dans le cas d'un dépôt sans chauffage). Dans les paragraphes suivants, l'influence du recuit (température, temps) sur la qualité cristalline, la composition chimique (composition stoechiométrique, congruente, déficiente en lithium) et la morphologie (densité, présence de défauts) des couches minces de niobate de lithium déposées par pulvérisation cathodique sera étudié.

2.2 Modification de la rampe de montée en température et de la température de recuit

2.2.1 Présentation de l'étude

2.2.1.1 Présentation du procédé de recuit

Dans un premier temps, les échantillons sont recuits via des recuits lents réalisés dans un équipement d'analyse XRD, sous air. La rampe de montée en température (en °C.min^{-1}) ainsi que la température de recuit (°C) sont les deux paramètres de recuit variables. L'objectif étant de pouvoir évaluer dans un premier temps la température nécessaire pour cristalliser les couches et dans un second temps de suivre l'influence des paramètres de recuit sur la texture et la présence de phase non stoechiométrique.

Les couches ont été recuites dans un premier temps à 950°C pour des rampes de montées en température de 25, 50, 100 et 200°C.min^{-1}. Bien qu'importante, cette haute température de recuit permet de réaliser une étude sur une fenêtre de paramètres large. Via l'analyse XRD in-situ, la température de cristallisation est estimée. Une fois une première approximation de température de cristallisation obtenue, elles sont recuites à 600°C pour les deux rampes de montées 100 et 200°C.min^{-1}. Le temps de recuit dépend de la rampe de dépôt et de la température consigne.

Seule la rampe de montée en température est contrôlée. La température consigne n'est pas maintenue une fois qu'elle est atteinte et le refroidissement est amorcé. La rampe de descente s'effectue via assistance d'air comprimée (pour les températures au-delà de 200°C) puis par inertie. La température est mesurée et enregistrée via un programme python permettant de tracer le profil des rampes au cours de la montée et de la descente en température. La figure 2.5 illustre les profils de température en fonction du temps pour une température consigne de 950°C pour des rampes de montée en température de 25, 50, 100 et 200 °C.min^{-1}.

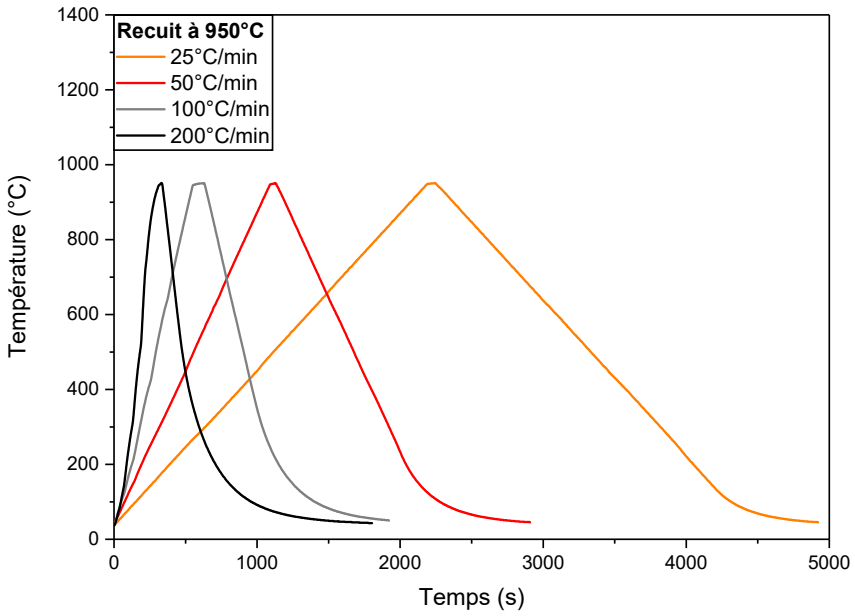


FIGURE 2.5 – Evolution de la rampe de montée en température au cours du temps d'un recuit à 950°C pour des rampes de montées en température de 25, 50, 100 et 200°C.min^{-1}.

2.2.1.2 Four de recuit

Pour cette étude, les recuits ont été réalisés dans l'équipement d'analyse XRD via le porte échantillon chauffant Anton Paar DHS 1100 de Malvern Panalytical®. Le porte échantillon mesure 135 mm de diamètre pour un diamètre d'échantillon maximal de 25 mm. Ce module est fixé sur la platine de l'équipement d'analyse et est connecté à celui-ci. Illustration en figure 2.6.

FIGURE 2.6 – Image du four utilisé pour recuire à haute température in-situ [13].

Le chauffage est assuré par des résistances jusqu'à 1100°C. La température est mesurée via un thermocouple en platine positionné sous la pastille de céramique sur laquelle est déposé l'échantillon. Cette pastille de céramique est formée de nitrure d'aluminium qui possède une grande conductivité thermique et une forte résistance chimique. Une fois l'échantillon installé et maintenu par deux pâtes métalliques, un dôme de graphite est monté afin de pouvoir au besoin choisir l'atmosphère de recuit. Sous l'échantillon, une arrivée de gaz est possible, ici l'air comprimé, afin de pouvoir assister la descente en température.

2.2.1.3 Présentation des analyses effectuées

Analyse par Diffraction des Rayons-X

Les couches sont analysées par XRD in-situ sur un équipement Empyrean (PANanlytical ^{circledR}). Pour toutes les mesures XRD, un offset sur omega de 3° est appliqué afin de réduire la contribution du silicium. En contrepartie, une diminution de l'intensité des pics est attendue. En configuration Bragg-Brentano, un scan coplanaire symétrique large est effectué en fin de recuit afin d'estimer l'orientation préférentielle de la couche via l'équation suivante [14] :

$$TD_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{\Sigma I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}} \times 100 \tag{2.3}$$

Avec $I_{(hkl)}$ l'intensité intégrée expériementale des plan (hkl) et $I_{0(hkl)}$ l'intensité théorique. Cette formule permet d'estimer la proportion de grains orientés selon les différents plans cristallographiques. Elle est d'autant plus fiable pour une faible texture ou pour un grand nombre de pics considérés.

De plus, avec le scan symétrique, la proportion de phase non stoechiométrique $LiNb_3O_8$ peut être estimée grâce aux intensités intégrées des pics de diffraction.

Pendant le recuit, un scan symétrique centré sur le pic (006) du $LiNbO_3$ à 38,92° est effectué toutes les 50 secondes. La température de cristallisation est ainsi estimée dès l'apparition d'un pic de diffraction. La distance inter-plan d_{006} est déduite de la valeur de l'angle de diffraction des pics et la loi de Bragg. L'angle de diffraction, la distance inter-plan et la largeur du pic, entre autres, sont extraites via un programme python.

Une mesure Rocking Curve est effectuée afin d'estimer la désorientation des cristallites par rapport à l'axe de croissance préférentiel (l'axe c) via la largeur à mi-hauteur du pic.

Les propriétés microstructurales, telles que la déformation de la maille, ont été analysées au cours de la montée et descente en température. La déformation hors du plan total E_{OOP} (OOP de l'anglais out-of-plane) est fonction de la déformation thermique (E_T) et de la déformation élastique (E_e) selon l'équation 2.4 :

$$E_{OOP} = E_T + E_e \tag{2.4}$$

La déformation thermique E_T est induite par l'expansion thermique de la maille tandis que la déformation élastique est corrélée à la déformation du substrat et à la différence de coefficient de dilatation thermique (CTE) entre la couche et le substrat. A température ambiante, le CTE du $LiNbO_3$ est de $15{,}5.10^{-6}$ $°C^{-1}$ suivant l'axe a, ce qui est relativement plus important que le silicium qui est de $2{,}5.10^{-6}$ $°C^{-1}$ [15]. C'est cette forte différence qui rend la croissance de $LiNbO_3$ sur substrat Si est difficile. Au cours des changements de température (échauffement pendant le dépôt et refroidissement à l'air), la couche aura tendance à se fissurer voir à délaminer.

Analyse spectroscopie Raman

Par la suite, les couches sont analysées via spectroscopie Raman afin d'estimer l'influence du recuit sur la rugosité et la composition chimique des couches. Le niobate de lithium est un matériau ferroélectrique de la famille des cristaux R3c. Sa maille est composée de 10 atomes et possède 30 degrés de liberté de vibration. La géométrie d'analyse Raman est donnée selon la notation Porto $k_0(e_0,e_s)k_s$ avec k_0 et k_s les directions de propagation des photons incidents (indice 0) et réfléchis (indice s) et e_0 et e_s leur propagation. Le système de coordonnées orthogonal XYZ est utilisé pour calculer les tenseurs associés et ainsi extraire les règles de sélection des modes.
Avec cette notation, X, Y et Z correspondent aux axes hexagonaux a_1 et a_2 (pour X et Y) et l'axe c (pour Z). Ici, la configuration d'analyse utilisée est Z(XX)Z, ainsi, seul les modes A[LO] et E[TO] sont attendus.

Les analyses ont été réalisées dans un spectromètre Renishaw® en géométrie rétrodiffusée. La longueur d'onde d'excitation laser était de 532 nm pour une puissance d'environ 1 mW. La lumière été focalisée sur l'échantillon par un objectif 100X d'ouverture numérique 0,85.

Observation microscopie électronique à balayage

Enfin, les couches ont été analysées en MEB dans un équipement ZEISS®-MERLIN. Les échantillons n'ont pas été métallisés. Afin d'éviter une accumulation de charge lors de l'analyse, les observations ont été réalisées à une faible tension d'accélération (2 kV) en mode électrons secondaires.

2.2.2 Influence de la rampe de montée en température pour une température fixée à 950°C

Dans un premier temps, la température de recuit consigne est de 950°C. Cette température, largement supérieure à la température de cristallisation expérimentale du $LiNbO_3$ (500°C), permet de surveiller la cristallisation de la couche et d'estimer sa température de cristallisation. Quatre rampes de montées en température sont utilisées pour réaliser les recuits. L'objectif est d'étudier leur influence sur les propriétés de la couche et de sélectionner deux rampes qui permettent d'obtenir les meilleurs résultats.
Les temps de recuits pour les quatre échantillons sont compilés dans le tableau 2.1 :

Tableau 2.1 – Temps de recuit (s) pour un recuit à 950°C pour des rampes de montées en température de 25, 50, 100 et 200°C.min^{-1}.

	Recuit à 950°C			
	25°C.min^{-1}	50°C.min^{-1}	100°C.min^{-1}	200°C.min^{-1}
Durée (s)	5 000	2 250	1 500	1 000

Pour la même température consigne, l'augmentation de la rampe de montée en température permet de diminuer le budget thermique subi par la couche. Pour rappel, la température augmente jusqu'à la consigne puis redescend une fois celle-ci atteinte, sans palier. La durée de traitement thermique est enregistrée via un programme Python contrôlant le four de recuit.

2.2.2.1 Propriétés structurales - Analyse XRD

L'analyse XRD in-situ réalisée au cours du recuit permet de suivre le passage de l'état amorphe à l'état cristallin. Une fois la couche cristallisée, un pic de diffraction apparait. Les positions, intensités et largeurs à mi-hauteur (FWHM) des pics sont utilisées pour suivre la cristallisation, orientation préférentielle et déformation des couches pour chaque condition de recuit.
Avec l'angle de diffraction, la distance interatomique hors du plan peut être calculée via la loi de Bragg pour une température donnée. La déformation de la couche au cours des phases de chauffage et de refroidissement peut être extrapolée de ce calcul.

A la fin du traitement thermique, un scan symétrique large est réalisé afin de chercher les éventuelles phases secondaires. Enfin, une analyse Rocking Curve est réalisée afin de suivre la désorientation des grains selon l'axe de cristallisation principal.

Degré de texture de la phase $LiNbO_3$

Dans un premier temps, un recuit à 500°C a été réalisé, cependant aucun pic de diffraction n'était présent sur le diagramme. Cette température de recuit et donc insuffisante pour cristalliser l'échantillon. La figure 2.7 représente le diagramme XRD des échantillons recuits à 950°C pour des rampes de montée en température de 25, 50, 100 et 200°C.min^{-1}.

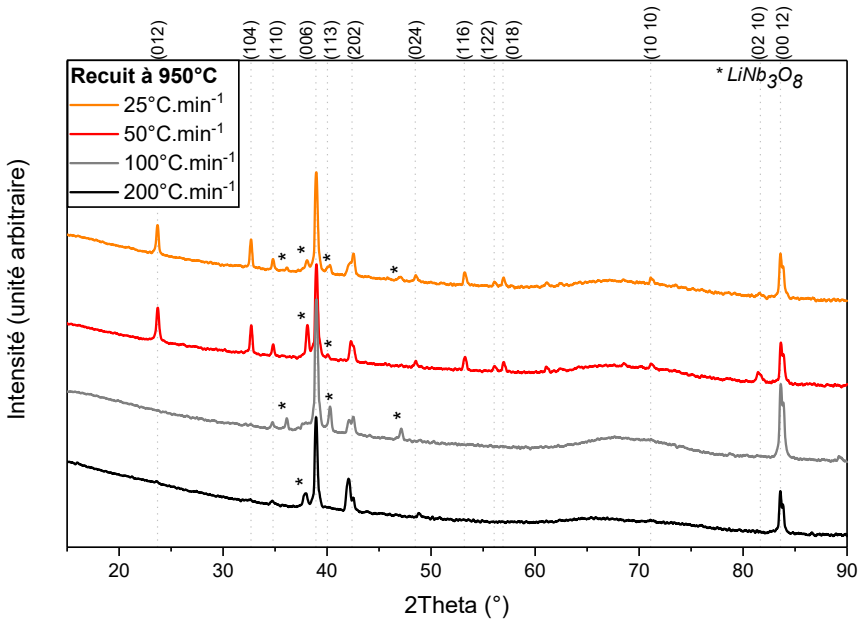


FIGURE 2.7 – Diagramme XRD des échantillons recuits à 950°C pour des rampes de montées en température de 25, 50, 100 et 200°C.min^{-1}.

Sur le diagramme après recuit sont présents des pics de diffraction correspondant à différents plans cristallins. Ainsi, pour toute température de recuit et rampe de montée en température, les couches sont polycristallines. Les intensités intégrées théoriques des sept orientations majoritaires sont extraites de la fiche ICDD 04-009-5526 [16] (la fiche ICCD du $LiNbO_3$ utilisée est donnée en annexe II). Avec, les degrés de texture des échantillons sont calculés et compilés dans le tableau 2.2.

TABLEAU 2.2 – Degrés de texture TD (%) calculés des principales orientations cristallines des échantillons recuits à 950°C pour différentes rampes de montée en température.

2Theta (°)	**Plan de diffraction**	**Recuit à 950°C** TD (%)			
		25°C.min^{-1}	50°C.min^{-1}	100°C.min^{-1}	200°C.min^{-1}
23,7	(0 1 2)	0,6	0,7	∅	∅
32,7	(1 0 4)	0,6	0,6	∅	∅
34,8	(1 1 0)	0,3	0,4	∅	0,3
38,9	(0 0 6)	92,8	93,2	99,4	98,7
40,0	(1 1 3)	∅	∅	∅	∅
42,5	(2 0 2)	1,4	0,6	0,6	0,6
71,1	(10 10)	∅	∅	∅	∅

Un recuit à 950°C permet d'obtenir des couches texturées avec un degré de texture supérieur à 90% selon l'axe c. De plus, les couches recuites avec des rampes de montée en température rapides (100 et 200°C.min^{-1}) sont mieux texturées et les grains sont orientés uniquement selon trois familles de plans

(110, 001 et 101). Le plus haut degré de texture est de 99,35% selon l'axe c et est obtenu pour une rampe de montée en température de 100°C.min^{-1}.

Le recuit d'une couche amorphe entraine une cristallisation sous forme de grains aléatoirement orientés. Cependant, en fonction du budget thermique, une orientation préférentielle est visible. Pour un budget thermique faible (c'est-à-dire des rampes de montée en température rapide, ici 100 et 200°C.min^{-1}), l'orientation (0 0 1) est préférentielle. De plus, pour ces rampes de montées en température, seules trois familles de grains sont présentes.
Ainsi, il semblerait que le budget thermique influence le déplacement des atomes de manière significative. Avec un budget thermique réduit, les grains sont orientés suivant moins de plans cristallins différents. De manière générale, l'orientation des grains se fait suivant le plan nécessitant le moins d'énergie soit pour le $LiNbO_3$ le plan (0 0 1) [17]. Un recuit à 950°C, combiné avec une rampe de montée en température de 100 ou 200°C.min^{-1}, permet de maximiser la cristallisation de grains de $LiNbO_3$ selon l'axe c (avec des degrés de texture supérieur à 99%).

Phase secondaire $LiNb_3O_8$

Comme attendue, en plus de la phase $LiNbO_3$, une phase secondaire est présente (elle est identifiée par des étoiles sur la figure 2.7 précédente). Elle est attribuée à la phase $LiNb_3O_8$ déficitaire en lithium. Il est possible d'approximer la proportion de ces deux phases en comparant les intensités intégrées des pics de diffraction. Ceci permet d'étudier l'influence des conditions de traitement thermique sur la présence de $LiNb_3O_8$. Les proportions approximées de $LiNbO_3$ et de $LiNb_3O_8$ sont regroupées dans le tableau 2.3.

Tableau 2.3 – Influence des conditions de recuit sur la proportion (%) des phases $LiNbO_3$ et $LiNb_3O_8$, approximée relativement par les ratios d'intensité des pics de diffraction pour un recuit à 950°.

	Recuit à 950°C			
	25°C.min^{-1}	50°C.min^{-1}	100°C.min^{-1}	200°C.min^{-1}
$LiNbO_3$ (%)	90,2	91,4	93,5	93,4
$LiNb_3O_8$ (%)	9,8	8,6	6,5	6,6

Comme le montre la figure 2.7, le nombre de pics, attribués à la phase secondaire, et leurs intensités tendent à diminuer avec l'augmentation de la rampe de montée en température. Ceci est confirmé par le calcul des proportions de chaque phase. Pour un recuit à 950°C, l'augmentation de la rampe de montée en température est liée à la diminution de la proportion de $LiNb_3O_8$.

Ce résultat confirme l'interprétation précédente liant le budget thermique et la diffusion des atomes. Plus le budget thermique est grand et plus la couche est déficitaire en lithium. Ainsi, la proportion de $LiNb_3O_8$ augmente avec le plus important budget thermique et la proportion de cette phase secondaire est minimisée pour un recuit à 950°C et une rampe de montée en température de 100°C.min^{-1}.

Désorientation des cristallites de l'axe c

Afin de pouvoir évaluer la désorientation des cristallites orientés selon le plan (0 0 6), une mesure de Rocking Curve (RC) est réalisée. Les courbes obtenues pour les différents échantillons recuits à 950°C sont comparées en figure 2.8.

Pour chaque profil, les largeurs à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum, FWHM) extraites sont données dans le tableau 2.4.

Tableau 2.4 – FWHM (°) des échantillons recuits à 950° pour différentes rampes de montée en température.

Rampe (°C.min^{-1})	**FWHM (°)**
25°C.min^{-1}	6,6
50°C.min^{-1}	6,1
100°C.min^{-1}	5,0
200°C.min^{-1}	4,9

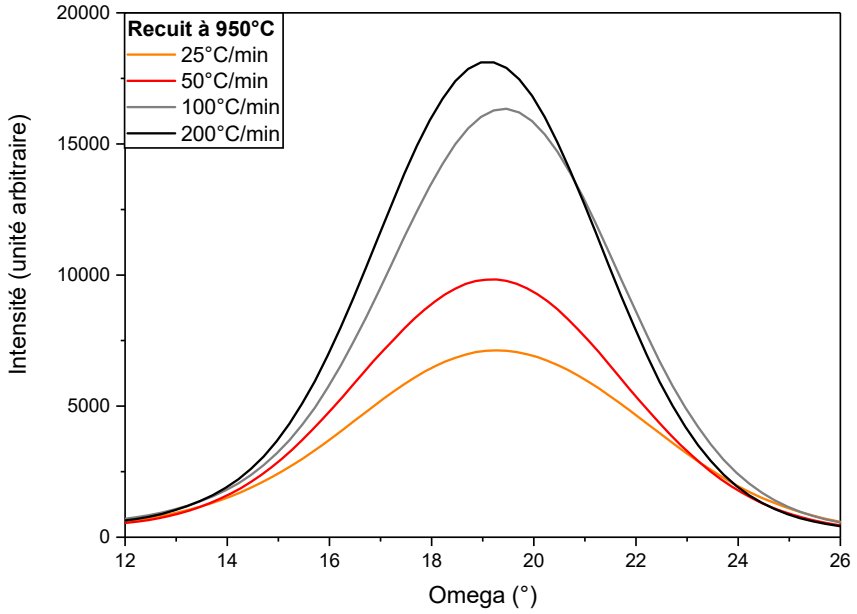


FIGURE 2.8 – Rocking Curves du plan (0 0 6) des échantillons recuits à 950°C pour des rampes de montées en température de 25, 50, 100 et 200°C.min^{-1}.

Les largeurs à mi-hauteur diminuent légèrement avec l'augmentation de la rampe de montée en température. L'évolution n'est tout de fois pas significative.
De plus, les recuits longs (faible rampe de montée en température) ont des RC moins intenses. Donc, la proportion de grains orientés (0 0 6) est plus faible.
Bien que le plus haut degré de texture soit obtenu pour une rampe de montée en température de 100°C.min^{-1} (pour un recuit à 950°C), la désorientation des cristallites par rapport au plan (0 0 6) est similaire pour une rampe de 100° ou 200°C.min^{-1}.

Ainsi, il semblerait que la diminution du budget thermique, liée à l'augmentation de la rampe de montée en température, permette une cristallisation rapide selon l'axe (0 0 1). Comme le recuit est plus rapide, les modifications chimiques sont faibles (montrée précédemment). Ainsi, la diminution du budget thermique, dans le sens d'un recuit plus rapide, permet de conserver l'orientation de croissance préférentielle tout en limitant la diffusion des atomes et donc la modification d'orientation des grains.
La meilleur qualité cristalline (plus faible largeur à mi-hauteur) est obtenue pour un recuit à 950°C et une rampe de montée en température soit de 100 soit de 200°C.min^{-1}. La valeur de la largeur à mi-hauteur correspondante est d'environ 5°.

Analyse in-situ au cours du recuit

Les scans in-situ enregistrés au cours des recuits sont centrés sur le pic de diffraction (0 0 6) à 2Theta = 38,92°. Ainsi, avec l'angle de diffraction et la loi de Bragg, le $d_{spacing}$ (distance entre les plans) a été calculé pour chaque échantillon. La longueur d'onde k_{alpha} du tube de cuivre produisant les rayons-X utilisé pour le calcul de la loi de Bragg est la même que celle de la fiche ICDD [16] et est égal à 0,154 nm. Ainsi, la déformation totale perpendiculaire au substrat (hors du plan) E_{OOP} est calculée via l'équation 2.5 suivante :

$$E_{OOP} = \frac{d_T - d_{T0}}{d_{T0}} \times 100(\%) \tag{2.5}$$

Avec d_T le $d_{spacing}$ calculé via la loi de Bragg pour chaque scan et d_{T0} le $d_{spacing}$ théorique d'une poudre à 25°C extrait de la fiche ICDD et égal à 2,312Å. Les valeurs de E_{OOP} au début (dès la cristallisation) et à la fin du recuit à 950°C sont compilées dans le tableau 2.10.

A la fin du traitement thermique, la déformation tend vers zéro, c'est-à-dire proche d'une couche non déformée. De plus, au cours de chaque recuit, la déformation change de signe de positive à négative (éventuellement positive en fin de recuit dans certaines conditions). La déformation négative peut se traduire par une couche en compression tandis qu'une déformation positive une couche en tension.

TABLEAU 2.5 – Déformation hors plan totale E_{OOP} (%) des échantillons recuits à 950°C pour différentes rampes de montée en température en début et fin de traitement thermique.

	Recuit à 950°C E_{OOP} (%)			
	25°C.min^{-1}	50°C.min^{-1}	100°C.min^{-1}	200°C.min^{-1}
Début de cristallisation	7,5.10^{-2}	1,0.10^{-1}	3,7.10^{-1}	4,0.10^{-1}
Fin de recuit	-4,6.10^{-2}	-7,0.10^{-2}	2,6.10^{-2}	4,1.10^{-2}

Comme les couches sont fortement orientées selon l'axe c, la déformation totale hors plan illustre la déformation de la maille dans son épaisseur. La figure 2.9 illustre la déformation subie par la maille au cours du recuit à 950°C pour des rampes de montées en température de 25, 50, 100 et 200°C.min^{-1}. Cette figure est obtenue en appliquant l'équation 2.5 à chaque scan généré pendant le recuit. Un scan est généré toutes les 50 secondes.

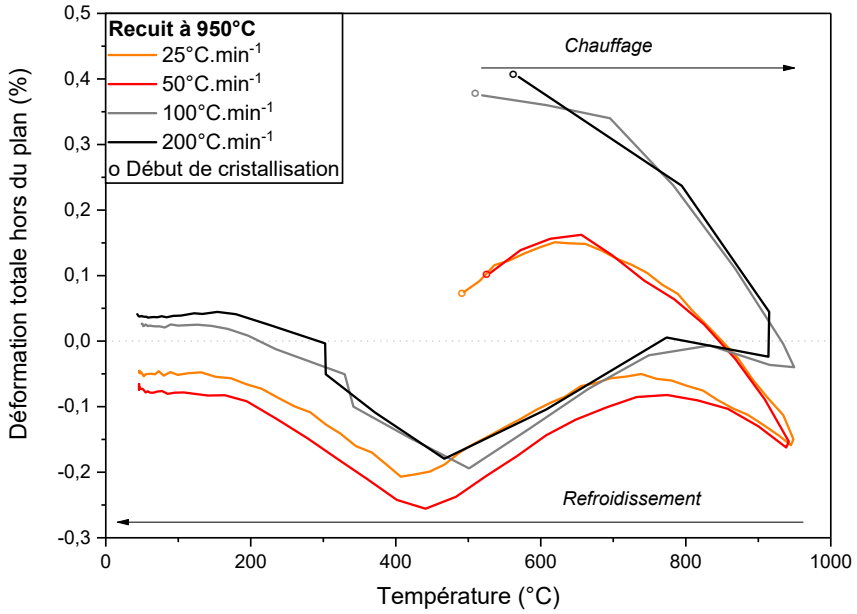


FIGURE 2.9 – Déformation totale hors plan (%) des échantillons recuits à 950°C pour des rampes de montées en température de 25, 50, 100 et 200°C.min^{-1}.

Au début de la cristallisation (entre 500 et 600°C), la déformation est maximale pour une rampe de montée en température de 100 et 200°C.min^{-1}. Elle est minimale pour 25 et 50 °C.min^{-1} mais atteint une valeur maximale à 700°C. Ceci illustre un résultat théorique que l'expansion thermique selon l'axe c maximum est obtenu autour de 640°C pour une couche congruente et 700°C pour une couche stoechiométrique [18].
Une fois la plus haute valeur atteinte, la maille se contracte, la déformation diminue rapidement jusqu'à ce que la température de recuit soit atteinte. A ce moment, la déformation est négative mais pas minimale. Au cours du refroidissement, la déformation augmente brièvement jusqu'à se rapprocher de zéro. Elle est la plus faible autour de 400°C (pour 25 et 50°C.min^{-1}) ou autour de 500°C pour 100 et 200°C.min^{-1}. A la fin du refroidissement (sous la température de cristallisation), la déformation tend vers un équilibre vers zéro, ce pour tous les recuits.

La déformation thermique (induite par la modification de la température) est définie par l'équation 2.6 suivante :

$$E_T = \alpha_T \times \Delta T \tag{2.6}$$

Avec α_T (K^{-1}) le coefficient d'expansion hors du plan et ΔT la différence entre la température à laquelle le scan est réalisé et la température de référence (298 K).

Le signe de la déformation thermique est donné par le signe du coefficient d'expansion thermique. Pour le niobate de lithium, il est positif de 0 à 640°C et négatif au-delà [18]. A cette température, l'expansion thermique suivant l'axe c est la plus forte. Les matériaux au coefficient d'expansion thermique négatif se contractent lorsqu'ils sont chauffés et ne se dilatent pas.

La déformation élastique (E_e) est induite par la différence de coefficient d'expansion thermique entre le substrat et la couche et peut être déduite de la déformation totale hors plan par l'équation 2.4. Comme la déformation thermique est très faible, alors la déformation de la couche au cours du recuit est conditionnée par la déformation du substrat.

2.2.2.2 Composition chimique - Analyse Raman

L'analyse quantitative des matériaux à base d'atomes de lithium est complexe. Etant un élément léger, les techniques classiques (comme la XRF) ne peuvent pas le détecter. La spectroscopie Raman peut permettre une analyse qualitative des couches avec une comparaison à un substrat de référence. Cette technique peut être utilisée pour analyser les propriétés chimiques (liaisons chimiques et stoechiométrie) ou physiques (défauts, stress). Un de ses avantages par rapport à la XRD, est qu'elle permet l'analyse des échantillons faiblement cristallisés.

Les conditions d'analyse sont données dans le paragraphe 2.2.1.3 précédent. Sur la figure 2.10 sont regroupés les spectres Raman des échantillons recuits à 950°C pour les différentes rampes de montée en température. Les intensités des pics sont normalisées par rapport au pic le plus intense : le silicium à 521 cm^{-1}. Les intensités normalisées sont en échelle logarithmique. Le spectre Raman d'un substrat monocristallin $LiNbO_3$ Z-cut est présenté pour comparaison.

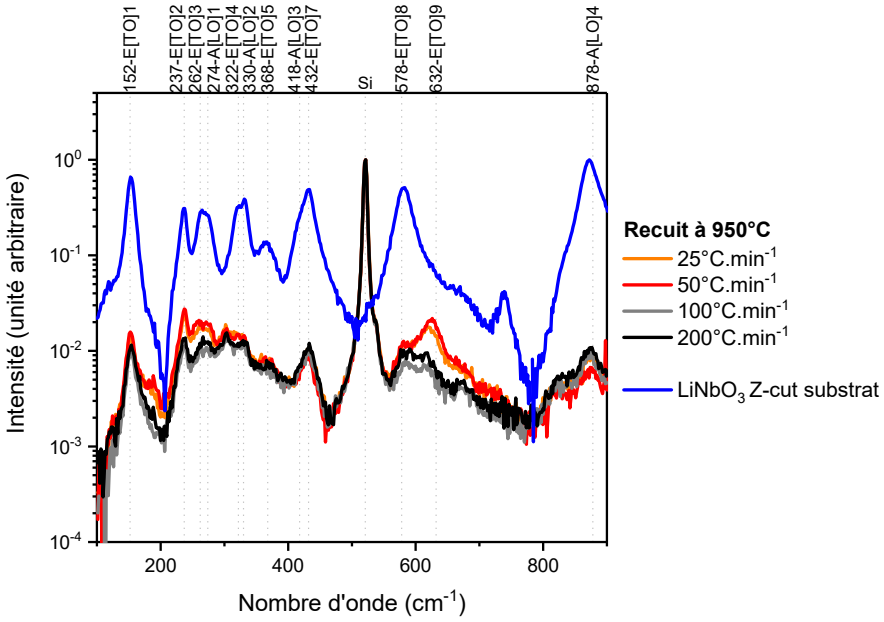


FIGURE 2.10 – Spectres Raman des échantillons recuits à 950°C pour des rampes de montées en température de 25, 50, 100 et 200°C.min^{-1}, comparés à un spectre de référence d'un substrat de $LiNbO_3$ z-cut.

Onze pics Raman sont observés correspondant aux modes A[LO] et E[TO], comme attendus selon les règles de sélection.

La présence de la phase secondaire $LiNb_3O_8$ observée en XRD est confirmée par l'analyse Raman. En effet, une corrélation a été établie entre la largeur à mi-hauteur des pics et le ratio Li/Nb. Ici, pour les deux températures de recuit, les pics des échantillons ont tendances à avoir des largeurs à mi-hauteur plus grande que ceux du substrat de référence $LiNbO_3$.

Après recuit à 950°C, les spectres des faibles rampes de montée en température (25 et 50°C.min^{-1}) sont différents des spectres des fortes rampes de montée en température (100 et 200°C.min^{-1}). L'intensité de certains pics est modifiée probablement à cause de modification morphologiques ou de l'épaisseur de

la couche (l'épaisseur pouvant varier en fonction de la morphologie de la couche et de l'adhérence avec le substrat).

Bien que les couches soient polycristallines, celles recuites avec une forte rampe de montée en température (100 ou 200°C.min^{-1}) sont fortement texturées suivant l'axe c. Une comparaison est alors possible entre leurs spectres et celui d'un substrat Z-cut. Tous les pics théoriques attendus sont visibles, ce qui confirme la cristallisation suivant cet axe. Un pic supplémentaire autour de 750 cm^{-1} n'a pas pu être identifié avec la référence utilisée. Chaque pic a été attribué par rapport à une référence réalisée via des calculs ab initio pour une couche stoechiométrique. Ici le substrat est congruent. Peut-être que la légère différence de composition chimique est liée à l'apparition de ce pic. Une faible polarisation pourrait aussi être à l'origine de certains pics supplémentaires.

Ainsi, l'analyse Raman confirme ce qui a déjà été observé en XRD. Les mêmes pics sont présents pour la couche et le substrat de référence z-cut, confirmant une croissance texturée selon le plan (0 0 1). De plus, la modification de la stoechiométrie de la couche par rapport à une référence congruente est mise en évidence. Une modification de la morphologie de la couche est aussi possible. Cette dernière hypothèse est à vérifier via une observation MEB.

2.2.2.3 Propriétés morphologiques - Observation MEB

Après les recuits à 950°C, la morphologie des couches a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les clichés obtenus pour les différentes conditions de recuit sont regroupés en figure 2.11.

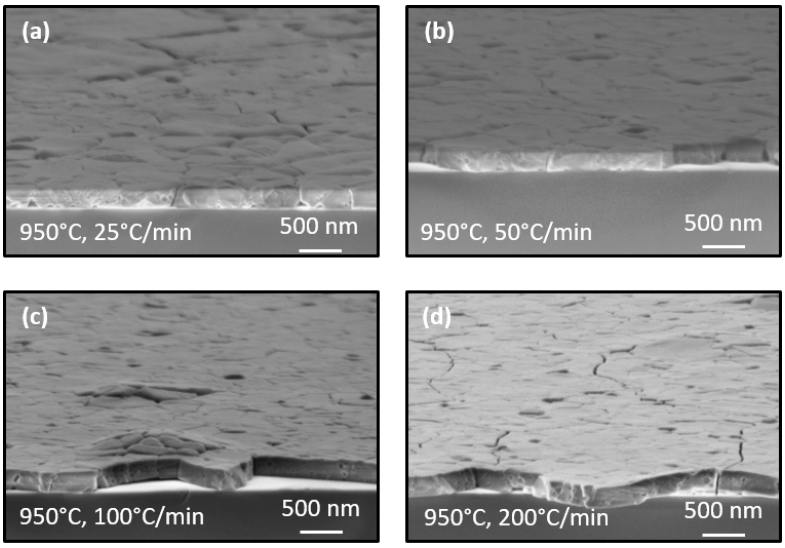


FIGURE 2.11 – Observation MEB des échantillons recuits à 950°C pour différentes rampes de montées en température de (a) 25, (b) 50, (c) 100 et (d) 200°C.min^{-1}.

Après un recuit à 950°C, les couches sont poreuses et ont délaminées. Leur adhérence au substrat est réduite par la réduction du temps de recuit (et une réduction de la rampe de montée en température). Ce phénomène appelé flambage peut être lié aux contraintes induites par la différence de coefficient de dilatation thermique entre le silicium (2,5.10^{-6} °C^{-1}) et le niobate de lithium (15,5.10^{-6} °C^{-1} dans le plan [15]). Ceci peut s'expliquer par le suivi de la déformation de la maille via XRD. Pour les basses rampes de montée en température, la maille se déforme moins (delta absolu proche de zéro) que les fortes rampes de montées en température (delta absolue supérieur à 0,2%).
Des couches d'adaptation thermique peuvent être utilisées entre le substrat et la couche afin de réduire la contrainte induite. Ces couches possèdent un coefficient d'expansion thermique intermédiaire permettant d'accommoder des coefficients différents (comme le silicium et le niobate de lithium). L'oxyde de silicium est un candidat pour sous-couche d'adaptation thermique.

2.2.2.4 Conclusion préliminaire

Après une première expérience de recuit in-situ XRD à 950°C, la température de cristallisation a été approximée entre 500 et 600°C. Cette première étude a permis d'obtenir des couches cristallisées avec orientation préférentielle. Cependant, elles sont non stoechiométriques et délaminent pour un recuit trop rapide.

Afin d'essayer de résoudre la non-stoechiométrie et les défauts dans les couches, une seconde étude est réalisée avec une température de recuit abaissée à 600°C. Seule deux rampes de montée en température seront étudiées : 100 et 200°C.min^{-1}. Elles sont choisies car, pour un recuit à 950°, elles permettaient d'obtenir la plus faible portion de phase non stoechiométrique.

2.2.3 Modification de la température de recuit pour deux rampes de montées en température

A partir des conclusions préliminaires déduites de l'étude du recuit de couches de $LiNbO_3$ à 950°C, une seconde étude est réalisée. Les couches sont recuites à 600°C pour des rampes de montées en température de 100 et 200°C.
La figure 2.12 illustre les profils de température en fonction du temps pour une température consigne de 600°C pour des rampes de montée en température de 100 et 200 °C.min^{-1} et pour une température consigne de 950°C pour des rampes de montée en température de 25, 50, 100 et 200 °C.min^{-1}.

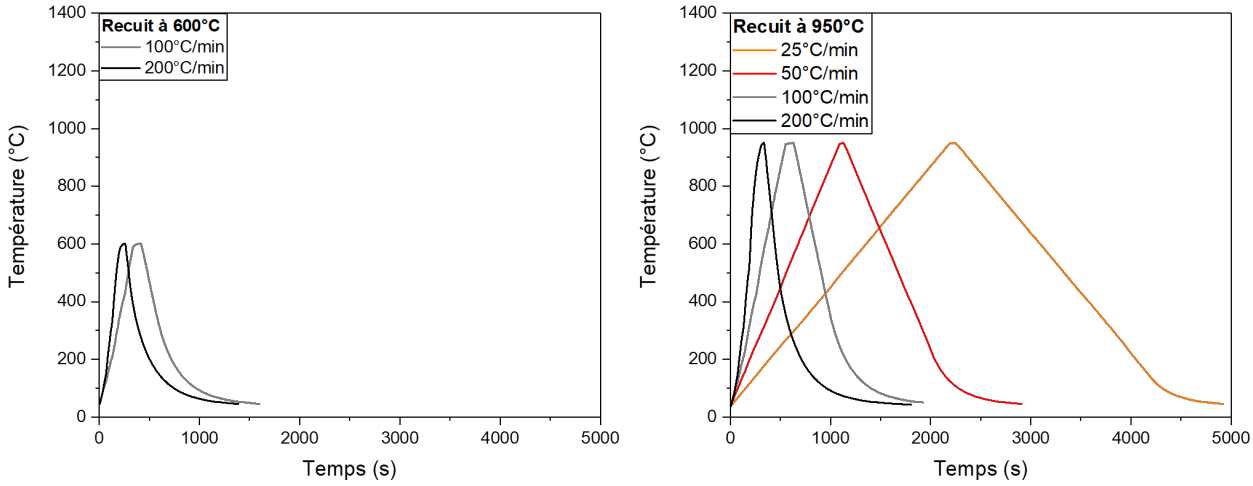


FIGURE 2.12 – Evolution de la rampe de montée en température au cours du temps d'un recuit à 600°C pour des rampes de montées en température de 100 et 200°C.min^{-1} et pour un recuit à 950°C pour des rampes de montées en température de 25, 50, 100 et 200°C.min^{-1}.

Les temps de recuits pour les deux échantillons sont donnés dans le tableau 2.6.

TABLEAU 2.6 – Temps de recuit (s) pour un recuit à 600°C pour des rampes de montées en température de 100 et 200°C.min^{-1}.

	Recuit à 600°C	
	100°C.min^{-1}	200°C.min^{-1}
Durée (s)	1 200	950

2.2.3.1 Propriétés structurales - Analyse XRD

Degré de texture de la phase $LiNbO_3$

La figure 2.13 représente le diagramme XRD des échantillons recuits à 600°C pour des rampes de montée en température de 100 et 200°C.min^{-1}.

Plusieurs pics de diffraction sont présents signifiant que les couches sont polycristallines. Les intensités intégrées théoriques des sept orientations majoritaires sont extraites de la fiche ICDD [16]. Avec, les degrés de texture des échantillons recuits à 600°C sont calculés et compilés dans le tableau 2.7.

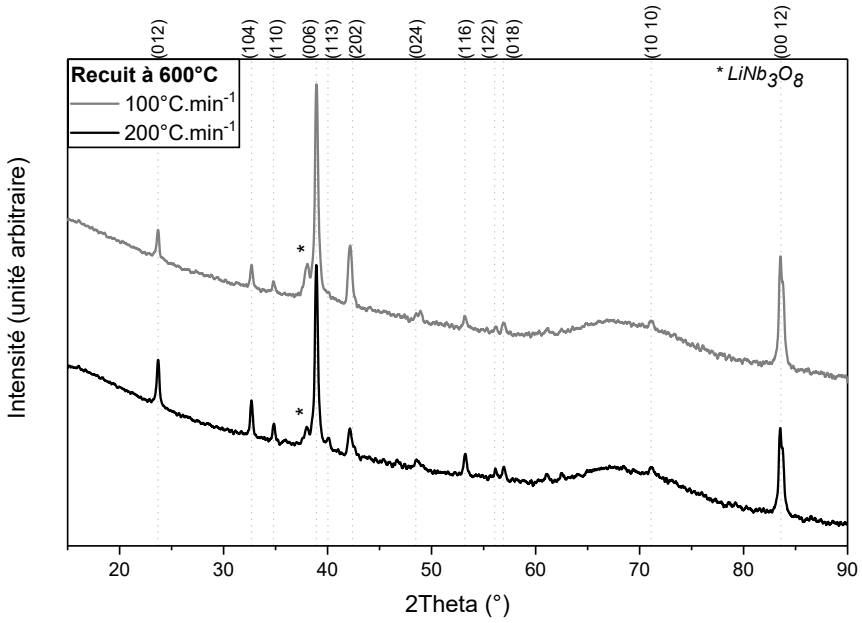


FIGURE 2.13 – Diagramme XRD des échantillons recuits à 600°C pour des rampes de montées en températures de 100 et 200°C.min^{-1}.

TABLEAU 2.7 – Degrés de texture TD (%) calculés des principales orientations cristallines des échantillons recuits à 600°C pour différentes rampes de montée en température.

2Theta (°)	**Plan de diffraction**	**Recuit à 600°C** TD (%)	
		100°C.min^{-1}	200°C.min^{-1}
23,69	(0 1 2)	0,21	0,78
32,68	(1 0 4)	0,24	0,40
34,80	(1 1 0)	0,16	0,32
38,92	(0 0 6)	97,41	94,87
40,03	(1 1 3)	∅	0,89
42,53	(2 0 2)	∅	∅
71,11	(10 10)	1,30	∅

Un recuit à 600°C avec une rampe de montée en température de 100°C.min^{-1} permet d'obtenir une couche texturée avec une orientation préférentielle à 97,41% selon l'axe c, confirmant les résultats précédents. Une rampe de montée en température de 200°C.min^{-1} permet d'obtenir une couche orientée préférentiellement à 94,87% selon l'axe c.

Ainsi, il semblerait qu'un recuit à 950°C, avec une rampe de montée en température de 100 ou 200°C.min^{-1}, permette d'obtenir une meilleure texture qu'un recuit à 600°C pour les mêmes rampes de montée en température.

Phase secondaire $LiNb_3O_8$

En plus de la phase proche de la stoechiométrie $LiNbO_3$, les pics associés à une phase secondaire, attribuée à la phase $LiNb_3O_8$ déficitaire en lithium, sont présents. Ils sont identifiés par une étoile sur la figure 2.13. Les proportions approximées des phases $LiNbO_3$ et $LiNb_3O_8$ sont regroupées dans le tableau 2.8.

TABLEAU 2.8 – Influence des conditions de recuit sur la proportion (%) des phases $LiNbO_3$ et $LiNb_3O_8$, approximé par les ratios d'intensité des pics de diffraction.

	Recuit à 600°C	
	$100°C.min^{-1}$	$200°C.min^{-1}$
$LiNbO_3$ (%)	93,2	92,9
$LiNb_3O_8$ (%)	6,8	7,1

Des résultats inverses au recuit à 950°C sont observés. En effet, plus le recuit est long, moins la phase non stoechiométrique est présente. Cependant, au vu de la faible différence de proportion, ce résultat n'est pas vraiment significatif. A noter que, la plus faible proportion est obtenue pour une rampe de montée en température de $100°C.min^{-1}$.

Désorientation des cristallites de l'axe c

Afin de pouvoir évaluer la désorientation des cristallites orientées selon le plan (0 0 6), une mesure de Rocking Curve (RC) est réalisée. Les courbes obtenues pour les différents échantillons sont comparées en figure 2.14.

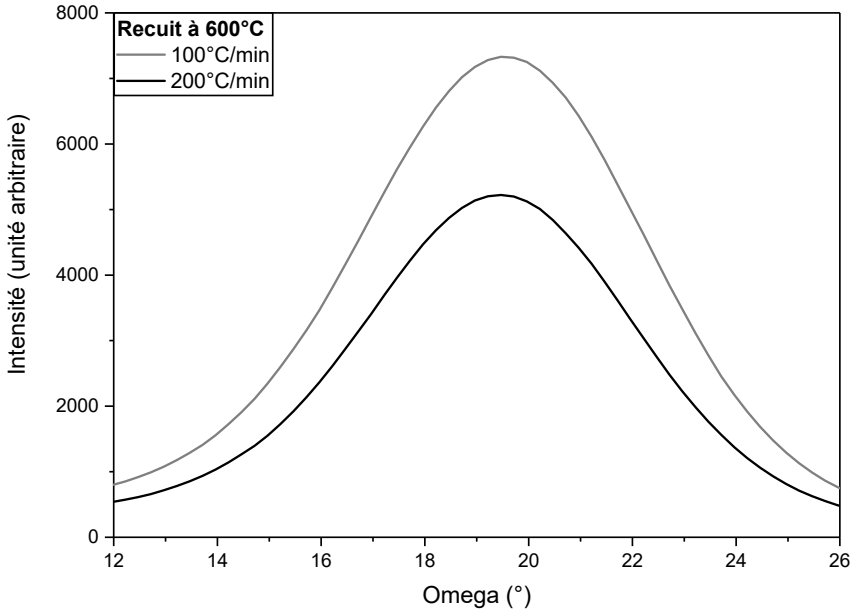


FIGURE 2.14 – Rocking Curves des échantillons recuits à 600°C pour des rampes de montées en températures de 100 et $200°C.min^{-1}$.

Pour chaque profil, les largeurs à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum, FWHM) extraites sont renseignées dans le tableau 2.9.

TABLEAU 2.9 – FWHM (°) des échantillons recuits à 600°C pour différentes rampes de montée en température.

Rampe ($°C.min^{-1}$)	**FWHM (°)**
$100°C.min^{-1}$	6,4
$200°C.min^{-1}$	6,0

Comme pour le recuit à 950°C, les FWHM s'affinent avec l'augmentation de la rampe de montée en température. La plus fine largeur de 6,0° est obtenue pour une rampe de montée en température de $200°C.min^{-1}$. Un comportement similaire a été observé pour un recuit à 950°C. De plus, les recuits long (faible rampe de montée en température) ont des RC moins intenses. Donc, la proportion de grains orientés

(0 0 6) est plus faible.

Ainsi, pour un recuit à 600 ou à 950°C, la plus fine largeur à mi-hauteur est obtenue pour une rampe de montée en température de 200°C.min^{-1}. La plus faible valeur de 5° est toutefois obtenue pour un recuit à 950°C.

Analyse in-situ au cours du recuit

Les valeurs de E_{OOP} au début et à la fin du recuit sont compilées dans le tableau 2.10.

TABLEAU 2.10 – Déformation hors plan totale E_{OOP} (%) des échantillons recuits à 600°C pour différentes rampes de montée en température en début et fin de traitement thermique.

	Recuit à 600°C	
	E_{OOP} (%)	
	100°C.min^{-1}	200°C.min^{-1}
Début	2,3.10^{-1}	2,5.10^{-1}
Fin	-2,5.10^{-2}	-1,4.10^{-2}

Des résultats similaires au recuit à 950°C sont observés. A la fin du traitement thermique, la déformation tend vers zéro et un changement de signe est observé. La figure 2.15 compare la déformation totale hors plan pour les échantillons recuit à 600°C pour des rampes de montées en température de 100 et 200°C.min^{-1}.

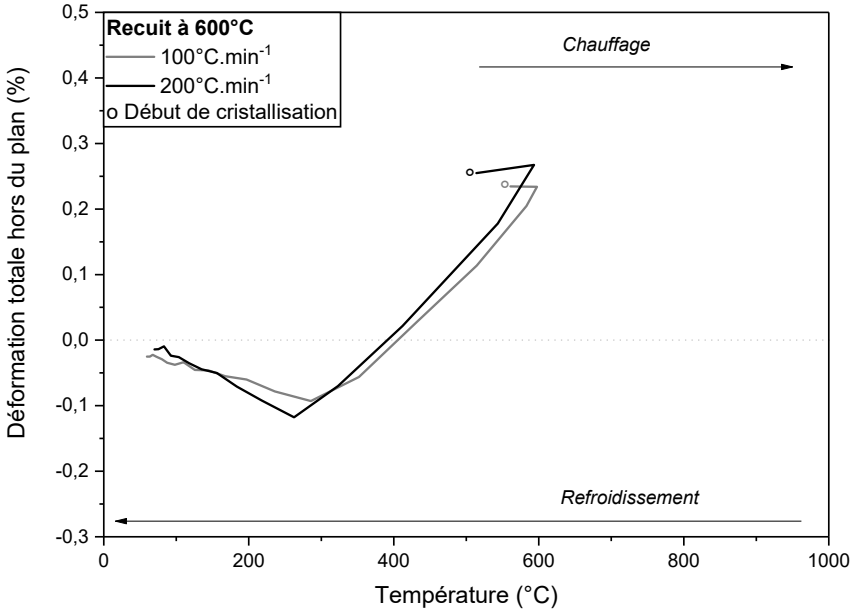


FIGURE 2.15 – Déformation totale hors plan (%) des échantillons recuits à 600°C pour des rampes de montées en températures de 100 et 200°C.min^{-1}.

La maille subit plusieurs déformations au cours de la montée en température et du refroidissement. Pour un recuit à 600°C, la déformation la plus importante est obtenue au début de la cristallisation. Ensuite, elle diminue jusqu'à une valeur minimale vers 250-300°C. Au cours du refroidissement, la couche passe d'une contrainte en compression à une contrainte en tension. Elle augmente finalement pour se stabiliser vers zéro en fin de refroidissement.

Le profil de déformation de la maille au cours d'un recuit à 600°C est similaire à celui obtenu au cours d'un recuit à 950°C. Cependant, la valeur maximale atteinte au cours d'un recuit à 600°C est inférieure à 0,3% tandis que pour un recuit à 950°C elle est proche de 0,4%. Ainsi, le recuit à 600°C permet de minimiser la déformation de la maille. La déformation est principalement induite par la dilatation thermique du substrat silicium au cours du recuit.

2.2.3.2 Composition chimique - Analyse Raman

Les couches recuites à 600°C ont été analysées dans les mêmes conditions que les couches recuites à 950°C. Sur la figure 2.16 sont regroupés les spectres Raman des échantillons recuits à 600°C pour les différentes rampes de montée en température. Les intensités des pics sont normalisées par rapport au pic le plus intense : le silicium à 521 cm^{-1}. Les intensités normalisées sont en échelle logarithmique. Le spectre Raman d'un substrat monocristallin est présenté pour comparaison.

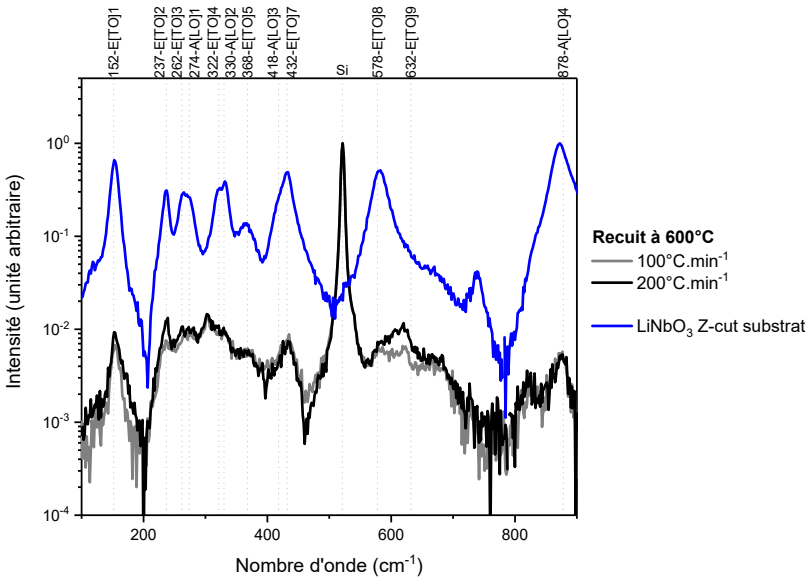


FIGURE 2.16 – Spectres Raman des échantillons recuits à 600°C pour des rampes de montées en températures de 100 et 200°C.min^{-1} comparés à un spectre de référence d'un substrat de $LiNbO_3$ z-cut.

Des résultats similaires sont observés pour un recuit à 600 ou à 950°C. L'analyse Raman montre une modification de la composition chimique et une éventuelle modification de la morphologie de la couche qui sera vérifiée via une observation MEB.

2.2.3.3 Propriétés morphologiques - Observation MEB

Après les recuits à 600°C, la morphologie des couches a été observée par MEB. Les clichés obtenus pour les différentes conditions de recuit sont regroupés en figure 2.17.

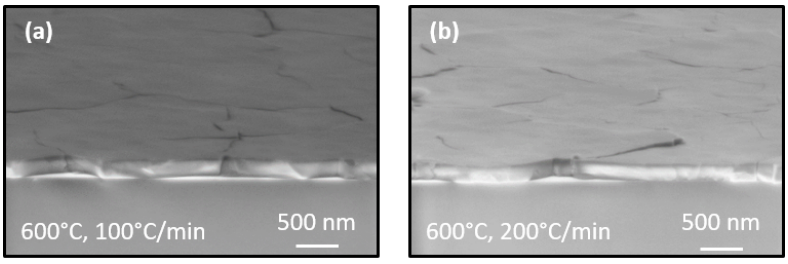


FIGURE 2.17 – Observation MEB des échantillons recuits à 600°C pour des rampes de montées en températures de (a) 100 et (b) 200°C.min^{-1}.

Contrairement à un recuit à 950°C, il n'y a pas de grosses différences entre les deux rampes de montées en température pour un recuit à 600°C. La taille des grains est plus importante pour un recuit à 600°C qu'à 950°C, ce qui peut être lié aux déformations plus faibles de la couche. Ce phénomène a déjà été observé précédemment [5] et a permis de lier l'augmentation de la taille des grains à une augmentation de la rugosité. Les couches adhèrent et les grains sont visibles (joints de grains visibles au niveau des fissures).

Les couches de $LiNbO_3$ recuites à 600°C sont meilleures en termes d'adhérence, de densité et de tenue mécanique que les couches recuites à 950°C. En particulier, elles sont non poreuses et n'ont pas flambé.

2.2.4 Conclusion de l'étude des couches recuites in-situ

Pour les recuits lents réalisés dans le bâti de XRD, les couches subissent une déformation importante qui entraine la formation de fissures et de flambage de la couche. La figure 2.18 illustre l'influence de la température sur la couche au cours du recuit. Elle a été réalisée grâce à l'analyse XRD in-situ permettant le calcul de la déformation de la maille pendant le recuit.

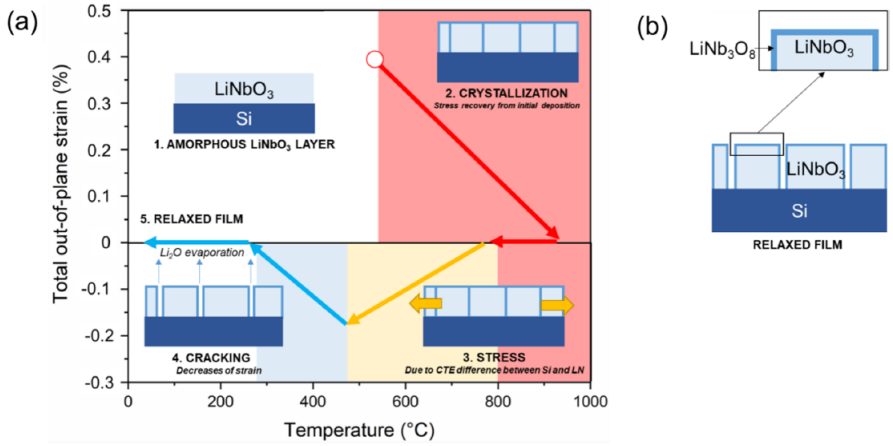


FIGURE 2.18 – Schéma représentant l'évolution de la déformation de la maille au cours du recuit associée à la formation de phase secondaire aux joints de grains.

Pour un recuit à 600 ou 950°C et pour toute rampe de montée en température, la déformation de la maille est positive en début de cristallisation et négative en fin de recuit. Dès sa cristallisation la couche est déformée ((a).1), mais la contrainte induite par le recuit n'a pas été estimée. Au-delà de 600°C, la mobilité des atomes entraine une relaxation de la maille qui approche une valeur nulle à 950°C ((a).2). Au cours du refroidissement, la différence de CTE entre le substrat et la couche entraine une contrainte en tension dans la couche ((a).3). Une fois que la déformation atteint une valeur critique à 500°C, la couche commence probablement à se fissurer ((a).4). Pendant cette étape, la composition chimique de la couche est probablement altérée par un dégazement de LiO_2 entrainent la ségrégation de $LiNb_3O_8$ aux joints de grains (b). En fin de traitement thermique, la déformation est soit légèrement positive soit légèrement négative mais toujours proche de zéro.

Le degré de texture de la famille de plan 001 est maximisé pour un recuit à 950°C et une rampe de montée en température de 100°C.min^{-1}. La température de recuit ainsi que la rampe de montée en température influent sur l'orientation des cristallites dans la couche. En fonction des conditions de recuit, l'orientation préférentielle suivant l'axe c peut évoluer avec la proportion de phase $LiNb_3O_8$. Il n'a toutefois pas été possible d'obtenir une couche monophasée avec les conditions essayées.

Le recuit avec la plus faible proportion de phase pauvre en lithium est réalisé à 600°C pour une rampe de montée en température de 100°C.min^{-1}. Les observations MEB confirment bien les résultats XRD quant à la présence d'une phase secondaire. En effet, toutes les couches sont poreuses aux joints de grains et aussi dans les grains.

L'évaporation de LiO_2 sous forme gazeuse au cours du traitement thermique a une première conséquence physique : la formation de pores, mais aussi une conséquence chimique : la formation d'une phase pauvre en lithium $LiNb_3O_8$. Ce phénomène a été observé pour des recuits dès 400°C [19] et est amplifié par le budget thermique mais aussi l'atmosphère de recuit [20].

Enfin, la déformation subie par les couches est élevée et est probablement responsable de la formation de fissures dans leur épaisseur. Avec l'analyse XRD, la déformation totale hors du plan a été évaluée. Pour toute température de recuit et rampe de montée en température, la déformation change de signe au cours du recuit. Elle est positive au début de cristallisation et négative en fin de recuit. Elle est toutefois positive pour un recuit à 950°C avec une rampe de montée élevé (100 ou 200°C.min^{-1}). Une déformation négative peut être interprétée comme une compression de la couche et réciproquement. Une contrainte résultante

du gradient thermique entraine le flambage des couches.
L'apparition de fissures dépend des coefficients élastiques des couches en contact (ici le niobate de lithium et le substrat de silicium) et aussi de la température. La taille des défauts est suffisante pour être visible au MEB. Comme le $LiNbO_3$ est une céramique, son module d'Young est relativement important. Ainsi, les fissures dans la couche apparaissent dès la moindre contrainte. De plus, le gradient thermique est important car les températures de recuit sont hautes. Une contrainte compressive dans le plan induit la délamination de la couche. La forme de la délamination dépend de la valeur de la contrainte et de l'énergie libérée. C'est un recuit à 600°C qui limite le flambage, la délamination et la formation de fissures.

Afin d'essayer de limiter la présence de la phase non stoechiométrique, un autre type de recuit est étudié. Ce type de recuit, présent en salle blanche est utilisé pour des recuits rapides. L'étude précédente a montré que diminuer le budget thermique permet de limiter la présence de la phase non stoechiométrique. Pour cette prochaine étude, les couches sont recuites pendant 15 secondes et 3 minutes à 950°C. Ainsi, des couches congruentes ou stoechiométriques sont attendues.

2.3 Recuit rapide avec une rampe de montée en température fixe

L'étude précédente a mis en évidence qu'un recuit peut favoriser une cristallisation suivant un axe préférentiel comme la littérature le suggère [21]. Cependant, elle a aussi mis en évidence la difficulté d'obtenir des couches à la fois texturées, stoechiométriques et sans défaut. Une des conclusions de l'étude précédente est qu'une diminution du budget thermique permet de réduire la proportion de phase non stoechiométrique et les défauts de la couche.

Dans cette nouvelle étude, les couches amorphes seront recuites à haute température (950°C) pendant un temps court : 15 secondes et 3 minutes. Les mêmes analyses que précédemment (XRD, Raman, MEB) seront réalisées.

2.3.1 Présentation de l'étude

2.3.1.1 Procédé et four de recuit

Les couches minces de $LiNbO_3$ obtenues après dépôt à température ambiante sont recuites à 950°C pendant 15 secondes et 3 minutes dans un four EATON®. Cette température est choisie dans un premier temps pour des essais préliminaires et est vouée à être abaissée. Les recuits sont réalisés à pression ambiante sous air sans contrôle possible de l'atmosphère. La température est contrôlée par un pyromètre laser en face arrière de l'échantillon. Ces recuits à haute température peuvent être réalisés grâce à leur faible durée.

Ce type de recuit est choisi dans un premier temps par rapport au matériau. En effet, les atomes de lithium ont tendance à diffuser rapidement c'est pourquoi un recuit rapide pourrait permettre de limiter cette diffusion. La composition des couches sera évaluée pour vérifier cette hypothèse.

Les échantillons qui peuvent être traités dans le four sont des plaques de 200 mm de diamètre car le porte substrat est composé de trois piques céramiques. Le chauffage est assuré par des résistances dans une cloche en carbure de silicium (SiC). Un schéma du four est donné en figure 2.19.

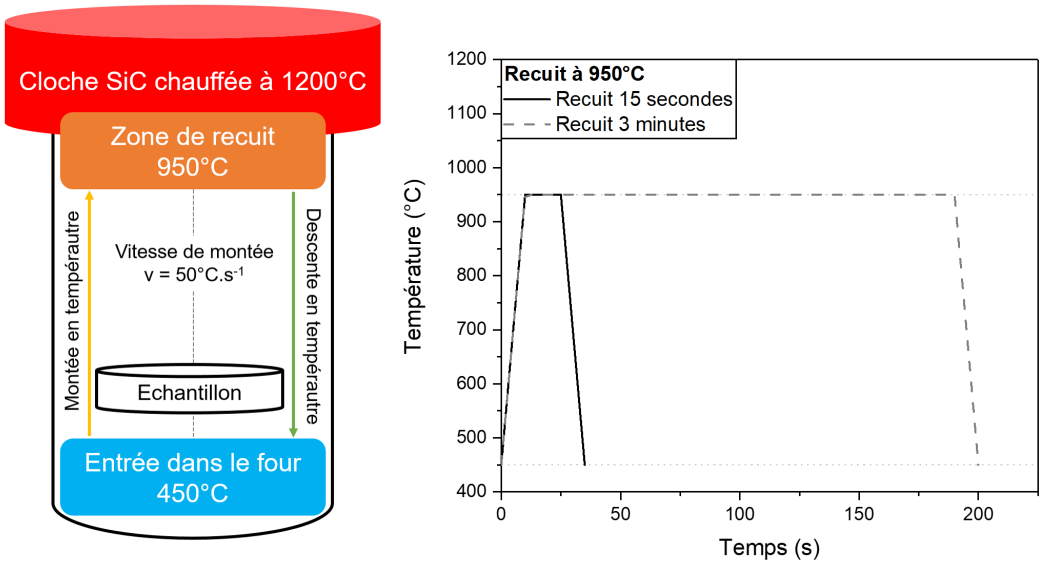


FIGURE 2.19 – Schéma du four de recuit utilisé pour les recuits rapides à rampe de montée en température fixe et évolution de la température en fonction du temps pour un recuit de 15 secondes et 3 minutes.

Un thermocouple permet de contrôler la température dans la cloche. Le deuxième contrôle de température est effectué grâce à un pyromètre laser pointé sur un point au centre de la plaque en face arrière. Ce pyromètre laser va permettre à la fois de suivre la température de la plaque et aussi la montée et descente de la plaque dans le four.
La température dans la cloche est fixée à 200°C au-dessus de la température de recuit. La hauteur de la plaque dans le four est modifiée pour ajuster sa température effective. La rampe de montée en température dans la chambre est de 50°C par secondes.

Une fois le refroidissement fini, la plaque est placée dans une chambre de refroidissement. Le porte substrat est refroidi par l'arrière par une circulation d'eau. Une fois la plaque suffisamment refroidie, elle est sortie du four par un robot.

2.3.1.2 Conditions d'analyses

Les analyses XRD, Raman et MEB ont été réalisées dans les mêmes conditions que pour l'étude précédente 2.2.1.3. De plus, une analyse XPS avec cluster d'argons est réalisée afin d'estimer la concentration des éléments dans la couche en profondeur. L'analyse est réalisée sur un équipement PHI 5000 Versa Probe II®. La résolution énergétique est de 0,8 eV. Le canon d'ion argon Ar^+ à 0,5 kV permet la formation d'un cratère d'abrasion de 2 x 2 μm^2.
Enfin, une analyse SIMS est réalisée dans le conditions similaires à l'analyse de la couche amorphe 2.1.2.2.

2.3.2 Influence d'un recuit rapide à haute température sur les couches amorphes

2.3.2.1 Propriétés structurales - Analyse XRD

Les couches déposées amorphes sont recuites à 950°C pendant 15 secondes et 3 minutes. La figure 2.20 regroupe les diffractogrammes des deux couches.

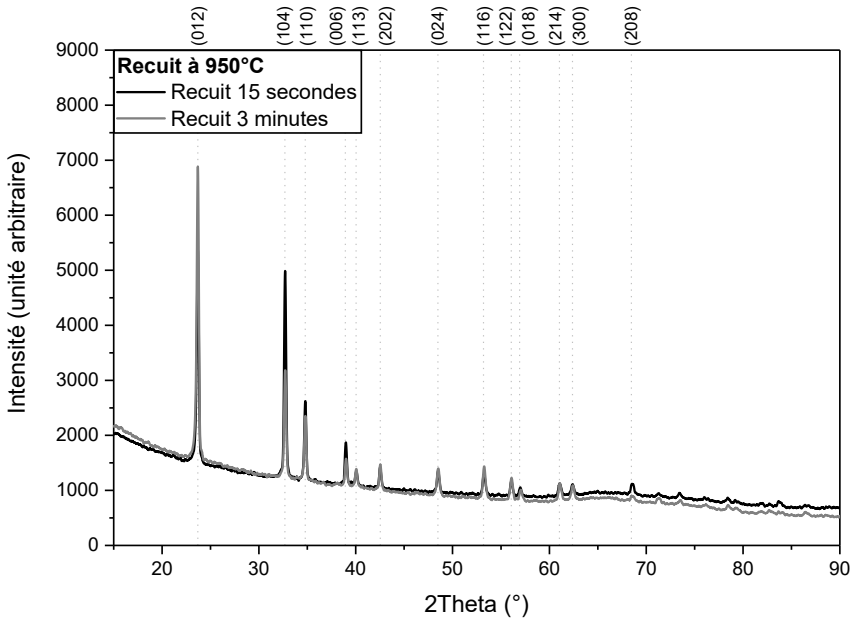


FIGURE 2.20 – Scan symétrique d'un échantillon recuit 15 secondes et 3 minutes.

Plusieurs orientations diffractent signifiant que la couche est polycristalline. Cependant, aucune phase non stoechiométrique n'est détectée.
Ce résultat n'est pas intuitif car les couches sont recuites à haute température. Cependant, comme le temps de recuit est court, les atomes possèdent moins de temps pour se mouvoir que pour un recuit de plus plusieurs dizaines de minutes (étude précédente). Il semblerait que les atomes de lithium ne diffusent pas. Cette hypothèse sera vérifiée ou non grâce à l'analyse des propriétés chimiques.

Au vu de l'étude précédente, une croissance préférentielle selon le plan (0 0 1) est attendue. L'intensité la plus importante correspond au plan (0 1 2), qui n'est pas pour autant l'orientation préférentielle de la couche. Dans le tableau 2.11 sont rassemblées les intensités intégrées théoriques pour les plans du $LiNbO_3$ diffractant le plus.

TABLEAU 2.11 – Intensités intégrées théorique utilisées pour le calcul du degré de texture des quatre orientations principales de la couche après recuit.

2Theta (°)	**Orientation**	**Intensité (u. a.)**
23,69	(0 1 2)	1000
32,68	(1 0 4)	365
34,80	(1 1 0)	212
38,92	(0 0 6)	35

Ainsi, il est possible de calculer l'orientation préférentielle du dépôt en pourcentage. Les résultats de ces calculs sont présentés dans le tableau suivant (2.12).

TABLEAU 2.12 – Degrés de texture calculés (%) pour l'échantillon recuit 15 secondes et 3 minutes.

Après 15 secondes de recuit		**Après 3 minutes de recuit**	
Plan	Degré de texture (%)	Plan	Degré de texture (%)
(0 1 2)	11,48%	(0 1 2)	11,39%
(1 0 4)	15,5%	(1 0 4)	12,99%
(1 1 0)	10,56%	(1 1 0)	14,26%
(0 0 6)	36,53%	(0 0 6)	16,90%

Selon les degrés de texture, le recuit de 15 secondes permet d'obtenir une couche orientée préférentiellement suivant le plan (0 0 6) à (36,5% contre 16,9% pour 3 minutes). Il n'est tout de fois pas possible de parler de texture car seulement un tiers des grains sont orientés selon le plan (0 0 6).

Une explication est que le budget thermique influence la mobilité des atomes. Augmenter le budget thermique revient à augmenter la mobilité des atomes. Ainsi, les cristallites se réorganisent suivant le plan permettant de minimiser l'énergie de surface ou les plus denses [22]. Ici le plan (1 1 0) qui est le seul plan dont l'orientation est plus importante avec une augmentation du budget thermique.
Ici le budget thermique n'est pas suffisamment élevé pour permettre le réarrangement des grains selon un plan préférentiel.

Suite à ce traitement thermique, les couches sont polycristallines et sans orientation préférentielle. Contrairement à l'étude précédente, cette couche est monophasée et aucune phase secondaire n'a été observée.

2.3.2.2 Composition chimique - Analyse Raman

Les échantillons ont été analysés par spectroscopie Raman afin d'évaluer les liaisons chimiques dans les couches. L'analyse est qualitative et non quantitative. Selon les règles de sélection, seul les modes A[LO] et E[TO] apparaissent car l'analyse est effectuée avec une configuration Z(XX)Z (excitation du laser suivant Z, polarisation d'entrée et de sortie suivant X et direction d'observation suivant Z).

Sur la figure 2.21 sont rassemblés les spectres Raman des différents échantillons : après dépôt, recuit 15 secondes et recuit 3 minutes. Les intensités sont normalisées par rapport au pic du silicium à 521 cm^{-1} et sont présentés en échelle logarithmique.

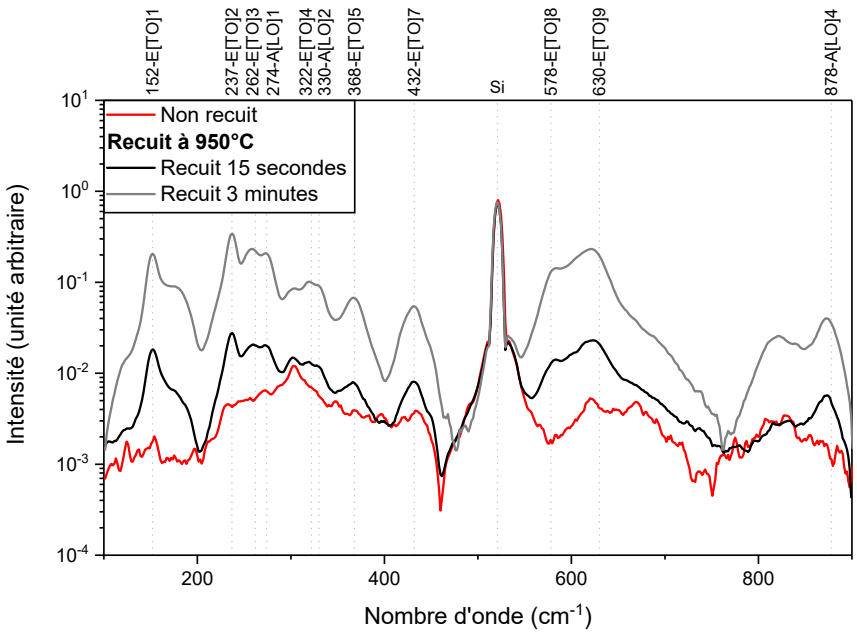


FIGURE 2.21 – Spectres Raman des couches amorphes, recuit pendant 15 secondes et 3 minutes.

Le traitement thermique est ici mis en évidence par la comparaison avec la couche amorphe dont aucun pic ne peut être distingué. Le signal correspond à du bruit de fond confirmant ainsi le caractère amorphe de la couche après dépôt.
L'augmentation du budget thermique n'a pas d'effet sur la composition chimique des couches. En effet, les spectres Raman sont similaires en termes de nombre d'onde et de largeur de pics. Ainsi, peu de défauts sont présents dans les cristaux.

Cependant, les intensités des pics de l'échantillon recuit pendant 3 minutes sont plus importantes. Cela peut être dû à une rugosité plus importante ou à des épaisseurs différentes. Ces hypothèses seront confirmées ou non par l'observation MEB.

2.3.2.3 Composition chimique - Analyse XPS

Afin de vérifier la stoechiométrie de la couche et de quantifier l'impact du recuit sur la diffusion du lithium, une analyse XPS a été réalisée. L'analyse assistée d'un cluster d'atomes d'argon permet de déterminer un profil de concentration en profondeur dans la couche. Un plasma de groupe d'atomes d'argon bombarde la surface à analyser et environ tous les 5 nm, les espèces éjectées sont analysées.
Dans un premier temps, l'atome d'oxygène est suivi afin d'obtenir le spectre de la figure 2.22. Seul l'échantillon recuit pendant 15 secondes est analysé. Le budget thermique étant le plus faible, la composition chimique attendue devrait être proche de la stoechiométrie.

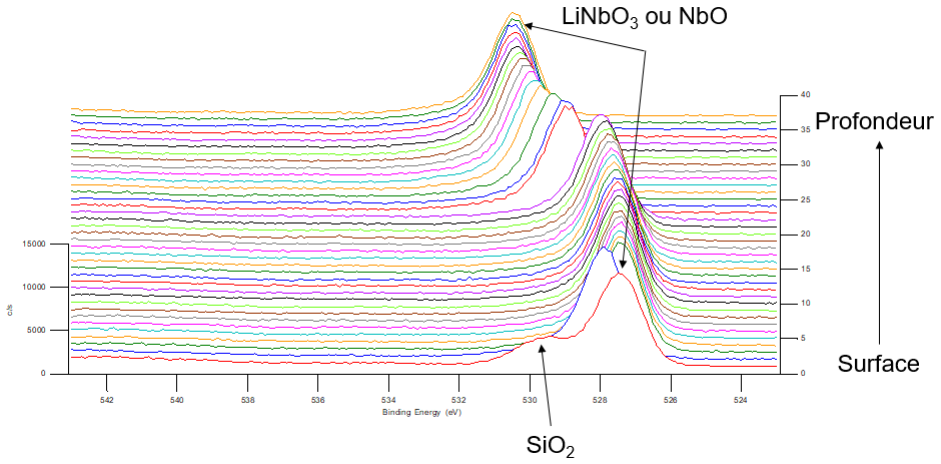


FIGURE 2.22 – Spectre XPS haute résolution de O_{1s} du dépôt recuit pendant 15 secondes.

Une couche de SiO_2 est détectée à la surface de la couche de $LiNbO_3$. Cette couche est probablement due à une diffusion des atomes de silicium venant du substrat au cours du recuit puis de l'oxydation à l'air de ces atomes. Une analyse SIMS sera réalisée afin de confirmer cette hypothèse.
Cependant, le suivi de l'atome d'oxygène ne permet pas de déterminer la composition. En effet, bien qu'une phase composée d'oxygène soit identifiée, il est impossible de discriminer si cette phase correspond à une molécule de $LiNbO_3$ ou de NbO. Les pics correspondant à ces deux phases se superposent sur le spectre.

Dans un second temps, l'atome de niobium est suivi. Cette analyse suggère la présence de deux phases : une phase proche de la stoechiométrie de $LiNbO_3$ et une phase secondaire NbO, comme l'illustre la figure 2.23. La phase secondaire apparait dès la seconde pulvérisation.

Cette phase n'ayant pas été détectée en XRD, la première hypothèse est quelle est amorphe. Une seconde hypothèse est que cette phase est en réalité induite par l'analyse. En effet, l'utilisation d'un cluster d'atomes d'argon induit des ruptures de liaisons et donc une modification de la composition chimique. C'est cette hypothèse qui est privilégiée.

La conclusion de cette analyse est complexe car le premier pic du $LiNbO_3$ est confondu avec le second pic du NbO. Il n'est ainsi pas possible de quantifier la concentration atomique en volume. Toutefois, en surface, la concentration atomique peut être déterminée, elle est estimée à Li = 14,6%, Nb = 18,2% et O = 67,2%. En surface (sur environ 5 nm), la composition de la couche est proche de la stoechiométrie de $LiNbO_3$.

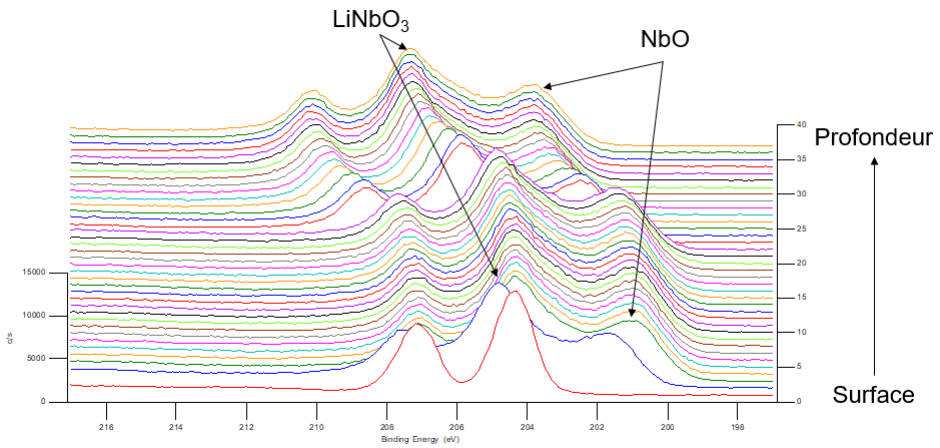


FIGURE 2.23 – Spectre XPS haute résolution de Nb_{3d} du dépôt recuit pendant 15 secondes.

2.3.2.4 Composition chimique - Analyse SIMS

Les profils des atomes de lithium, oxygène, silicium et niobium des couches recuites pendant 15 secondes et 3 minutes sont illustrés par la figure 2.24.

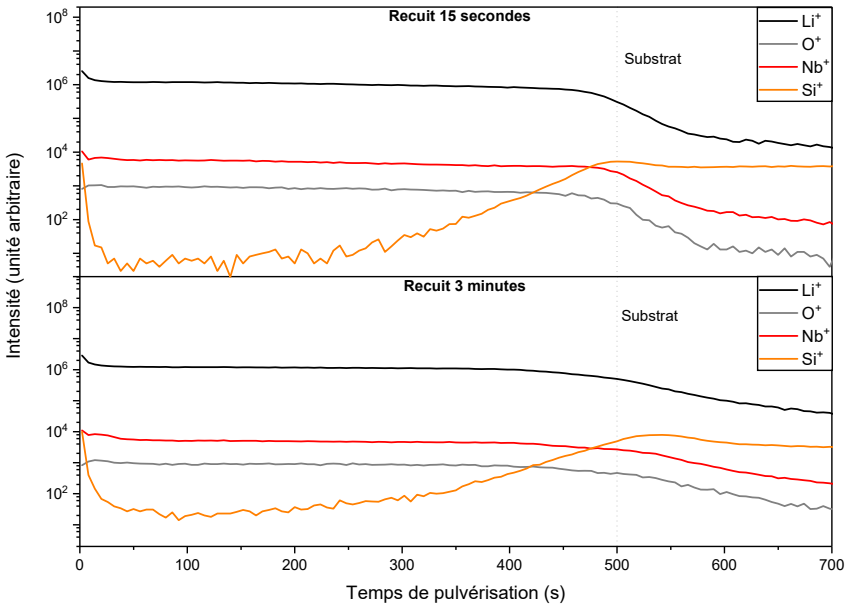


FIGURE 2.24 – Suivi des atomes d'hydrogène, lithium, carbone, oxygène, silicium et niobium du dépôt recuit pendant 3 minutes.

Des atomes de silicium sont identifiés en surface de la couche pouvant résulter d'un artefact de mesure. Il est toutefois possible que du silicium soit présent en surface, cependant il parait peu probable que les atomes de Si observés proviennent du substrat monocristallin. L'hypothèse la plus probable et que ces atomes sont issus d'une pollution subie pendant le recuit. En effet, la cloche du four permettant le chauffage par irradiation de la plaque est composée de SiC.

Le taux de pulvérisation est supposé uniforme et sa vitesse similaire pour les échantillons. Ainsi, la pente des profils de diffusion des ions lithium, niobium et oxygène dans le silicium est calculée. Les résultats sont donnés en décades par secondes et décades par nanomètre dans le tableau 2.13.
La pente des profils de diffusion dépend du budget thermique subi par l'échantillon. Plus le budget

TABLEAU 2.13 – Pente (en 10^{-2} décade.seconde^{-1}) extrait des profils de diffusion SIMS des ions du matériau déposé dans le substrat en silicium.

	Lithium	**Niobium**	**Oxygène**
Amorphe	-2	-3,4	-2,8
Recuit 15 secondes	-1,54	-1,66	-0,84
Recuit 3 minutes	-0,66	-0,8	-0,66

thermique est important et plus la pente est faible signifiant que la diffusion est plus importante.
De plus, pour un budget thermique important, la diffusion est moins dépendante de la nature de l'atome. Les profils de diffusion des ions du lithium et du niobium sont stables à travers l'épaisseur de la couche peu importe l'échantillon (sauf à l'interface). La distribution atomique est homogène dans toute la couche.

Enfin, il semble qu'un échange chimique entre les ions du lithium et du silicium se passe à l'interface entre la couche et le substrat. Pour un recuit de 3 minutes, des ions silicium sont détectés dans la couche. Le même phénomène est observé pour un traitement thermique de 15 secondes.

2.3.2.5 Propriétés morphologiques - Observation MEB

Une observation MEB a été réalisée sur les deux échantillons, en coupe et inclinée d'un angle de 15°. L'aspect des couches (continuité et adhérence) est étudié via cette observation (Fig. 2.25 et 2.26).
Le calcul de la taille des grains via la formule de Scherrer en XRD n'est pas possible. En effet, les grains ou domaines sont trop grands.

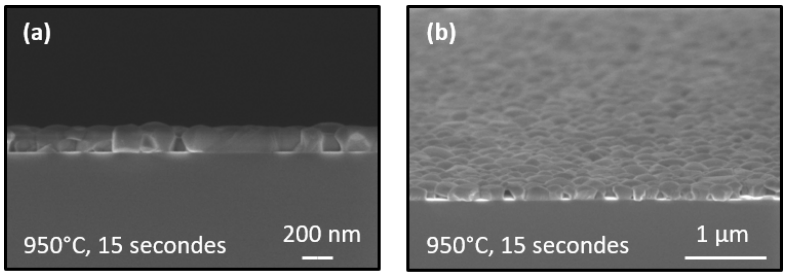


FIGURE 2.25 – Observation MEB du dépôt recuit pendant 15 secondes observé en (a) vue de coupe et (b) inclinée de 15°.

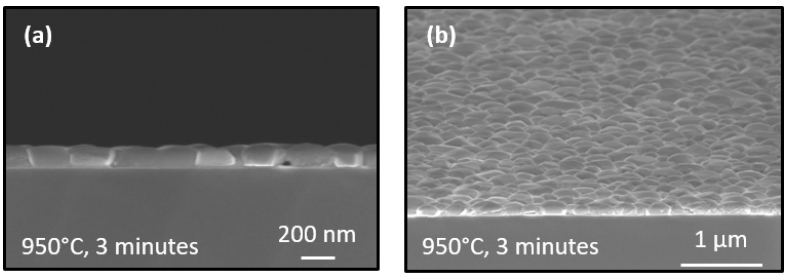


FIGURE 2.26 – Observation MEB du dépôt recuit pendant 3 minutes en (a) vue de coupe et (b) inclinée de 15°.

Tout d'abord, les couches sont entièrement cristallisées et les grains sont visibles. Leur morphologie est celle de grains aléatoirement orientés. Le temps de recuit semble avoir une influence sur le diamètre des grains. Plus le recuit est court et plus les grains sont de petites tailles.
De plus, une discontinuité est visible aux joints de grains. Elle peut être liée à des fissures qui ne sont pas mises en évidence par cette observation.

Une analyse EDX a été effectuée afin de visualiser la porosité aux joints de grains (Fig. 2.27). Les atomes de silicium, oxygène et niobium sont identifiés.

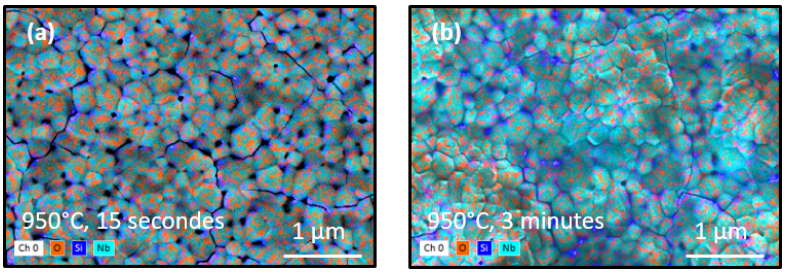


FIGURE 2.27 – Observation EDX du (a) dépôt recuit pendant 15 secondes et (b) pendant 3 minutes avec atomes d'oxygène, niobium et silicium.

Pour les deux temps de recuit, des atomes de silicium (bleu foncé) sont visibles aux joints de grains. Cette observation confirme l'hypothèse précédente sur la présence de fissures aux joints de grains. Comme le silicium est visible, ces fissures sont traversantes.
Ainsi, le même défaut est observé pour cette étude que pour l'étude précédente. Les causes semblent aussi similaires avec notamment la différence de CTE entre le substrat et la couche. Les couches utilisés pour les deux études ont une épaisseur proche de 200 nm.

2.3.3 Conclusion de l'étude des couches recuites avec un recuit rapide

Les couches obtenues après traitement thermique sont polycristallines et sans orientation préférentielle. Selon l'analyse XPS, leur composition chimique est congruente avec une légère sousstoechiométrie en lithium en surface. La morphologie des grains observés au MEB est typique de couches polycristallines.

Les grains sont de petite tailles, denses et adhérents au substrat. Cependant des fissures traversantes sont identifiées. Elles sont liées à la différence de dilatation thermique entre le substrat (Si) et la couche. Malgré tout, aucune délamination n'est observée, contrairement à l'étude précédente. Une des hypothèses est liée à la texture de la couche. Le niobate de lithium est anisotrope et ne possède pas les mêmes CTE en fonction des directions. Les couches étant ici polycristallines, le CTE résultant est peut-être plus faible que celui dans la direction du plan (0 0 1). Ainsi, la différence de CTE entre le substrat et la couche est plus faible. Malheureusement, elle n'est pas suffisamment faible pour ne pas engendrer de fissures de la couche. Pour ce type de recuit aussi, une couche d'adaptation thermique semble nécessaire.

Bien que la couche soit monophasée et adhérente, comme elle est non texturée, aucun résultat piézoélectrique concluant ne peut être obtenu. Ce type de recuit semble moins adapté aux applications piézoélectriques que celui de l'étude précédente. C'est pourquoi, les couches déposées sur électrode seront recuites via un recuit lent.

2.4 Discussion sur l'influence du budget thermique sur les propriétés physico-chimiques des couches recuites

Les différents recuits étudiés ont été réalisés à des températures et pour des temps différents. Afin de pouvoir les comparer entre eux, le budget thermique associé à chaque recuit est calculé. Ici, il est défini par l'aire sous la courbe représentant l'évolution de la température en fonction du temps. Mathématiquement, il est calculé par la somme des températures pendant un certain temps soit par l'équation 2.7 suivante :

$$Budget\ thermique = \sum_{n>0} T_n.\Delta t \tag{2.7}$$

Avec T la température (°C) à l'instant n et $\Delta t = t_n - t_{n-1}$ l'intervalle de temps (s) considéré.

Les budgets thermiques calculés pour les recuits réalisés sont regroupés dans le tableau 2.14.

Tableau 2.14 – Budget thermique tel que défini précédemment en fonction du recuit réalisé.

	Recuit à 950°C		**Recuit à 600°C**		**Recuit à 950°C**			
	15 secondes	**3 minutes**	**100°C.min^{-1}**	**200°C.min^{-1}**	**25 °C.min^{-1}**	**50°C.min^{-1}**	**100°C.min^{-1}**	**200°C.min^{-1}**
Somme	2,82.10^4	1,85.10^5	2,41.10^5	3,28.10^5	4,12.10^5	6,87.10^5	1,16.10^6	2,24.10^6

Les budgets thermiques les plus faibles correspondent au recuit rapide à 950°C suivis des recuits à 600°C. Le tableau 2.15 regroupe les principales propriétés physicochimiques des couches en fonction du budget thermique de leur recuit.

Tableau 2.15 – Qualité cristalline, proportion de phase secondaire et morphologie des grains en fonction de budget thermique.

Type de recuit	**Température (°C)**	**Temps ou rampe**	**Budget thermique (°C.s)**	**Qualité cristalline**	**Phase secondaire**	**Morphologie**
Convection	950°C	15 secondes	2,82.10^4	Texturé (0 0 6) 36,53%	Non	Petits grains ronds, adhérents
		3 minutes	1,85.10^5	Texturé (0 0 6) 16,90%	Non	Petits grains ronds, adhérents
Conduction	600°C	100°C.min^{-1}	2,41.10^5	Texturé (0 0 6) à 97,41%	$LiNb_3O_8$ 6,8%	Grand grains adhérents
		200°C.min^{-1}	3,28.10^5	Texturé (0 0 6) à 94,87%	$LiNb_3O_8$ 7,1%	Grand grains adhérents
	950°C	25°C.min^{-1}	4,12.10^5	Texturé (0 0 6) à 92,81%	$LiNb_3O_8$ 9,8%	Grand grains adhérents
		50°C.min^{-1}	6,87.10^5	Texturé (0 0 6) à 93,19%	$LiNb_3O_8$ 8,6%	Grand grains adhérents
		100°C.min^{-1}	1,16.10^6	Texturé (0 0 6) à 99,35%	$LiNb_3O_8$ 6,5%	Grand grains adhérents
		200°C.min^{-1}	2,24.10^6	Texturé (0 0 6) à 98,66%	$LiNb_3O_8$ 6,6%	Grand grains adhérents

La taille des grains est donnée en ordre de grandeur à partir des images MEB en cross-section. Une étude statistique sur les images en vue de dessus serait plus pertinente. L'objectif ici est d'étudier la tendance de taille de grains en fonction du budget thermique (Fig. 2.28).

Pour des budgets thermiques relativement proches, les propriétés finales de la couche sont différentes. Il semblerait qu'en plus du budget thermique, le type de recuit ait une influence sur les propriétés physico-chimique des couches. Ainsi, un recuit par convection semble être la solution pour obtenir une couche stoechiométrique.

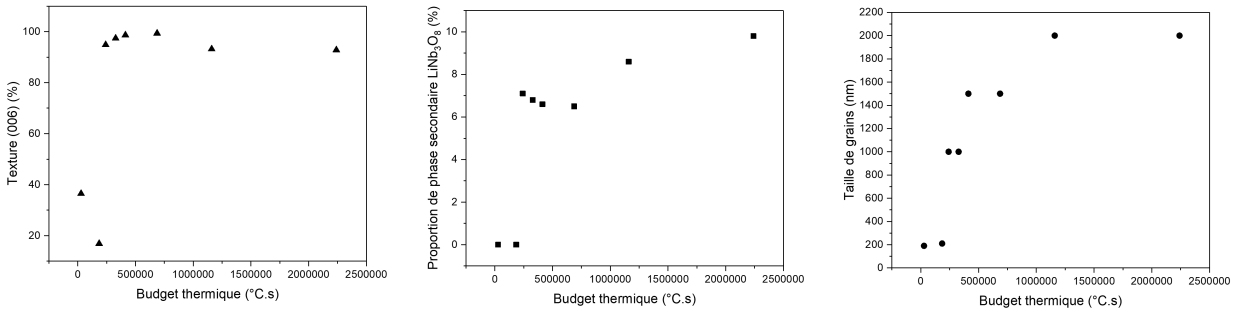


Figure 2.28 – Evolution de la texture, proportion de phase secondaire et taille des grains en fonction du budget thermique.

Un premier constat est que l'augmentation du budget thermique permet d'augmenter la texture suivant le plan (0 0 6). Toutefois, un maximum semble atteint pour une valeur intermédiaire de budget thermique, correspondant à un recuit à 950°C pour une rampe de montée en température de $100°C.min^{-1}$.

Inversement, la proportion de phase non stoechiométrique semble minimisée pour un faible budget thermique. Ainsi, une grande proportion de phase non stoechiométrique est présente systématiquement pour les couches texturées à plus de 90%.

Enfin, la taille des grains semble augmenter en fonction du budget thermique. Ceci peut être lié à la texture. Les grains polycristallins ont une forme arrondie et sont plus petits que les grains texturés. Cette analyse expérimentale illustre le modèle d'Avrami ([23],[24],[25]) concernant la taille des grains en fonction de la température (Fig. 2.29).

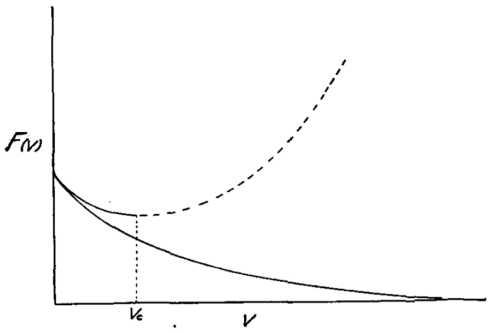


FIGURE 2.29 – Evolution de la densité taille-fréquence des grains [25].

Ce modèle explique que la densité taille-fréquence des grains, c'est-à-dire le nombre de taille de grains par unité de volume, dépend des changements de température subis par la couche (trait plein).
Lors d'une chute brutale de température, les nucléi de taille inférieure à la taille critique ne grossissent pas mais sont plus nombreux (trait pointillé). C'est le phénomène observé pour le recuit rapide dont la transition de 950 à 450°C est réalisée en seulement 10 secondes.
Inversement, si la taille des nucléi est au-delà de la taille critique, les grains formés grossissent mais leur nombre tend à diminuer. C'est le phénomène observé pour les recuits par conduction à 600 et 950°C.

Pour les couches polycristallines, certaines propriétés électriques (comme la résistivité ou la conductivité) sont déterminées principalement par les cristallites (tailles et orientation) [26]. La modification des propriétés induites par la présence de joints de grains pouvant être analysée par spectroscopie à impédance. De plus, les propriétés aux joints de grains peuvent être associées à la phase secondaire pauvre en lithium $LiNb_3O_8$ qui a tendance à précipiter dans cette zone. $LiNb_3O_8$ est une phase non ferroélectrique ce qui signifie qu'elle n'est pas piézoélectrique. Ainsi, les performances électriques globale de la couche sont directement dépendantes du ratio de proportion des phases stoechiométriques et non stoechiométriques. Optimiser le dépôt et le recuit pourrait permettre de réduire la présence de la phase secondaire. Cependant, même si une corrélation entre la perte de performance piézoélectrique et l'augmentation de la proportion de la phase non stoechiométrique a été établie, aucune corrélation entre la qualité cristalline (texture et désorientation des grains texturés) et les propriétés piézoélectriques n'a été réalisée. Ces différentes études permettent de montrer que l'orientation cristalline de la couche dépend de la température de recuit, de la rampe de montée en température et du type de recuit.

2.5 Dépôt sur platine et caractérisation électrique préliminaire

Suite à l'obtention de couches cristallines texturées, de nouvelles couches ont été réalisées sur électrode afin de pouvoir réaliser des caractérisations ferroélectriques.

2.5.1 Présentation de l'étude

2.5.1.1 Conditions de dépôt

Les couches étudiées ont été déposées dans les conditions similaires à la couche amorphe analysée précédemment.

Une sous-couche conductrice en platine est réalisée sur les substrats silicium afin de servir d'électrode pour les analyses piézoélectriques. Le substrat silicium ayant une orientation cristalline (1 0 0), la couche de platine de 100 nm étant polycristalline mais orientée préférentiellement suivant le plan (1 1 1). L'empilement détaillé est schématisé figure 2.30.

FIGURE 2.30 – Empilement utilisé pour l'étude de la piézoélectricité de la couche de $LiNbO_3$ déposée à température ambiante puis recuite à 600°C.

L'oxyde de silicium SiO_2 d'épaisseur 500 nm est obtenu thermiquement à 1050°C sous atmosphère H_2O. La sous-couche de titane Ti de 10 nm d'épaisseur est réalisée par pulvérisation cathodique à 350°C puis est oxydée en oxyde de titane TiO_2 à 750°C sous atmosphère O_2. Enfin la couche de platine Pt d'épaisseur 100 nm est réalisée par pulvérisation cathodique à 450°C.

2.5.1.2 Conditions de recuit

La couche a été recuite avec des conditions optimisées, à savoir une température de 600°C avec une rampe de montée en température de 200°C.min^{-1}. Ces conditions sont basées sur un équilibre entre le moins de proportion de phase non stoechiométrique, la meilleure texture et le moins de défaut.

2.5.1.3 Conditions d'analyses

La couche amorphe puis recuite est analysée par XRD dans les mêmes conditions que précédemment 2.2.1.3. L'interprétation des scans symétriques est réalisée avec la fiche ICDD 00-004-0802 [27] (la fiche ICCD du Pt utilisée est donnée en annexe II). Grâce à la souscouche de platine, des caractérisations ferroélectriques ont été réalisées. L'électrode supérieure est constituée d'une série de plots de platine de 200 nm d'épaisseur et de 140 μm de diamètre sont réalisés en surface de la couche recuite.

2.5.2 Analyse XRD de la couche après dépôt

Le diagramme de diffraction symétrique de la couche après dépôt est donné en figure 2.31.

L'électrode inférieure de platine est polycristalline et présente une orientation préférentielle (1 1 1). Cependant, contrairement à la couche déposée sur silicium, un pic attribué à la phase secondaire $LiNb_3O_8$ est identifiée. Ceci est problématique car la couche aurait dû être amorphe. De plus, comme une phase secondaire est identifiée en XRD, cela signifie qu'elle est cristallisée. Ainsi, il est difficile de conclure sur la présence de la phase stoechiométrique. En effet, il semblerait qu'aucun pic correspondant à la phase $LiNbO_3$ ne soit présent. Cependant, le pic de diffraction associé au plan (0 0 6), diffractant à 38,92° pourrait être caché dans le pied de pic du plan (1 1 1) du platine.

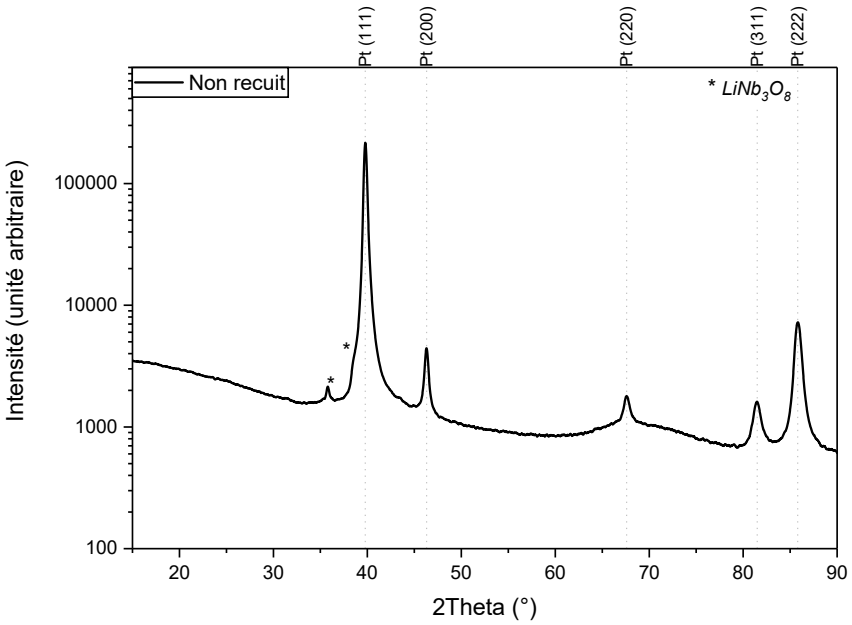


FIGURE 2.31 – Scan symétrique de la couche de $LiNbO_3$ après dépôt.

Le pic diffractant avant 40° pourrait etre attribué soit à la phase secondaire $LiNb_3O_8$, soit au plan (0 0 6). Dans le second cas, l'utilisation d'une sous-couche pourrait permettre de former une phase cristalline même sans chauffage du substrat. Cette hypothèse étant peu probable, le pic est identifié comme étant la phase secondaire déficiente en lithium.
La présence de la phase secondaire peut être expliquée par la présence du platine. En effet, les dépôts précédents étaient réalisés sur un substrat de silicium monocristallin. La diffusion des atomes de lithium était possible mais limitée par la qualité cristalline du substrat. Or la sous-couche de platine est polycristalline, il est donc possible que la diffusion des atomes de lithium soit facilitée. De plus, les atomes de lithium (diamètre 290 pm) diffusent facilement au travers de la maille de platine de paramètre de maille 0,38 nm. Des analyses SIMS complémentaires pourraient permettre de confirmer ces hypothèses.

2.5.3 Analyse XRD de la couche après recuit

Malgré le résultat précédent, la couche est tout de même recuite à 600°C avec une rampe de montée en température de 200°C.min^{-1}. Le diagramme XRD de la couche recuite est donné en figure 2.32.

Comme pour la couche déposée sur substrat silicium, après recuit paragraphe 2.2.2.1, la couche déposée sur platine est polycristalline. Cependant, elle n'est pas texturée. De plus, le calcul du degré de texture est impossible car le pic de diffraction du plan (0 0 6) se trouve dans le pied de pics du plan (1 1 1) du platine. De plus, la phase non stoechiométrique $LiNb_3O_8$ identifiée sur la couche avant recuit est toujours présente. Le nombre de pics qui lui sont attribués sont plus nombreux que pour la couche déposée sur Si. Ainsi, une plus grande proportion de phase non stoechiométrique est attendue.

Une explication serait que le phénomène décrit précédemment soit amplifié par le recuit. La diffusion des atomes de lithium facilitée par la couche de platine polycristalline est d'autant plus importante que sur un substrat monocristallin. Malgré tout, cette phase secondaire aura des conséquences négatives sur la réponse piézoélectrique de la couche.

2.5.4 Caractérisation ferroélectrique

Après la réalisation des plots de platine en surface de la couche, un cycle ferroélectrique est réalisé. La fréquence appliquée est de 100 Hz et l'amplitude testée est de 5, 10 et 15 V. Le cycle ferroélectrique obtenu est donné en figure 2.33.

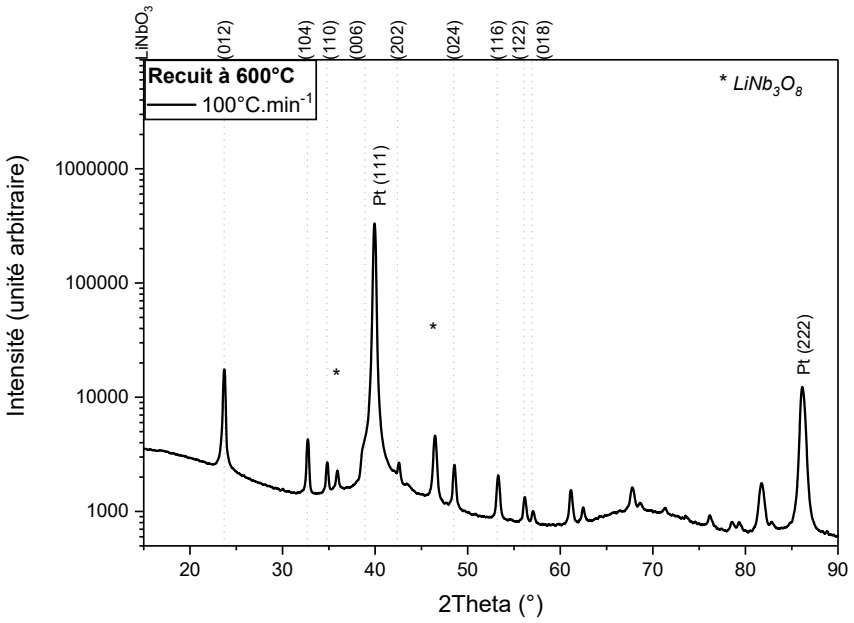


FIGURE 2.32 – Scans symétriques de la couche de $LiNbO_3$ déposée sur platine recuite à 600°C avec une rampe de montée en température de 200°C.min^{-1}.

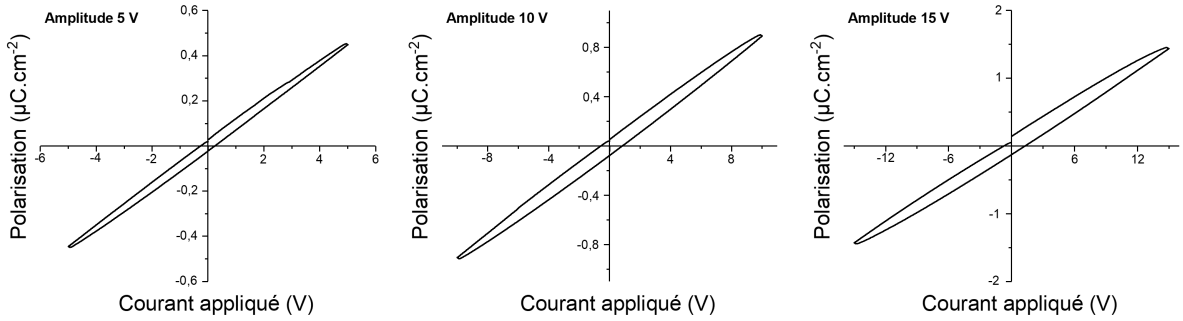


FIGURE 2.33 – Hystérésis du cycle ferroélectrique obtenue après application d'un champ électrique de 5 V (gauche) et 10 V (centre) et 15 V (droite).

Les cycles sont aplatis et en forme de bananes. Le comportement ferroélectrique n'est pas mis en évidence.
La réponse ferroélectrique est obtenue par la contribution du courant diélectrique, du courant de renversement ferroélectrique et des courants de fuites. La figure 2.34 représente le cycle d'hystérésis idéal et expérimental attendu pour une excitation triangulaire.

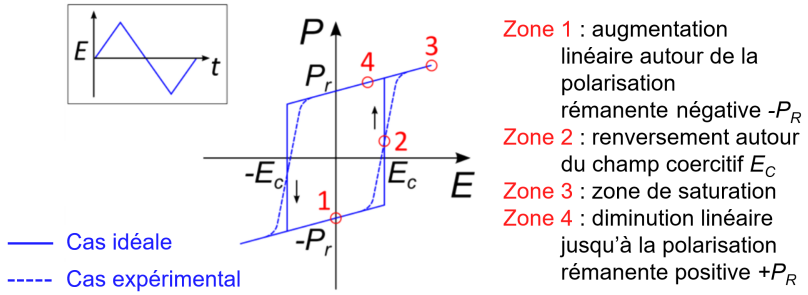


FIGURE 2.34 – Hystérésis idéal (trait plein) sans courant de fuite et hystérésis expérimentale (trait pointillé) en réponse à une excitation triangulaire (insert) [28].

Dans un cas idéal, la contribution des courants de fuite n'est pas prise en compte. En pratique, des

courants de fuites sont présents. Ainsi, différents profils de cycle d'hystérésis peuvent être rencontrés. Le profil est caractéristique d'une capacité et non d'un crystal ferroélectrique [29].
Dans le cas présent, il semblerait qu'aucun domaine ne se renverse.

Ce résultat était attendu. La présence de la phase secondaire $LiNb_3O_8$, non ferroélectrique, dont la proportion n'est pas quantifiable est en partie responsable. Contrairement aux études précédentes, la morphologie de la couche n'a pas pu être étudiée. La présence de défauts (porosité, joints de grains et délamination) peut aussi être responsable de ces résultats.

2.5.5 Conclusion de l'étude de la couche déposée sur sous-couche conductrice

Contrairement à une couche déposée sur silicium, une phase secondaire déficitaire en lithium ($LiNb_3O_8$) est identifiée après dépôt et sans recuit. Sa présence avant recuit n'était pas envisagée et est probablement due à la qualité cristalline de l'électrode (polycristalline).
Cette identification est confirmée après recuit. Une proportion importante de phase secondaire est identifiée.

La phase $LiNb_3O_8$ étant non ferroélectrique, les caractérisations piézoélectriques n'ont pas pu aboutir. En effet, le cycle ferroélectrique obtenu présente une forme de "banane", typique d'un matériau diélectrique présentant une forte conductivité.

En vue de pouvoir utiliser ce procédé de synthèse de $LiNbO_3$, une attention particulière devra être apportée au choix de l'électrode. Dans la mesure du possible, elle devra avoir une bonne tenue en température pour ne pas être altérée par les recuits. De plus, une sous-couche barrière de diffusion au lithium serait préférable. Les oxydes conducteurs tel que le $LaNiO_3$ sont des matériaux répondant à ces critères.

Conclusion

Afin d'obtenir des couches minces de $LiNbO_3$ cristallisées, l'influence d'un traitement thermique après dépôt à température ambiante a été étudiée.
Des couches polycristallines et stoechiométriques ou texturées mais non stoechiométriques sont obtenues pour une synthèse à température ambiante puis recuit. Indépendamment du type de recuit et du budget thermique, des joints de grains ou fissures sont visibles. De telles propriétés physico-chimiques ne sont pas adaptées pour les applications filtrage RF.

La seconde option serait de pouvoir synthétiser une couche cristalline sans traitement thermique après dépôt. Comme vu précédemment, la pulvérisation cathodique étant faiblement énergétique, un chauffage du substrat est nécessaire pour pouvoir synthétiser des couches cristallines. Bien que des astuces comme l'utilisation d'une cible sur-stoechiométrique existe, le dépôt avec chauffage du substrat peut entrainer la diffusion et la perte d'atomes de lithium. Parmi les techniques de dépôt physique, une technique est plus énergétique que la pulvérisation cathodique : l'ablation laser pulsée (PLD pour Pulsed Laser Deposition). Cette technique, actuellement utilisée dans le milieu académique sur des échantillons de petite taille (coupons ou diamètres < 100 mm), est en voie de développement et d'adaptation pour une utilisation sur grands substrats (200, 300 mm).

Dans le chapitre suivant, des couches minces de $LiNbO_3$ déposées par PLD sur substrats monocristallins de $LiNbO_3$ et Al_2O_3 seront étudiées. Dans un premier temps, l'influence des paramètres opératoires et dans un second temps, l'influence du plan de coupe du substrat sur la croissance sera étudiée. La qualité cristalline des couches sera étudiée via analyse XRD (X-Ray Diffraction) et STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy). L'influence de l'électrode sur la composition chimique sera étudiée via spectroscopie Raman et analyse ToF-SIMS. La rugosité et morphologie des couches seront étudiées via analyse AFM (Atomic Force Microscopy) et observation MEB (Microscope Electronique à Balayage).

Bibliographie

[1] T. Kanata, Y. Kobayashi et K. Kubota, « Epitaxial growth of LiNbO3-LiTaO3 thin films on Al2O3, » *Journal of Applied Physics*, t. 62, n° 7, p. 2989-2993, oct. 1987. doi : 10.1063/1.339385.

[2] M. Sumets, *Lithium Niobate-based heterostructures. Synthesis, properties and electron phenomena.* IOP Publishing, 2018, isbn : 978-0-7503-1729-0. doi : 10.1088/978-0-7503-1729-0.

[3] K. Wong, *Properties of Lithium Niobate*, en. IET, 2002, Google-Books-ID : dukadDN0iL8C, isbn : 978-0-85296-799-7.

[4] Y. Korkishko et V. Fedorov, *Ion Exchange in Single Crystals for Integrated Optics and Optoelectronics*. Cambridge Int Science Publishing, 1999, Google-Books-ID : Uj57xBMGdEsC, isbn : 978-1-898326-41-0.

[5] H. Akazawa et M. Shimada, « Mechanism for LiNb3O8 phase formation during thermal annealing of crystalline and amorphous LiNbO3 thin films, » *Journal of Materials Research*, t. 22, n° 6, p. 1726-1736, juin 2007. doi : 10.1557/JMR.2007.0208.

[6] H. Lam, J. Dai et H. Chan, « Orientation controllable deposition of LiNbO3 films on sapphire and diamond substrates for surface acoustic wave device application, » *Journal of Crystal Growth*, t. 268, n° 1-2, p. 144-148, juill. 2004. doi : 10.1016/j.jcrysgro.2004.04.111.

[7] K. Nashimoto, H. Moriyama et E. Osakabe, « Control of crystallinity in sol-gel derived epitaxial LiNbO3 thin films on sapphire, » *Japanese Journal of Applied Physics*, t. 35, n° Part 1, No. 9B, p. 4936-4940, sept. 1996. doi : 10.1143/JJAP.35.4936.

[8] E. Østreng, H. Sønsteby, T. Sajavaara, O. Nilsen et H. Fjellvag, « Atomic layer deposition of ferroelectric LiNbO3, » *J. Mater. Chem. C*, t. 1, n° 27, p. 4283-4290, 2013. doi : 10.1039/C3TC30271G.

[9] B. Zivasatienraj, M. Tellekamp et W. Doolittle, « Epitaxy of LiNbO3 : Historical challenges and recent success, » *Crystals*, t. 11, n° 4, p. 397, avr. 2021. doi : 10.3390/cryst11040397.

[10] T. Rost, H. Lin, T. Rabson, R. Baumann et D. Callahan, « Deposition and analysis of lithium niobate and other lithium niobium oxides by rf magnetron sputtering, » *Journal of Applied Physics*, t. 72, n° 9, p. 4336-4343, nov. 1992. doi : 10.1063/1.352197.

[11] T.-H. Lee, F.-T. Hwang, C.-T. Lee et H.-S. Lee, « Investigation of LiNbO3 thin films grown on Si substrate using magnetron sputter, » *Materials Science and Engineering : B*, t. 136, n° 1, p. 92-95, jan. 2007. doi : 10.1016/j.mseb.2006.09.001.

[12] B. Sharma, *Diffusion in semiconductors*. Trans Tech Publ., 1970.

[13] « Domed Hot Stage for Four-Circle Goniometers : DHS 1100, » rapp. tech. adresse : https://www.anton-paar.com/corp-en/products/details/domed-hot-stage-for-four-circle-goniometers-dhs-1100/.

[14] V. Valvoda et M. Järvinen, « On the Harris texture index, » *Powder Diffraction*, t. 5, n° 4, p. 200-203, déc. 1990. doi : 10.1017/S0885715600015797.

[15] K. Singh, P. Saodekar et S. Bhoga, « Effect of stoichiometry on the thermal expansion coefficients of lithium niobate single crystals, » *Bulletin of Materials Science*, t. 21, n° 6, p. 469-474, déc. 1998. doi : 10.1007/BF02790348.

[16] ICDD, *PDF#04-009-5526*, jan. 2011.

[17] D. Scrymgeour, V. Gopalan, A. Itagi, A. Saxena et P. Swart, « Phenomenological theory of a single domain wall in uniaxial trigonal ferroelectrics : Lithium niobate and lithium tantalate, » *Physical Review B*, t. 71, n° 18, p. 184 110, mai 2005. doi : 10.1103/PhysRevB.71.184110.

[18] P. Gallagher et H. O'Bryan, « Characterization of LiNbO3 by dilatometry and DTA, » *Journal of the American Ceramic Society*, t. 68, n° 3, p. 147-150, mars 1985. doi : 10.1111/j.1151-2916.1985.tb09654.x.

[19] M. Sumets, A. Kostyuchenko, V. Ievlev et V. Dybov, « Electrical properties of phase formation in LiNbO3 films grown by radio-frequency magnetron sputtering method, » *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, t. 27, n° 8, p. 7979-7986, août 2016. doi : 10.1007/s10854-016-4792-y.

[20] H. Akazawa et M. Shimada, « Precipitation kinetics of LiNbO3 and LiNb3O8 crystalline phases in thermally annealed amorphous LiNbO3 thin films, » *Physica Status Solidi A*, t. 203, n° 11, p. 2823-2827, sept. 2006. doi : 10.1002/pssa.200669502.

[21] S. Tan, T. Gilbert, C.-Y. Hung, T. Schlesinger et M. Migliuolo, « Sputter deposited c-oriented LiNbO3 thin films on SiO2, » *Journal of Applied Physics*, t. 79, n° 7, p. 3548-3553, avr. 1996. doi : 10.1063/1.361407.

[22] G. Knuyt, C. Quaeyhaegens, J. D'Haen et L. Stals, « A quantitative model for the evolution from random orientation to a unique texture in PVD thin film growth, » *Thin Solid Films*, t. 258, n° 1-2, p. 159-169, mars 1995. doi : 10.1016/0040-6090(94)06353-2.

[23] M. Avrami, « Kinetics of phase change. I General theory, » *The Journal of Chemical Physics*, t. 7, n° 12, p. 1103-1112, déc. 1939. doi : 10.1063/1.1750380.

[24] ——, « Kinetics of phase change. II Transformation-time relations for random distribution of nuclei, » *The Journal of Chemical Physics*, t. 8, n° 2, p. 212-224, fév. 1940. doi : 10.1063/1.1750631.

[25] ——, « Granulation, phase change, and microstructure kinetics of phase change, » *The Journal of Chemical Physics*, t. 9, n° 2, p. 177-184, fév. 1941. doi : 10.1063/1.1750872.

[26] M. Bazzan et M. Fontana, « Preface to special topic : Lithium Niobate properties and applications : Reviews of Emerging trends, » *Applied Physics Reviews*, t. 2, n° 4, p. 040 501, déc. 2015. doi : 10.1063/1.4928590.

[27] ICDD, *PDF#00-004-0802*, jan. 1954.

[28] T. Schenk, E. Yurchuk, S. Mueller et al., « About the deformation of ferroelectric hystereses, » *Applied Physics Reviews*, t. 1, n° 4, p. 041 103, déc. 2014. doi : 10.1063/1.4902396.

[29] L. Jin, F. Li et S. Zhang, « Decoding the Fingerprint of Ferroelectric Loops : Comprehension of the Material Properties and Structures, » *Journal of the American Ceramic Society*, t. 97, n° 1, p. 1-27, 2014. doi : 10.1111/jace.12773.

Chapitre 3

Elaboration par PLD de couches de $LiNbO_3$ sur substrats monocristallins

Table des matières

Introduction **88**
3.1 Homoépitaxie de $LiNbO_3$ sur substrats monocristallins de $LiNbO_3$ **89**
3.1.1 Préambule 89
3.1.2 Etude de l'influence des paramètres de dépôts sur la croissance 90
3.1.2.1 Présentation de l'étude 90
3.1.2.2 Étude de la répétabilité du procédé 92
3.1.2.3 Étude de l'influence de la température de dépôt 94
3.1.2.4 Étude de l'influence de la pression d'oxygène 96
3.1.2.5 Étude de l'influence de la fluence laser 98
3.1.2.6 Étude de l'influence de la fréquence laser 100
3.1.2.7 Étude de l'influence de la taille du spot laser 102
3.1.2.8 Conclusion de l'étude 104
3.1.3 Etude de l'influence de l'orientation cristalline du substrat 106
3.1.3.1 Présentation de l'étude 106
3.1.3.2 Propriétés structurales 107
3.1.3.3 Propriétés chimiques 110
3.1.3.4 Propriétés morphologiques 113
3.1.3.5 Observation MEB 114
3.1.3.6 Conclusion de l'étude 115
3.1.4 Conclusion de l'étude des dépôts sur substrats $LiNbO_3$ 115
3.2 Hétéroépitaxie de $LiNbO_3$ sur substrats monocristallins de Al_2O_3 . . . . . **117**
3.2.1 Préambule 117
3.2.2 Etude de l'influence des paramètres de dépôts sur la croissance 117
3.2.2.1 Présentation de l'étude 117
3.2.2.2 Etude de l'influence de la consigne de température 118
3.2.2.3 Etude de l'influence de la fréquence laser 120
3.2.2.4 Conclusion de l'étude 122
3.2.3 Etude de l'influence de l'orientation cristalline du substrat 123
3.2.3.1 Présentation de l'étude 123
3.2.3.2 Propriétés structurales - Analyse XRD 123
3.2.3.3 Propriétés morphologiques - Analyse AFM 125
3.2.3.4 Conclusion de l'étude 126
3.2.4 Conclusion de l'étude des dépôts sur substrats Al_2O_3 127
Conclusion **128**

Introduction

Le chapitre précédent a permis de mettre en évidence les difficultés liées à la croissance de couches minces de $LiNbO_3$ par pulvérisation cathodique, notamment sur substrat silicium. En effet, un dépôt amorphe réalisé à température ambiante suivi d'un recuit permet d'obtenir des couches monophasées mais polycristallines, ou bien texturées mais avec une phase secondaire. De plus, après recuit, toutes les couches présentent des défauts comme des fissures ou des porosités. En raison de la présence de défauts et d'une phase secondaire ($LiNb_3O_8$), les cycles ferroélectriques ne permettaient pas de mettre en évidence le caractère piézoélectrique de la couche.

Afin d'obtenir des couches de $LiNbO_3$ compatibles avec les applications filtres RF, une seconde technique de dépôt a été étudiée : l'ablation par laser pulsée (PLD). Cette technique de dépôt étant plus énergétique que la pulvérisation cathodique, la température de chauffage du substrat peut être abaissée.
Dans le cadre de ce chapitre, la croissance de couches minces de $LiNbO_3$ par ablation laser sur deux types de substrats monocristallins est étudiée. Dans un premier temps, la croissance homoépitaxiale de $LiNbO_3$ sur substrats $LiNbO_3$ présentant différentes orientations (X, Y, et Z-cut). Ceci pourrait permettre d'une part de limiter la croissance de la phase secondaire $LiNb_3O_8$ paraélectrique et d'autre part de réduire la quantité des défauts (fissures et porosités) liés aux contraintes thermiques.
Dans un second temps, la croissance hétéroépitaxiale de $LiNbO_3$ sur substrat saphir X, Y et Z-cut.

Les échantillons ont été réalisés par l'équipementier SOLMATES au Pays-Bas.

3.1 Homoépitaxie de $LiNbO_3$ sur substrats monocristallins de $LiNbO_3$

3.1.1 Préambule

Dans un premier temps l'influence des paramètres opératoires sur la qualité cristalline et la rugosité de la couche est étudiée. Les dépôts seront réalisés sur un substrat $LiNbO_3$ X-cut qui est compatible avec les applications RF. Dans un second temps, l'influence du plan de coupe du substrat sur la croissance des couches est étudiée.
Trois plans de coupe de $LiNbO_3$ sont utilisés : X-cut (1 1 0), Y-cut (1 0 0) et Z-cut (0 0 1). Ces orientations sont choisies car elles sont compatibles avec les applications RF (ondes acoustiques de surface ou de volume). Pour les deux études, des couches de haute qualité cristalline et une faible rugosité sont attendues. Une modification de la rugosité de la couche en fonction des paramètres opératoire est attendue pouvant permettre une première optimisation des paramètres de dépôt.

La cible utilisée est ronde de diamètre 165 mm, réalisée à partir de poudres frittées est de composition stoechiométrique. Le chauffage du substrat est réalisé par lampe infrarouge en face arrière et la température est contrôlée par pastille thermique jusqu'à 250°C puis extrapolée.
Dans l'infra-rouge, le coefficient de transmission d'un substrat silicium [1] est supérieur à celui du $LiNbO_3$ [2]. A longueur d'onde similaire, le coefficient de transmission du silicium est d'environ 50% contre près de 20% pour le niobate de lithium. Ainsi, la température réelle du substrat de niobate de lithium sera supérieure à celle mesurée pour un substrat silicium. Une mesure expérimentale de la température sur substrat niobate de lithium reste nécessaire pour connaitre la température réelle.

Pour les deux études concernant l'homoépitaxie de $LiNbO_3$, une méthodologie d'analyse de la qualité cristalline de la couche par XRD a été développée. Dans ces études une cartographie du réseau réciproque est réalisée pour chaque échantillon. De cette dernière, une Rocking Curve et un scan symétrique sont extraits. De la RC est déduite la FWHM du pic du plan (1 1 0) (de la couche et du substrat) permettant d'évaluer la mosaïcité de la couche. Du scan symétrique, via la position du pic de diffraction et la loi de Bragg, sont déduites les distances interplan d_{hkl} du substrat et de la couche permettant de calculer la déformation de la maille. L'épaisseur de la couche est estimée via une modélisation par programme Python des oscillations de Laue.

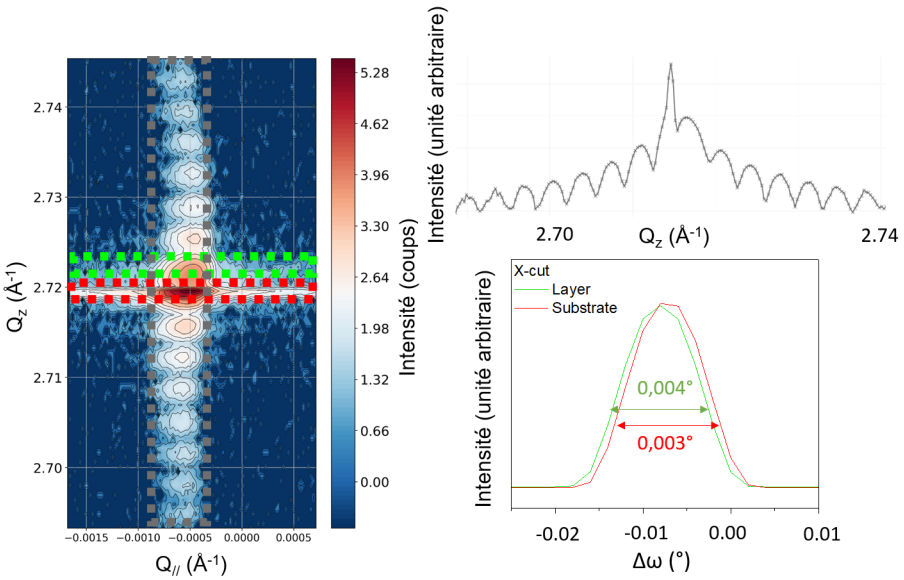


FIGURE 3.1 – Exemple de méthodologie d'analyse de la qualité cristalline des couches homoépitaxiées par la réalisation d'une (a) cartographie du réseau réciproque d'une couche de $LiNbO_3$ déposée sur un substrat de $LiNbO_3$ X-cut (1 1 0) et (b) Qz et (c) Qx scans extraits pour la couche et le substrat.

3.1.2 Etude de l'influence des paramètres de dépôts sur la croissance

3.1.2.1 Présentation de l'étude

Dans un premier temps, une étude de l'influence des paramètres de dépôt (consigne de chauffage du substrat, pression en oxygène, fluence, fréquence et taille de spot laser) a été réalisée. Les cinq paramètres de dépôt ont été étudiés avec au minimum deux points de variation et au maximum cinq. Le tableau 3.1 regroupe les différentes modifications de paramètres de dépôt par échantillon.

Tableau 3.1 – Présentation des échantillons avec les variations de conditions de dépôt associés.

Numéro d'échantillon		1	2	**3**	4	5	6	7	8	**9**	10	11	12	13	**14**
Consigne de chauffage (%)	28	x													
	31		x												
	34			**x**			x	x	x	**x**	x	x	x	x	**x**
	37				x										
	40					x									
Pression (mbar)	0,1						x								
	0,17							x							
	0,2	x	x	**x**	x	x				**x**	x	x	x	x	**x**
	0,23								x						
Fluence ($J.cm^{-2}$)	1,8										x				
	2,2	x	x	**x**	x	x	x	x	x	**x**			x	x	**x**
	3											x			
Fréquence pulsation (Hz)	33	x	x	**x**	x	x	x	x	x	**x**	x	x		x	**x**
	100												x		
Taille spot (mm^2)	3,9													x	
	7,8	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		**x**

Les dépôts 3, 9 et 14 sont réalisés dans les mêmes conditions afin d'étudier la stabilité du procédé au cours des dépôts. Des substrats monocristallins de 100 mm de diamètre $LiNbO_3$ de plan de coupe X-cut ont été utilisés pour le dépôt de couches minces de $LiNbO_3$ de 200 nm d'épaisseur.
Les équivalences entre la température de consigne en % et de la température du substrat en °C sont données dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2 – Equivalence entre la température de consigne (%) et la température mesurée au centre et au bord d'un substrat silicium.

Consigne	**Réelle (°C)**	
(%)	**Centre**	**Bord**
28	328	330
31	401	403
34	459	464
37	514	522
40	567	577

De plus, comme de nombreux paramètres de dépôt ont été étudiés, par manque de temps certains ne possèdent que deux points de variation (comme la fréquence du laser et la taille de spot). Uniquement deux points de variation ne permettent pas de conclure sur une tendance de l'influence de ce paramètre sur les propriétés de la couche.

La caractérisation de la qualité cristalline de couches homoépitaxiées peut être complexe. Dans le cas d'une homoépitaxie, la maille cristalline de la couche crue est sensiblement identique à la maille cristalline du substrat. Il est possible d'utiliser une analyse XRD en haute résolution pour analyser séparément la couche du substrat. Les analyses XRD ont mis en évidence la répartition des substrats en deux groupes de qualités cristallines différentes probablement lié à deux lots de production (Fig. 3.2).

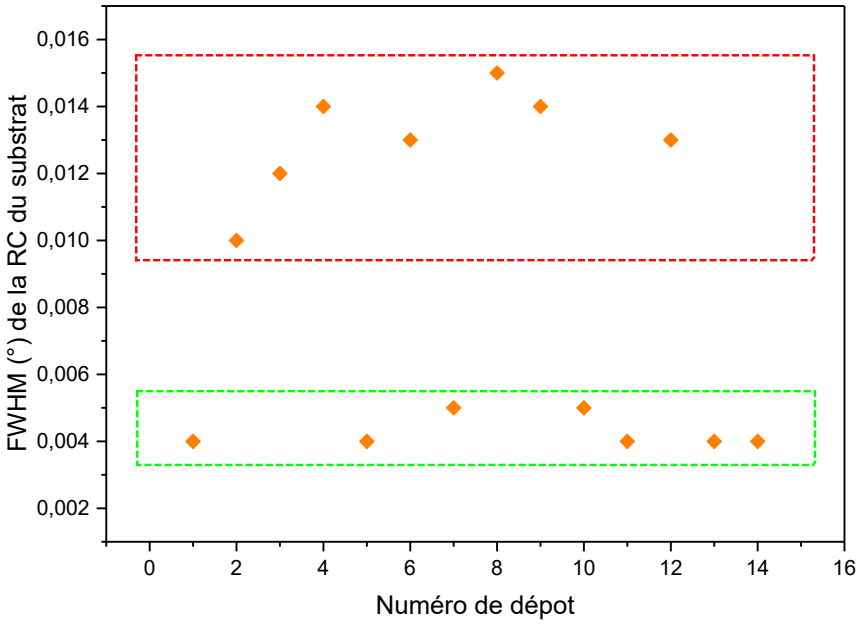


FIGURE 3.2 – FWHM (°) des substrats utilisés pour les dépôts et mise en évidence des deux groupes de qualité cristalline différentes.

Ainsi, la qualité cristalline de la couche est étudiée relativement à la qualité cristalline du substrat.

De plus, tous les échantillons ont aussi été analysés par AFM (scan 1 x 1 μm^2) afin d'évaluer la rugosité des couches. En plus de la rugosité RMS extraite de l'image entière, une seconde zone sans particules (indiqué par la suite par un carré blanc) est analysée. Cette zone étant relativement petite, elle est non représentative de l'échantillon. Elle est donnée pour information sur la rugosité dans un cas optimal sans particules. En effet, pour cette étude, des nombreuses particules sous la forme de paillettes ont été observées (figure 3.3).

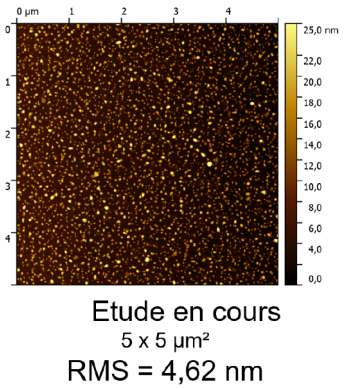


FIGURE 3.3 – Image AFM (5 x 5 μm^2) d'une couche de $LiNbO_3$ sur substrat X-cut de cette étude.

Le nombre de particules n'est pas uniquement lié à la technique de dépôt. Il est possible qu'une pollution à l'intérieur de la chambre en soit à l'origine. Par exemple, si le nombre de dépôts réalisés dans la chambre était suffisamment élevé, une couche a pu se former sur les parois internes. Cette couche aurait pu délaminer au cours des différents dépôts. Un des objectifs de l'étude était d'étudier l'impact des paramètres procédé sur la présence de particules.

3.1.2.2 Étude de la répétabilité du procédé

Conditions de dépôt

Les échantillons étudiés correspondent au premier dépôt, au neuvième dépôt et au seizième dépôt. Ils ont tous été effectués avec les conditions regroupées dans le tableau 3.3 :

TABLEAU 3.3 – Conditions de dépôt des couches de $LiNbO_3$ par PLD pour l'étude de la stabilité du procédé.

Laser	KrF excimer (λ = 248 nm)
Fluence ($J.cm^{-2}$)	2,2
Fréquence (Hz)	33
Taille de spot (mm^2)	7,8
Substrat	$LiNbO_3$ X-cut
Consigne de chauffage de (%)	34
Distance cible-substrat	6 cm
Pression de dépôt (mbar)	0,2
Cible	Céramique stoechiométrique, Diamètre 165 mm, Densité > 90%

Les paramètres de dépôt testés pour l'étude de la répétabilité sont des valeurs moyennes par rapport aux variations.

Analyse XRD

La FWHM de la Rocking Curve la plus faible est obtenue pour le premier dépôt. La variation entre la FWHM du substrat et de la couche est similaire pour les deux premiers échantillons mais est plus importante pour le troisième. La qualité cristalline de la couche semble donc décroitre au fur et à mesure des dépôts, ce qui peut être lié à l'état de surface de la cible et son conditionnement.

La déformation de la maille est stable pour les trois dépôts. Dans le cas précis de cette étude où le substrat et la couche sont de même nature, la déformation de la maille est caractéristique d'une modification de stoechiométrie de la couche. Ainsi, la composition chimique est inchangée au cours des dépôts.

Analyse AFM

Les images AFM des échantillons sont regroupées figure 3.4. La zone dite sans particules est représentée par le carré blanc.

Comme précisé en préambule, de nombreuses particules sont visibles induisant une rugosité élevée (supérieure à 2 nm) pour une homoépitaxie. De manière générale, la rugosité est stable et la légère augmentation visible n'est pas singificative.

Conclusion

La figure 3.5 représente l'évolution de la déformation de la maille et la figure 3.6 la rugosité RMS en fonction des échantillons.

La déformation de la maille est constante cependant, la rugosité de la couche augmente au cours des dépôts (particules inclues ou exclues). Un conditionnement de la cible entre plusieurs dépôts semble nécessaire afin de limiter ce phénomène.

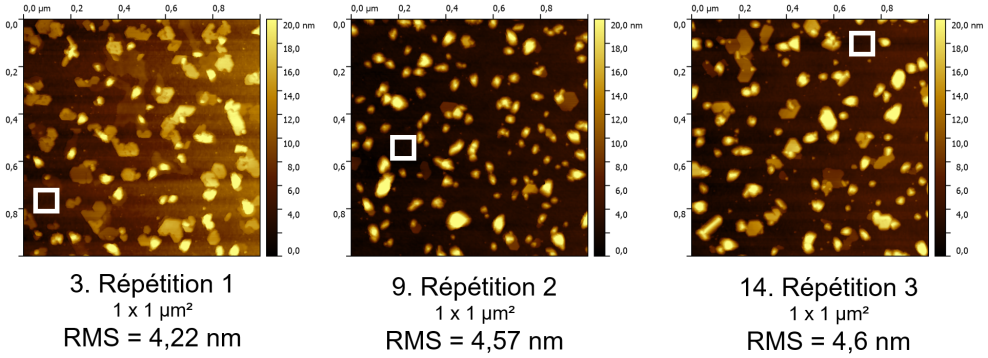


FIGURE 3.4 – Images AFM (1 x 1 μm^2) de la morphologie de surface des couches de $LiNbO_3$ en fonction des répétitions et rugosité RMS (nm).

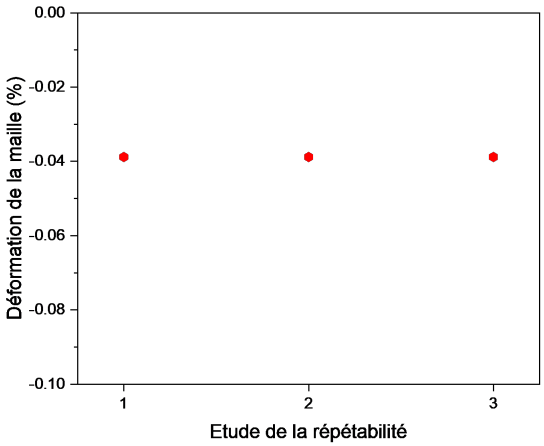


FIGURE 3.5 – Evolution de la déformation de la maille (%) en fonction des répétitions.

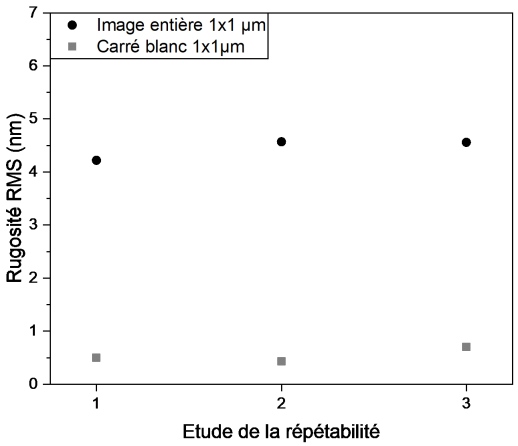


FIGURE 3.6 – Evolution de la rugosité de la couche (nm) en fonction des répétitions.

3.1.2.3 Étude de l'influence de la température de dépôt

Conditions de dépôt

Les échantillons étudiés ont été obtenus avec les conditions de dépôts suivantes (Tab. 3.4) :

TABLEAU 3.4 – Conditions de dépôt des couches de $LiNbO_3$ par PLD pour l'étude de l'influence de la température de dépôt.

Laser	KrF excimer (λ = 248 nm)
Fluence (J.cm^{-2})	2,2
Fréquence (Hz)	33
Taille de spot (mm^2)	7,8
Substrat	$LiNbO_3$ X-cut
Température au centre (°C)	328 ; 401 ; 459 ; 514 ; 567
Distance cible-substrat	6 cm
Pression de dépôt (mbar)	0,2
Cible	Céramique stoechiométrique, Diamètre 165 mm, Densité > 90%

Une équivalence de la consigne de température en % et de la température réelle mesurée sur substrat silicium en °C est donnée dans le tableau 3.2. Dans un premier temps, la qualité cristalline des couches est étudiée via XRD et dans un second temps, l'état de surface par AFM.

Analyse XRD

La distance inter-réticulaire de la couche du dépôt 1 (et donc la déformation de la maille) n'a pas pu être extraite de la cartographie RSM. De plus, l'absence de franges de diffraction a empêché l'estimation de l'épaisseur de la couche. De même, pour le dépôt 2, une FWHM de la couche inférieure à celle du substrat a été trouvée (probablement due à une erreur d'extraction). Pour ce même échantillon, la modélisation permettant l'estimation de l'épaisseur de la couche n'était pas fiable (représenté dans le tableau bilan 3.9 par le symbole (!)).

La FWHM de la couche la plus faible est obtenue pour une consigne de température de 37%, qui correspond à une température d'environ 500°C. La température ne semble pas influencer la qualité cristalline, contrairement à la déformation de la maille. En effet, cette dernière augmente (en valeur absolue) avec la diminution de la température. Corrélée à la composition chimique, une plus faible température de dépôt pourrait induire une différence de stoechiométrie entre la couche et le substrat. Toutefois, la faible modification de déformation (de l'ordre de 0,1%) n'est peut-être pas significative pour conclure à une modification chimique. Les valeurs sont données en fin de partie dans le tableau **??**.

Analyse AFM

Les images AFM des échantillons sont regroupées figure 3.7. La zone dite sans particule est représentée par le carré blanc.

La taille et la densité des particules semblent impactées par la température de consigne de chauffage. En effet, une augmentation de la température entraine une augmentation de la taille des particules (dépôts 4 et 5). Pour une faible température, les particules sont plus petites mais plus nombreuses (dépôts 1 et 2). L'augmentation de la température pourrait permettre aux adatomes en surface d'avoir plus de mobilités. Les liaisons avec le substrat sont plus faibles et les adatomes tendraient à se regrouper en petit nombre sous la forme de grands ilots. De plus, la rugosité augmente significativement avec la température de consigne. Cette augmentation est probablement liée à la formation des ilots de grandes tailles.

Conclusion

La figure 3.8 représente l'évolution de la déformation de la maille et la figure 3.9 la rugosité RMS en fonction des échantillons.

La déformation est relativement stable pour toute température de consigne. Sur l'intervalle étudié, la température ne semble pas influencer la stoechiométrie de la couche.

La rugosité est fortement influencée par la température de dépôt. Avec ou sans particules, elle augmente presque linéairement avec la température. Cette augmentation de la rugosité est liée à la morphologie de la couche et des particules en surface.

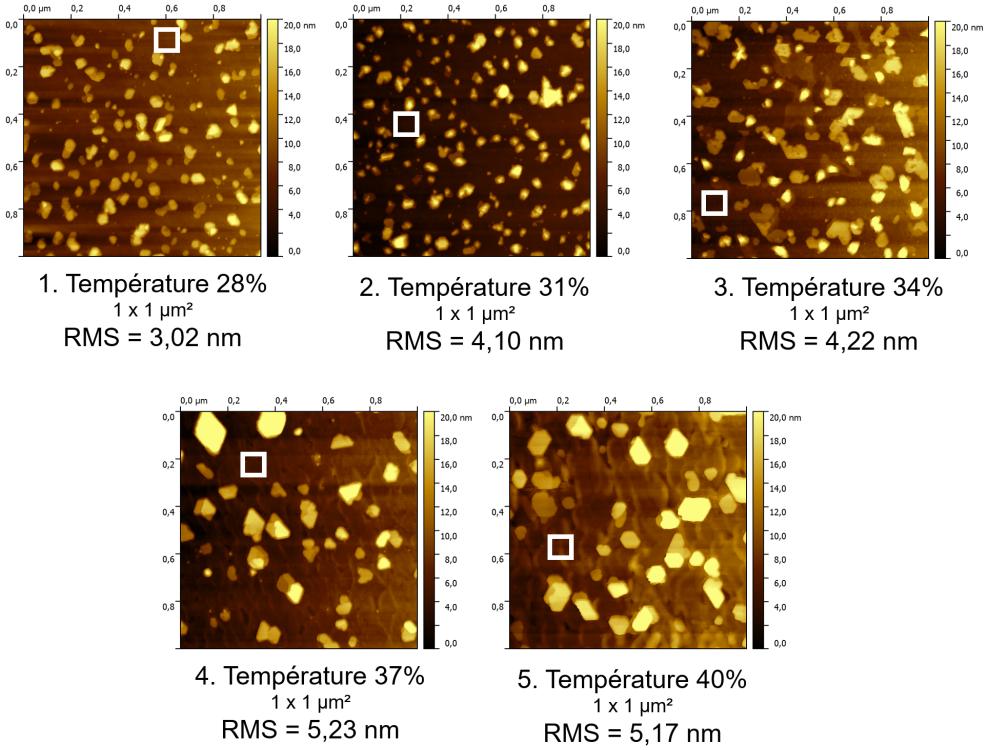


FIGURE 3.7 – Images AFM (1 x 1 μm^2) de la morphologie de surface des couches de $LiNbO_3$ en fonction de la température (%) et rugosité RMS (nm).

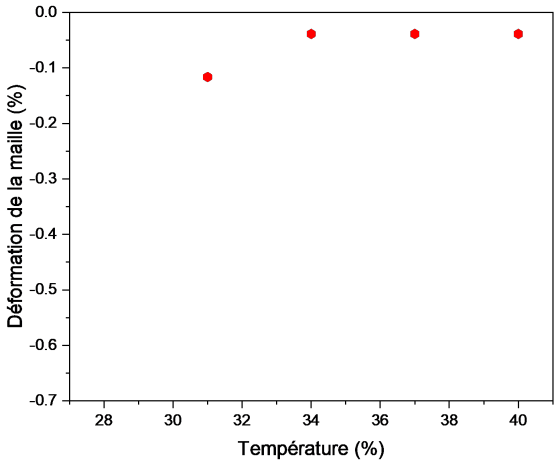


FIGURE 3.8 – Evolution de la déformation de la maille (%) en fonction de la température (%).

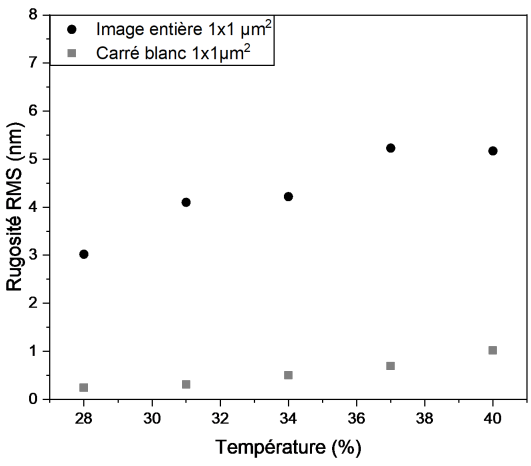


FIGURE 3.9 – Evolution de la rugosité de la couche (nm) en fonction de la température (%).

3.1.2.4 Étude de l'influence de la pression d'oxygène

Conditions de dépôt

Les échantillons étudiés ont été obtenus avec les conditions de dépôts suivantes (Tab. 3.5) :

TABLEAU 3.5 – Conditions de dépôt des couches de $LiNbO_3$ par PLD pour l'étude de la pression d'oxygène.

Laser	KrF excimer (λ = 248 nm)
Fluence ($J.cm^{-2}$)	2,2
Fréquence (Hz)	33
Taille de spot (mm^2)	7,8
Substrat	$LiNbO_3$ X-cut
Température au centre (°C)	459
Distance cible-substrat	6 cm
Pression de dépôt (mbar)	0,1 ; 0,17 ; 0,2 ; 0,23
Cible	Céramique stoechiométrique, Diamètre 165 mm, Densité > 90%

Dans un premier temps, la qualité cristalline des couches est étudiée via XRD et dans un second temps, l'état de surface par AFM.

Analyse XRD

La FWHM de la couche, extraite de la cartographie RSM, semble faiblement influencée par la pression en oxygène. Toutefois, la déformation de la maille est modifiée.

La plus faible déformation de -0,039% est obtenue pour une pression de 0,2 mbar et la déformation la plus importante est obtenue pour une pression de 0,23 mbar. Corrélée à la stoechiométrie de la couche, une augmentation de la déformation est significative d'une perte ou d'un ajout d'atome. Cependant, une forte déformation de la maille peut être liée à une contrainte. Au vu de la faible différence, ici, il n'est pas possible de tirer de plus ample conclusion. Avant analyse AFM, cet échantillon a cassé (il s'est brisé suivant les plans de clivage en cours de manipulation), il n'a pas pu être analysé.

Analyse AFM

Les images AFM des échantillons sont regroupées figure 3.10. La zone dite sans particule est représentée par le carré blanc.

La rugosité la plus faible est obtenue pour une pression de 0,2 mbar. La rugosité de la couche est fortement influencée par la pression. Elle tend à diminuer pour une pression plus grande.
Contrairement à l'étude sur l'influence de la température, la pression ne semble pas avoir une forte influence sur la taille et la densité des particules.

Conclusion

La figure 3.11 représente l'évolution de la déformation de la maille et la figure 3.12 la rugosité RMS en fonction des échantillons.

La déformation de la couche est très importante pour une pression de 0,23 mbar. Hormis cet extrême, elle est semblable pour les autres valeurs de pression. La rugosité est aussi optimisée pour cette valeur de pression.

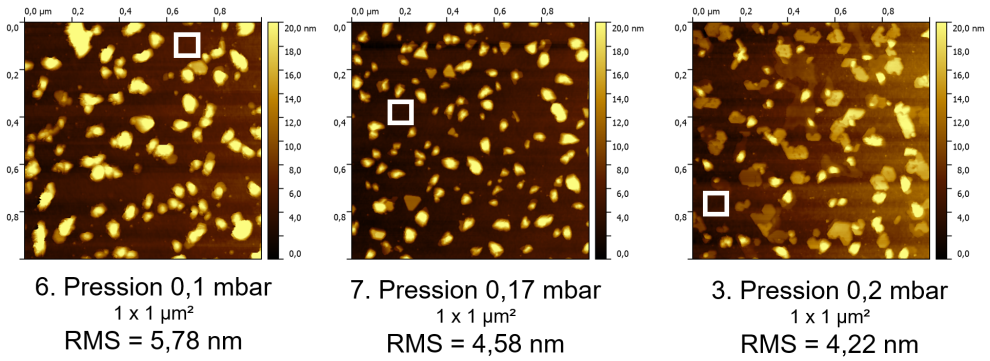


FIGURE 3.10 – Images AFM (1 x 1 μm^2) de la morphologie de surface des couches de $LiNbO_3$ en fonction de la pression (mbar) et rugosité RMS (nm).

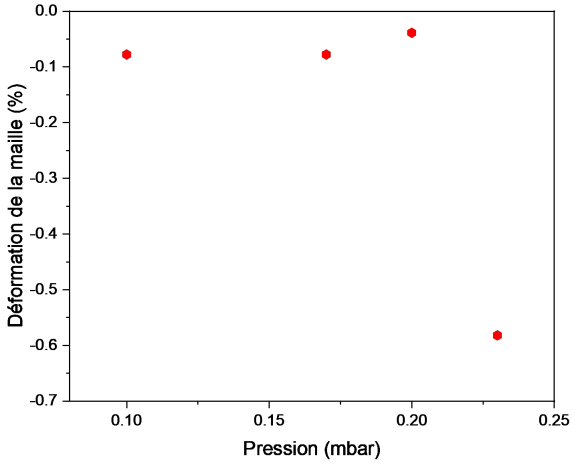


FIGURE 3.11 – Evolution de la déformation de la maille (%) en fonction de la pression (mbar).

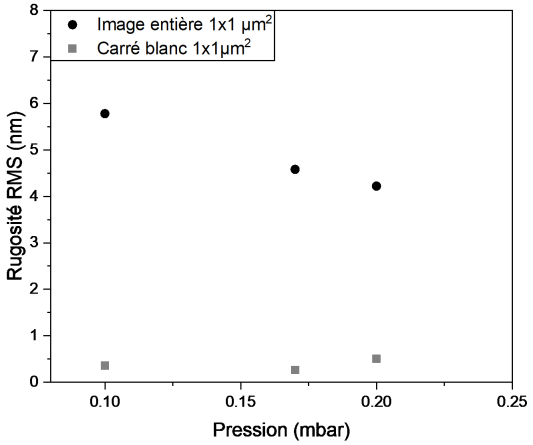


FIGURE 3.12 – Evolution de la rugosité de la couche (nm) en fonction de la pression (mbar).

3.1.2.5 Étude de l'influence de la fluence laser

Conditions de dépôt

Les échantillons étudiés ont été obtenus avec les conditions de dépôts suivantes (Tab. 3.6) :

TABLEAU 3.6 – Conditions de dépôt des couches de $LiNbO_3$ par PLD pour l'étude de la fluence laser.

Laser	KrF excimer (λ = 248 nm)
Fluence ($J.cm^{-2}$)	1,8 ; 2,2 ; 3
Fréquence (Hz)	33
Taille de spot (mm^2)	7,8
Substrat	$LiNbO_3$ X-cut
Température au centre (°C)	459
Distance cible-substrat	6 cm
Pression de dépôt (mbar)	0,2
Cible	Céramique stoechiométrique, Diamètre 165 mm, Densité > 90%

Dans un premier temps, la qualité cristalline des couches est étudiée via XRD et dans un second temps, l'état de surface par AFM.

Analyse XRD

Attention, la FWHM du dépôt 10 extraite est inférieure à celle du substrat, ceci est probablement dû à une erreur d'extraction. Il n'est pas possible de tirer une conclusion sur l'influence de la fluence laser sur la FWHM avec uniquement deux points. De plus, la fluence laser n'influence pas la déformation de la maille qui est stable à -0,039%. Ainsi, la composition chimique est similaire pour les trois valeurs de fluence laser étudiées.

Analyse AFM

Les images AFM des échantillons sont regroupées figure 3.13. La zone dite sans particules est représentée par le carré blanc.

Contrairement à la qualité cristalline, la rugosité semble influencée par la fluence laser. En effet, une plus faible rugosité est obtenue pour une grande valeur de fluence. C'est aussi pour cette consigne que la taille des particules semble la plus petite. Cette interprétation est à nuance de par le fait que la variation de rugosité est faible et pourrait ne pas être significative.

Conclusion

La figure 3.14 représente l'évolution de la déformation de la maille et la figure 3.15 la rugosité RMS en fonction des échantillons.

La qualité cristalline n'est pas modifiée par la fluence laser. Cependant, une rugosité plus faible (de 0,4 nm) est obtenue avec une grande fluence laser. L'influence de la fluence sur la taille et la densité des particules n'est pas évidente. Toutefois, elles semblent plus petites pour une grande fluence laser.

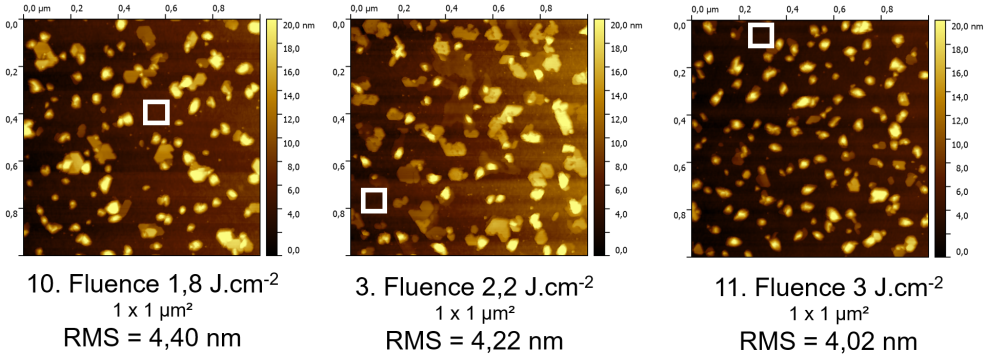


FIGURE 3.13 – Images AFM (1 x 1 μm^2) de la morphologie de surface des couches de $LiNbO_3$ en fonction de la fluence laser ($J.cm^{-2}$) et rugosité RMS (nm).

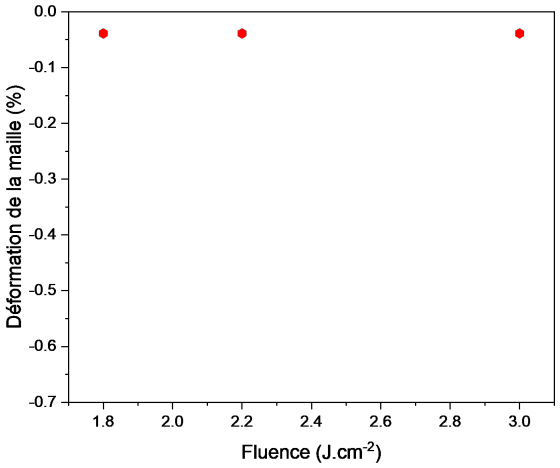


FIGURE 3.14 – Evolution de la déformation de la maille (%) en fonction de la fluence laser ($J.cm^{-2}$).

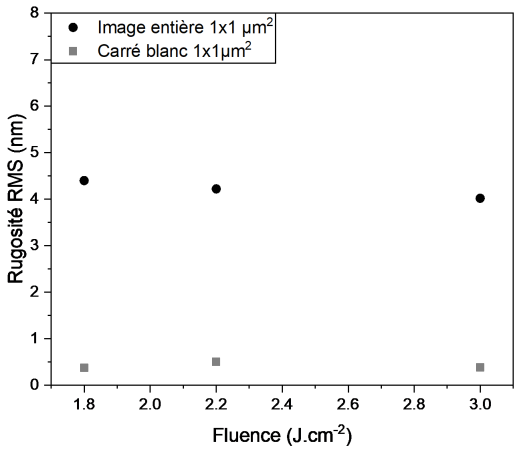


FIGURE 3.15 – Evolution de la rugosité de la couche (nm) en fonction de la fluence laser ($J.cm^{-2}$).

3.1.2.6 Étude de l'influence de la fréquence laser

Conditions de dépôt

Afin que les couches aient une épaisseur constante, la modification de la fréquence laser est liée à une modification du temps de dépôt. Les échantillons étudiés ont été obtenus avec les conditions de dépôts suivantes (Tab. 3.7) :

TABLEAU 3.7 – Conditions de dépôt des couches de $LiNbO_3$ par PLD pour l'étude de la fréquence laser.

Laser	KrF excimer (λ = 248 nm)
Fluence ($J.cm^{-2}$)	2,2
Fréquence (Hz)	33 ; 100
Taille de spot (mm^2)	7,8
Substrat	$LiNbO_3$ X-cut
Température au centre (°C)	459
Distance cible-substrat	6 cm
Pression de dépôt (mbar)	0,2
Cible	Céramique stoechiométrique, Diamètre 165 mm, Densité > 90%

Dans un premier temps, la qualité cristalline des couches est étudiée via XRD et dans un second temps, l'état de surface par AFM.
La fréquence laser influence les premières étapes de nucléation. Une fréquence élevée pourrait permettre de favoriser la croissance en ilots, plus petits et en plus grand nombre (Guan et al 2008). Ce mode de croissance est aussi observé pour les températures de dépôt élevées. Ainsi, augmenter la fréquence laser pourrait permettre de réduire la température de dépôt.

Analyse XRD

La FWHM du dépôt 12 extraite est inférieure à celle du substrat, ceci est probablement dû à une erreur d'extraction. Cependant, avec l'augmentation de la fréquence laser, la déformation est doublée (de -0,039 à -0,078%). Malgré tout, la déformation est faible (< 0,1%) et probablement non significative d'une modification de composition chimique.

Analyse AFM

Les images AFM des échantillons sont regroupées figure 3.16. La zone dite sans particules est représentée par le carré blanc.

Pour les deux fréquences laser, la rugosité est similaire. Cependant, l'augmentation de la fréquence laser entraine la formation de plus petites particules en plus grand nombre. Ce phénomène a déjà été observé et peut être modélisé [3].

Conclusion

La figure 3.17 représente l'évolution de la déformation de la maille et la figure 3.18 la rugosité RMS en fonction des échantillons.

La déformation de la maille est plus faible pour une faible fréquence laser. Cependant, bien que la rugosité soit faiblement modifiée, la taille des particules est plus grande pour une petite fréquence.
L'augmentation de la fréquence laser entraine une réduction du temps entre deux ablations de la cible. Le temps de maturité des ilots est donc plus court. Ainsi, la croissance de nombreux petits ilots est favorisée. La taille des particules est corrélée à la rugosité (comme le montre l'étude de l'influence de la température précédente). Donc avec une fréquence laser suffisamment haute, la rugosité pourrait être encore plus diminuée.
Ne disposant que de deux points d'étude, les résultats ne sont pas significatifs pour extrapoler une tendance. Un point avec une fréquence laser intermédiaire pourrait être réalisé en complément.

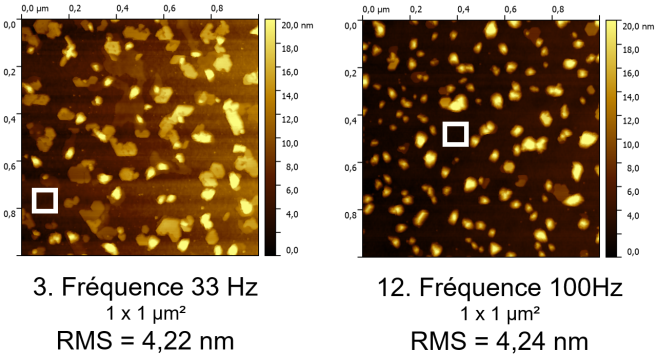


FIGURE 3.16 – Images AFM (1 x 1 μm^2) de la morphologie de surface des couches de $LiNbO_3$ en fonction de la fréquence laser (Hz) et rugosité RMS (nm).

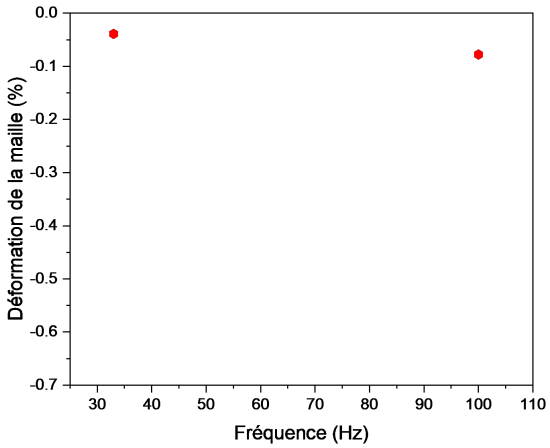


FIGURE 3.17 – Evolution de la déformation de la maille (%) en fonction de la fréquence laser (Hz).

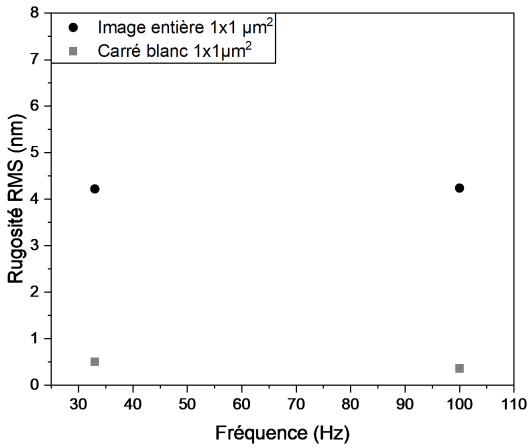


FIGURE 3.18 – Evolution de la rugosité de la couche (nm) en fonction de la fréquence laser (Hz).

3.1.2.7 Étude de l'influence de la taille du spot laser

Conditions de dépôt

Les échantillons étudiés ont été obtenus avec les conditions de dépôts suivantes (Tab. 3.8) :

TABLEAU 3.8 – Conditions de dépôt des couches de $LiNbO_3$ par PLD pour l'étude de la taille de spot laser.

Laser	KrF excimer (λ = 248 nm)
Fluence ($J.cm^{-2}$)	2,2
Fréquence (Hz)	33
Taille de spot (mm^2)	3,9 ; 7,8
Substrat	$LiNbO_3$ X-cut
Température au centre (°C)	459
Distance cible-substrat	6 cm
Pression de dépôt (mbar)	0,2
Cible	Céramique stoechiométrique, Diamètre 165 mm, Densité > 90%

La taille de spot est gérée via un cache en sortie de faisceau laser. Ce cache permet de contrôler le diamètre du laser.
Dans un premier temps, la qualité cristalline des couches est étudiée via XRD et dans un second temps, l'état de surface par AFM.

Analyse XRD

La variation en omega est faiblement modifiée par la taille de spot. De même, si la déformation de la maille est multipliée par trois, sa valeur maximale est relativement faible (proche de 0,1%). La composition chimique ne semble pas être influencée par la taille du spot laser.

Analyse AFM

Les images AFM des échantillons sont regroupées figure 3.19. La zone dites sans particule est représentée par le carré blanc.

La plus faible rugosité est obtenue pour une grande taille de spot. Cependant, la taille et la densité des particules entre les deux tailles de spot semblent similaires. La plus forte rugosité observée sur l'échantillon 13 peut être liée à une particule spécialement grande qui modifie la valeur moyenne de l'image.

Conclusion

La figure 3.20 représente l'évolution de la déformation de la maille et la figure 3.21 la rugosité RMS en fonction des échantillons.

La taille de spot semble être le paramètre opératoire avec la plus faible influence sur la qualité cristalline de la couche et la rugosité.

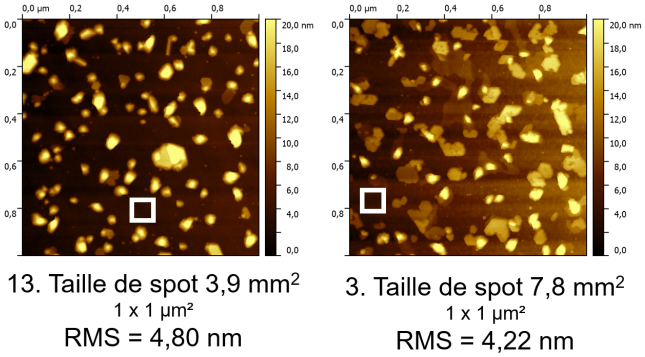


FIGURE 3.19 – Images AFM (1 x 1 μm^2) de la morphologie de surface des couches de $LiNbO_3$ en fonction de la taille de spot (mm^2) et rugosité RMS (nm).

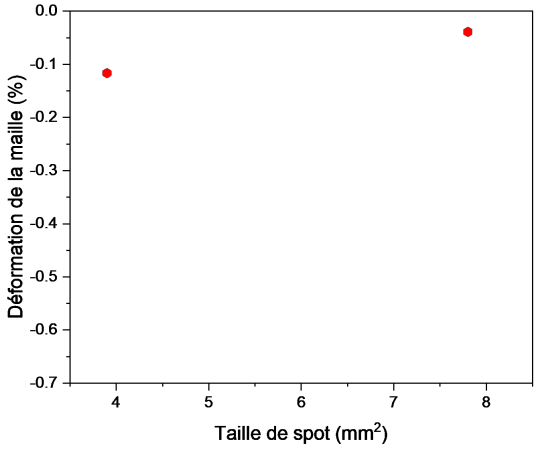


FIGURE 3.20 – Evolution de la déformation de la maille (%) en fonction de la taille de spot (mm^2).

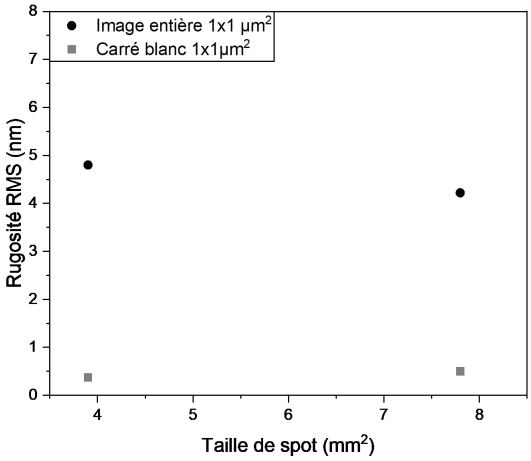


FIGURE 3.21 – Evolution de la rugosité de la couche (nm) en fonction de la taille de spot (mm^2).

3.1.2.8 Conclusion de l'étude

L'influence des paramètres de dépôt sur la qualité cristalline, la déformation de la maille et la rugosité de la couche ont été étudiées. Sur les 14 échantillons, avec une épaisseur constante, un seul a cassé (peut-être à cause de fortes contraintes) et 3 extractions de FWHM ont abouti à des résultats incohérents. Les résultats des analyses réalisées au cours de cette étude sont regroupés dans le tableau 3.9.

Tableau 3.9 – FWHM (°), d_{hkl} (Å) du substrat et de la couche, déformation de la maille (%) et rugosité RMS (nm) de la couche en fonction de la variation d'un paramètre de dépôt.

Conditions de dépôt		**FWHM (°)**		**d_{110} (Å)**		**Déformation (%)**	**Rugosité RMS (nm)**
		Substrat	Couche	Substrat	Couche		
Température au centre (°C)	328	0,01	0,015	2,577	-	-	3,02
	401	0,015	0,013 (!)	2,577	2,574	-0,116	4,10
	459	0,01	0,015	2,577	2,576	-0,039	4,22
	514	0,01	0,015	2,577	2,576	-0,039	5,23
	567	0,01	0,015	2,577	2,576	-0,039	5,17
Pression (mbar)	0,1	0,01	0,015	2,577	2,575	-0,078	5,78
	0,17	0,01	0,015	2,577	2,575	-0,078	4,58
	0,2	0,01	0,015	2,577	2,576	-0,039	4,22
	0,23	0,01	0,015	2,577	2,562	-0,582	-
Fluence ($J.cm^{-2}$)	1,8	0,01	0,015	2,577	2,576	-0,039	4,40
	2,2	0,01	0,015	2,577	2,576	-0,039	4,22
	3	0,01	0,015	2,577	2,576	-0,039	4,02
Fréquence (Hz)	33	0,01	0,015	2,577	2,576	-0,039	4,22
	100	0,01	0,015	2,577	2,575	-0,078	4,24
Taille spot (mm^2)	3,9	0,01	0,015	2,577	2,574	-0,116	4,80
	7,8	0,01	0,015	2,577	2,576	-0,039	4,22

La qualité cristalline de la couche, analysée par les mesures Rocking Curve, semble faiblement influencée par les paramètres de dépôts étudiés. Une raison pourrait être que l'utilisation d'un substrat de $LiNbO_3$ conditionne la croissance préférentielle de la couche et ne permet pas de mettre en évidence l'influence des paramètres de dépots.
L'épaisseur de chaque couche a été estimée via un programme Python utilisant les oscillations de Laue. La fiabilité du modèle permet d'obtenir une précision allant de ± 3 à 20 nm sur la valeur de l'épaisseur de la couche. Pour certains échantillons dont les oscillations sont mal définies, la modélisation n'est pas représentative.

Globalement, la déformation de la maille est proche de zéro et l'influence des paramètres de dépôts sur cette dernière n'est pas significative. Ceci peut être dû à l'utilisation de substrat de niobate de lithium qui maximise la possibilité d'obtenir une couche monophasée. Malgré tout, la pression en oxygène influence sensiblement la déformation de la maille. Corrélé à la stoechiométrie, la pression est le paramètre opératoire ayant le plus d'influence de la composition chimique de la couche. Les paramètres de dépôt tels que la consigne de chauffage et la pression influencent la rugosité plus que la qualité cristalline.

La rugosité est importante pour une homoépitaxie avec une valeur minimale de 3,02 nm. Les valeurs obtenues sont plus proches de couches polycristallines (Tab. 3.10).

Tableau 3.10 – Comparaison de la qualité cristalline et de la rugosité des couches étudiées par rapport à l'état de l'art.

Technique de dépôt	**Substrat**	**Épaisseur (nm)**	**Qualité cristalline**	**Rugosité RMS (nm)**	**Référence**
PLD	$LiNbO_3$	200	Epitaxiée	3,02 - 5,78	Etude en cours
PLD	Al_2O_3(0 0 1)	314	Epitaxiée	2	[4]
MOCVD	Al_2O_3(0 0 1)	150-170	Epitaxiée	1,4	[5]
PLD	Diamant/Si	600	Polycristallines	9,8	[6]
Sputtering	Diamant/Si	1000	Polycristallines	10	[7]

De plus, la rugosité augmente au cours des dépôts pour les mêmes paramètres opératoires. La rugosité de la couche peut être liée à l'état de surface de la cible. Sa rugosité peut augmenter au cours des ablations et un conditionnement pourrait être nécessaire afin de limiter l'augmentation de la rugosité. Certains paramètres opératoires comme la température de chauffage du substrat ou la fréquence du laser influencent la taille et la densité des particules. Une proposition de relation entre la morphologie de la couche et les paramètres de dépôt est donnée en figure 3.22.

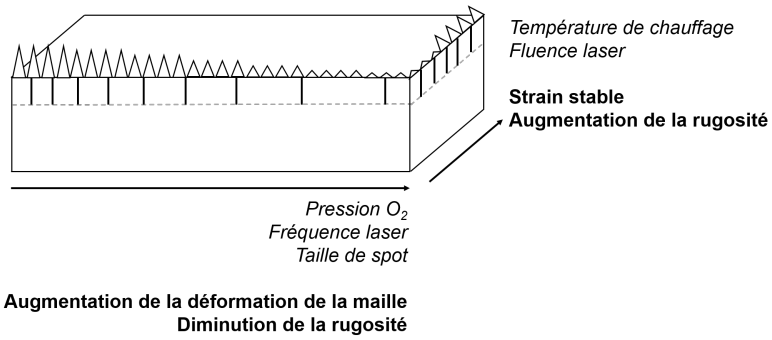


FIGURE 3.22 – Schéma de la morphologie de la couche en fonction des paramètres de dépôt.

La rugosité de la couche est influencée par de nombreux paramètres opératoires. Une première option pour limiter la rugosité des couches est le conditionnement de la cible entre un certain nombre de dépôts. De plus, elle peut être réduite par une préparation de l'état de surface du substrat. Différents traitements peuvent être réalisés comme :

- Un traitement avant dépôt :
  - Dans la chambre de dépôt : un chauffage du substrat (assisté ou non par un flux de gaz non réactif comme l'argon) permet de désorber les pollutions en surface.
  - Hors de la chambre de dépôt : par traitement chimique (comme les bains) pour nettoyer la surface ou par traitement thermique (recuit) pour révéler les terrasses atomiques [8].
- Un traitement post dépôt : comme la Chemical Mechanical Process (CMP) [9].

La compréhension de l'influence des paramètres opératoires sur la croissance de la couche sera utile pour l'étude suivante. L'objectif de cette étude est d'étudier la croissance de la couche sur des substrats de niobate de lithium de différents plans de coupe.

3.1.3 Etude de l'influence de l'orientation cristalline du substrat

3.1.3.1 Présentation de l'étude

Conditions de dépôt

D'après l'état de l'art, la stoechiométrie de la couche déposée par PLD est, entre autres, influencée par la pression en O_2 [10]. De plus, la fluence laser (énergie d'une pulsation laser) influence la qualité cristalline de la couche [11]. Pour cette étude, les paramètres de dépôt ont été choisis suite à des essais préliminaires permettant le dépôt de $LiNbO_3$. Des couches minces de 200 nm de $LiNbO_3$ sont déposées sur substrats $LiNbO_3$ X-cut, Y-cut et Z-cut de 100 mm de diamètre. Les conditions de dépôt, choisies à partir d'essais préliminaires, sont les suivantes (Tab. 3.11) :

Tableau 3.11 – Conditions de dépôt des couches de $LiNbO_3$ par PLD pour étudier l'influence du plan de coupe du substrat sur la croissance de la couche.

Laser	KrF-Excimer
Longueur d'onde	248 nm
Fluence	2,1 $J.cm^{-2}$
Fréquence	100 Hz
Température du substrat	400 - 460°C
Distance cible-substrat	6 cm
Pression en oxygène	0,2 mbar
Vitesse de dépôt	20 $nm.min^{-1}$
Composition de la cible	Stoechiométrique
Taille de la cible	165 mm
Densité de la cible	> 90%
Substrats	$LiNbO_3$ X, Y, Z-cut

Conditions d'analyses

Dans un premier temps, les propriétés structurales des couches sont étudiées. Une mesure XRD haute résolution est réalisée avec un goniomètre à quatre cercles PANalytical® X-Pert. Un monochromateur est utilisé ainsi qu'un analyseur triple-axe. La précision sur la mesure est de 0,003°. Une cartographie du réseau réciproque est acquise. Par intégration d'une bande dans l'espace Qz, un scan symétrique est extrait et les distances inter-plan d_{hkl} du substrat et la couche sont calculées via la loi de Bragg. Par intégration d'une bande dans l'espace Qx, une rocking curve est obtenue permettant l'étude de la désorientation des cristallites.

Une analyse STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) Bright-Field (BF) est réalisée avec un microscope à sonde corrigée ThermoFisher Scientific Titan Themis à 200 kV avec un angle de convergence d'environ 17 mrad. Des clichés de diffraction en précession ont été acquis via une CMOS Ceta caméra de 512 x 512 pixels avec une convergence d'environ 2,4 mrad et un angle de précession d'environ 7 mrad. Les lames analysées ont été préparées par un canon à ion Ga+ concentré (technique FIB pour Focused Ion Beam).

Ensuite, les propriétés chimiques des couches sont étudiées. Dans un premier temps, une analyse Raman est effectuée en mode rétrodiffusée avec un HORIBA® Jobin Yvon T64000 triple monochromateur permettant d'avoir le moins de fuite de polarisation possible et un signal intense. La machine est équipée d'un détecteur avec refroidissement à l'azote liquide. La lumière est focalisée sur l'échantillon via un objectif à courte focale 100X (d'ouverture numérique 0,9). La surface analysée est de 0,8 μm. Un laser Ar^+ d'une puissance 1 mW est focalisé sur l'échantillon avec une longueur d'onde d'excitation de 514 nm. Le pic attribué au mode E[TO]1 (aux alentours de 152 cm^{-1}) est étudié. Via une fonction Lorentzienne, sa largeur est extraite pour tous les échantillons. Deux équations empiriques sont utilisées pour calculer le pourcentage molaire en atomes de lithium ($[Li]\%_{mol}$ ou X_c) des couches via la largeur du pic E[TO]1 ([12],[13],[14]). Elles sont déterminées par des étalons de références de composition différentes. Ces deux équations sont basées sur la régression linéaire suivante 3.1 :

$$X_c = a - b.\Gamma_{E[TO]1} \tag{3.1}$$

Avec a et b deux constantes déterminées expérimentalement et $\Gamma_{E[TO]1}$ la largeur du pic du mode E[TO]1.

Les calculs ont été réalisés avec deux paires de coefficients a et b. La tendance de variation de $[Li]\%_{mol}$ entre le substrat et la couche est étudiée. Dans cette configuration, la précision de la mesure est limitée par :

— Le faible coefficient d'absorption k de $LiNbO_3$ qui vaut 0,9 cm^{-1} à 514 nm [15].

— La faible épaisseur de la couche par rapport au substrat. Il est difficile de décorréler la part de la couche et la part du substrat dans l'intensité totale (Fig. 3.23).

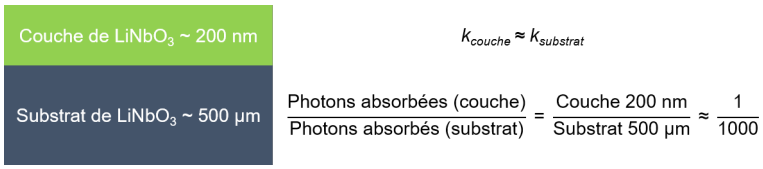


FIGURE 3.23 – Schéma de l'empilement analysé par analyse Raman et limite de l'analyse lié à la faible épaisseur de la couche.

— La largeur des pics qui est fonction à la fois de la composition chimique mais aussi des défauts et des contraintes de la couche. La décorrélation de l'influence de ces trois paramètres sur la modification du pic est complexe et n'a pas été étudiée.

Cette technique pourrait être utilisée pour analyser la composition chimique d'une couche de $LiNbO_3$. Pour cela, il est nécessaire de déterminer expérimentalement de nouveau coefficients avec des étalons de références de compositions chimiques différentes. De plus, cette technique semble plus adaptée à l'étude des couches réalisées sur des substrats autres que niobate de lithium auquel cas la proximité de composition chimique rend difficile la décorrélation entre la contribution de la couche et du substrat dans la modification du pic Raman.

Dans un second temps, les profils de diffusion des atomes de lithium, niobium et oxygène sont étudiés via analyse SIMS. Les mesures ont été réalisées avec un IONTOF® ToF-SIMS 5 avec un canon à ion césium Cs^+ à 1 KeV avec un cratère d'érosion de diamètre 200 x 200 μm^2. L'analyse est réalisée via un canon à ion bismuth Bi^{3+} à 25 KeV avec un cratère d'analyse de diamètre 60 x 60 μm^2. Une analyse quantitative de composition chimique est proposée suivant l'hypothèse d'un rendement de plasma stable au cours de la mesure.

Enfin, une analyse AFM a été réalisée afin de mesurer la rugosité des couches. Les substrats ont aussi été analysés avant dépôt et l'augmentation de la rugosité est calculée. La mesure est réalisée en mode tapping avec une fréquence de 1 Hz sur un équipement AFM DIMENSION® 1 de Bruker. Une observation de l'interface et l'état de surface de la couche est réalisée via MEB sur un équipement MERLIN, à 2kV en mode haute résolution. La surface est métallisée avec 7,7 nm de carbone. La couche est observée en vue de dessus puis inclinée de 15°.

3.1.3.2 Propriétés structurales

Analyse XRD

Afin d'analyser la qualité cristalline des couches, une mesure en haute résolution est réalisée. Des cartographies du réseau réciproque (RSM pour Reciprocal Space Map) ont été réalisées sur les plans cristallins : (1 1 0) pour le substrat X-cut, (3 0 0) pour le substrat Y-cut et (0 0 6) pour le substrat Z-cut. Après intégration mathématique d'une bande dans l'espace Qx, un scan symétrique et une rocking curve sont extraits. La RSM de la couche de $LiNbO_3$ déposée sur un substrat X-cut avec les deux scans extraits sont donnés en figure 3.24.

Les cartographies des différents échantillons sont regroupées en annexe III. La cartographie RSM de l'échantillon Y-cut diffère des autres. En effet, la tache centrale de diffraction se scinde en deux, caractéristique d'une bi-couche de qualité cristalline différente. De par la complexité d'interprétation de cette analyse, l'échantillon ne sera pas étudié plus en détail.

L'ondulation de la tache de diffraction est liée à une instabilité du goniomètre relativement ancien. La tâche de diffraction centrale est attribuée au substrat. La première tâche de diffraction est attribuée à la couche. Elle peut être décalée soit légèrement le haut (vers les grandes valeurs de d donc des petits angles, significatif d'une compression de la couche) soit légèrement décalée vers le bas (vers les petites valeurs de d donc des grands angles, significatif d'une extension de la couche).

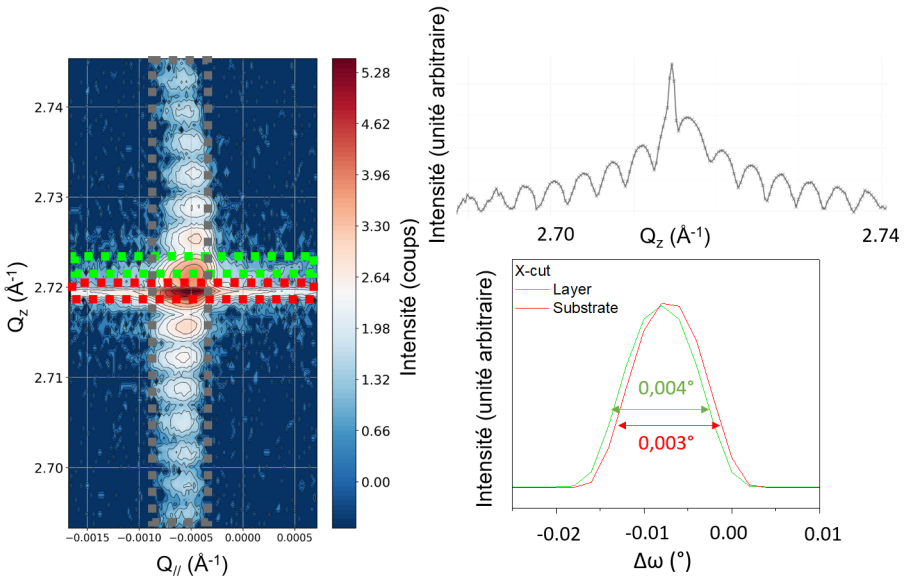


FIGURE 3.24 – (a) Cartographie du réseau réciproque d'une couche (vert) de $LiNbO_3$ déposée sur un substrat (rouge) de $LiNbO_3$ X-cut et (b) Qz et (c) Qx scans extraits pour la couche et le substrat.

Les distances inter-plans du substrat et de la couche sont extraites des scans symétriques obtenus par intégration suivant Qz de la RSM. Le dhkl est calculé via la loi de Bragg et les résultats sont regroupés dans le tableau 3.12.

TABLEAU 3.12 – Distance inter-plan (Å) théorique, du substrat de $LiNbO_3$ et de la couche de $LiNbO_3$ en fonction de l'échantillon et du plan de coupe du substrat.

Echantillon	**d_{hkl} théorique (Å) [16]**	**d_{hkl} du substrat (Å)**	**d_{hkl} de la couche (Å)**
X-cut d_{110}	2,576	2,575	2,573
Z-cut d_{006}	2,312	2,311	2,309

Les valeurs de d_{hkl} de la couche et du substrat sont proches. La precision sur al mesure étant de 0,001° soit 0,001 Å. La couche synthétisée est donc épitaxiée sur les substrats pour tous les plans de coupe. La légère variation peut être liée à une faible différence de stoechiométrie de la couche ou bien à une contrainte de la couche. Cette contrainte pourrait être induite par les premières étapes de nucléation dans le cas d'une surface impropre ne permettant pas un accord de maille avec le substrat.

La désorientation des cristallites par rapport au plan de croissance épitaxiale est étudiée via les Rocking Curves extraites d'une intégration suivant Qx. Les valeurs des largeurs à mi-hauteur (FHWM) extraites sont données dans le tableau 3.13.

Tableau 3.13 – FWHM (°) de la Rocking Curve de la couche de $LiNbO_3$ et du substrat en fonction du plan de coupe.

Plan de coupe	**FWHM du substrat (°)**	**FWHM de la couche (°)**
X-cut (1 1 0)	0,003	0,004
Z-cut (0 0 6)	0,004	0,005

Les FWHM sont globalement faibles et proches entre la couche et le substrat pour tous les échantillons. Les valeurs se rapprochent de la résolution instrumentale estimée à 0,002 - 0,003°. Ce résultat confirme le caractère épitaxié de la couche.

Ainsi, les couches déposées sont monophasées et avec une qualité cristalline proche de celle du substrat. Les FWHM des RC des couches sont proches de celles des substrats pour toutes orientations cristallines. Enfin, la distance inter-plan des substrats et couches sont proches. L'homoépitaxie est obtenue pour tous les plans de coupes.

Analyse STEM

Une analyse STEM a été réalisée sur l'échantillon (substrat + couche $LiNbO_3$ PLD) Zcut. La figure 3.25 montre une image BF (Bright Field) avec une observation haute résolution de l'interface ainsi que les clichés de diffraction en précession de la couche et du substrat.

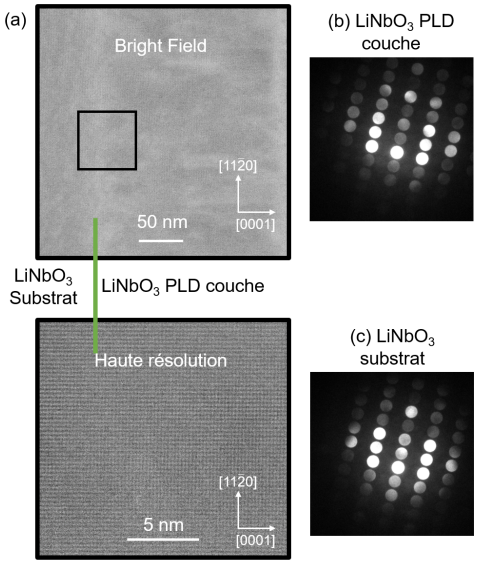


Figure 3.25 – (a) Image Bright Field (en haut) et haute résolution (en bas) de l'échantillon Z-cut ainsi que le (b) cliché de diffraction de la couche et (c) du substrat.

L'interface entre le substrat et la couche est mise en évidence par le trait vert. Lors de la croissance d'une couche, les premiers nanomètres à l'interface avec le substrat sont le siège de déformations liés au désaccord de maille. Dans le cas d'une homoépitaxie, le désaccord de maille est presque nul. Toutefois, en l'absence de préparation de surface du substrat (nettoyage, conditionnement...), une interface avec de légers défauts (comme les réarrangements atomiques) pouvait être attendue. Malgré tout, l'image en haute

résolution de l'interface illustre la continuité atomique et l'absence de défauts dans cette zone. De plus, la structure et l'orientation de la couche sont identiques à celles du substrat.

La qualité cristalline de la couche est mise en évidence par l'analyse en précession. Les clichés pris dans la couche et le substrat sont semblables, indiquant une qualité cristalline similaire. Malgré tout, la répartition en intensité est légèrement différente ce qui pourrait illustrer des petites désorientations de grains.

Ces bons résultats sont obtenus dans une configuration de croissance optimale. Pour l'utilisation d'un substrat différent du $LiNbO_3$ comme le saphir ou le silicium, une attention particulière devra être portée sur l'état de surface du substrat, l'objectif étant de réaliser une interface la plus continue et avec le moins de défauts possibles.

3.1.3.3 Propriétés chimiques

Analyse Raman

Les spectres Raman des substrats massifs et des échantillons avec une couche de $LiNbO_3$ PLD sont regroupés en figure 3.26. Le nombre et la position des pics sont caractéristiques du matériau. Cependant, pour chaque plan de coupe, les atomes sont positionnés différemment et ainsi, les intensités des modes Raman sont réparties différemment.

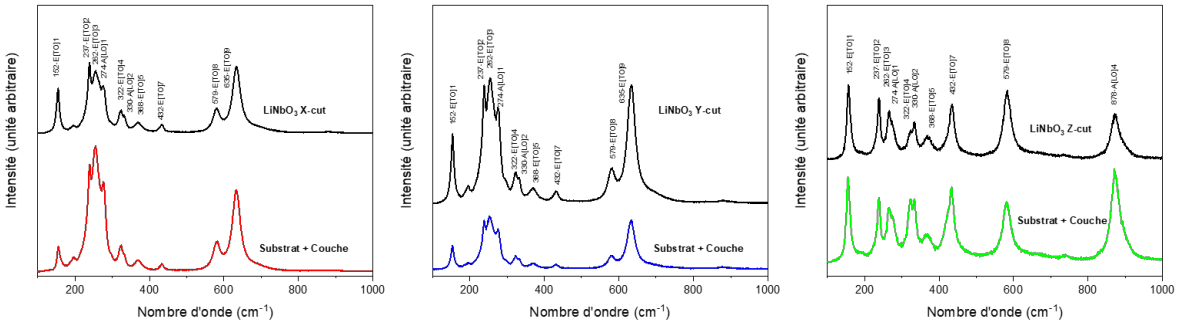


FIGURE 3.26 – Spectres Raman des substrats de $LiNbO_3$ avec une couché déposée par PLD comparé à un substrat X, Y et Z-cut de référence.

Les pics attendus pouvant être attribués au mode de résonance E[TO] sont identifiés. Des pics supplémentaires à 274, 330 et 878 cm^{-1} sont attribués au mode de vibration A[LO]. Un lien entre la largeur des pics et la composition molaire en atomes de lithium, démontré dans la littérature, a été utilisé dans le paragraphe 3.1.3.1 précédent. De par la complexité de l'échantillon Y-cut, il ne sera pas étudié dans ce paragraphe.

Le centre et la largeur du pic correspondant au mode E[TO]1 sont relevés suite à une modélisation par une fonction Lorentzienne. La concentration en lithium est donnée avec deux chiffres significatifs et la précision est estimée à 0,1%. Les résultats sont regroupés dans le tableau 3.14, avec la différence de composition molaire entre le substrat et la couche défini par Δ [Li]$\%_{mol}$ = Δ[Li]$\%_{mol\ substrat}$ - Δ[Li]$\%_{mol\ substrat+couche}$.

TABLEAU 3.14 – Largeurs Γ du pic E[TO]1 et concentration molaire en lithium calculée pour deux références ainsi que le delta entre le substrat et l'empilement.

Plan de coupe	**Substrat**		**Substrat + Couche**		Δ**[Li]%**$_{mol}$
	Γ	**[Li]%mol**	Γ	**[Li]%mol**	
X-cut	9,4	49,5 [12] 48,6 [13]	8,9	49,2 [12] 48,9 [13]	-0,1 -0,3
Z-cut	10,8	48,8 [12] 47,9 [13]	11,2	48,7 [12] 47,7 [13]	0,1 0,2

Utiliser deux références permet de mettre en évidence la forte dépendance de la valeur de la concentration en lithium vis-à-vis des coefficients choisis. Ainsi, l'analyse ne peut pas être quantitative mais uniquement qualitative par rapport à l'écart entre la couche et le substrat.

L'élargissement du pic est lié à une perte de Li (dans la couche) tandis qu'un rétrécissement est attribué

à une composition proche du substrat. Ainsi, la concentration en lithium calculée avec la largeur du pic pour l'échantillon substrat + couche est attribué à la composition de la couche (tant qu'elle est supérieure à la largeur du pic du substrat seul). Ces résultats sont en adéquation avec les analyses XRD et le STEM précédentes.

Cependant, comme précisé en introduction, la mesure de stoechiométrie par analyse Raman ne semble pas adaptée dans le cas d'une homoépitaxie. En effet, la contribution de la couche dans la modification de la largeur des pics est faible et difficilement quantifiable du fait de sa faible épaisseur par rapport au substrat. Cette technique pourrait peut-être être plus utile pour des hétéroépitaxies dans le cas où le coefficient d'absorption de la couche et du substrat sont différents.

Analyse SIMS

La diffusion des ions lithium, niobium et oxygène est suivi. Les ratios des signaux Li/O et Li/Nb dans le substrat et dans la couche sont évalués et comparés (Fig. 3.27). L'estimation est qualitative mais pourrait permettre de conclure sur une perte d'atomes dans la couche par rapport au substrat congruent en comparant les intensités des signaux.

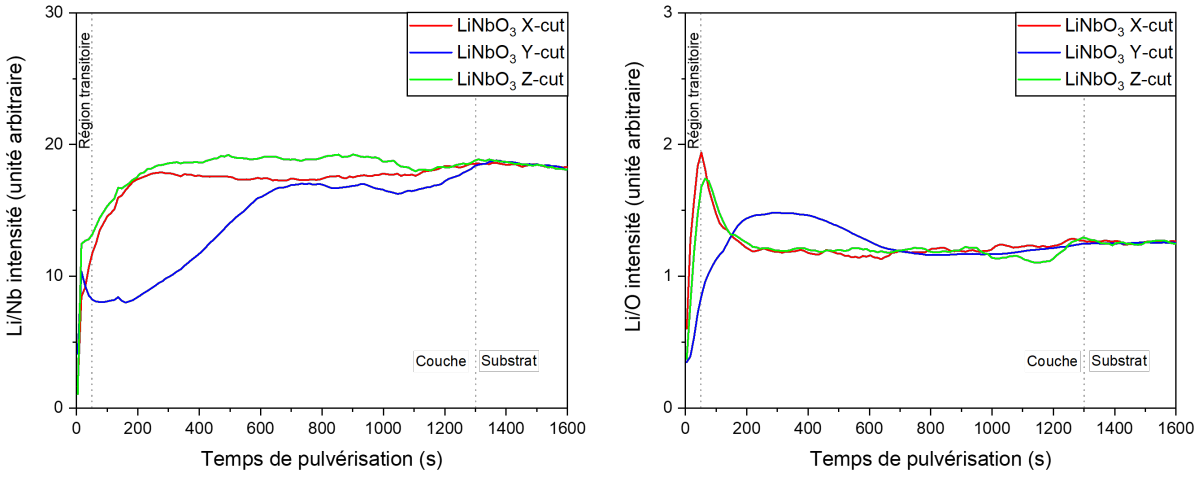


FIGURE 3.27 – Profil de diffusion du ratio Li/Nb et Li/O des couches déposées sur substrats $LiNbO_3$ X-cut, Y-cut et Z-cut.

L'interface est déterminée grâce au rendement de pulvérisation permettant d'estimer l'épaisseur abrasée en fonction du temps de pulvérisation. La durée du régime transitoire est estimée de 0 à 150 secondes. Dans cette zone, l'analyse n'est pas significative car pendant les premières pulvérisations, des ions secondaires s'implantent en extrême surface de la couche et tendent à modifier le rendement de pulvérisation ionique. Le régime permanent est atteint rapidement (après 150 secondes). Les profils de diffusion sont similaires pour les échantillons sur X-cut et Z-cut. Après 600 secondes, pour tous échantillons, les signaux se stabilisent. Cependant, le profil de diffusion pour l'échantillon Y-cut est différent : le ratio Li/Nb dans la couche est plus faible que pour les autres échantillons et le ratio Li/O plus élevé. Les signaux n'étant pas stables, la composition ne sera pas extrapolée. L'instabilité des profils dans la couche pourrait être liée à la bi-couche de qualité cristalline observée par l'analyse XRD précédente.
Une fois stabilisé, les ratios d'intensité Li/Nb et Li/O dans la couche et le substrat peuvent être comparés. Les valeurs des intensités stabilisées sont reportées dans le tableau 3.15 pour les échantillons X et Z-cut. Les valeurs reportées correspondent à des moyennes prises dans les intervalles suivants : [700 ;1100] secondes pour la couche et [1200 ;1600] secondes pour le substrat ainsi que les écarts types associés.

Après 600 secondes de pulvérisation, les intensités se stabilisent pour les échantillons X et Z-cut. De plus, le signal de Li/O dans le substrat est également distribué pour les trois plans de coupes avec une écart type de 0,03. Une fois les intensités stabilisées, leurs valeurs sont comparables dans le substrat à la couche. Cela pourrait signifier que la composition chimique de la couche est similaire à celle du substrat. Pour l'échantillon Y-cut, le profil est différent. La couche semble avoir un déficit en oxygène proche de la surface. En même temps, les atomes de niobium semblent plus nombreux dans le substrat. Afin d'essayer de comprendre la différence de profil de diffusion pour l'échantillon Y-cut, la diffusion des ions Li^+, Nb^+ et O^+ est étudiée (Fig. 3.28).

TABLEAU 3.15 – Intensités du ratio des signaux Li/Nb et Li/O dans la couche et le substrat en fonction du plan de coupe.

Plan de coupe	**Couche**		**Substrat**	
	Li/O	**Li/Nb**	**Li/O**	**Li/Nb**
X-cut	1,21 ± 0,03	17,56 ± 1,11	1,26 ± 0,03	18,44 ± 1,03
Z-cut	1,18 ± 0,07	18,63 ± 1,49	1,26 ± 0,03	18,51 ± 1,17

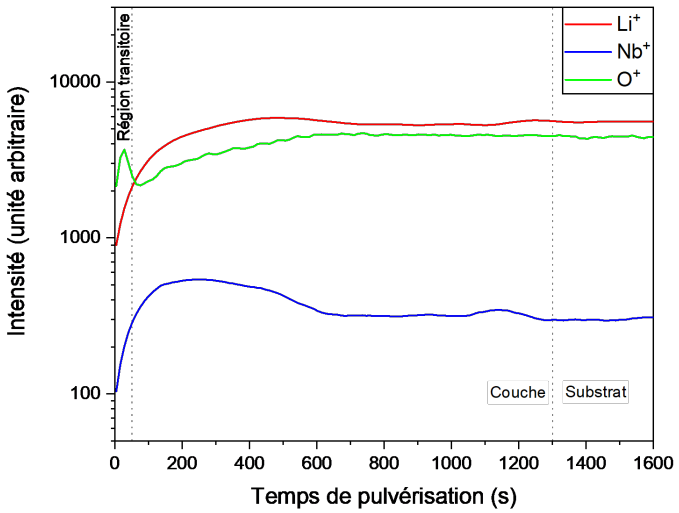


FIGURE 3.28 – Profil de diffusion des ions lithium, niobium et oxygène de la couche déposée sur substrat $LiNbO_3$ Y-cut.

La différence de stoechiométrie n'a pas été observée en XRD. Toutefois, les résultats de l'analyse ToF-SIMS semblent confirmer la mise en évidence d'une bi-couche de deux qualités cristallines différentes, identifiée en XRD. Une structure colonnaire pourrait résulter d'une évaporation d'atomes d'oxygène aux joints de grains sous la forme de Li_2O.
En considérant que le substrat soit congruent de composition chimique Li = 0,968, Nb = 1,032 et O = 3, la concentration atomique dans la couche est évaluée. Pour chaque échantillon, le ratio Li / Nb et Li / O dans le substrat est considéré comme équivalent à la composition congruente. Ainsi, il est possible d'extrapoler la composition chimique dans la couche. Les trois équations utilisées sont les suivantes 3.2 :

$$a/b = X \qquad a/c = Y \qquad a+b+c = 5a = \frac{5XY}{X+Y+XY} \qquad b = a/X \qquad c = a/Y \tag{3.2}$$

Les profils de diffusion des éléments pour l'échnatillon Y-cut n'étant pas stable, l'analyse quantitative ne peut pas réalisée. Avec a la quantité de Li, b la quantité de Nb et c la quantité de O, X et Y les ratios donnés dans le tableau 3.15 précédent. Les résultats pour les échantillons X et Z-cut sont donnés dans le tableau 3.16 suivant.

TABLEAU 3.16 – Composition chimique des atomes de Li, Nb et O dans la couche estimée sur l'intervalle 700 à 1100 secondes, basée sur l'analyse ToF-SIMS, comparé au substrat congruent sur l'intervalle 1200 à 1600 secondes.

Atome	Echantillon X-cut	Echantillon Z-cut	Congruent
Li	0,94	0,93	0,97
Nb	1,04	0,99	1,03
O	3,02	3,08	3
$^{Li}/_{Li+Nb}$	0,47	0,48	0,49

La répétabilité de la mesure est estimée à 5% entre les analyses pour des conditions expérimentales similaires. La précision sur la mesure dépend de la précision sur la composition du substrat prise pour référence.
La composition chimique de la couche semble dépendre de l'orientation du substrat. Ainsi, la valeur en atome de Li la plus proche du substrat est obtenue pour la couche X-cut. L'échantillon est aussi celui avec la composition en atome de Nb la plus proche.

3.1.3.4 Propriétés morphologiques

Analyse AFM

La qualité cristalline des couches est similaire pour les trois échantillons mais une différence chimique est observée en ToF-SIMS pour la couche déposée sur substrat Y-cut. L'influence du plan de coupe sur la rugosité de la couche est étudiée. Les images AFM des couches déposées sont données en figure 3.29 suivante.

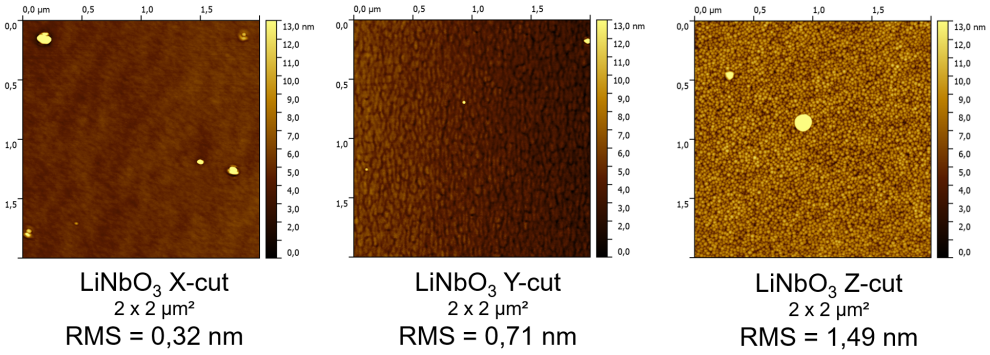


FIGURE 3.29 – Images AFM (2 x 2 μm^2) de la surface des couches de $LiNbO_3$ en fonction du plan de coupe du substrat.

Hormis la présence de gouttelettes (particules plus ou moins sphérique de plusieurs dizaines de nanomètres, aussi appelées droplets), inhérentes à la technique de dépôt, aucun défaut n'est visible. Pour l'échantillon X-cut, la surface est lisse sans joints de grains visible. Pour l'échantillon Y-cut, des gros grains et des joints de grains sont visibles. Enfin, pour l'échantillon Z-cut, les grains semblent être les plus petits et plus nombreux. Les valeurs de rugosité RMS sont données dans le tableau 3.17 suivant.

TABLEAU 3.17 – Rugosité RMS (nm) des couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrats de $LiNbO_3$ avant et après dépôt.

Échantillon	**R_{RMS} substrat (nm)**	**R_{RMS} $LiNbO_3$ (nm)**	**Augmentation**
$LiNbO_3$ X-cut	0,25	0,32	0,07
$LiNbO_3$ Y-cut	0,34	0,71	0,37
$LiNbO_3$ Z-cut	0,42	1,49	1,07

La rugosité avant et après dépôt semble être fonction de l'orientation cristalline. La plus haute valeur est obtenue pour le substrat Z-cut et la couche déposée sur ce dernier. C'est aussi pour cet échantillon que l'augmentation de rugosité est la plus importante (2,5 fois). C'est aussi pour cette couche que les grains sont le plus visibles.
La rugosité des substrats X-cut et Y-cut est faible tout comme la rugosité des couches déposées dessus. La plus faible augmentation de rugosité est à noter pour le substrat X-cut tandis que la couche déposée sur Y-cut est deux fois plus rugueuse que le substrat

Ainsi, pour chaque échantillon, la rugosité est relativement faible mais est dépendante de l'orientation cristalline. Bien que de larges particules soient visibles, une optimisation du procédé pourrait permettre leur réduction voire élimination. Une attention particulière peut être portée au conditionnement de la cible entre les dépôts avec des nettoyages ou polissages. Une observation MEB est réalisée afin d'étudier la couche dans son épaisseur. Elle pourrait permettre d'expliquer la différence de rugosité entre les plans de coupe.

3.1.3.5 Observation MEB

En figure 3.30 sont regroupés les clichés MEB de la couche en vue de dessus et inclinée de 15°.

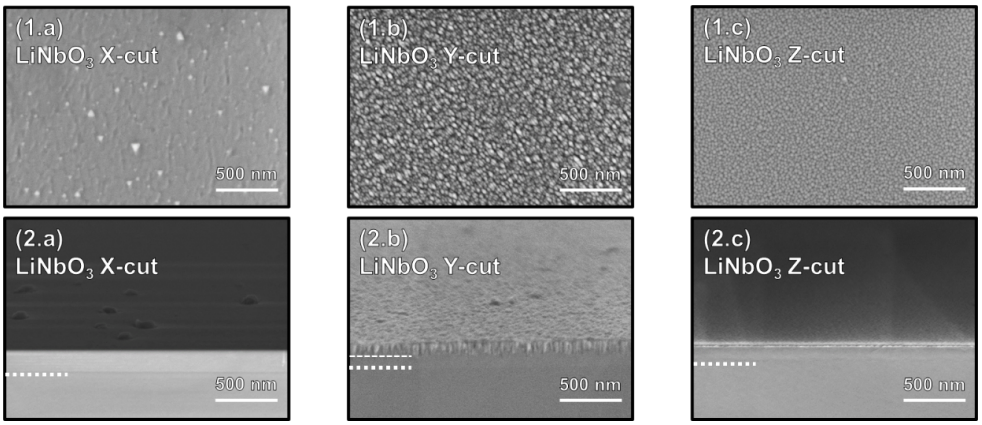


FIGURE 3.30 – Observation MEB en (1) vue de dessus et (2) inclinée de 15° des couches déposées sur substrat $LiNbO_3$ (a) X-cut, (b) Y-cut et (c) Z-cut.

L'état de surface des couches observées est différent de l'analyse AFM. En effet, l'analyse en vue de dessus de l'échantillon sur X-cut met en évidence des grains, faiblement dessinés mais avec des particules en surface en forme de triangle. En vue inclinée, la couche semble dense, continue et sans défauts (fissures ou pores). En vue de dessus, de nombreux grains sont visibles sur l'échantillon Y-cut. Contrairement à l'échantillon X-cut, aucune particule en surface n'est observée. En vue inclinée, la bi-couche observée précédemment est identifiable par la différence de microstructure. Les grains sont colonnaires en surface et la couche est dense à l'interface avec le substrat.

Par exemple, une perte de Li_2O par évaporation pourrait être liée à la formation de joints de grains auxquels la phase secondaire $LiNb_3O_8$ se concentre [17]. Cependant, cette microstructure colonnaire n'est pas observée sur toute l'épaisseur de la couche mais uniquement sur 150 nm (les 3/4 supérieurs). Ceci confirme l'hypothèse d'une perte de lithium sous forme Li_2O car cette dernière est réalisée préférentiellement en surface [17]. Ainsi, il serait possible que les conditions de dépôts doivent être adaptés en fonction de la nature du substrat utilisé.
Conformément à l'observation réalisée après analyse AFM, les grains de l'échantillon Z-cut sont visibles. En vue inclinée, la couche est dense, homogène, continue et sans défauts.

L'observation est difficile du fait de la forte accumulation de charges en surface malgré une métallisation au carbone. Globalement, la morphologie de la couche est dépendante du plan de coupe du substrat. Pour l'échantillon Y-cut, la morphologie des grains pourrait être liée à une perte en atome de lithium principalement en surface. Pour l'échantillon Z-cut, des grains ronds et une surface rugueuse sont observés. Pour l'échantillon X-cut, hormis les hillocks, la surface est la moins accidentée (sans grains visibles).

3.1.3.6 Conclusion de l'étude

Des couches de $LiNbO_3$ ont été réalisées par PLD sur des substrats de plans de coupe différents. Pour tous les échantillons, des couches homoépitaxiées de haute qualité cristalline sont observées à la fois via XRD et via STEM (pour l'échantillon Z-cut). Pour les échantillons X et Z-cut, la composition chimique de la couche est stable et proche de celle du substrat. Pour l'échantillon Y-cut, un lien entre la composition chimique et la structure colonnaire de la couche a été établi. De plus, une bi-couche de deux qualités cristallines différentes ont été mises en évidence via différentes caractérisations. La rugosité et l'état de surface des couches est fonction du plan de coupe du substrat (Fig. 3.31).

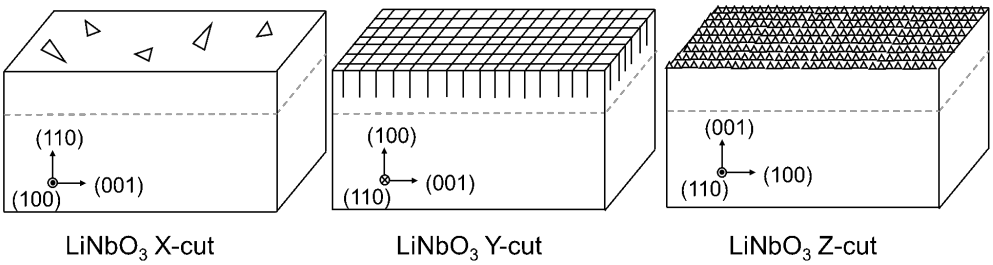


FIGURE 3.31 – Schéma de la morphologie et de l'état de surface de la couche en fonction du plan de coupe du substrat.

Des résonateurs à ondes acoustiques de surface ont été réalisés sur substrats $LiNbO_3$ X, Y et Z nus ainsi qu'avec les échantillons présentés. Une électrode d'AlSi de 100 nm d'épaisseur a été déposée par pulvérisation cathodique magnétron. Après lithographie et gravure chimique, des résonateurs SAW ont été obtenus. Toutefois, les réponses piézoélectriques des substrats nus étaient supérieures à celles des substrats avec la couche. La microstructure et la rugosité de la couche pourraient être à l'origine de courants de fuite. En effet, les couches étaient toutes rugueuses avec parfois des particules.

3.1.4 Conclusion de l'étude des dépôts sur substrats $LiNbO_3$

Les études précédentes ont été réalisées afin d'évaluer la capacité de la PLD à réaliser des couches de $LiNbO_3$ de bonne qualité cristalline et d'orientations différentes. Dans un premier temps, l'influence des paramètres opératoires sur la croissance des couches a été étudiée. Pour une croissance sur substrat $LiNbO_3$ X-cut, la qualité cristalline et la stoechiométrie de la couche sont faiblement influencées par les paramètres opératoires. De plus, les résultats obtenus sur la rugosité sont en partie biaisés par une forte présence de particules inattendues. Ces particules peuvent être liées à une pollution dans la chambre ou un mauvais conditionnement de la cible. Le faible nombre de points de procédés étudiés ne permet pas de tirer des tendances générales de l'influence des paramètres de dépôt sur la rugosité de la couche.
Toutefois, certains paramètres optimaux semblent avoir été trouvés comme une pression en oxygène à 0,2 mbar. Dans un second temps, des couches de $LiNbO_3$ homoépitaxiées ont été déposées par PLD sur des substrats de $LiNbO_3$ X-cut, Y-cut et Z-cut. L'influence du plan de coupe sur la croissance des couches a été étudiée. Un protocole de caractérisation pour les couches homoépitaxiées a été développé. Un scan symétrique et les Rocking Curves du substrat et de la couche sont obtenus suite à une mesure haute résolution.

Les couches obtenues possèdent une qualité cristalline proche du substrat. Toutefois, la rugosité et la morphologie des grains semble être fonction du plan de coupe. Une couche sans porosité ni fissure mais avec des particules est obtenue sur un substrat X-cut. Sur un substrat Z-cut, des grains sont visibles, augmentant la rugosité de surface de la couche. La composition chimique de ces deux couches est constante dans l'épaisseur et proche du substrat. Cependant, les grains de la couche déposée sur substrat Y-cut sont colonnaires à partir d'une certaine épaisseur. En effet une bi-couche de deux qualités cristallines et de deux structures différentes a été observée. De plus, la composition chimique de la couche en surface est différente du substrat. La structure colonnaire des grains pourrait être induite par la modification de la composition chimique de la couche en surface liée à l'évaporation d'atomes de lithium sous la forme de Li_2O. Bien que cette hypothèse reste à démontrer car la température d'évaporation de Li_2O (plus de 1000°C) est supérieure à la température de dépôt de l'étude.

Pour les applications acoustiques, des empilements ou substrats différents peuvent être utilisés. Ainsi, dans le paragraphe suivant, deux études similaires seront réalisées sur substrat saphir Al_2O_3 : la première sur l'influence de la température consigne et la fréquence laser sur la croissance de couches et la seconde sur l'influence du plan de coupe du substrat sur la croissance des couches.

3.2 Hétéroépitaxie de $LiNbO_3$ sur substrats monocristallins de Al_2O_3

3.2.1 Préambule

Une première étude du dépôt de couches de $LiNbO_3$ a été réalisée sur des substrats de $LiNbO_3$ favorisant l'épitaxie de niobate de lithium. Dans ce contexte, les problématiques liées à la composition chimique et aux défauts (comme les fissures) étaient limitées. Cette configuration permet de montrer la capacité de la technique de dépôt PLD à réaliser des couches de haute qualité cristalline et de composition chimique proche du substrat. Afin de pouvoir être intégrée et utilisée pour la réalisation de filtres RF, la couche doit être déposée sur un autre substrat, comme le saphir Al_2O_3.

Le saphir est déjà utilisé pour la croissance de couches minces de $LiNbO_3$ et des couches épitaxiées ont déjà été obtenues sur substrats Z-cut ([18],[19]). Un autre avantage de choisir le saphir comme substrat est lié à ses propriétés mécaniques. En effet, le saphir est suffisamment rigide pour permettre de confiner l'onde acoustique dans l'empilement. Ainsi, les éventuelles fuites de courant qui diminuent la réponse électrique du résonateur sont diminuées [20].
Une couche de qualité cristalline inférieure à l'étude précédente pourrait être obtenue. Cependant, de par l'accord de maille entre le saphir et le niobate de lithium, une croissance de couche texturée voire épitaxiée peut être réalisée sur substrat X-cut et Z-cut (Tab. 3.18).

Tableau 3.18 – Paramètres de maille et désaccord de maille entre le saphir Al_2O_3 [21] et le niobate de lithium $LiNbO_3$ [16].

	$LiNbO_3$	**Al_2O_3**	**Désaccord de maille (%)**
a (Å)	5,152	4,759	8,26
c (Å)	13,873	12,993	6,77

Le désaccord de maille est donné en valeur absolue et est calculé avec l'équation 3.3 suivante :

$$\frac{Maille_{substrat} \breve{} Maille_{couche}}{Maille_{substrat}} \times 100 \tag{3.3}$$

Une première étude concernant l'influence des paramètres de dépôt sur la croissance des couches est réalisée. Le substrat utilisé est un saphir Z-cut car il peut permettre une hétéroépitaxie de $LiNbO_3$ ([18],[22],[23],[4],[24]). Deux paramètres de dépôts sont modifiés : la température de consigne de chauffage du substrat et la fréquence de pulsation laser ; et trois points de variation sont essayés. La qualité cristalline et la rugosité des couches sont étudiées.

De même que pour l'étude des couches déposées sur substrat $LiNbO_3$, une seconde étude de l'influence du plan de coupe du substrat sur la croissance des couches. Ainsi, trois plans de coupes de substrat Al_2O_3 seront étudiés, les mêmes que pour l'étude sur substrat $LiNbO_3$: X-cut (1 1 0), Y-cut (1 0 0) et Z-cut (0 0 1). La majorité des travaux de littérature portent sur le dépôt de couches de $LiNbO_3$ sur substrats saphir Z-cut ([18],[24]), bien que parfois des substrats X-cut soient étudiés [19]. Sur ces deux substrats, des couches texturées voire épitaxiées (0 0 1) peuvent être obtenues, l'objectif de cette étude est d'essayer d'obtenir des couches d'orientation de croissance autre que (0 0 1). Par exemple, pour les applications guides d'onde, les ondes exploitées se propagent selon (1 0 0) dans une couche de $LiNbO_3$ orientée (1 1 0), cette configuration est plus stable thermiquement qu'une structure Z-cut [25]. La qualité cristalline et la rugosité des couches en fonction du plan de coupe du substrat sont étudiées.

3.2.2 Etude de l'influence des paramètres de dépôts sur la croissance

3.2.2.1 Présentation de l'étude

L'étude précédente de l'influence des paramètres de dépôt sur la croissance des couches de niobate de lithium par homoépitaxie a permis de trouver des paramètres optimaux (parmi ceux testés) comme une pression d'oxygène à 0,2 mbar. Cependant, de nombreux paramètres opératoires ont été étudiés avec en contrepartie peu voire pas suffisamment de points de variation. De plus, comme les substrats utilisés étaient du $LiNbO_3$, l'influence des paramètres opératoires sur la composition chimique n'était pas évidente. Afin de maximiser la qualité cristalline de la couche, le plan de coupe du substrat choisi est le Z-cut. En effet, de par sa faible différence de paramètre de maille, une croissance épitaxiale de $LiNbO_3$ orienté (0 0 1) peut

être obtenue ([19],[18],[22],[23],[26],**Aube rt1995**,[24]).

L'objectif de cette étude est de réaliser des couches de haute qualité cristalline (épitaxie, faible désorientation des cristallites) et de faible rugosité. Pour cela, deux paramètres opératoires seront étudiés : la température de consigne de chauffage du substrat et la fréquence laser avec trois points de variation. La température de chauffage devrait avoir un impact sur la qualité cristalline et la stoechiométrie de la couche tandis que la fréquence laser qui influence la taille des grains devrait avoir une influence sur la rugosité de la couche. D'autres paramètres de dépôt tels que la pression en oxygène pourraient aussi avoir une influence sur la croissance de la couche.

Une couche de $LiNbO_3$ de 200 nm d'épaisseur visée est déposée sur des substrat Al_2O_3 Z-cut de 150 mm de diamètre. Comme pour les couches déposées sur substrats $LiNbO_3$, une cible céramique de $LiNbO_3$ stoechiométrique de 165 mm de diamètre et de au moins 90% de densité est utilisée. Les couches ont été déposées dans le même bâti de dépôt que pour les études précédentes.

Une analyse XRD est réalisée afin de déterminer les phases en présence, via un scan symétrique. La désorientation des cristallites par rapport à un plan de croissance préférentiel est étudiée par une analyse Rocking Curve. De plus, tous les échantillons ont été analysés par AFM (2 x 2 μm^2) afin d'évaluer la rugosité des couches. Contrairement à l'étude précédente, des particules ne sont pas observées.

3.2.2.2 Etude de l'influence de la consigne de température

Conditions de dépôt

Les échantillons étudiés ont été obtenus avec les conditions de dépôts suivantes (Tab. 3.19) :

Tableau 3.19 – Conditions de dépôt des couches de $LiNbO_3$ par PLD pour l'étude de la température de dépôt sur substrat Al_2O_3.

Consigne de chauffage de (%)	328 ; 459 ; 567
Pression de dépôt (mbar)	0,2
Fluence ($J.cm^{-2}$)	2,2
Fréquence laser (Hz)	33
Taille de spot (mm^2)	7,8
Laser	KrF-Excimer
Longueur d'onde	248 nm
Distance cible-substrat	6 cm
Composition de la cible	Stoechiométrique
Taille de la cible	165 mm
Densité de la cible	$> 90\%$
Substrat	Al_2O_3 Z-cut

Une équivalence de la consigne de température en % et de la température réelle mesurée sur substrat silicium en °C est donnée dans le tableau 3.2. Le coefficient d'absorption dans l'infrarouge du saphir est de 80% pour 50% pour le silicium. Ainsi, la température réelle du substrat saphir pourra être légèrement inférieure à celle mesurée pour un substrat silicium. Dans un premier temps, la qualité cristalline des couches est étudiée par XRD et dans un second temps, l'état de surface par AFM.

Analyse XRD

Les profils XRD des couches en fonction de la température de consigne sont donnés en figure 3.32.

De manière similaire à l'étude précédente, les couches de $LiNbO_3$ déposées sur Al_2O_3 Z-cut semblent monophasées et orientées préférentiellement (0 0 6). Le pic correspondant au plan (0 0 6) le moins intense est obtenu pour une faible température de consigne (28%). Pour une température de consigne de 34 et 40%, l'intensité du pic est similaire. Ainsi, pour une faible température de chauffage, la proportion de grains cristallisés préférentiellement semble plus faible que pour une température de chauffage plus importante.

La FWHM de la couche diminue avec l'augmentation de la température de consigne. Ainsi, une plus haute température permet de diminuer la désorientation des cristallites par rapport au plan (0 0 6) et donc d'augmenter la qualité cristalline. Elle est maximisée pour une température de consigne de 40%.

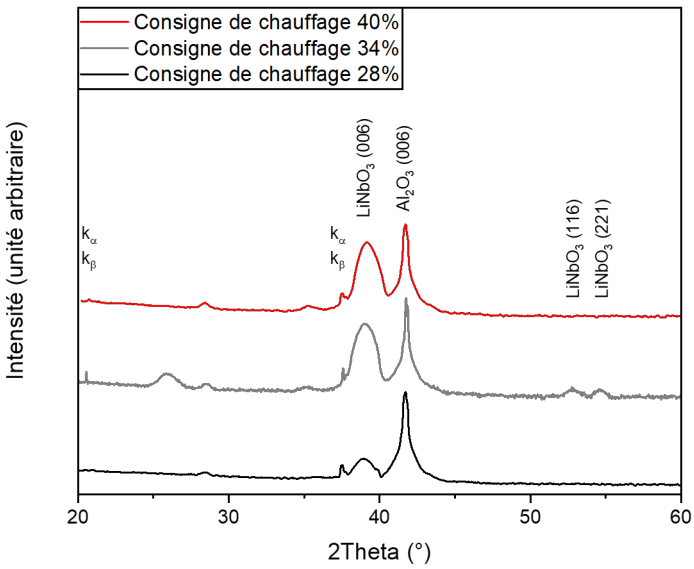


FIGURE 3.32 – Diagramme XRD des couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrat Al_2O_3 Z-cut en fonction de la température (%).

Analyse AFM

Les images AFM des échantillons sont regroupées figure 3.33.

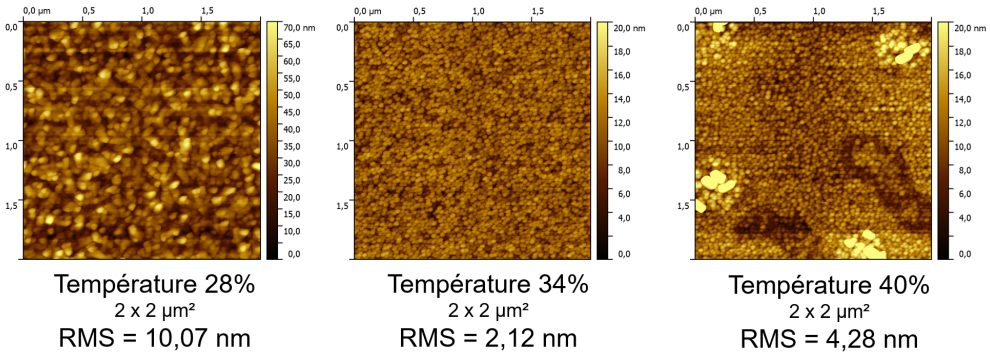


FIGURE 3.33 – Images AFM (2 x 2 μm^2) de la morphologie de surface des couches de $LiNbO_3$ en fonction de la température (%) et rugosité RMS (nm).

Des amas de particules sont observés mais uniquement pour la couche déposée à haute température. L'hypothèse d'une ségrégation de phase secondaire est une fois de plus avancée, bien qu'elle ne soit pas identifiée lors de l'analyse XRD. Cette dernière sondant toute la couche et ne permet donc pas d'analyser la surface comme une analyse en incidence rasante.
De plus, la température semble influencer la taille des grains avec des grains plus petits et arrondis pour une température élevée. Avec l'exclusion des particules, la rugosité tend à diminuer avec l'augmentation de la température. Hormis pour la couche déposée à plus de 500°C qui a une rugosité plus importante. Malgré tout, la formation de particules n'étant pas souhaitable pour garantir de bonnes propriétés électriques, une température intermédiaire semble idéale.

Conclusion

Les couches semblent monophasées et contrairement à précédement, des particules ne sont pas observées. La qualité cristalline est maximisée avec l'augmentation de la température. Cependant, l'augmentation de la consigne de température entraine une modification de la morphologie des grains (de plus en plus arrondis). Malgré tout, l'arrondissement des grains n'est pas lié à l'apparition d'une phase secondaire ou à une diminution de la texture.

Les trois couches sont rugueuses (> 2 nm) et comme attendu, des amas de grains sont présents, toutefois en faible quantité. La plus forte rugosité, obtenue à basse température (28%), est corrélée à une moins bonne qualité cristalline et une plus grande désorientation des cristallites par rapport à (0 0 6). Cependant, une trop forte température de consigne (40%) permettra d'obtenir une meilleure qualité cristalline, mais aura pour conséquence une augmentation des amas de grains. Il est possible que l'augmentation de l'énergie thermique modifie la mobilité des atomes. Une température intermédiaire (34%) semble être la solution optimale.

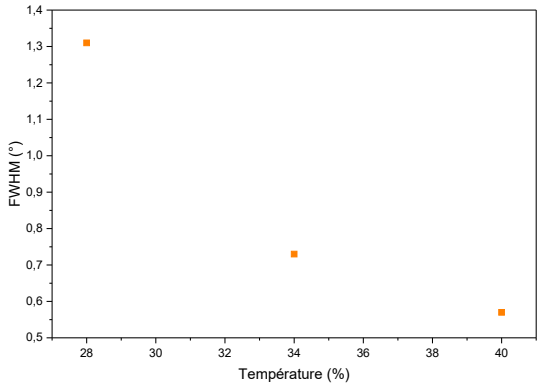


FIGURE 3.34 – Evolution de la déformation de la FWHM (°) en fonction de la température (%).

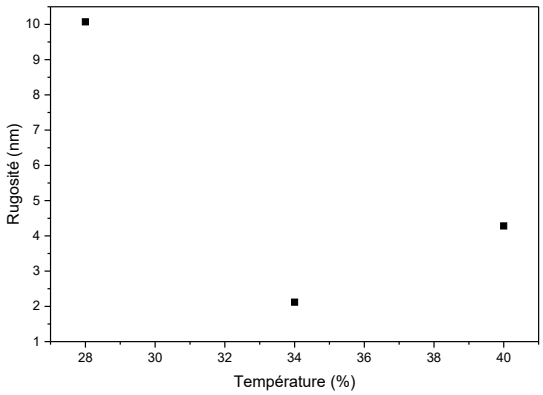


FIGURE 3.35 – Evolution de la rugosité de la couche (nm) en fonction de la température (%).

3.2.2.3 Etude de l'influence de la fréquence laser

Conditions de dépôt

Les échantillons étudiés ont été obtenus avec les conditions de dépôts suivantes (Tab. 3.20) :

TABLEAU 3.20 – Conditions de dépôt des couches de $LiNbO_3$ par PLD pour l'étude de la fréquence laser sur substrat Al_2O_3.

Consigne de chauffage de (%)	34
Pression de dépôt (mbar)	0,2
Fluence ($J.cm^{-2}$)	2,2
Fréquence laser (Hz)	33 ; 66 ; 100
Taille de spot (mm^2)	7,8
Laser	KrF-Excimer
Longueur d'onde	248 nm
Distance cible-substrat	6 cm
Composition de la cible	Stoechiométrique
Taille de la cible	165 mm
Densité de la cible	> 90%
Substrat	Al_2O_3 Z-cut

Dans un premier temps, la qualité cristalline des couches est étudiée via XRD et dans un second temps, l'état de surface par AFM.

Analyse XRD

Les profils XRD des couches en fonction de la température de consigne sont donnés en figure 3.36.

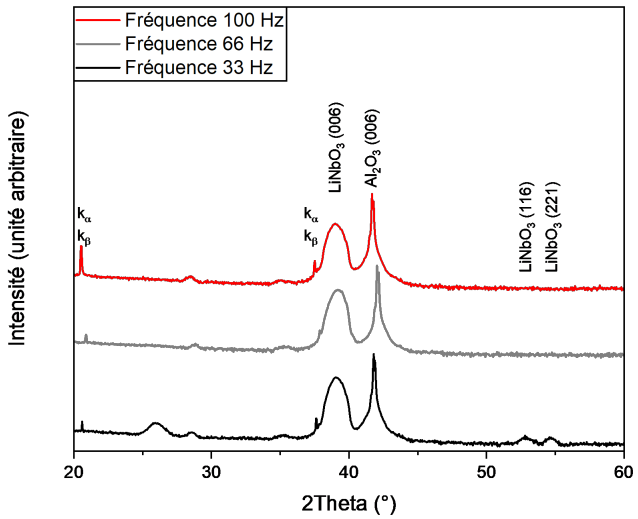


FIGURE 3.36 – Diagramme XRD des couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrat Al_2O_3 Z-cut en fonction de la fréquence laser (Hz).

Comme les couches déposées précédemment sur substrat de saphir, les couches semblent monophasées et orientées préférentiellement (0 0 6). Toutefois, contrairement à l'étude de l'influence de la température, le pic correspondant au plan (0 0 6) a une intensité similaire pour les trois fréquences de laser. Une fois encore, les FWHM sont proches avec une variation de $\pm$ 0,15° entre la plus haute et la plus faible valeur. Ainsi, la fréquence laser semble avoir un faible impact sur la qualité cristalline de la couche déposée sur Al_2O_3.

Analyse AFM

Les images AFM des échantillons sont regroupées figure 3.37.

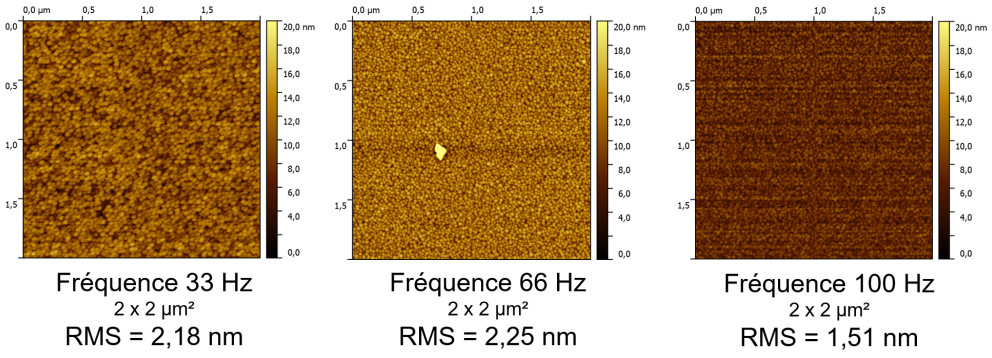


FIGURE 3.37 – Images AFM (2 x 2 μm^2) de la morphologie de surface des couches de $LiNbO_3$ en fonction de la fréquence laser (Hz) et rugosité RMS (nm).

Contrairement à l'étude précédente, la fréquence laser influence la rugosité de la couche. La rugosité et la taille des grains diminuent avec l'augmentation de la fréquence laser. En effet, comme vu précédemment, l'augmentation de la fréquence laser entraine une diminution de la durée entre deux ablations de la cible. La croissance de nombreux petits grains est favorisée contrairement à une durée plus importante entre deux ablations pour laquelle la croissance de peu de grains de grande taille est favorisée [3]. De fait, la rugosité est plus faible pour une haute fréquence laser.

Conclusion

La fréquence du laser semble avoir une faible influence sur la qualité cristalline de la couche. En effet, pour les trois fréquences étudiées (33, 66 et 100 Hz), les couches obtenues sont orientées préférentiellement suivant le plan (0 0 6) avec une faible désorientation des cristallites suivant ce plan.

La rugosité semble toutefois diminuer avec l'augmentation de la fréquence. De plus, la taille des grains diminue avec l'augmentation de la fréquence laser. Ce résultat a été observé précédemment pour le dépôt sur substrat $LiNbO_3$. En effet, l'augmentation de la fréquence laser entraine une diminution du temps entre deux ablations de la cible. La probabilité de croissance par petits ilots (mécanismes similaires à la croissance de couches polycristallines) est favorisée [3].

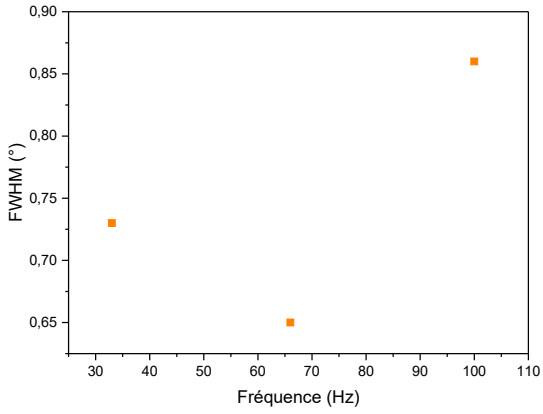


FIGURE 3.38 – Evolution de la déformation de la FWHM (°) en fonction de la fréquence laser (Hz).

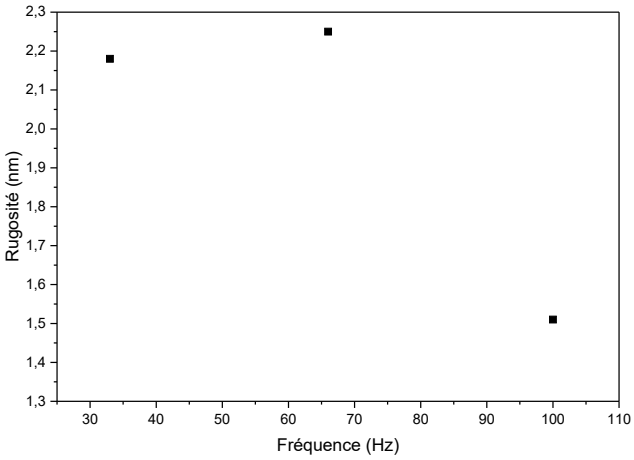


FIGURE 3.39 – Evolution de la rugosité de la couche (nm) en fonction de la fréquence laser (Hz).

3.2.2.4 Conclusion de l'étude

De manière similaire à l'étude de l'influence des paramètres de dépôt sur la croissance de la couche de $LiNbO_3$, l'influence de la température de consigne et de la fréquence laser sur la croissance d'une couche sur substrat Al_2O_3 a été étudié.
Les résultats des analyses effectuées sont regroupés dans le tableau bilan 3.21.

TABLEAU 3.21 – FWHM (°) et rugosité RMS (nm) de la couche en fonction de la variation d'un paramètre de dépôt.

Conditions de dépôt		FWHM (°)	Rugosité RMS (nm)
Consigne de chauffage (%)	28	1,31	9,42
	34	0,73	2,06
	40	0,57	4,11
Fréquence (Hz)	33	0,73	2,06
	66	0,64	1,75
	100	0,86	1,39

La température de consigne influence la qualité cristalline. Pour une trop faible valeur, la qualité diminue. Cependant, pour une trop forte valeur, la rugosité augmente. Pareillement, la fréquence laser influence la rugosité des couches. Pour une fréquence élevée, la formation de plus petits grains de petites tailles permet de réduire la rugosité. Ainsi une haute fréquence laser intermédiaire semble être optimale car pour les applications acoustiques, il est important d'avoir une faible rugosité et surtout une absence de particules.
Les couches obtenues sont de bonne qualité cristalline et de rugosité similaire à d'autres travaux réalisés sur substrats Al_2O_3 Z-cut (Tab. 3.22).

TABLEAU 3.22 – Comparaison de qualité cristalline et la rugosité des couches étudiées par rapport à l'état de l'art.

Technique de dépôt	**Substrat**	**Épaisseur (nm)**	**FWHM (°)**	**Rugosité RMS (nm)**	**Référence**
PLD	Al_2O_3(0 0 1)	200	2,06	0,73 - 5,78	Etude en cours (Chauffage 34%)
PLD	Al_2O_3(0 0 1)	200	0,64	1,75	Etude en cours (Fréquence 66 Hz)
PLD	Al_2O_3(0 0 1)	80	0,1	2	[4]
MOCVD	Al_2O_3(0 0 1)	150-170	0,05	1,4	[5]
ALD	Al_2O_3(0 0 1)	128	1,05,	1,3	[27]

3.2.3 Etude de l'influence de l'orientation cristalline du substrat

3.2.3.1 Présentation de l'étude

Le $LiNbO_3$ étant anisotrope, il est avantageux de pouvoir contrôler son orientation de croissance. Au cours de la première étude sur substrats $LiNbO_3$ de différents plans de coupe, des couches de haute qualité cristalline mais ayant des morphologies et donc des rugosités différentes ont été obtenues.

De manière similaire, pour cette étude, trois plans de coupe de substrats Al_2O_3 seront étudiés : X-cut (1 1 0), Y-cut (1 0 0) et Z-cut (0 0 1). Une croissance de couches minces de $LiNbO_3$ sur substrats Al_2O_3 Z-cut par PLD permet une croissance épitaxiale de $LiNbO_3$ (0 0 1). De même, une croissance épitaxiale a été démontrée sur substrat Al_2O_3 X-cut ([28],[29],[30],[31]). Cependant, sur substrat Al_2O_3 Y-cut, aucune épitaxie n'a été réalisée par PLD [32]. Malgré tout, deux relations d'épitaxie ont été mises en évidence théoriquement : une croissance de $LiNbO_3$ (1 0 0) et (0 0 1) [33]. Expérimentalement, des souscouches de texturation (avec accord de maille comme par exemple le ZnO) sont utilisées pour réaliser une croissance de $LiNbO_3$ (1 1 0) [34].

Pour cette étude, 200 nm de $LiNbO_3$ sont déposés via PLD sur des substrats de Al_2O_3 de 100 mm de diamètre de plans de coupe X-cut, Y-cut et Z-cut. Les conditions de dépôt sont les suivantes (Tab. 3.23) :

TABLEAU 3.23 – Conditions de dépôt des couches de $LiNbO_3$ par PLD pour l'étude de l'influence du plan de coupe du substrat Al_2O_3 sur la croissance de la couche.

Laser	KrF-Excimer
Longueur d'onde	248 nm
Fluence	2,1 J.cm^{-2}
Fréquence	100 Hz
Température du substrat	520 - 575°C
Distance cible-substrat	6 cm
Pression en oxygène	0,2 mbar
Vitesse de dépôt	20 nm.min^{-1}
Composition de la cible	Stoechiométrique
Taille de la cible	165 mm
Densité de la cible	$> 90\%$
Substrats	Al_2O_3 X, Y, Z-cut

La même cible que pour les études précédentes a été utilisée. La qualité cristalline des couches dont l'orientation de croissance, la présence de phase non stoechiométrique et la désorientation des grains est étudié par analyse XRD. De plus, tous les échantillons ont été analysés par AFM (2 x 2 μm^2) afin d'évaluer la rugosité des couches.

3.2.3.2 Propriétés structurales - Analyse XRD

Un scan symétrique coplanaire est réalisé afin d'étudier la présence de phase secondaire et l'orientation de croissance des couches. Les profils XRD des couches déposées sur Al_2O_3 sont données en figure 3.40. L'interprétation des scans symétriques est réalisée avec la fiche ICDD 00-046-1212 [21] (la fiche ICCD du Al_2O_3 utilisée est donnée en annexe II).

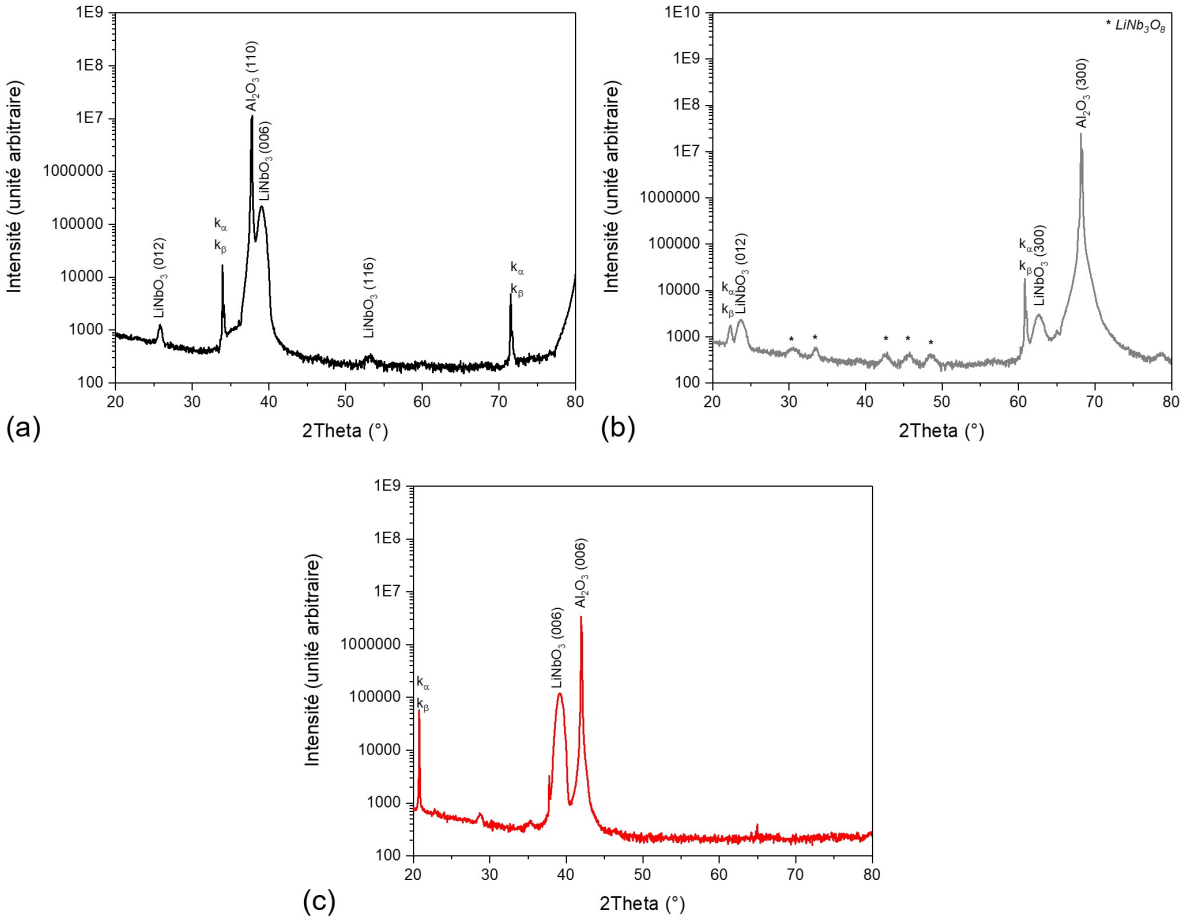


FIGURE 3.40 – Diagramme XRD des couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrats Al_2O_3 X-cut, Y-cut et Z-cut.

Comme attendu, les couches de $LiNbO_3$ déposées sur Al_2O_3 X-cut et Zcut semblent monophasées et orientées préférentiellement. Dans les deux cas, des couches (0 0 6) sont obtenues.
La couche déposée sur Y-cut est polycristalline. En effet, les pics de diffractions attribués aux plans cristallins (0 1 2), (2 0 2), (2 0 2) et (0 2 4) et (3 0 0) sont identifiés. De plus, un pic de diffraction à l'angle 45° est attribué à la phase secondaire $LiNb_3O_8$.

La désorientation des cristallites selon les plans de croissance (0 0 6) (pour le saphir X-cut et Z-cut) et (0 1 2) (pour le saphir Y-cut) est étudié via analyse Rocking Curve. Les valeurs des FWHM sont données dans le tableau3.24.

TABLEAU 3.24 – FWHM (°) de la Rocking Curve de la couche et du substrat en fonction du plan de coupe.

Substrat	**Al_2O_3**	**FWHM (°)**	**$LiNbO_3$**	**FWHM (°)**
X-cut	(1 1 0)	0,023	(0 0 6)	0,85
Y-cut	(3 0 0)	0,027	(0 1 2)	6,29
Z-cut	(0 0 6)	0,023	(0 0 6)	0,75

Les FWHM des RC des couches déposées sur substrat saphir X-cut et Z-cut sont inférieures à 1°. Cette valeur est semblable aux couches texturées préférentiellement [27]. La FWHM de la couche déposée sur Y-cut est supérieure à 5°, caractéristique des couches polycristallines avec orientation préférentielle [35]. En complément, une analyse Phi-scan pourrait être réalisée afin de conclure sur la présence ou non de variants. En effet, lors de la croissance de $LiNbO_3$ sur substrat saphir, des variants peuvent être identifiés indépendamment de la technique de dépôt ([22],[19],[36],[37],[38]).

3.2.3.3 Propriétés morphologiques - Analyse AFM

Les images AFM des échantillons sont regroupées figure 3.41.

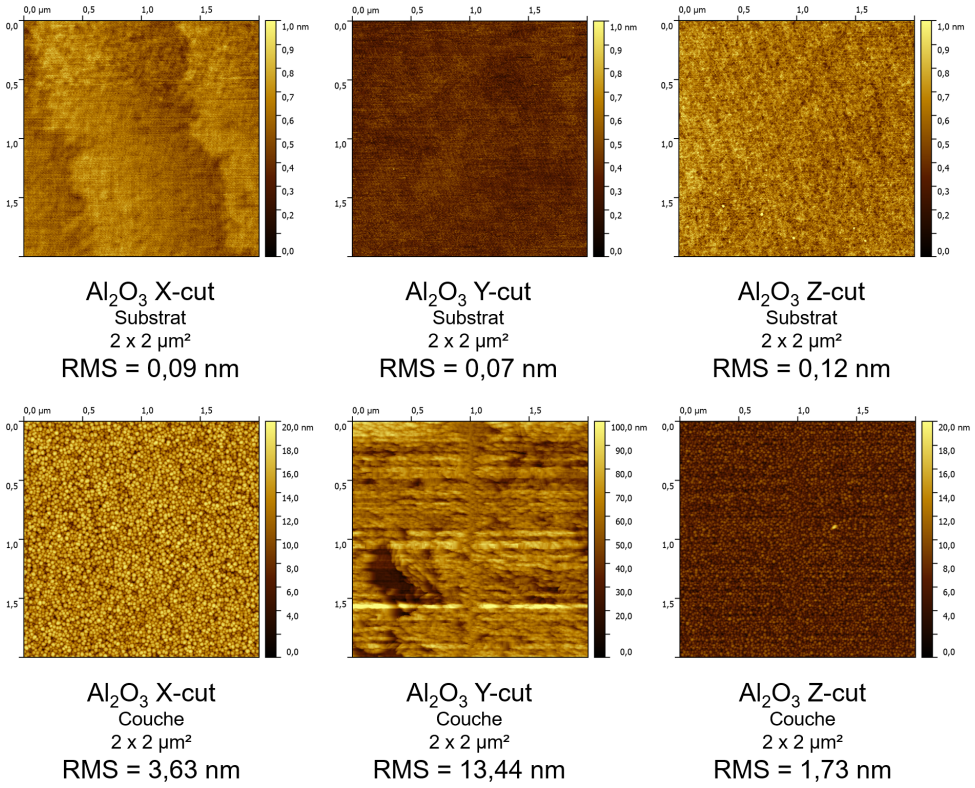


FIGURE 3.41 – Images AFM (2 x 2 μm^2) de la morphologie de surface des couches de $LiNbO_3$ en fonction de l'orientation du substrat et rugosité RMS (nm).

Les rugosité RMS des substrats nus et des couches sont regroupées dans le tableau 3.25.

Tableau 3.25 – Rugosité RMS (nm) des substrats de Al2O3 nu et des couches de $LiNbO_3$ en fonction de l'orientation du substrat.

Substrat	**R_{RMS} substrat (nm)**	**R_{RMS} $LiNbO_3$ (nm)**	**Augmentation**
Al_2O_3 X-cut	0,09	3,63	+ 3,54
Al_2O_3 Y-cut	0,07	13,44	+ 13,37
Al_2O_3 Z-cut	0,12	1,73	+ 1,61

La rugosité et l'état de surface des substrats sont étudiés avant dépôt. Après le polissage des substrats par le fabricant, des irrégularités de surface peuvent être obtenues [8]. A l'échelle atomique, ces irrégularités peuvent être source d'une mauvaise croissance des premières monocouches lors du dépôt. Une solution pour obtenir une surface lisse à l'échelle atomique consiste à réaliser un traitement thermique du substrat avant dépôt afin de mettre en évidence les marches atomiques [39].
Sur l'image AFM du substrat X-cut, les marches atomiques sont visibles. Elles devraient permettre de limiter les défauts d'interface et donc d'optimiser la qualité cristalline de la couche déposée. Sur les substrats Y-cut et Z-cut, les marches atomiques ne sont pas visibles.

Les rugosités RMS des substrats saphir sont inférieures à 0,15 nm. Les valeurs avant dépôt sont proches des substrats nus de $LiNbO_3$ étudiés en début de chapitre.

Après dépôt, aucune particule n'est présente à la surface des couches. Pour celles déposées sur substrat X-cut et Z-cut, les grains sont ronds et la rugosité inférieure à 2,5 nm. Les valeurs des rugosités sont caractéristiques de couches épitaxiées réalisées par PLD [4]. L'augmentation de rugosité la plus faible est pour l'échantillon sur saphir Z-cut. Cela correspond aussi à la plus faible FWHM.
La couche déposée sur substrat Y-cut possède la morphologie la plus atypique. En effet, les grains ne sont pas ronds mais semblent être orientés selon des plans différents. De plus, cette couche est la seule polycristalline. Une rugosité plus forte était attendue et est obtenue.

3.2.3.4 Conclusion de l'étude

Comme pour la croissance sur substrats $LiNbO_3$, la morphologie de la couche et sa rugosité sont fonction du plan de coupe du substrat Al_2O_3. De plus, la rugosité est intimement liée à la qualité cristalline. Les résultats des analyses effectuées sont regroupés dans le tableau bilan 3.26.

Tableau 3.26 – FWHM (°) et rugosité RMS (nm) de la couche en fonction du plan de coupe du substrat.

Substrat	**FWHM (°)**		**Rugosité RMS (nm)**
Al_2O_3 X-cut	(0 0 6)	0,85	3,63
Al_2O_3 Y-cut	(0 1 2)	6,29	13,44
Al_2O_3 Z-cut	(0 0 6)	0,75	1,73

Des couches texturées préférentiellement ont été déposées sur les substrats Al_2O_3 X-cut et Z-cut. Sur ces deux orientations, la croissance de la couche est effectuée suivant la famille de plan {0 0 1}. En figure 3.42 sont schématisées les éventuelles relations cristallographiques entre le plan (0 0 1) du $LiNbO_3$ pour des substrats Al_2O_3 X-cut et Z-cut.

Pour la croissance sur substrat Al_2O_3 Z-cut, un seul arrangement cristallographique semble possible. Cependant, pour une croissance sur Al_2O_3 X-cut, deux configurations de croissance semblent possibles. Une analyse XRD en Phi-scan pourrait permettre de mettre en évidence ces deux configurations, représentées par des variants.

Sur ces deux échantillons, la rugosité de la couche finale est faible (inférieure à 5 nm) et l'augmentation de rugosité par rapport au substrat inférieur à 4 nm. Ces valeurs sont caractéristiques de couches épitaxiales ([4],[5]).
Les couches déposées sur substratsAl_2O_3 Y-cut sont polycristallines. Une phase secondaire semble aussi être observée via XRD. La rugosité la plus importante est obtenue pour cette couche avec plus de 10 nm. Toutefois, cette valeur est cohérente avec les valeurs de couches polycristallines ([6],[7]).

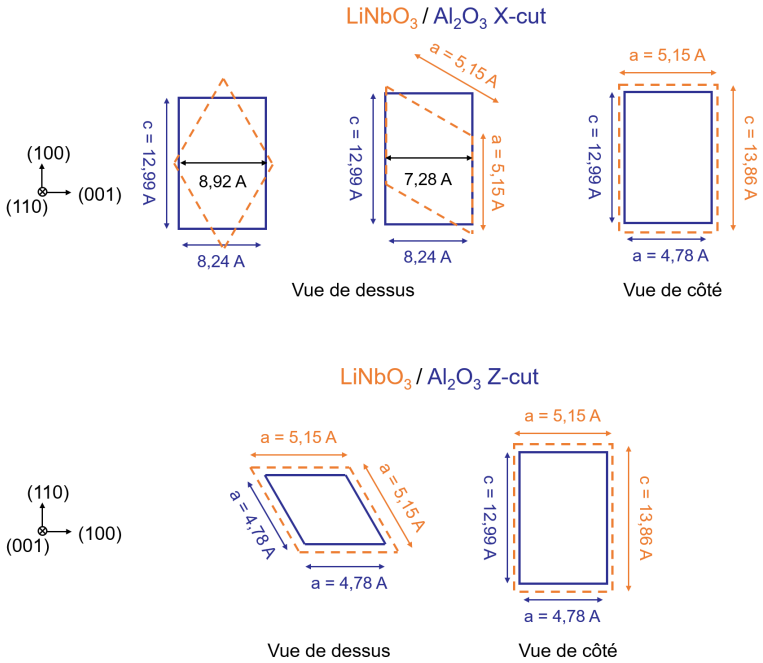


FIGURE 3.42 – Eventuelles relations de croissance de niobate de lithium en couche mince sur substrat saphir X-cut et Z-cut.

3.2.4 Conclusion de l'étude des dépôts sur substrats Al_2O_3

Dans un premier temps, l'influence des paramètres opératoires sur la croissance des couches a été étudiée. La qualité cristalline de la couche est fortement influencée par la température de consigne et sa rugosité par la fréquence laser. Cependant, des particules ont été observées et leur densité et taille semblent être aussi liées, dans une moindre mesure, aux paramètres opératoires. Les conclusions de cette étude sont similaires à celle réalisée sur substrat $LiNbO_3$ X-cut.

Dans un second temps, les relations de croissance de couche de $LiNbO_3$ sur substrat saphir X-cut, Y-cut et Z-cut ont été mises en évidence. Contrairement à l'homoépitaxie réalisée en début de chapitre sur substrats $LiNbO_3$, une hétéroépitaxie de $LiNbO_3$ (0 0 1) est réalisée sur substrat saphir X-cut et Z-cut tandis que des couches polycristallines sont obtenues sur substrats Y-cut. Des mesures supplémentaires de Phi-scan ou de cartographies RSM pourraient être réalisées pour déterminer les relations d'épitaxies.
Une fois de plus, la qualité cristalline est corrélée à la rugosité des couches. Ainsi, la couche polycristalline déposée sur substrat saphir Y-cut est plus rugueuse que les couches épitaxiées sur substrats X-cut et Z-cut.

Conclusion

Pour des substrats monocristallins de $LiNbO_3$ ou de Al_2O_3, la qualité cristalline, la morphologie des grains et la rugosité ont été étudiées en fonction des paramètres de dépôts et du plan de coupe du substrat. En effet, sur des substrats de $LiNbO_3$ X-cut, Ycut ou Z-cut, la rugosité et l'état de surface des couches déposées par PLD est différente. Malgré tout, les couches obtenues sont épitaxiées (hormis sur Y-cut) et leur qualité cristalline proche de celle du substrat.
Cependant, sur substrats Al_2O_3 les relations de croissance moins évidentes que sur substrats $LiNbO_3$ ont été mises en évidence. Ainsi, une couche de haute qualité cristalline orientée (0 0 1) a été réalisée sur les substrats X-cut et Z-cut. Les couches obtenues étaient peu rugueuses contrairement à la couche polycristalline déposés sur substrats Y-cut.

Le dépôt de couches minces de $LiNbO_3$ peut être encore optimisé via des traitements avant dépôt (comme la révélation des marches atomiques) ou après dépôt (comme par recuit). Dans le cas où une sous-couche de texturation est utilisée, de potentielles propriétés conductrices pourraient être favorables pour les applications acoustiques de type BAW.

A cause de l'anisotropie des propriétés piézoélectriques du matériau, il est important de pouvoir contrôler l'orientation de croissance du $LiNbO_3$ en fonction des besoins et de l'application visée. Un matériau candidat pour cela est le $LiTaO_3$. Matériau piézoélectrique utilisé pour les applications SAW, il possède une structure cristalline proche du $LiNbO_3$ et la croissance de couches minces de niobate de lithium semble suivre le plan de coupe du substrat pour les orientations X-cut [40] et Z-cut [26] mais aussi Y-cut [40].

Pour les deux substrats utilisés, des conclusions similaires ont été tirées. Tout d'abord, l'influence de la température de dépôt et de la fréquence de pulsation laser est mise en évidence. Indépendamment du substrat, une fréquence plus élevée permet de diminuer la rugosité de surface de la couche. Contrairement à l'augmentation de la température de chauffage qui entraine une augmentation de la rugosité.

Dans le chapitre suivant, des couches minces de $LiNbO_3$ déposées par PLD sur souscouche conductrices seront étudiées. Cette électrode inférieure permettra de réaliser des caractérisations piézoélectriques et ferroélectriques comme des cycles d'hystérésis, des caractérisations sur HBAR et une intégration en résonateurs de type BAW FBAR.

Bibliographie

[1] *The Correct Material for Infrared (IR) Applications*. adresse : https://www.edmundoptics.eu/knowledge-center/application-notes/optics/the-correct-material-for-infrared-applications/.

[2] *TYDEX Lithium Niobate*. adresse : http://www.tydexoptics.com/materials1/materials_for_nonlinear_optics/lithium_niobate/.

[3] L. Guan, D. Zhang, X. Li et Z.-H. Li, « Role of pulse repetition rate in film growth of pulsed laser deposition, » *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, t. 266, n° 1, p. 57-62, jan. 2008. DOI : 10.1016/j.nimb.2007.10.011.

[4] P. Aubert, G. Garry, R. Bisaro, J. Olivier, J. Garcia Lopez et C. Urlacher, « Epitaxial growth of LiNbO3 thin films on (001) sapphire by Pulsed Laser Deposition, » *Microelectronic Engineering*, t. 29, n° 1-4, p. 107-110, déc. 1995. DOI : 10.1016/0167-9317(95)00125-5.

[5] S. Lee et R. Feigelson, « Reduced optical losses in MOCVD grown lithium niobate thin films on sapphire by controlling nucleation density, » *Journal of Crystal Growth*, t. 186, n° 4, p. 594-606, mars 1998. DOI : 10.1016/S0022-0248(97)00593-9.

[6] C. Zhou, Y. Yang, J. Zhan, T. Ren, X. Wang et S. Tian, « Surface acoustic wave characteristics based on c-axis (006) LiNbO3 /diamond/silicon layered structure, » *Applied Physics Letters*, t. 99, n° 2, p. 022 109, juill. 2011. DOI : 10.1063/1.3609780.

[7] E. Dogheche, V. Sadaune, X. Lansiaux, D. Remiens et T. Gryba, « Thick LiNbO3 layers on diamond-coated silicon for surface acoustic wave filters, » *Applied Physics Letters*, t. 81, n° 7, p. 1329-1331, août 2002. DOI : 10.1063/1.1501156.

[8] M. Yoshimoto, T. Maeda, T. Ohnishi et al., « Atomic-scale formation of ultrasmooth surfaces on sapphire substrates for high-quality thin-film fabrication, » *Applied Physics Letters*, t. 67, n° 18, p. 2615-2617, oct. 1995. DOI : 10.1063/1.114313.

[9] L. Yuling, T. Baimei et S. Ming, « Surface cleaning method after carrying out chemical-mechanical polishing (CMP) on lithium niobate wafer in alkalinity, » CN101972754B, 2010.

[10] X. Wang, Y. Liang, S. Tian, W. Man et J. Jia, « Oxygen pressure dependent growth of pulsed laser deposited LiNbO3 films on diamond for surface acoustic wave device application, » *Journal of Crystal Growth*, t. 375, p. 73-77, juill. 2013. DOI : 10.1016/j.jcrysgro.2013.04.020.

[11] M. Khan, L. Braic, Y. AlSalik et H. Idriss, « Growth of epitaxial strontium titanate films on germanium substrates using pulsed laser deposition, » *Applied Surface Science*, t. 542, p. 148 601, mars 2021. DOI : 10.1016/j.apsusc.2020.148601.

[12] Y. Zhang, L. Guilbert, P. Bourson, K. Polgár et M. Fontana, « Characterization of short-range heterogeneities in sub-congruent lithium niobate by micro-Raman spectroscopy, » *Journal of Physics : Condensed Matter*, t. 18, n° 3, p. 957-963, jan. 2006. DOI : 10.1088/0953-8984/18/3/013.

[13] U. Schlarb, S. Klauer, M. Wesselmann, K. Betzler et M. Whlecke, « Determination of the Li/Nb ratio in lithium niobate by means of birefringence and Raman measurements, » *Applied Physics A Solids and Surfaces*, t. 56, n° 4, p. 311-315, avr. 1993. DOI : 10.1007/BF00324348.

[14] G. Malovichko, V. Grachev, E. Kokanyan et al., « Characterization of stoichiometric LiNbO3 grown from melts containing K2O, » *Applied Physics A Solids and Surfaces*, t. 56, n° 2, p. 103-108, fév. 1993. DOI : 10.1007/BF00517674.

[15] M. Leidinger, S. Fieberg, N. Waasem, F. Kühnemann, K. Buse et I. Breunig, « Comparative study on three highly sensitive absorption measurement techniques characterizing lithium niobate over its entire transparent spectral range, » *Optics Express*, t. 23, n° 17, p. 21 690-21 705, août 2015, Publisher : Optical Society of America. DOI : 10.1364/OE.23.021690.

[16] ICDD, *PDF#04-009-5526*, jan. 2011.

[17] H. Akazawa et M. Shimada, « Mechanism for LiNb3O8 phase formation during thermal annealing of crystalline and amorphous LiNbO3 thin films, » *Journal of Materials Research*, t. 22, n° 6, p. 1726-1736, juin 2007. doi : 10.1557/JMR.2007.0208.

[18] Y. Shibata, K. Kaya, K. Akashi, M. Kanai, T. Kawai et S. Kawai, « Epitaxial growth of LiNbO3 thin films by excimer laser ablation method and their surface acoustic wave properties, » *Applied Physics Letters*, t. 61, n° 8, p. 1000-1002, août 1992. doi : 10.1063/1.107774.

[19] H. Lam, J. Dai et H. Chan, « Orientation controllable deposition of LiNbO3 films on sapphire and diamond substrates for surface acoustic wave device application, » *Journal of Crystal Growth*, t. 268, n° 1-2, p. 144-148, juill. 2004. doi : 10.1016/j.jcrysgro.2004.04.111.

[20] M. Razip Wee, M. Addouche, K. Siow et al., « Guiding and confinement of interface acoustic waves in solid-fluid pillar-based phononic crystals, » *AIP Advances*, t. 6, n° 12, p. 121 703, déc. 2016. doi : 10.1063/1.4968609.

[21] ICDD, *PDF#00-046-1212*, jan. 1996.

[22] S.-H. Lee, T. Song, T. Noh et J.-H. Lee, « Low-temperature growth of epitaxial LiNbO3 films on sapphire (0001) substrates using pulsed laser deposition, » *Applied Physics Letters*, t. 67, n° 1, p. 43-45, juill. 1995. doi : 10.1063/1.115486.

[23] Y. Shibata, N. Kuze, M. Matsui, M. Kanal et T. Kawai, « High resolution X-Ray diffraction analysis of piezoelectric LiNbO3 films, » *MRS Proceedings*, t. 401, p. 273, 1995. doi : 10.1557/PROC-401-273.

[24] S. Kilburger, E. Millon, P. Di Bin, A. Boulle, R. Guinebretière et C. Di Bin, « Properties of LiNbO3 based heterostructures grown by pulsed-laser deposition for optical waveguiding application, » *Thin Solid Films*, t. 518, n° 16, p. 4654-4657, juin 2010. doi : 10.1016/j.tsf.2009.12.052.

[25] N. Courjal, M.-P. Bernal, A. Caspar et al., « Lithium niobate optical waveguides and microwaveguides, » in *Emerging Waveguide Technology*, K. You, éd., InTech, août 2018, isbn : 978-1-78923-492-3 978-1-78923-493-0. doi : 10.5772/intechopen.76798.

[26] Y. Shibata, N. Kuze, K. Kaya, M. Matsui, M. Kanai et T. Kawai, « Piezoelectric LiNbO3 and LiTaO3 films for SAW device applications, » t. 1, San Antonio : IEEE, 1996, p. 247-254. doi : 10.1109/ULTSYM.1996.583968.

[27] E. Østreng, H. Sønsteby, T. Sajavaara, O. Nilsen et H. Fjellvag, « Atomic layer deposition of ferroelectric LiNbO3, » *J. Mater. Chem. C*, t. 1, n° 27, p. 4283-4290, 2013. doi : 10.1039/C3TC30271G.

[28] Y. Shibata, K. Kaya, K. Akashi, M. Kanai, T. Kawai et S. Kawai, « Epitaxial growth and surface acoustic wave properties of lithium niobate films grown by pulsed laser deposition, » *Journal of Applied Physics*, t. 77, n° 4, p. 1498-1503, fév. 1995. doi : 10.1063/1.358900.

[29] J. Dai, H. Lam, Q. Li, J. Wang, H. Chan et C. Choy, « Structural characterization and electron-energy-loss spectroscopic study of pulsed laser deposited LiNbO3 films on a-sapphire, » *Journal of Applied Physics*, t. 96, n° 11, p. 6319-6322, déc. 2004. doi : 10.1063/1.1806993.

[30] D.-W. Kim, S.-H. Lee et T. Noh, « Structural and nonlinear optical properties of epitaxial LiNbO3 films grown by pulsed laser deposition, » *Materials Science and Engineering : B*, t. 56, n° 2-3, p. 251-255, nov. 1998. doi : 10.1016/S0921-5107(98)00240-2. (visité le 05/07/2019).

[31] S.-H. Lee, T. Noh et J.-H. Lee, « Control of epitaxial growth of pulsed laser deposited LiNbO3 films and their electro-optic effects, » *Applied Physics Letters*, t. 68, n° 4, p. 472-474, jan. 1996. doi : 10.1063/1.116417.

[32] A. Bartasyte, S. Margueron, T. Baron, S. Oliveri et P. Boulet, « Toward high-quality epitaxial LiNbO3 and LiTaO3 thin films for acoustic and optical applications, » *Advanced Materials Interfaces*, t. 4, n° 8, p. 1 600 998, 2017. doi : 10.1002/admi.201600998.

[33] N. Fujimura, M. Kakinoki, H. Tsuboi et T. Ito, « LiNbO3 film with a new epitaxial orientation on R-cut sapphire, » *Journal of Applied Physics*, t. 75, n° 4, p. 2169-2176, fév. 1994. doi : 10.1063/1.356277.

[34] Y. Shibata et N. Kuze, « Surface acoustic wave functional wave, » US6259186B1, 1998.

[35] L. Sauze, N. Vaxelaire, D. Rouchon et al., « Effect of the annealing treatment on the physical and structural properties of LiNbO3 thin films deposited by radio-frequency sputtering at room temperature, » *Thin Solid Films*, t. 726, p. 138 660, mai 2021. doi : 10.1016/j.tsf.2021.138660.

[36] A. Wernberg et H. Gysling, « MOCVD deposition of epitaxial lithium niobate, LiNbO3, thin films using the single source precursor lithium niobium ethoxide, LiNb(OEt)6, » *Chemistry of Materials*, t. 5, n° 8, p. 1056-1058, août 1993. DOI : 10.1021/cm00032a002.

[37] K. Nashimoto, H. Moriyama et E. Osakabe, « Control of crystallinity in sol-gel derived epitaxial LiNbO3 thin films on sapphire, » *Japanese Journal of Applied Physics*, t. 35, n° Part 1, No. 9B, p. 4936-4940, sept. 1996. DOI : 10.1143/JJAP.35.4936.

[38] K. Matsubara, S. Niki, M. Watanabe, P. Fons, K. Iwata et A. Yamada, « Growth of LiNbO3 epitaxial films by oxygen radical-assisted laser molecular beam epitaxy, » *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, t. 69, n° 7, S679-S681, déc. 1999. DOI : 10.1007/s003390051504.

[39] W. Braun, M. Jäger, G. Laskin et al., « In situ thermal preparation of oxide surfaces, » *APL Materials*, t. 8, n° 7, p. 071 112, juill. 2020. DOI : 10.1063/5.0008324.

[40] Y. Sakashita et H. Segawa, « Preparation and characterization of LiNbO3 thin films produced by chemical-vapor deposition, » *Journal of Applied Physics*, t. 77, n° 11, p. 5995-5999, juin 1995. DOI : 10.1063/1.359183.

Chapitre 4

Elaboration par PLD de $LiNbO_3$ sur couches conductrices

Table des matières

Introduction . . . 135
4.1 Présentation de l'étude . . . 136
4.2 Etude des propriétés des couches minces de $LiNbO_3$ déposées sur Pt / $LiNbO_3$ X et Y-cut . . . 139
4.2.1 Propriétés structurales - Analyse XRD . . . 139
4.2.1.1 Scan symétrique . . . 139
4.2.1.2 IP-RSM . . . 140
4.2.1.3 Phi-scan . . . 141
4.2.2 Composition chimique - Analyse ToF-SIMS . . . 142
4.2.3 Propriétés morphologiques . . . 142
4.2.3.1 Analyse AFM . . . 142
4.2.3.2 Observation MEB . . . 143
4.2.4 Conclusion de l'étude des couches minces de $LiNbO_3$ déposées sur Pt / $LiNbO_3$ X et Y-cut . . . 144
4.3 Etude des propriétés des couches minces de $LiNbO_3$ déposées sur Pt / Al_2O_3 X, Y et Z-cut . . . 146
4.3.1 Propriétés structurales - Analyse XRD . . . 146
4.3.1.1 Scan symétrique . . . 146
4.3.1.2 IP-RSM . . . 147
4.3.1.3 Phi-scan . . . 148
4.3.2 Composition chimique - Analyse ToF-SIMS . . . 149
4.3.3 Propriétés morphologiques . . . 150
4.3.3.1 Analyse AFM . . . 150
4.3.3.2 Observation MEB . . . 151
4.3.4 Conclusion de l'étude des couches minces de $LiNbO_3$ déposées sur Pt / Al_2O_3 X, Y et Z-cut . . . 152
4.4 Etude préliminaire des propriétés de couche mince de $LiNbO_3$ déposée sur RuO_2 / Ru / Si . . . 154
4.4.1 Propriétés structurales - Analyse XRD . . . 154
4.4.2 Composition chimique - Analyse ToF-SIMS . . . 155
4.4.3 Conclusion de l'étude préliminaire des propriétés de couche mince de $LiNbO_3$ déposée sur RuO_2 / Ru / Si . . . 155
4.5 Etude des propriétés de couche mince de $LiNbO_3$ déposée sur Pt / Si . . . 156
4.5.1 Propriétés structurales - Analyse XRD . . . 156
4.5.1.1 Scan symétrique . . . 156
4.5.1.2 IP-RSM . . . 157
4.5.1.3 Figure de pôle . . . 158
4.5.2 Composition chimique - Analyse ToF-SIMS . . . 158
4.5.3 Propriétés morphologiques . . . 159
4.5.3.1 Analyse AFM . . . 159

4.5.3.2 Observation MEB 160
4.5.4 Conclusion de l'étude des propriétés de couche mince de $LiNbO_3$ déposée sur Pt / Si 161
4.6 Caractérisations électriques et intégration 162
4.6.1 Cycles ferroélectriques 162
4.6.2 Mesures RF 162
4.6.3 Intégration FBAR 165
4.6.4 Conclusions des caractérisations électriques des couches de $LiNbO_3$ 166
Conclusion 167

Introduction

Dans le chapitre précédent, des couches minces de $LiNbO_3$ déposées sur substrats $LiNbO_3$ et Al_2O_3 nus ont été étudiées. Sans électrode inférieure, de telles couches pourraient être utiles pour les applications acoustiques de surface (SAW). Les couches obtenues à l'issue de ces différentes études n'étaient pas optimisées. La préparation de surface du substrat, les paramètres de dépôt et des potentiels traitement de surface après dépôt doivent être étudiés afin de pouvoir réaliser des couches pouvant être intégrées pour applications acoustiques.
Les résonateurs acoustiques à onde de surface (SAW) sont plus simples de réalisation car ils ne nécessitent pas d'électrode inférieure. Ainsi, un seul niveau de gravure est nécessaire : celle de l'électrode supérieure. Cependant, leurs performances (bande passante et fréquence de résonance) sont inférieures aux résonateurs à ondes acoustiques de volume (BAW). Afin de pouvoir réaliser un résonateur BAW, les couches de $LiNbO_3$ doivent être déposées sur une couche conductrice. Dans un second temps, une électrode supérieure est déposée et gravée.

Pour la synthèse de $LiNbO_3$, une croissance sur couche métallique conductrice (généralement polycristalline) peut entrainer des problèmes sous-jacents tels que le contrôle de la stoechiométrie. En effet, la diffusion des atomes de lithium dans une couche Polycristalline est plus importante que dans un monocristal céramique (comme les substrats saphir). Pour cette étude, deux électrodes sont envisagées : le ruthénium et le platine. La couche conductrice doit aussi permettre une croissance préférentielle de la couche de $LiNbO_3$ et elle doit notamment avoir une forte impédance acoustique afin de permettre de confiner les ondes acoustiques dans la couche piézoélectrique [1].

Afin d'évaluer leurs propriétés piézoélectriques et ferroélectriques, des couches de $LiNbO_3$ de 200 nm sont déposées sur une électrode de ruthénium sur substrat silicium ou de platine elle-même déposée sur des substrats $LiNbO_3$, Al_2O_3 et silicium. Des substrats $LiNbO_3$ de plans de coupe X-cut et Y-cut sont utilisés car le coefficient de couplage associé à ces plans de coupe est élevé [2], permettant d'obtenir une grande bande passante [3]. Trois plans de coupe de substrat Al_2O_3 X-cut, Y-cut et Z-cut et un substrat silicium (1 1 1) sont utilisés. Tous les substrats ont un diamètre de 100 mm.

Pour cette étude, la couche de $LiNbO_3$ est déposée sur une couche conductrice (électrode) métallique et non sur un monocristal (substrat). Dans ces conditions, la qualité cristalline des couches pourra être plus faible : le $LiNbO_3$ pourrait être polycristallin et une phase secondaire pourrait être présente. De fait, l'état de surface pourra être non lisse avec potentiellement des défauts dans la couche due à la différence de CTE entre la couche et le substrat. Ceci pouvant entrainer la formation de fissures ou une rugosité importante. Dans le chapitre précédent, des homoépitaxies ont été obtenues et des couches de hautes qualités cristallines sur substrats saphir. Ici, l'utilisation d'une couche métallique intermédiaire pourrait modifier la croissance de la couche de sorte que son orientation préférentielle soit différente de celle du substrat. Il serait alors possible d'obtenir des couches de niobate de lithium orientées autre que Zcut et ainsi donner des performances piézoélectriques différentes. Une couche orientée X-cut pourrait être intéressante pour réaliser des résonateurs à ondes acoustiques de volume (BAW).

Les propriétés structurales, chimiques et morphologiques sont systématiquement étudiées. Enfin, les propriétés piézoélectriques des couches seront évaluées via la fabrication d'un résonateur à ondes acoustiques de volume de type FBAR (Thin Film Bulk Acoustic wave Resonator).

4.1 Présentation de l'étude

Des couches de $LiNbO_3$ de 200 nm d'épaisseur ont été déposées par PLD sur une électrode inférieure (Ru ou Pt) afin de pouvoir évaluer les propriétés piézoélectriques et ferroélectriques des couches de $LiNbO_3$. Les échantillons ont été réalisés par l'équipementier SOLMATES au Pays-Bas. Différentes structures ont été réalisées (Fig. 4.1) :

— $LiNbO_3$ / Pt / TiN / $LiNbO_3$ X et Y-cut

— $LiNbO_3$ / Pt / TiN / Al_2O_3 X, Y et Z-cut

— $LiNbO_3$ / RuO_2 / Ru / TiO_2 / SiO_2 / Si

— $LiNbO_3$ / Pt / TiO_2 / SiO_2 / Si

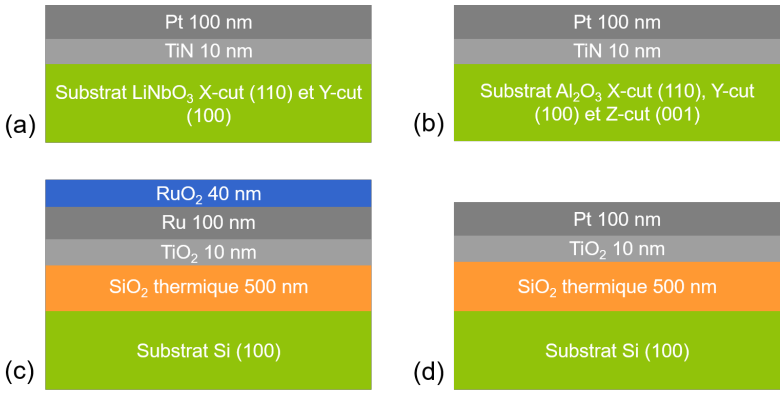


FIGURE 4.1 – Empilements utilisés pour étudier le dépôt de $LiNbO_3$ en vue de l'étude des propriétés piézoélectriques et ferroélectriques.

Les couches de niobate de lithium sont déposées sur une couche conductrice de ruthénium et de platine. Ces deux électrodes ont été choisies en raison de leur tenue en température et de leurs paramètres de maille proches de ceux du $LiNbO_3$. Les différentes étapes de réalisation de ces deux électrodes (nature et épaisseur des couches d'accroche, procédés de dépôt) sont maîtrisées sur la plateforme du Leti et sont détaillées dans l'annexe IV.
Le TiN jouant le rôle de sous-couche d'accroche est nécessaire. La croissance de la couche de Pt pourrait être influencée par la couche de TiN inférieure de par leur accord de maille et leur structure cubique. Ainsi, la texture du platine pourrait être favorisée.

Les conditions de dépôt de la couche de $LiNbO_3$ sur les substrats $LiNbO_3$, Al_2O_3 et Si sont les suivantes (Tab. 4.1) :

TABLEAU 4.1 – Conditions de dépôt des couches de $LiNbO_3$ pour étudier leurs performances piézoélectriques.

Laser	KrF-Excimer (λ = 248 nm)
Fluence	2,1 J.cm^{-2}
Fréquence	100 Hz
Température du substrat	520 - 575°C
Distance cible-substrat	6 cm
Pression en oxygène	0,2 mbar
Vitesse de dépôt	20 nm.min^{-1}
Composition de la cible	Stoechiométrique
Taille de la cible	165 mm
Densité de la cible	> 90%
Substrats	Pt / $LiNbO_3$, Pt / Al_2O_3, Ru / Si, Pt / Si, diamètre 100 mm

Le chauffage du substrat est réalisé par lampe halogène en face arrière et est contrôlé par pastille thermique jusqu'à 250°C puis extrapolé. Ainsi, au-delà de 250°C, les températures sont données sur un intervalle.

Tout d'abord, un scan symétrique est réalisé en configuration Bragg-Brentano avec un goniomètre PANalytical® EMPYREAN, afin d'analyser l'orientation de croissance (texture hors du plan) et la présence éventuelle de phase secondaire. Afin de limiter l'intensité du signal lié au substrat silicium et ainsi augmenter l'intensité de la raie de diffraction (0 0 6) du $LiNbO_3$ (2theta = 39°), un offset de 2° sur omega a été appliqué. De plus, des Rocking Curve sont réalisées afin de mesurer la désorientation des cristallites dans le plan.
Une cartographie du réseau réciproque dans le plan (In-Plane Reciprocal Space Map) est réalisée avec un goniomètre Rigaku® SmartLab, afin d'analyser la texture dans le plan. De la cartographie obtenue sont extraits les scans dans le plan et les phi-scans (Fig. 4.2) via un programme python.

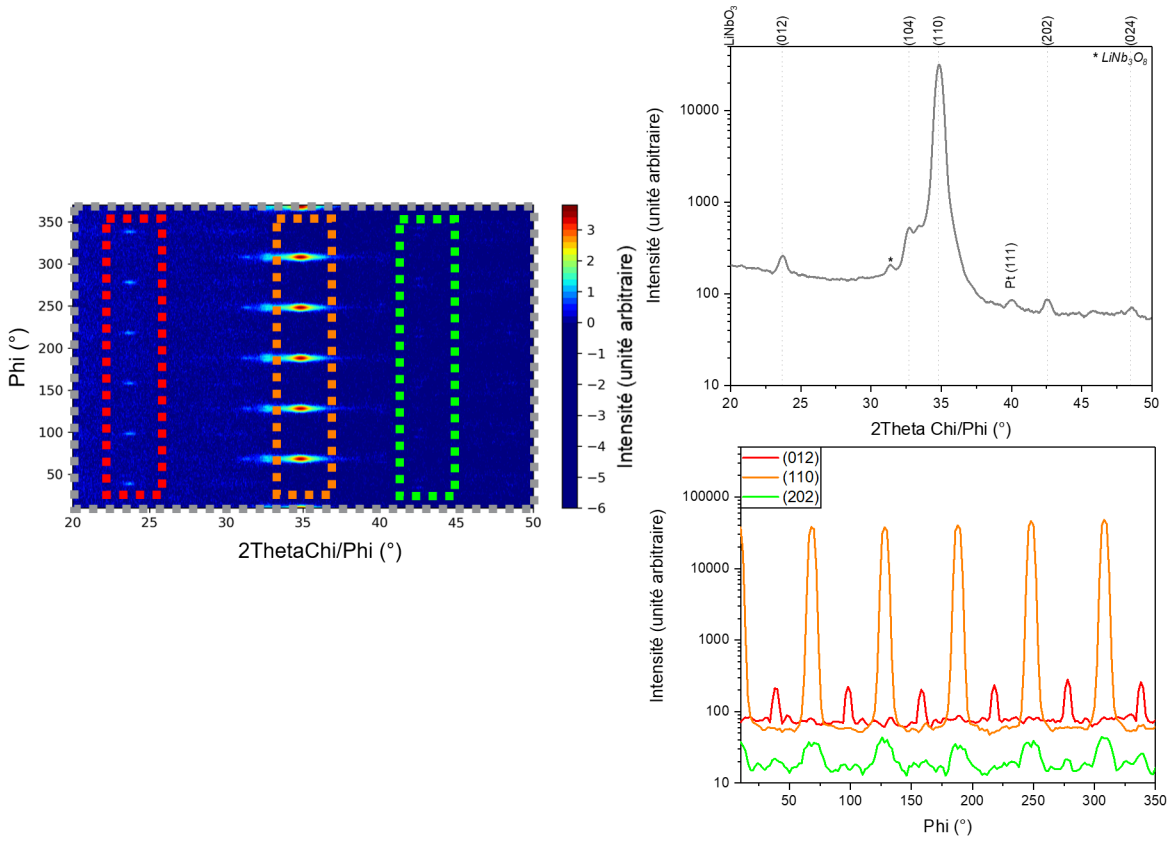


FIGURE 4.2 – Cartographie du réseau réciproque dans le plan (IP-RSM) et extraction du scan symétrique par intégration sur 2Theta (°) et des Phi-scan par intégration sur Phi (°) pour analyser les couches de $LiNbO_3$. L'exemple est donné pour une couche déposée sur Al_2O_3 Z-cut.

Enfin, des figures de pôle sont réalisées pour la couche déposée sur silicium.

La composition chimique des couches est étudiée via analyse ToF-SIMS. Les profils de diffusion des atomes de lithium, niobium, oxygène, platine et titane sont étudiés de la couche de $LiNbO_3$ jusqu'aux substrats $LiNbO_3$, Al_2O_3 et Si. Les mesures ont été réalisées avec un IONTOF® ToF-SIMS 5 avec un canon à ion césium Cs^+ à 2 KeV avec un cratère d'érosion de diamètre 300 x 300 μm^2. L'analyse est réalisée via un canon à ion bismuth Bi^{3+} à 25 KeV avec un cratère d'analyse de diamètre 100 x 100 μm^2. De plus, la concentration en atomes de lithium dans l'oxyde de silicium et le silicium est estimée grâce à un étalon réalisé avec une concentration et une profondeur d'implantation d'atomes de lithium connues.

Enfin, les propriétés morphologiques et l'état de surface des couches sont étudiés via AFM et MEB. L'analyse AFM a été réalisée afin de mesurer la rugosité des couches. Les substrats ont aussi été analysés avant dépôt et l'augmentation de la rugosité est calculée. La mesure est réalisée en mode tapping avec une fréquence de 1 Hz sur un équipement AFM DIMENSION® 1 de Bruker.
De plus, les couches ont été analysées en MEB dans un équipement ZEISS®-MERLIN. Les observations ont été réalisées à 2 KV en mode électrons secondaires en vue en tranche et en vue de dessus.

couches. Les couches sont analysées selon deux modes : PFM hors résonance (permet de ...) et PFM en résonance (permet de ...). Le mode hors résonance est facile de mise en oeuvre mais est moins sensibles

aux artéfacts de topographie tandis que le mode en résonance permet d'obtenir un signal plus important. Pour les deux modes d'analyses, l'amplitude et la phase sont enregistrées.

Afin d'étudier les propriétés ferroélectriques et piézoélectriques des couches de $LiNbO_3$, une électrode supérieure en AlSi de 100 nm est déposée par pulvérisation cathodique magnétron. Des étapes de photolithographie, gravure chimique et stripping ont été réalisées afin de définir les motifs supérieurs.
Dans un premier temps, les cycles ferroélectriques (P = f(E)) ont été mesurés à différentes fréquences (100 Hz – 1 kHz), la tension maximale appliquée (avant claquage de l'échantillon) étant de ± 15V.
Ensuite, des mesures radiofréquences (RF) seront réalisées sur tous les échantillons afin d'évaluer l'admittance et les pertes diélectriques en fonction de la fréquence de résonnance. Une fréquence de 0,1 à 10 GHz est appliquée et le coefficient de réflexion S est mesuré. Il permet de calculer l'impédance Z via l'équation 4.1 [4] et via une modélisation d'obtenir, entre autres, les fréquences de résonance, antirésonance et le coefficient de couplage électromécanique.

$$S = \frac{Z-1}{Z+1} \tag{4.1}$$

Enfin, l'empilement est intégré en FBAR, avec libération de la face arrière. La libération de la face arrière est réalisée avec une technique de gravure réactive en voie sèche ou DRIE (Deep Reactive-Ion Etching).

4.2 Etude des propriétés des couches minces de $LiNbO_3$ déposées sur Pt / $LiNbO_3$ X et Y-cut

Dans un premier temps, des couches de $LiNbO_3$ ont été déposées par PLD sur électrode de Pt sur substrat $LiNbO_3$. Ainsi, dans cette configuration, la croissance de $LiNbO_3$ pourrait être favorisée. Un des objectifs étant de pouvoir obtenir une couche d'orientation cristalline différente de (001), des substrats $LiNbO_3$ X-cut et Y-cut ont été utilisés. L'empilement utilisé pour étudier la croissance de $LiNbO_3$ sur Pt / $LiNbO_3$ est représenté en figure 4.3.

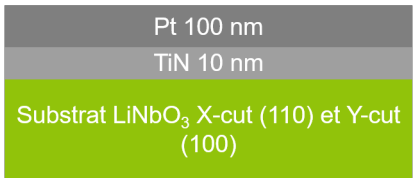


FIGURE 4.3 – Empilement utilisé pour étudier les propriétés piézoélectriques et ferroélectriques des couches de $LiNbO_3$ sur substrat $LiNbO_3$.

4.2.1 Propriétés structurales - Analyse XRD

4.2.1.1 Scan symétrique

Les profils XRD des couches déposées sur $LiNbO_3$ sont données en figure 4.4.

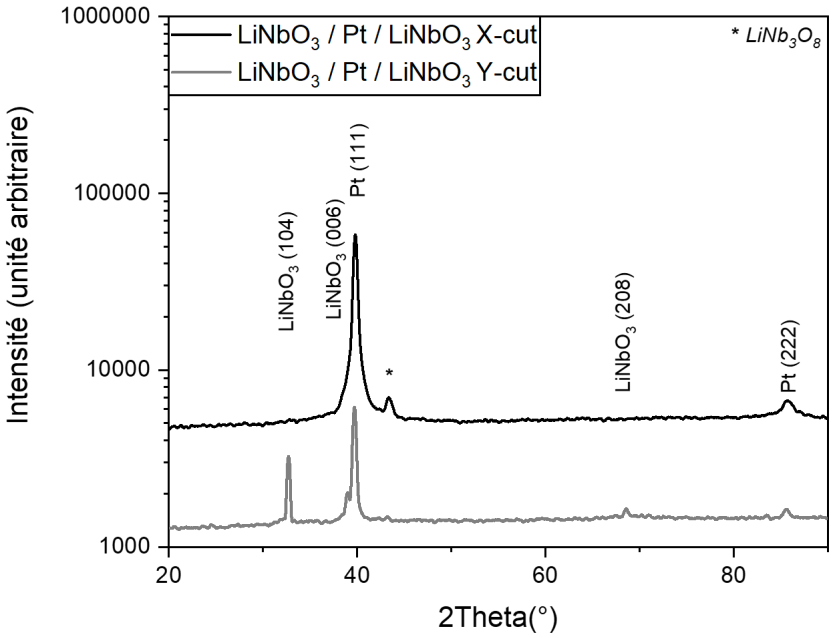


FIGURE 4.4 – Scan symétrique des couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrats $LiNbO_3$ X-cut et Y-cut avec une électrode de Pt.

Le platine de l'empilement déposé par pulvérisation cathodique est orienté préférentiellement suivant le plan (1 1 1). Le plan de coupe cristallin du substrat ne semble pas modifier cette orientation de texturation. Cependant, bien que le platine soit texturé selon le même plan (1 1 1), la modification du plan de coupe du substrat semble avoir une influence sur la croissance du dépôt de $LiNbO_3$. Sur substrat X-cut, la couche est orientée uniquement suivant le plan (0 0 6) et la phase secondaire $LiNb_3O_8$ est identifiée. Sur substrat Y-cut, plusieurs plans de $LiNbO_3$ diffractent mais pas la phase secondaire pauvre en lithium. Contrairement à ce qui été souhaité, une couche orientée (1 1 0) n'a pas été obtenue sur $LiNbO_3$ X-cut. Il est possible que

l'orientation de l'électrode de platine soit responsable de l'orientation de la couche indépendamment de celle du substrat.

Compte tenu de la proximité des angles de diffraction 2Theta des raies (0 0 6) du $LiNbO_3$ et (1 1 1) du Pt, le pic lié à l'axe c du $LiNbO_3$ induit un épaulement à gauche du pic du Pt. L'intensité du pic (0 0 6) du $LiNbO_3$ est donc difficile à déterminer et le calcul des degrés de texture n'est pas possible. Malgré tout, comme l'intensité théorique associé au pic (0 0 6) est faible par rapport aux autres (35 contre 1000 pour le (0 1 2)), il est possible de supposer une orientation préférentielle suivant l'axe c. Cette hypothèse pourra être vérifiée par l'analyse dans le plan et les degrés de texture. En effet, si l'orientation préférentielle hors du plan est $\{0\,0\,l\}$, alors dans le plan elle doit être de $\{h\,k\,0\}$.

Afin d'étudier la désorientation des cristallites par rapport à l'orientation de croissance préférentielle, des analyses Rocking Curves sont réalisées. Les largeurs à mi-hauteurs des RC du platine et du $LiNbO_3$ sont données dans le tableau 4.2. Les largeurs à mihauteur des substrats sont de l'ordre de 0,00x°.

Tableau 4.2 – FWHM (°) des Rocking Curves des couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrats $LiNbO_3$ X-cut et Y-cut avec une électrode de Pt.

Substrat	**Couche**	**FWHM (°)**
$LiNbO_3$ X-cut	$LiNbO_3$ (0 0 6)	1,87
	Pt (1 1 1)	1,43
$LiNbO_3$ Y-cut	$LiNbO_3$ (0 0 6)	6,36
	Pt (1 1 1)	6,24

La désorientation des cristallites de $LiNbO_3$ est fonction de celle de Pt. Ainsi sur $LiNbO_3$ X-cut, la FWHM du platine est inférieur à 1,5° et celle du $LiNbO_3$ est inférieure à 2°. Tandis que sur le substrat Y-cut, la FWHM associée à la RC du platine (1 1 1) est supérieure à 6° et celle du $LiNbO_3$ (0 0 6) est de 6,36°.

4.2.1.2 IP-RSM

Afin de connaitre la texture dans le plan et mettre en évidence l'éventuelle présence de phases secondaires, une cartographie du réseau réciproque dans le plan (IP-RSM) est réalisée (Fig. 4.5).

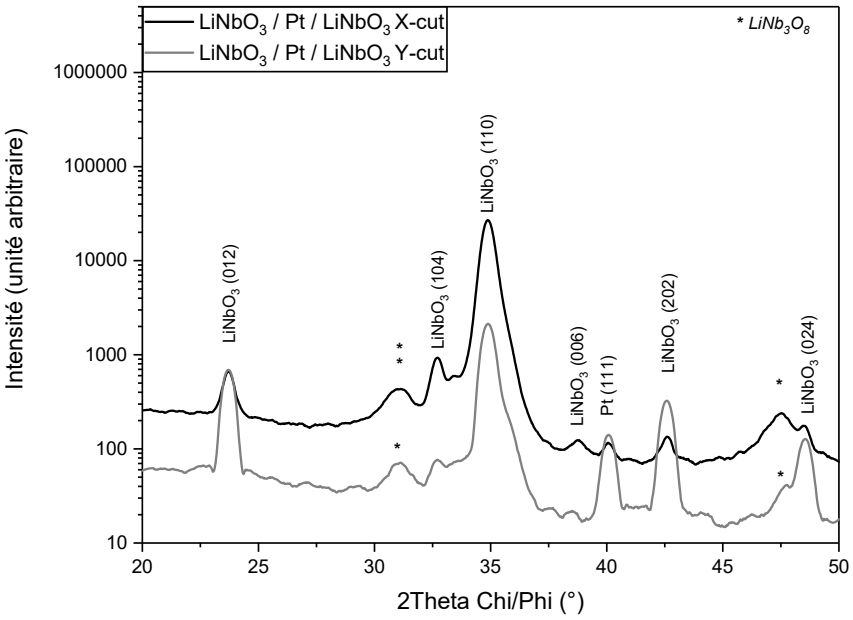


Figure 4.5 – Scan In Plane des couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrats $LiNbO_3$ X-cut et Y-cut avec une électrode de Pt.

Dans le plan, le platine est aussi orienté (1 1 1), confirmant le caractère texturé de la couche. Seul le plan (1 0 4) diffracte à la fois lors d'une analyse hors et dans le plan. De nouveaux plans cristallins diffractent

pour les deux substrats pour au total 5 familles de plans : {0 1 2}, {1 1 0}, {0 0 6} et {2 0 2}.
Les degrés de texture dans le plan ont été calculés selon un procédé similaire à celui du chapitre 2. Les résultats sont donnés dans le tableau 4.3.

TABLEAU 4.3 – Degrés de texture (TD) dans le plan (%) calculés des principales orientations cristallines des couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrats $LiNbO_3$ X-cut et Y-cut avec une électrode de Pt.

2Theta (°)	**Plan de diffraction**	**$LiNbO_3$ X-cut TD (%)**	**$LiNbO_3$ Y-cut TD (%)**
23,69	(0 1 2)	1,7	9,4
32,68	(1 0 4)	1,3	2,3
34,80	(1 1 0)	87,7	68,7
38,92	(0 0 6)	7,0	∅
42,53	(2 0 2)	2,3	19,6

Les deux couches sont préférentiellement orientées (1 1 0) dans le plan. L'hypothèse énoncé précédemment d'une croissance préférentielle selon l'axe c dans le plan est donc confirmée. De plus, la couche déposée sur substrat X-cut possède une orientation préférentielle plus marquée que celle déposée sur Y-cut (environ 88% contre 69%). Une analyse Rocking Curve précédente avait démontré que les cristallites de la couche déposée sur Y-cut étaient les plus désorientées, confirmant une moins bonne qualité cristalline de la couche.

De plus, la phase secondaire $LiNb_3O_8$ est identifiée et diffracte plus que pour l'analyse symétrique. Cela confirme la présence en plus grande quantité de la phase secondaire en surface de la couche.

4.2.1.3 Phi-scan

Afin d'analyser la rotation des cristallites dans le plan du substrat, le Phi-scan des grains orientés majoritairement suivant (1 1 0) est étudié. Il est extrait de la cartographie du réseau réciproque (Fig. 4.2). Les Phi-scans associés à la couche déposée sur $LiNbO_3$ X et Y-cut sont donnés figure 4.6.

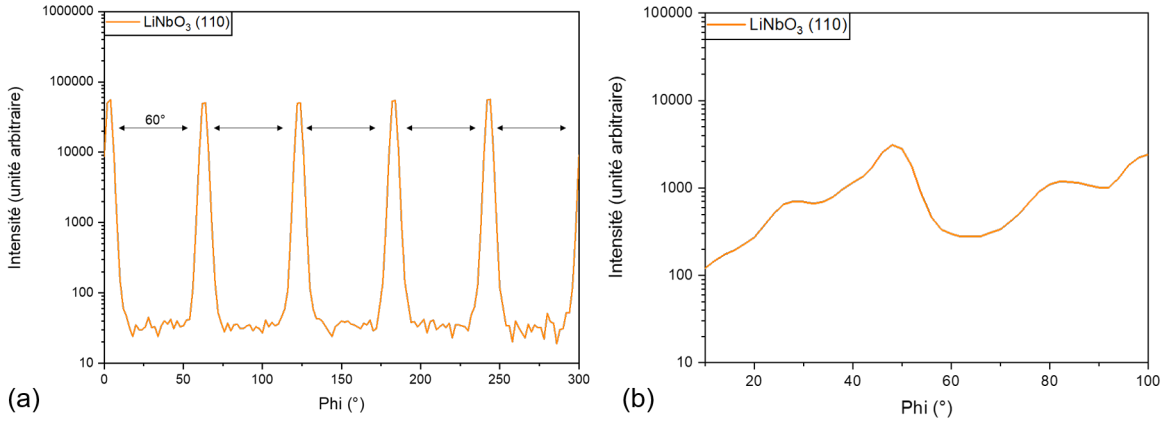


FIGURE 4.6 – Phi-scan des couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrat (a) $LiNbO_3$ X-cut et (b) Y-cut avec une électrode de Pt.

Dans le cas d'une croissance sans variants ou twins, une symétrie d'ordre trois était attendue, avec une période entre les pics de 120°. Ici, la symétrie est d'ordre six avec une période entre les pics de 60°. Les variants des grains orientés (1 1 0) dans le plan, désorientés de 60° semblent présents.
Ces grains avec une rotation dans le plan, pouvant être appelés variants ou twins, peuvent être présents dans des couches polycristallines comme épitaxiées, contrairement aux couches monocristallines. Ils peuvent se former pour relaxer les contraintes de la couche et ainsi diminuer la contrainte pouvant être issue de la dilatation thermique ou du désaccord de maille entre la couche et le substrat. Ils peuvent aussi être présents lorsque la structure cristalline entre la couche et le substrat est très différente. Cependant, la présence de twin tend à diminuer les performances acoustiques [5]. De plus, la formation de twins peut être accompagnée de fissures de la couche [6]. Ainsi, il est préférable que la couche de $LiNbO_3$ n'ait pas de variant auquel cas la réponse piézoélectrique pourrait être diminuée.

Contrairement à la couche déposée sur Y-cut, le Phi-scan associé au grains orientés (1 1 0) présente un ordre dans le plan moins évident que sur substrat X-cut. De plus, l'interprétation de ce résultat est plus complexe. Ainsi, comme observé avec l'analyse Rocking Curve et dans le plan, une moins bonne qualité cristalline semble être obtenue sur substrat Y-cut que sur un substrat X-cut.

4.2.2 Composition chimique - Analyse ToF-SIMS

La composition de la couche et la diffusion des atomes de lithium sont appréciées par ToF-SIMS. Les profils de diffusion des ions lithium, niobium, oxygène, platine et titane pour les deux échantillons sont donnés en figure 4.7.

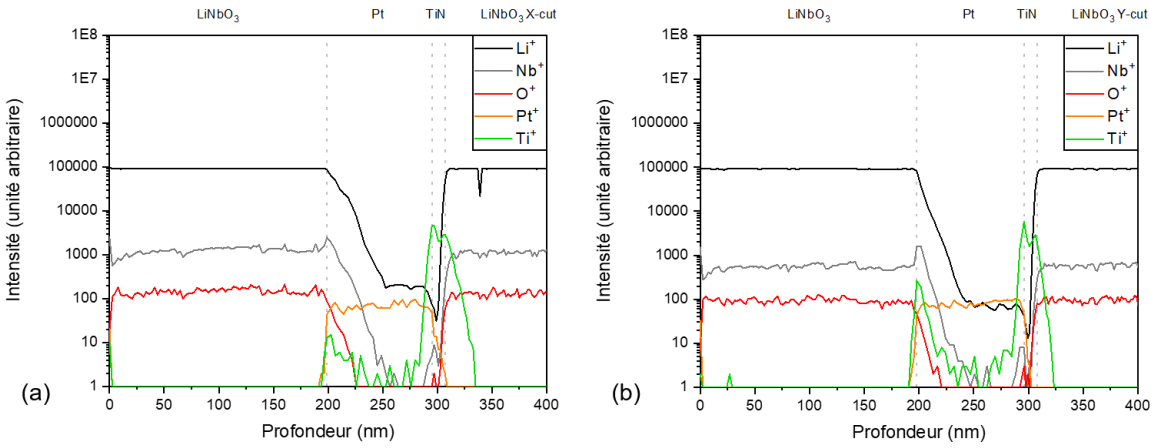


FIGURE 4.7 – Profils de diffusion des ions lithium, niobium, oxygène, platine et titane des couches déposées sur substrats (a) $LiNbO_3$ X-cut et (b) Y-cut avec une électrode de Pt.

Les profils de diffusion des atomes sont semblables pour les couches de $LiNbO_3$ déposées sur Pt / $LiNbO_3$ X-cut et Y-cut. Dans la couche, les profils de diffusion des atomes de lithium, niobium et oxygène sont stables. Ainsi, la concentration est la même sur 200 nm.
A l'interface avec l'électrode de platine, un sursaut en ions niobium est observée. Il est probablement lié au changement de matrice. De plus, les ions lithium, niobium et oxygène sont détectés dans la couche de platine proche de l'interface. Les profils des ions niobium et oxygène diminuent jusqu'à ne plus être détectés à environ la moitié de la couche. Cependant, les ions lithium sont analysés à travers toute la couche de platine. Ils sont même détectés dans la couche de nitrure de titane en quantité non négligeable.

Ainsi, les atomes de lithium semblent diffuser depuis la couche déposée à travers l'électrode de platine et la sous-couche de nitrure de titane jusqu'au substrat. La présence d'atomes de lithium dans l'électrode risque de modifier ses propriétés électriques. Comme nous le verrons dans le paragraphe (paragraphe sur les mesures électriques), cette diffusion en Li peut dégrader les performances piézoélectriques.

4.2.3 Propriétés morphologiques

4.2.3.1 Analyse AFM

La figure 4.8 présente les images AFM des couches de LiNbO3 déposées sur Pt / $LiNbO_3$ X-cut et Pt / $LiNbO_3$ Y-cut.

Pour les couches déposées sur les deux substrats, les grains sont visibles avec une forme ronde caractéristique de grains de différentes orientations. De plus, des amas de grains sont visibles de taille et densité similaire pour les deux plans de coupe. De manière similaire aux couches étudiées dans le chapitre précédent, ces amas peuvent être liés à la technique de dépôt ou une ségrégation de phase secondaire [7]. Cette hypothèse pourrait être vérifié avec une technique de caractérisation telle que le PFM.
La rugosité de la couche de platine augmente celle de la couche de $LiNbO_3$. Les propriétés de l'électrode de platine sont données en annexe IV. Les valeurs de rugosité RMS (amas inclus et exclus) de la couche de platine, de la couche de $LiNbO_3$ et l'augmentation amas inclus sont données dans le tableau 4.4.

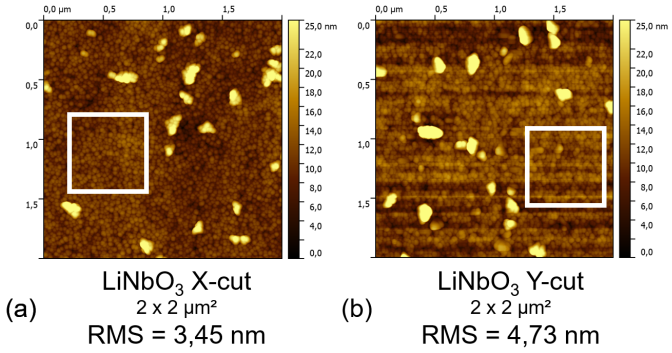


FIGURE 4.8 – Images AFM (2 x 2 μm^2) et rugosité RMS (nm) des couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrats (a) $LiNbO_3$ X-cut et (b) Y-cut avec une électrode de Pt.

TABLEAU 4.4 – Rugosité RMS (nm) des couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrats $LiNbO_3$ X-cut et Y-cut avec une électrode de Pt.

Substrat	**R_{RMS} Pt (nm)**	**R_{RMS} $LiNbO_3$ (nm)** image entière	carré blanc	**Augmentation** image entière
$LiNbO_3$ X-cut	0,56	3,45	1,5	+2,89
$LiNbO_3$ Y-cut	0,27	4,73	1,58	+4,46

La couche de platine est faiblement rugueuse pour les deux plans de coupe du substrat. Cependant, l'augmentation de la rugosité n'est pas identique pour les deux substrats. En effet, l'augmentation de rugosité sur substrat Y-cut est presque deux fois plus importante que l'augmentation de rugosité sur X-cut. A noter que l'effet de la température de chauffage du substrat pendant le dépôt de $LiNbO_3$ sur l'électrode de platine, n'a pas pu être évalué.
Corrélé aux analyses XRD précédentes, la rugosité est représentative de la qualité cristalline de la couche. En effet, la rugosité la plus faible est obtenue pour la couche déposée sur substrat $LiNbO_3$ X-cut pour laquelle la couche est texturée suivant la famille de plans {0 0 1}. La couche déposée sur $LiNbO_3$ Y-cut étant polycristalline orientée préférentiellement, sa rugosité est plus importante.

4.2.3.2 Observation MEB

En figure 4.9 sont regroupés les clichés MEB des couches déposées sur substrats $LiNbO_3$ observées dans la tranche et vue de dessus.

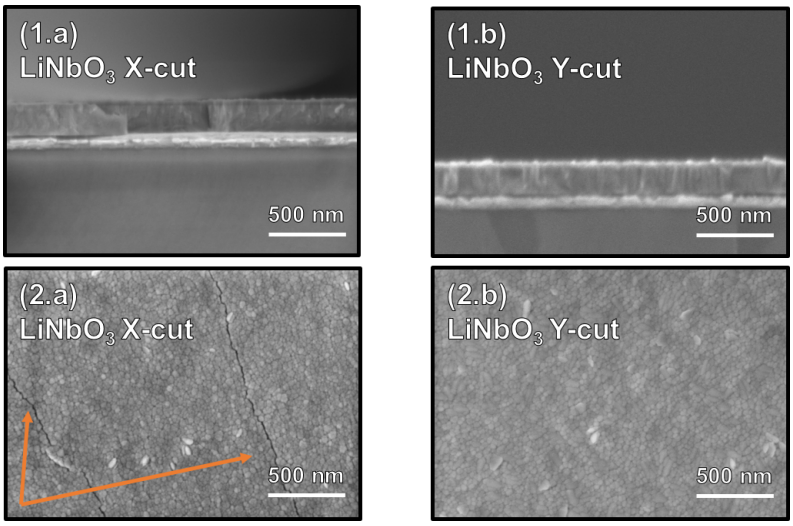


FIGURE 4.9 – Observation MEB en (1) vue de coupe et (2) vue de dessus des couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrats $LiNbO_3$ (a) X-cut et (b) Y-cut avec une électrode de Pt.

Les couches observées en vue en tranche sont denses et adhèrent à la sous-couche de platine. De plus, les joints de grains ne sont pas visibles et les couches ne sont pas poreuses. Les épaisseurs des couches de l'empilement sont contrôlées via l'observation en vue de coupe. Les épaisseurs sont conformes aux valeurs cibles. Observée en vue de dessus, la microstructure des couches est fonction du plan de coupe du substrat.

La couche déposée sur $LiNbO_3$ X-cut est fissurée et les fissures sont à peu près rectilignes et parallèles. Inversement, la couche déposée sur $LiNbO_3$ Y-cut n'est pas fissurée. Corrélée à l'analyse XRD, cette couche était polycristalline alors que sur substrat X-cut la couche est texturée (0 0 6). Le niobate de lithium étant anisotrope, ses propriétés physico-chimiques dont l'expansion thermique est différente suivant les plans cristallins. Ainsi, le CTE moyen de la couche déposée sur Ycut pourrait être plus faible que la couche déposée sur X-cut. Les couches texturées sont donc plus enclines à se fissurer que les couches polycristallines. Ce phénomène est observé pour la couche déposée sur substrat $LiNbO_3$ et sera confirmé ou non pour les couches déposées sur Al_2O_3 et Si.

4.2.4 Conclusion de l'étude des couches minces de $LiNbO_3$ déposées sur Pt / $LiNbO_3$ X et Y-cut

La qualité cristalline de la couche est fonction du plan de coupe. Ainsi, une couche texturée est obtenue sur $LiNbO_3$ X-cut tandis qu'une couche polycristalline est obtenu sur $LiNbO_3$ Y-cut. L'orientation préférentielle de croissance de la couche est directement impactée par l'orientation de croissance de l'électrode en platine. Ainsi, des couches de $LiNbO_3$ orientées (0 0 6) ont été obtenues malgré l'utilisation de différents plans de coupe de substrats.
En effet, sur $LiNbO_3$ X-cut, le platine était texturé et la désorientation des cristallites selon le plan (1 1 1) était faible. A l'inverse, sur la couche de Pt déposée sur $LiNbO_3$ Y-cut, la désorientation des cristallites selon le plan (1 1 1) était importante. Il semblerait donc nécessaire d'utiliser un autre matériau que le platine afin de pouvoir obtenir des couches de niobate de lithium orientées différemment de (0 0 6).
Les analyses IP-RSM ont permis de mettre en évidence la présence d'une phase secondaire, a priori présente majoritairement en surface de la couche. En effet, l'analyse symétrique moins sensible à la surface n'a pas permis de mettre en évidence la phase secondaire pour les deux échantillons, contrairement à l'analyse IP-RSM. Une potentielle relation de croissance du platine sur le substrat niobate de lithium X-cut est illustrée en figure 4.10.

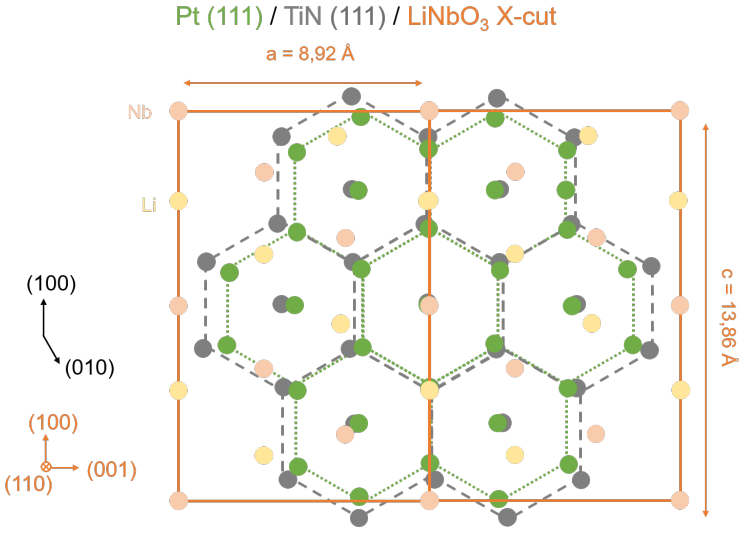


FIGURE 4.10 – Possible relation de croissance de nitrure de titane et platine sur un substrat de niobate de lithium X-cut.

La phase secondaire mise en évidence via XRD a été confirmée par une analyse ToF-SIMS et leur diffusion à travers la couche de platine a été observée. Ainsi, une phase secondaire pauvre en lithium est inévitablement formée. Des résultats similaires ont été obtenus pour les deux plans de coupe du substrat. Des amas de grains ont été observés en surface de la couche, potentiellement liés à la ségrégation d'une phase secondaire. De plus, des grains ronds ont été identifiés. Malgré tout, la couche est adhérente et dense. L'observation en vue de dessus au MEB a mis en évidence des fissures de la couche déposée sur $LiNbO_3$ X-cut. La couche déposée sur $LiNbO_3$ Y-cut étant polycristalline, son CTE pourrait être plus faible que

celui d'une couche orientée préférentiellement. Ainsi, la couche est moins sensible aux changements de températures.
Les propriétés analysées au cours de cette étude sont regroupées dans le tableau bilan 4.5.

TABLEAU 4.5 – Tableau bilan de l'étude des couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrats $LiNbO_3$ X-cut et Y-cut avec une électrode de Pt.

Substrat	**Couche**	**Qualité cristalline**	**Phase secondaire**	**Orientation préférentielle**		**FWHM (°)**	**Rugosité RMS (nm)**	**Fissures**
				Hors du plan	**Dans le plan**			
$LiNbO_3$	$LiNbO_3$	Texturée	Oui	(0 0 6)	(1 1 0)	1,87	3,45	± rectilignes
X-cut	Pt	Texturée	Non	(1 1 1)	(1 1 1)	1,43	0,56	
$LiNbO_3$	$LiNbO_3$	Texturée	Oui	(0 0 6)	(1 1 0)	6,36	4,73	Non
Y-cut	Pt	Texturée	Non	(1 1 1)	(1 1 1)	6,24	0,27	

4.3 Etude des propriétés des couches minces de $LiNbO_3$ déposées sur Pt / Al_2O_3 X, Y et Z-cut

Dans un second temps, des couches de $LiNbO_3$ ont été déposées par PLD sur électrode de Pt sur substrat Al_2O_3. Ce substrat avait été utilisé au chapitre précédent et des couches de hautes qualité cristallines avaient été obtenues sur substrat X et Z-cut. De manière similaire à l'étude sur substrat $LiNbO_3$, un des objectifs est de pouvoir obtenir des couches de différentes orientations cristallines. Ainsi des substrats Al_2O_3 X, Y et Z-cut ont été utilisés et l'empilement étudié est représenté en figure 4.11. Les substrats étant moins couteux et déjà utilisés dans l'industrie, le développement d'un résonateur BAW à base de $LiNbO_3$ pourrait être démocratisé si les propriétés physico-chimiques de la couche le permettent.

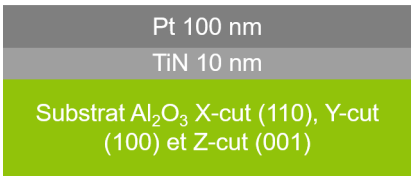


FIGURE 4.11 – Empilement utilisé pour étudier les propriétés piézoélectriques et ferroélectriques des couches de $LiNbO_3$ sur substrat Al_2O_3.

4.3.1 Propriétés structurales - Analyse XRD

4.3.1.1 Scan symétrique

Les profils XRD des couches déposées sur Al_2O_3 sont donnés en figure 4.12.

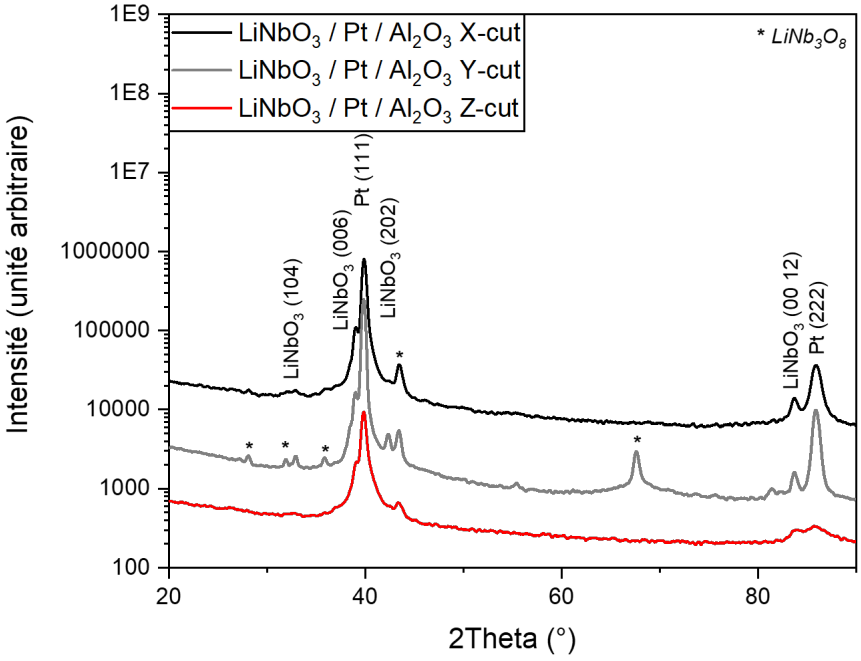


FIGURE 4.12 – Scan symétrique des couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrats Al_2O_3 X-cut, Y-cut et Z-cut avec une électrode de Pt.

Le platine de l'empilement sur substrats saphir déposé par pulvérisation cathodique est texturé suivant le plan (1 1 1). Tout comme sur substrat $LiNbO_3$, le plan de coupe cristallin du substrat ne semble pas modifier cette orientation de texturation. Bien que le platine soit orienté selon le même plan pour les trois substrats Al_2O_3, ses grains sont plus ou moins désorientés selon le plan de coupe.

Comme précédemment, le calcul des degrés de texture est impossible à cause de l'épaulement du pic du platine qui ne permet pas d'accéder à l'intensité du pic (0 0 6) du $LiNbO_3$. Bien que les couches semblent avoir été déposées préférentiellement suivant l'axe c, l'orientation sera confirmée par l'analyse et les degrés de texture dans le plan, pour laquelle le platine est moins visible.
Afin d'étudier la désorientation des cristallites par rapport à l'orientation de croissance préférentielle, des analyses Rocking Curves sont réalisées. Les largeurs à mi-hauteurs des RC du platine et du $LiNbO_3$ sont données dans le tableau 4.6. Les largeurs à mi-hauteur des substrats sont de l'ordre de 0,00x°

Tableau 4.6 – FWHM (°) des Rocking Curves des couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrats Al_2O_3 X-cut, Y-cut et Z-cut avec une électrode de Pt.

Substrat	**Couche**	**FWHM (°)**
Al_2O_3 X-cut	$LiNbO_3$ (0 0 6)	2,25
	Pt (1 1 1)	1,75
Al_2O_3 Y-cut	$LiNbO_3$ (0 0 6)	13,1
	Pt (1 1 1)	11
Al_2O_3 Z-cut	$LiNbO_3$ (0 0 6)	1,17
	Pt (1 1 1)	1,15

La couche est orientée préférentiellement sur X-cut où la FWHM associée à la RC du platine (1 1 1) est de 1,75° tandis que la FWHM de la RC du $LiNbO_3$ (0 0 6) est de 2,25°. De plus, elle est aussi orientée préférentiellement sur Z-cut où la FWHM associée à la RC du platine (1 1 1) est de 1,15° tandis que la FWHM de la RC du $LiNbO_3$ (0 0 6) est de 1,17°. Cependant, elle est polycristalline sur Y-cut où la FWHM associée à la RC du platine (1 1 1) est de 11° tandis que la FWHM de la RC du $LiNbO_3$ (0 0 6) est de 13,1°. De plus, sur ce plan de coupe, la phase secondaire $LiNb_3O_8$ diffracte plus que pour les deux autres plans de coupe. Un résultat similaire avait été observé sur substrat $LiNbO_3$ pour lequel une croissance de platine texturé sur X-cut a permis d'obtenir la meilleure qualité cristalline. Sur $LiNbO_3$ Y-cut, le platine était moins bien orienté et ainsi la désorientation des cristallites de la couche était plus forte.

4.3.1.2 IP-RSM

Une analyse IP-RSM est réalisée (Fig. 4.13). Elle est plus sensible à la surface de la couche et pourrait permettre de faire plus diffracter la phase secondaire.

Dans le plan, le platine est aussi orienté (1 1 1). Cette couche est donc texturée et une analyse Phi-scan pourrait mettre en évidence les potentielles rotations des cristallites dans le plan. Les plans cristallins (0 0 6) ne diffractent pas lors de l'analyse IP-RSM, ce qui est attendu car pour orientation préférentielle (0 0 l) hors du plan, elle est de (h k 0) hors du plan. Malgré tout, les plans (1 0 4), (1 1 0) et (2 0 2) diffractent à la fois en scan symétrique et en IP-RSM. Les degrés de texture dans le plan ont été calculés selon un procédé similaire à celui du chapitre 2. Les résultats sont donnés dans le tableau 4.7.

Tableau 4.7 – Degrés de texture (TD) dans le plan (%) calculés des principales orientations cristallines des couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrats Al_2O_3 X-cut, Y-cut et Z-cut avec une électrode de Pt.

2Theta (°)	**Plan de diffraction**	**Al_2O_3 X-cut TD (%)**	**Al_2O_3 Y-cut TD (%)**	**Al_2O_3 Z-cut TD (%)**
23,69	(0 1 2)	0,4	0,8	0,5
32,68	(1 0 4)	∅	3,2	1,3
34,80	(1 1 0)	98,2	93,0	96,7
38,92	(0 0 6)	∅	∅	∅
42,53	(2 0 2)	1,4	3,0	1,5

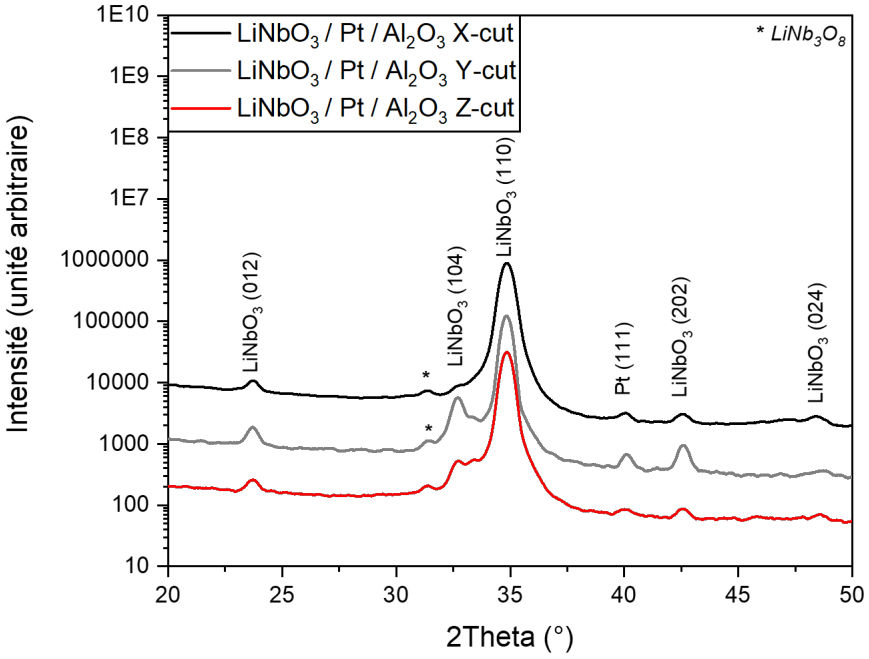


FIGURE 4.13 – Scan In Plane des couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrats Al_2O_3 X-cut, Y-cut et Z-cut avec une électrode de Pt.

Contrairement aux couches déposées sur substrat $LiNbO_3$, les trois couches possèdent une orientation préférentielle dans le plan supérieure à 90% suivant le plan (1 1 0). L'hypothèse énoncée précédemment d'une croissance préférentielle selon l'axe c dans le plan est donc confirmée. De plus, la couche avec une orientation préférentielle de 98%, soit la mieux orientée semble être celle déposée sur X-cut. Malgré tout, c'est sur Z-cut que la largeur à mi-hauteur de la RC était la plus faible. Dans tous les cas, la couche déposée sur Y-cut semble la moins bien orientée des trois et les cristallites de la couche déposée sur ce substrat étaient les plus désorientées, confirmant une moins bonne qualité cristalline.

4.3.1.3 Phi-scan

Comme précédemment, afin d'analyser la rotation des cristallites dans le plan du substrat, le Phiscan des grains orientés majoritairement suivant (1 1 0) est étudié. Le Phi-scan associé à la couche déposée sur Al_2O_3 X-cut et Z-cut sont donnés figure 4.14.

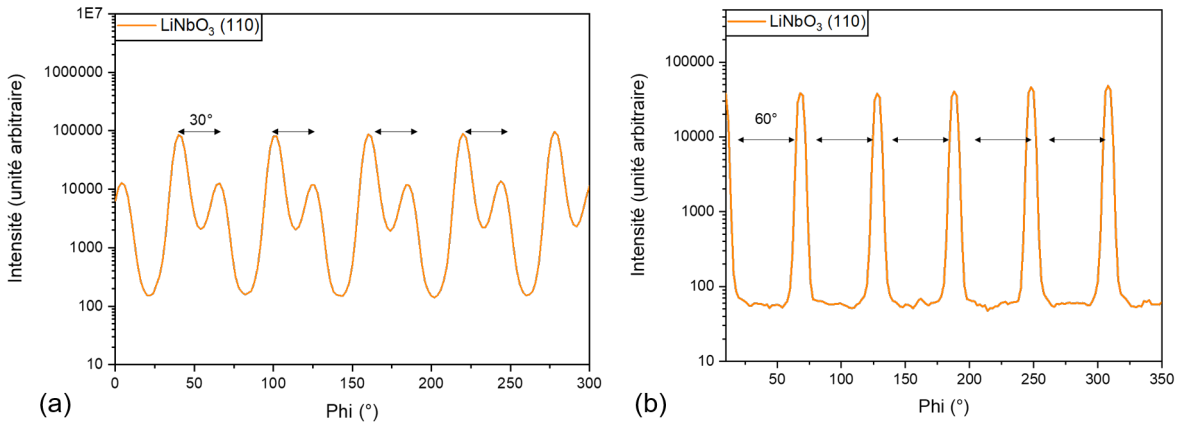


FIGURE 4.14 – Phi-scan de la couche de $LiNbO_3$ déposée sur substrat (a) Al_2O_3 X-cut et (b) Z-cut avec une électrode de Pt.

Pour la couche déposée sur Al_2O_3 X-cut, les pics du plan (1 1 0) sont séparés de 30°. Ainsi, les cristallites

orientées suivant ces plans sont synthétisées selon trois configurations, ou trois variants.
Pour la couche déposée sur Y-cut, aucun Phi-scan n'a pu être extrait de la cartographie IP-RSM. En effet, un problème de compilation lié au code python n'a pas permis l'extraction et le tracé des courbes.

Contrairement au dépôt sur X-cut, les pics du (1 1 0) sont tous séparés de 60° sur Al_2O_3 Z-cut. Un résultat similaire a été obtenue pour la couche déposée sur $LiNbO_3$ X-cut. Ainsi, pour la couche déposée sur Al_2O_3 X-cut, trois variants semblent être présents. En revanche, pour la couche déposée sur Al_2O_3 Zcut, deux variants sont présents. Pour cette dernière, une relation de croissance entre le platine et la $LiNbO_3$ est mise en évidence par leurs Phi-scan (Fig. 4.15).

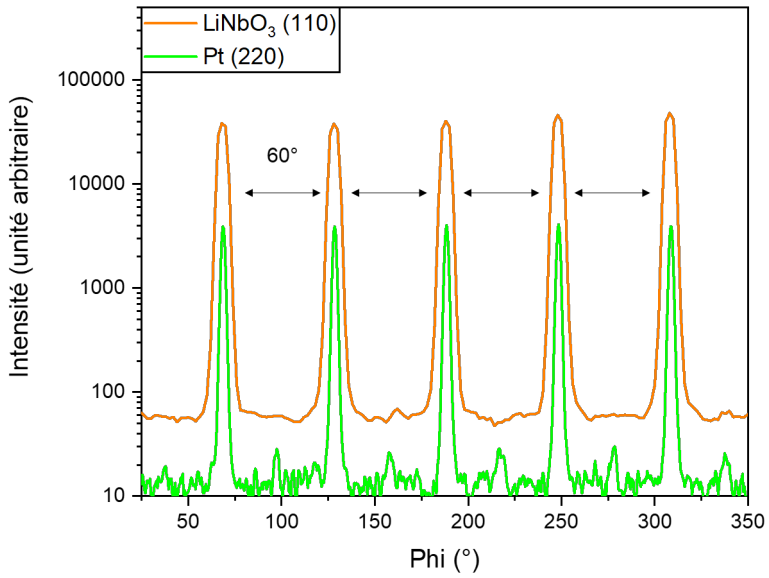


FIGURE 4.15 – Phi-scan du plan cristallin (2 0 0) de la couche de Pt déposée sur substrat Al_2O_3 Z-cut.

4.3.2 Composition chimique - Analyse ToF-SIMS

La composition de la couche et la diffusion des atomes de lithium sont appréciés par ToF-SIMS. Les profils de diffusion sont donnés en figure 4.16.

Le comportement chimique des ions pour une couche déposée sur substrats Al_2O_3 est similaire à celui sur substrat $LiNbO_3$. Une fois encore, les épaisseurs des couches sont déterminées grâce au rendement de pulvérisation permettant d'estimer l'épaisseur abrasée en fonction du temps de pulvérisation.

Les profils de diffusion des atomes sont semblables pour les trois échantillons. Dans la couche, les profils de diffusion des atomes de lithium, niobium et oxygène sont stables et la concentration est la même sur 200 nm. A l'interface avec l'électrode de platine, un sursaut en ions niobium est observé. Il est probablement lié au changement de matrice. De plus, les ions lithium, niobium et oxygène sont détectés dans la couche de platine proche de l'interface. Les profils des ions niobium et oxygène diminuent jusqu'à ne plus être détectés à environ la moitié de la couche. Cependant, les ions lithium sont analysés à travers toute la couche de platine. Les profils de diffusion dans le platine sont toutefois différents. La pente du profil de diffusion des ions lithium est plus faible pour la couche déposée sur X-cut et plus importante pour la couche déposée sur Z-cut. Il semblerait que les ions Li diffusent plus lentement dans l'électrode et arrivent jusqu'au substrat X-cut en plus grande quantité que sur Z-cut. Sur Z-cut, les cristallites du platine étaient légèrement moins désorientées (FWHM de 1,15° contre 1,75° sur X-cut) et ainsi la couche de $LiNbO_3$ était plus texturée (FWHM de 1,17° contre 2,25° sur X-cut). Il serait possible que la texture du niobate de lithium prévienne la diffusion des atomes de lithium.
La modification de la composition chimique de la couche piézoélectrique risque de diminuer les performances piézoélectriques et acoustiques des résonateurs réalisés. A noter que l'intensité du signal du lithium dans le substrat saphir est similaire pour les trois échantillons.

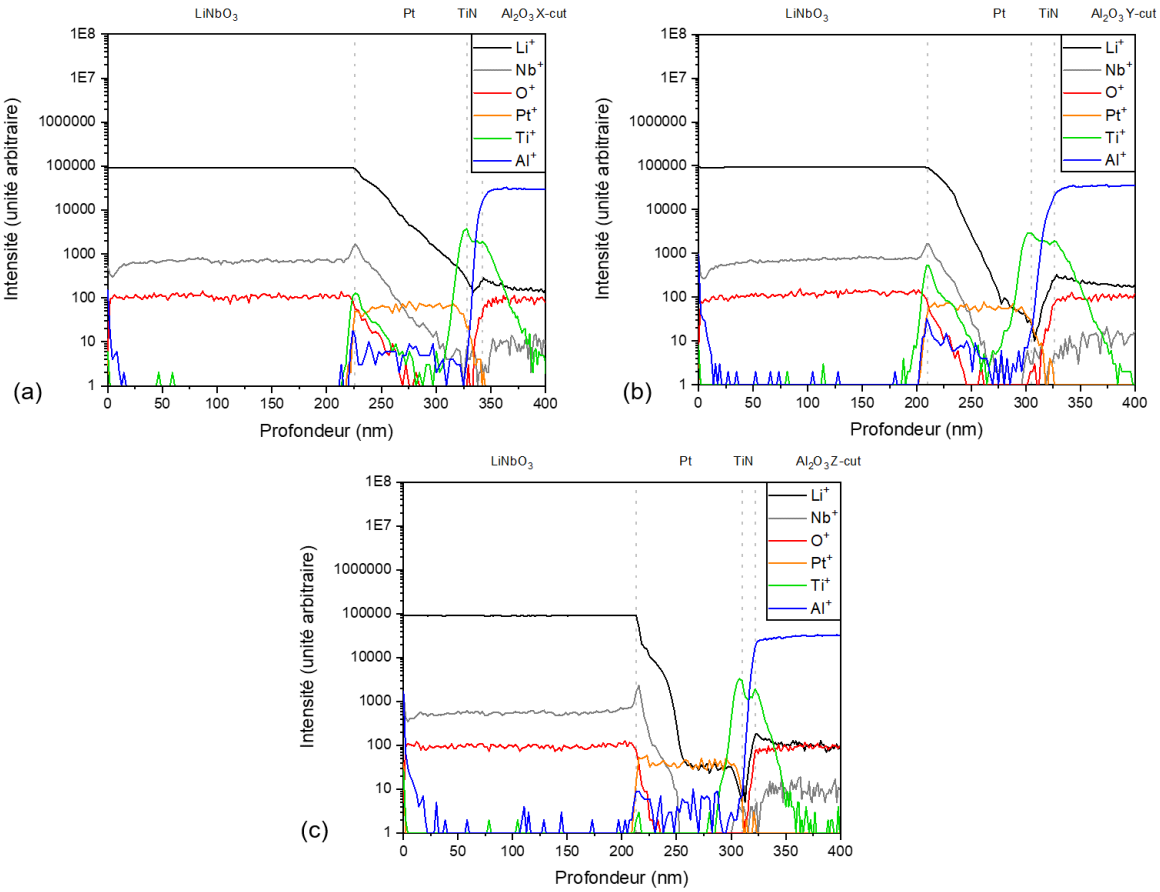


FIGURE 4.16 – Profil de diffusion des ions lithium, niobium, oxygène, platine, titane et aluminium des couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrats (a) Al_2O_3 X-cut, (b) Y-cut et (c) Z-cut avec une électrode de Pt.

4.3.3 Propriétés morphologiques

4.3.3.1 Analyse AFM

L'état de surface et la rugosité (RMS) des couches sont analysés. Les images AFM des échantillons sont regroupées figure 4.17.

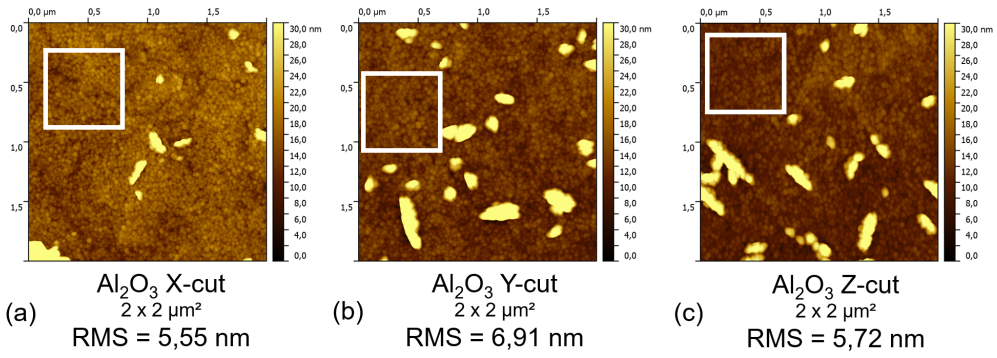


FIGURE 4.17 – Images AFM (2 x 2 μm^2) et rugosité RMS (nm) des couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrats (a) Al_2O_3 X-cut, (b) Y-cut et (c) Z-cut avec une électrode de Pt.

De manière similaire aux couches déposées sur substrat $LiNbO_3$, les grains sont visibles avec une forme ronde pour les trois plans de coupe. Des amas de grains sont aussi visibles et contrairement aux couches précédentes, leur taille semble fonction du plan de coupe du substrat. En effet, les plus petits amas sont

observés sur Al_2O_3 X-cut que sur Al_2O_3 Y-cut ou Z-cut. Globalement, sur Al_2O_3 Y-cut, les amas sont plus gros que sur Al_2O_3 Z-cut. De manière similaire aux couche étudiées dans le chapitre précédent, ces amas peuvent être liés à une ségrégation de phase secondaire [7]. Il serait possible de le vérifier en réalisant une analyse PFM (Piezo Force Microscopy). La phase secondaire $LiNb_3O_8$ étant paraélectriques, il serait possible de la mettre en évidence par rapport à une couche de niobate de lithium piézoélectrique.
De plus, les rugosités sont plus importantes que pour les couches du chapitre précédent, déposées sur substrat nu (en moyenne 6 nm ici contre 3 nm). Comme précédemment, les valeurs sont supérieures aux couches épitaxiées ([8],[9]) mais toutefois inférieures aux couches polycristallines ([10],[11]).

Les valeurs de rugosité RMS (amas inclus et exclus) sont données dans le tableau 4.8.

TABLEAU 4.8 – Rugosité RMS (nm) des couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrats Al_2O_3 X-cut, Y-cut et Z-cut avec une électrode de Pt avant et après dépôt.

Substrat	**R_{RMS} Pt (nm)**	**R_{RMS} $LiNbO_3$ (nm)** image entière	carré blanc	**Augmentation** image entière
Al_2O_3 X-cut	2,48	5,55	1,95	+3,07
Al_2O_3 Y-cut	27,1 (!)	6,91	1,66	(!)
Al_2O_3 Z-cut	0,44	5,72	1,27	+5,28

La couche de platine est fortement rugueuse pour le substrat Al_2O_3 X-cut. De plus, une erreur d'analyse a relevée plus de 25 nm de rugosité pour la couche de platine sur substrat Ycut. La rugosité la plus faible de platine est obtenue sur substrat Al_2O_3 Z-cut avec une valeur moyenne proche des couches de platines précédentes (0,44 nm contre 0,42 nm précédemment). Comme pour l'étude précédente, l'augmentation de la rugosité ne semble pas identique pour les deux substrats X-cut et Z-cut. Au vu de l'erreur de mesure sur la couche de platine, l'augmentation de rugosité sur Y-cut ne peut pas être évaluée. Bien que la rugosité de la couche de platine soit la plus faible sur Z-cut, l'augmentation est la plus élevée. Globalement, les couches de $LiNbO_3$ ont une rugosité proche de l'ordre de 5,6 nm. Toutefois, une rugosité supérieure est observée sur Y-cut avec une valeur de près de 7 nm.

4.3.3.2 Observation MEB

En figure 4.18 sont regroupés les clichés MEB des couches déposées sur substrats Al_2O_3 observées dans la tranche et vue de dessus.

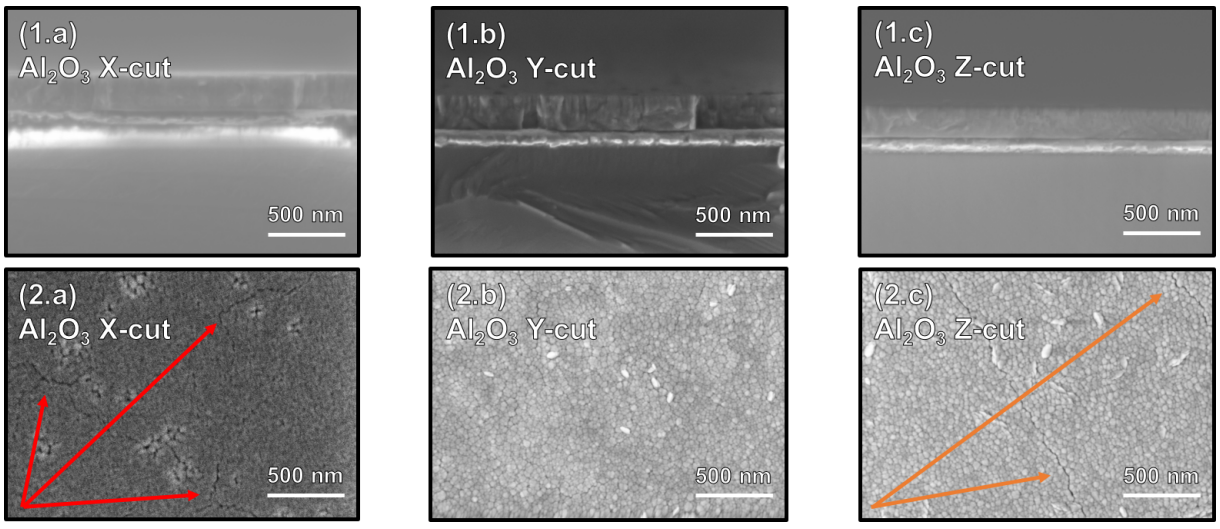


FIGURE 4.18 – Observation MEB en (1) vue en coupe et (2) vue de dessus des couches déposées sur substrats Al_2O_3 (a) X-cut, (b) Y-cut et (c) Z-cut avec une électrode de Pt.

Comme précédemment, les couches observées en vue en tranche sont denses et adhèrent à la souscouche de platine. De plus, les joints de grains ne sont pas visibles et les couches ne sont pas poreuses. Les épaisseurs des couches de l'empilement sont contrôlées via l'observation en vue de coupe. Les épaisseurs sont conformes aux valeurs cibles.

Observée en vue de dessus, la microstructure des couches est fonction du plan de coupe du substrat. La couche déposée sur Al_2O_3 X-cut est fissurée et les fissures semblent aléatoirement réparties. Inversement, la couche déposée sur Al_2O_3 Y-cut n'est pas fissurée. Enfin, la couche sur substrat Z-cut est fissurée et les fissures sont plus ou moins rectilignes et parallèles.
Corrélé à l'analyse XRD, une conclusion similaire à l'étude précédente peut être tirée. La couche polycristalline déposée sur Al_2O_3 Y-cut n'est pas fissurée. D'un côté, la couche déposée sur Al_2O_3 X-cut est fissurée aléatoirement et d'un autre coté la couche déposée sur Al_2O_3 Z-cut est fissurée avec des fissures parallèles. Cette observation est comparable à l'analyse des couches déposées sur substrat $LiNbO_3$.

4.3.4 Conclusion de l'étude des couches minces de $LiNbO_3$ déposées sur Pt / Al_2O_3 X, Y et Z-cut

De manière similaire aux couches déposées sur $LiNbO_3$, la qualité cristalline de la couche semble fonction du plan de coupe. Ainsi, une couche texturée est obtenue sur Al_2O_3 X-cut et Z-cut tandis qu'une couche polycristalline avec orientation préférentielle est obtenue sur Al_2O_3 Y-cut. L'orientation de croissance de la couche est directement impactée par l'orientation de croissance de l'électrode en platine. En effet, sur Al_2O_3 X-cut et Z-cut, le platine était texturé et la désorientation des cristallites selon le plan (1 1 1) était faible, contrairement à la couche de Pt déposée sur Al_2O_3 Y-cut où la désorientation des cristallites selon le plan (1 1 1) était importante.
Malgré tout, des couches orientées uniquement selon le plan (006) ont été obtenues. Comme sur substrat $LiNbO_3$, l'électrode conditionne la croissance de la couche et que pour modifier son orientation, une nouvelle électrode pourrait être utilisée.
La cellule, supercellule et minicellule du saphir Z-cut sont illustrées en figure 4.19. La supercellule et la minicellule sont des illustrations de mailles alternatives de taille respectivement supérieure et inférieure à la maille standard d'un matériau. Elles peuvent être utilisées pour mettre en évidence des éventuelles relations de croissance entre deux matériaux.

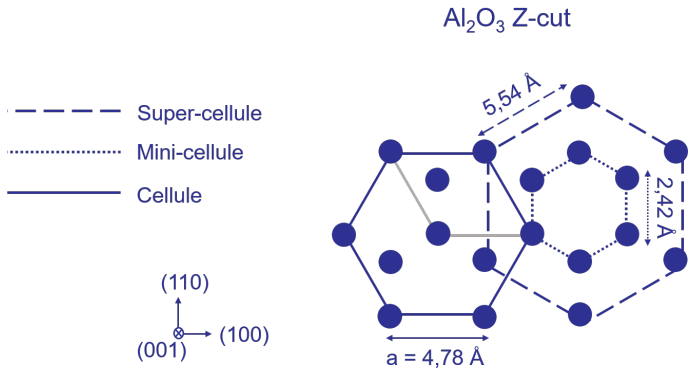


FIGURE 4.19 – Illustration de la cellule, super-cellule et mini-cellule du saphir Z-cut.

De même que pour la croissance sur substrat $LiNbO_3$, une potentielle relation de croissance du platine sur le substrat saphir Z-cut est illustrée en figure 4.20).

Les analyses IP-RSM ont permis de mettre en évidence la présence d'une phase secondaire, a priori présente majoritairement en surface de la couche. L'interprétation est similaire à celle sur les couches déposées sur substrat $LiNbO_3$. De plus, l'analyse Phi-scan réalisée sur la couche déposée sur substrat Al_2O_3 X-cut et Z-cut a permis de mettre en évidence la présence de twins, tout comme le Phi-scan de la couche déposée sur $LiNbO_3$ X-cut. Cependant, l'analyse phi-scan de la couche déposée sur Al_2O_3 Z-cut a mis en évidence la présence d'uniquement deux variants, aussi appelés twins, tournés de $\pm$ 60°.

La présence de la phase secondaire mise en évidence via XRD est une fois de plus envisagée grâce à une analyse ToF-SIMS. En effet, des ions lithium sont détectés à travers la couche de platine jusque dans le substrat Al_2O_3. Ainsi, une phase secondaire pauvre en lithium pourrait être formée. Des résultats similaires ont été obtenues pour les trois plans de coupe du substrat et pour les substrats $LiNbO_3$.

Des amas de grains ont été observés en surface de la couche. Ils sont potentiellement liés à la ségrégation de la phase secondaire. De plus, des grains ronds ont été identifiés. Comme sur $LiNbO_3$, malgré leur densité et adhérence, des fissures sont visibles sur les couches déposées sur substrats Al_2O_3 X-cut et Z-cut. L'interprétation est similaire que pour les couches déposées sur substrat $LiNbO_3$. Avec des paramètres de

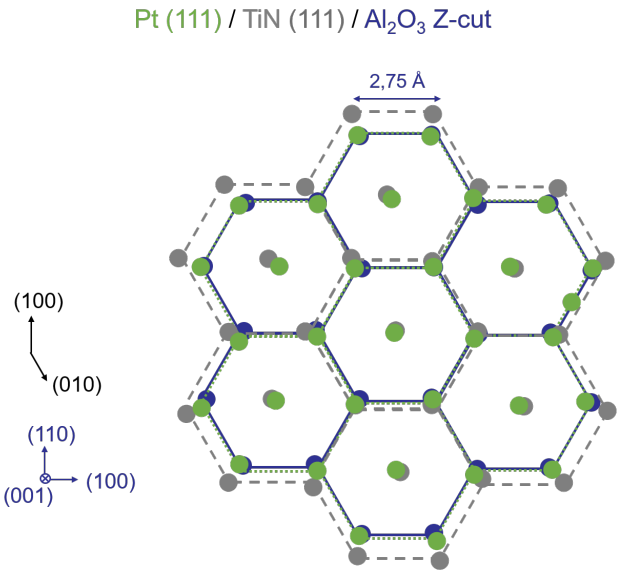


FIGURE 4.20 – Possible relation de croissance de nitrure de titane et platine sur la mini-cellule du substrat de saphir.

maille proche entre le saphir et le niobate de lithium, la croissance de la couche de $LiNbO_3$ est similaire sur les deux substrats.
En fin de chapitre, le cycle ferroélectrique de la couche déposée sur Al_2O_3 Z-cut sera réalisé. De par son orientation préférentielle selon l'axe (0 0 6), une hystérésis peut être attendue. Les propriétés analysées au cours de cette étude sont regroupées dans le tableau bilan 4.9.

TABLEAU 4.9 – Tableau bilan de l'étude des couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrats Al_2O_3 X-cut, Y-cut et Z-cut avec une électrode de Pt.

Substrat	**Couche**	**Qualité cristalline**	**Phase secondaire**	**Orientation préférentielle** Hors du plan	Dans le plan	**FWHM** (°)	**Rugosité RMS (nm)**	**Fissures**
Al_2O_3	$LiNbO_3$	Texturée	Oui	(0 0 6)	(1 1 0)	2,25	5,55	Aléatoires
X-cut	Pt	Epitaxié	Non	(1 1 1)	(1 1 1)	1,75	2,48	
Al_2O_3	$LiNbO_3$	Texturée	Oui	(0 0 6)	(1 1 0)	13,1	6,91	Non
Y-cut	Pt	Epitaxié	Non	(1 1 1)	(1 1 1)	11	(!)	
Al_2O_3	$LiNbO_3$	Texturée	Oui	(0 0 6)	(1 1 0)	1,17	5,72	± Rectilignes
Z-cut	Pt	Epitaxié	Non	(1 1 1)	(1 1 1)	1,15	0,44	

4.4 Etude préliminaire des propriétés de couche mince de $LiNbO_3$ déposée sur RuO_2 / Ru / Si

Après avoir étudié la croissance de $LiNbO_3$ sur électrode déposée sur substrats $LiNbO_3$ et Al_2O_3, des dépôts ont été réalisés sur substrat Si. Bien que cette configuration puisse être moins préférentielle pour optimiser la croissance, elle pourra servir de référence pour comparer la capacité de la PLD à réaliser des dépôts pour application BAW par rapport à la pulvérisation cathodique qui est actuellement utilisée.
Dans un premier temps, une électrode en ruthénium est utilisée. La diffusion du lithium pourrait être limitée par la couche d'oxyde en surface de l'électrode. De plus, une couche orientée suivant un autre plan que (0 0 6) pourrait être obtenue. L'empilement utilisé pour étudier la croissance de $LiNbO_3$ sur RuO_2 / Ru est représenté en figure 4.21.

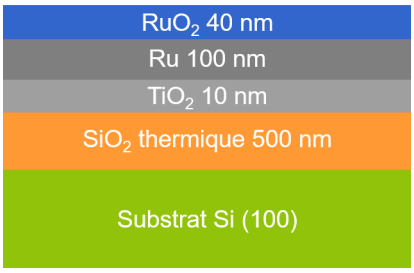


FIGURE 4.21 – Empilement utilisé pour étudier la croissance de $LiNbO_3$ sur électrode de ruthénium.

4.4.1 Propriétés structurales - Analyse XRD

L'orientation des cristallites hors du plan et la potentielle présence de phase non stoechiométrique ont été évaluées par un scan symétrique (figure 4.22). Les fiches ICDD pour le ruthénium et l'oxyde de ruthénium sont données en annexe IV.

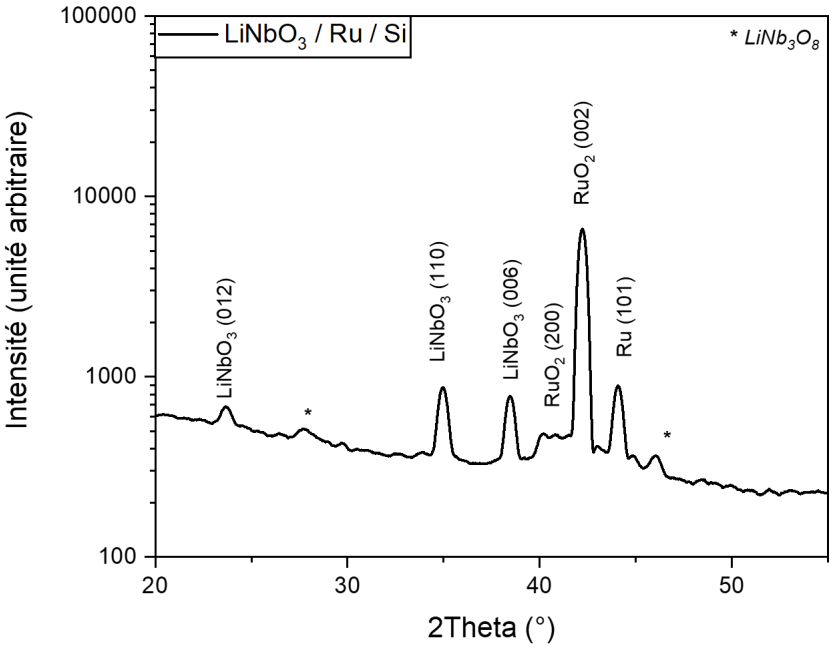


FIGURE 4.22 – Scan symétrique de la couche de $LiNbO_3$ déposée substrat silicium avec une électrode de Ru / RuO_2.

La couche de $LiNbO_3$ ne semble pas orientée préférentiellement. De plus, la présence de phase non stoechiométrique pourrait induire une diminution de la réponse piézoélectrique. Cette phase secondaire peut être liée à une perte en atome de lithium par diffusion dans l'empilement. Les profils de diffusion chimiques sont étudiés dans le paragraphe suivant.

4.4.2 Composition chimique - Analyse ToF-SIMS

La composition de la couche et la diffusion des atomes de lithium sont appréciés par ToF-SIMS. Les profils de diffusion des ions lithium, niobium, oxygène, ruthénium et titane sont données en figure 4.23. Les épaisseurs des couches sont déterminées grâce au rendement de pulvérisation permettant d'estimer l'épaisseur abrasée en fonction du temps de pulvérisation.

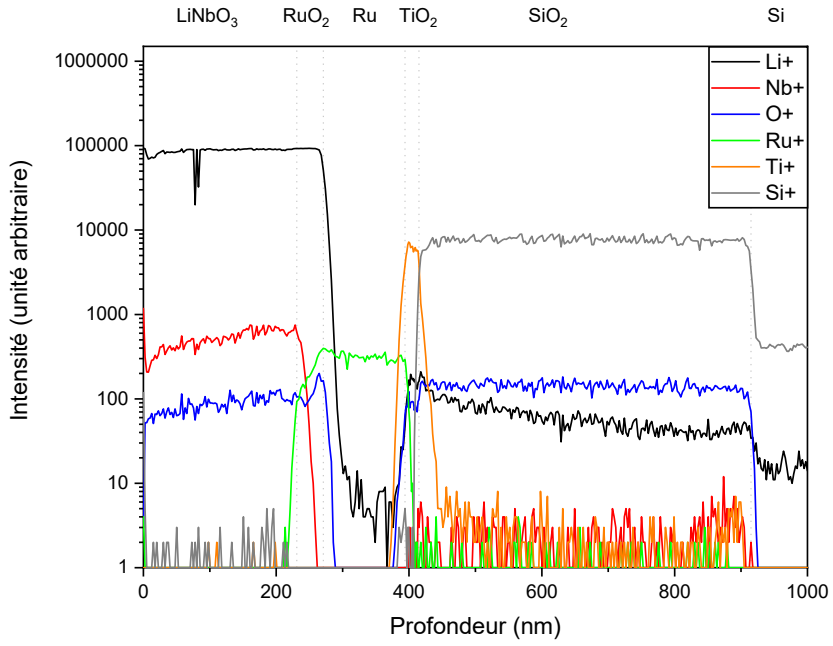


FIGURE 4.23 – Profils de diffusion des ions lithium, niobium, oxygène, platine, titane et aluminium de la couche déposée sur substrat Si avec une électrode de RuO_2 / Ru.

Des atomes de lithium sont détectés dans toutes les couches de l'empilement jusque dans le substrat Si. Contrairement aux atomes de niobium qui semblent ne pas diffuser plus loin que la couche d'oxyde de ruthénium. RuO_2 pourrait être un matériau barrière à la diffusion du niobium.

Des étalons ont été réalisés afin de pouvoir apprécier la concentration atomique en lithium dans une matrice silicium et SiO_2. Dans l'oxyde de silicium, $5{,}58.10^{18}$ atome.cm^{-3} de lithium sont mesurés. Dans le substrat silicium, $2{,}39.10^{19}$ atome.cm-$^{-3}$ de lithium sont mesurés. Ces concentrations sont importantes et la présence de lithium dans cette zone pourrait expliquer la formation d'une phase secondaire pauvre en lithium, mise en évidence par diffraction des rayons X.

4.4.3 Conclusion de l'étude préliminaire des propriétés de couche mince de $LiNbO_3$ déposée sur RuO_2 / Ru / Si

Suite aux caractérisations XRD et ToF-SIMS réalisées, l'étude de la couche de $LiNbO_3$ déposée sur RuO_2 n'a pas été poussée. En effet, la couche déposée n'est pas orientée préférentiellement, contient une phase secondaire et ne répond pas aux critères pour l'application filtrage RF acoustiques.

4.5 Etude des propriétés de couche mince de $LiNbO_3$ déposée sur Pt / Si

L'étude précédente a montré que la diffusion du lithium n'a pas été limitée par l'utilisation du ruthénium. Des hautes valeurs de concentrations ont été détectées dans le substrat. De plus, la croissance de $LiNbO_3$ n'était pas préférentielle auquel cas aucune, ou une très faible, réponse piézoélectrique pourrait être attendue. Suite à ce résultat, le choix a été fait de travailler avec une électrode de platine, comme pour les études précédentes. L'empilement utilisé pour étudier la croissance de $LiNbO_3$ sur Pt / Si est représenté en figure 4.24.

FIGURE 4.24 – Empilement utilisé pour étudier la croissance de $LiNbO_3$ sur électrode de platine.

4.5.1 Propriétés structurales - Analyse XRD

4.5.1.1 Scan symétrique

Contrairement à l'analyse réalisée pour l'étude précédente, cette fois, le scan symétrique est réalisé avec un miroir PPC (Parallel Plate Colimator). Equipé d'un monochromateur graphite, le PPC permet de filtrer les raies K_β et de diminuer le bruit de fond en conservant une forte intensité de signal. De plus, un offset sur Omega de 2° est appliqué afin de minimiser la contribution du substrat. Le diagramme XRD de la couche déposée sur Si est donnée en figure 4.25.

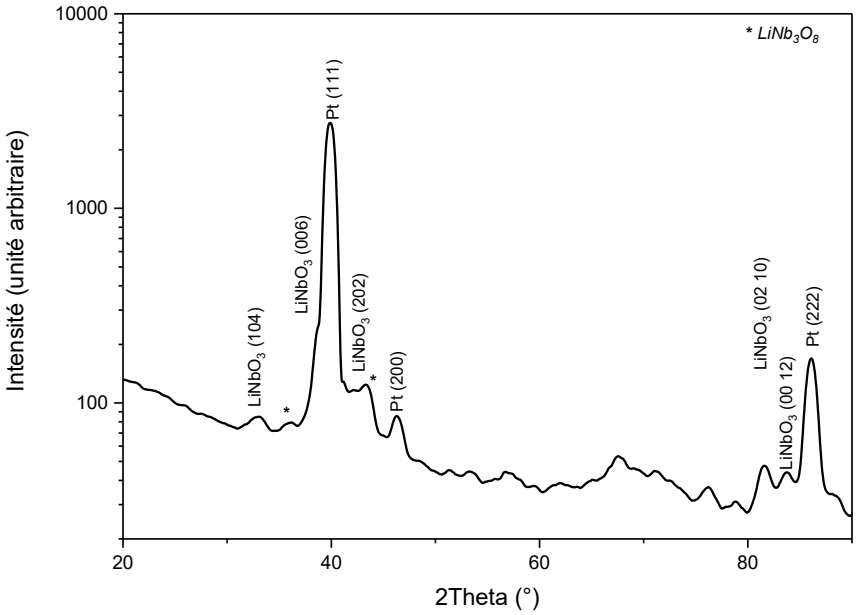


FIGURE 4.25 – Scan symétrique de la couche de $LiNbO_3$ déposée sur substrat Si avec une électrode de Pt.

Contrairement aux études précédentes, le platine de l'empilement déposé par pulvérisation cathodique est polycristallin. Il est toutefois texturé suivant le plan (1 1 1). Ici, l'empilement était différent dont la sous-couche d'accroche de l'électrode était en TiO_2 et le substrat. Possiblement amorphe, il n'a pas permis une croissance texturée du platine contrairement à la couche de TiN utilisée précédemment.
Comme pour les couches déposées sur substrats $LiNbO_3$ et Al_2O_3, la couche semble être orientée préférentiellement suivant l'axe c. Cette hypothèse sera vérifiée par le calcul des degrés de texture lors de l'analyse dans le plan. De plus, la désorientation des cristallites est analysée et les valeurs des FWHM des RC sont données dans le tableau 4.10.

Tableau 4.10 – FWHM (°) des Rocking Curves de la couche de $LiNbO_3$ déposée sur substrat Si avec une électrode de Pt.

Substrat	**Couche**	**FWHM (°)**
Si	$LiNbO_3$ (0 0 6)	13,8
	Pt (1 1 1)	14,4

Les FWHM sont importantes et les valeurs sont semblables à des couches polycristallines. Le platine est moins texturé que sur substrat $LiNbO_3$ ou Al_2O_3. Cette texture semble influencer directement celle de la couche de niobate de lithium. En effet, cette dernière est la moins bien orientée de toutes celles réalisées précédemment. Comme pour les études précédentes, aucune phase secondaire n'est observée via cette analyse. Cependant, elle est aussi faiblement sensible à la surface. Par la suite une analyse dans le plan, plus sensible à la surface, est réalisée.

4.5.1.2 IP-RSM

Le scan de l'analyse IP-RSM réalisée est donné en figure 4.26.

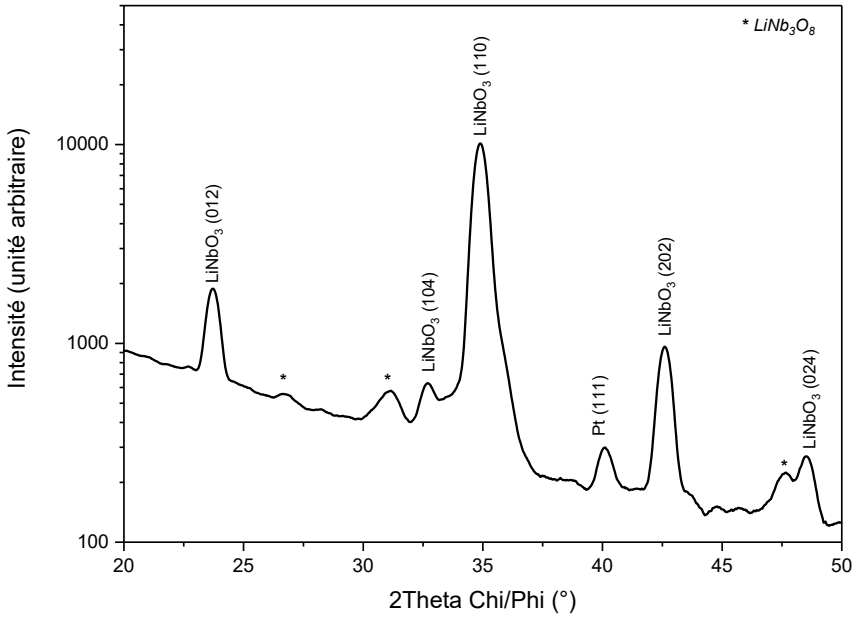


Figure 4.26 – Scan In Plane de la couche de $LiNbO_3$ déposée sur substrat Si avec une électrode de Pt.

Comme pour un substrat $LiNbO_3$ et Al_2O_3, le platine est aussi orienté (1 1 1) dans le plan. Cette couche est donc texturée et une analyse Phi-scan pourrait mettre en évidence les potentiels variants.
Seule le plan (2 0 2) diffracte en scan symétrique et en IP-RSM. Les degrés de texture dans le plan ont été calculés selon un procédé similaire à celui du chapitre 2. Les résultats sont donnés dans le tableau 4.11.

TABLEAU 4.11 – Degrés de texture (TD) dans le plan (%) calculés des principales orientations cristallines de la couche de $LiNbO_3$ déposée sur substrat Si avec une électrode de Pt.

2Theta (°)	**Plan de diffraction**	**Si TD (%)**
23,69	(0 1 2)	6,5
32,68	(1 0 4)	∅
34,80	(1 1 0)	79,0
38,92	(0 0 6)	∅
42,53	(2 0 2)	14,5

Contrairement aux couches déposées sur substrat $LiNbO_3$ et Al_2O_3, la couche déposée sur substrat Si est faiblement orientée préférentiellement (moins de 80%) suivant le plan (1 1 0). Malgré tout, la croissance reste préférentielle dans le plan et donc confirme la croissance suivant l'axe c hors du plan. De plus, la couche semble avoir une texture de fibre avec une orientation préférentielle hors du plan mais aléatoire dans le plan. Une figure de pôle sera réalisée par la suite afin de confirmer ou non cette hypothèse.
De plus, comme précédemment, la phase secondaire $LiNb_3O_8$ est identifiée et semble être plus importante en surface de la couche.

4.5.1.3 Figure de pôle

Contrairement aux échantillons précédents, la couche de platine semble ici être polycristalline hors du plan. Ceci pourrait être expliqué par la différence de couche de texturation. Afin de confirmer la texture de fibre de la couche de $LiNbO_3$ observée via scan symétrique et analyse dans le plan, une figure de pôle est réalisée (Fig. 4.27). La figure est réalisée via un programme Python.

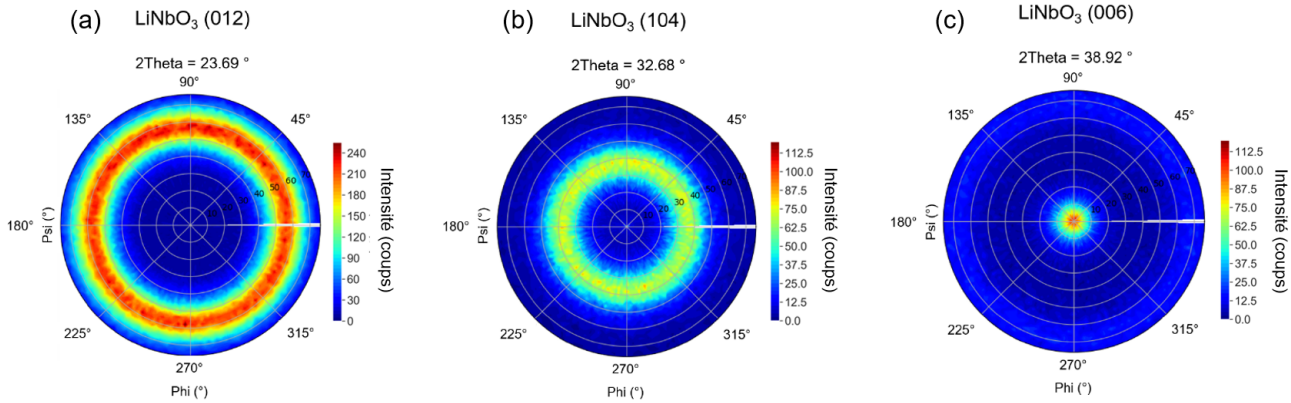


FIGURE 4.27 – Figures de pôle de la couche de $LiNbO_3$ déposée sur substrat Si avec une électrode de Pt.

Pour les figures de pôle liées à la couche de $LiNbO_3$, trois angles 2Theta sont fixés : 23,69° et correspond au plan (0 1 2), 32,68° et correspond au plan (1 0 4) et 38,92° et correspond au plan (0 0 6). Contrairement aux couches précédentes déposées sur substrats $LiNbO_3$ et Al_2O_3 qui été texturées, celle déposée sur substrat Si a une texture de fibre. En effet, une orientation préférentielle hors du plan (ici suivant l'axe c) mais aléatoire dans le plan est caractérisée par un anneau sur une figure de pôle.

4.5.2 Composition chimique - Analyse ToF-SIMS

Les profils de diffusion des ions lithium, niobium, oxygène, platine, titane et silicium sont données en figure 4.28.

Le comportement chimique des ions pour une couche déposée sur substrat Si est similaire à celui sur substrat $LiNbO_3$ et Al_2O_3. Dans la couche, les profils de diffusion des atomes de lithium, niobium et oxygène sont stables. Ainsi, la concentration est la même sur l'épaisseur du film de $LiNbO_3$.

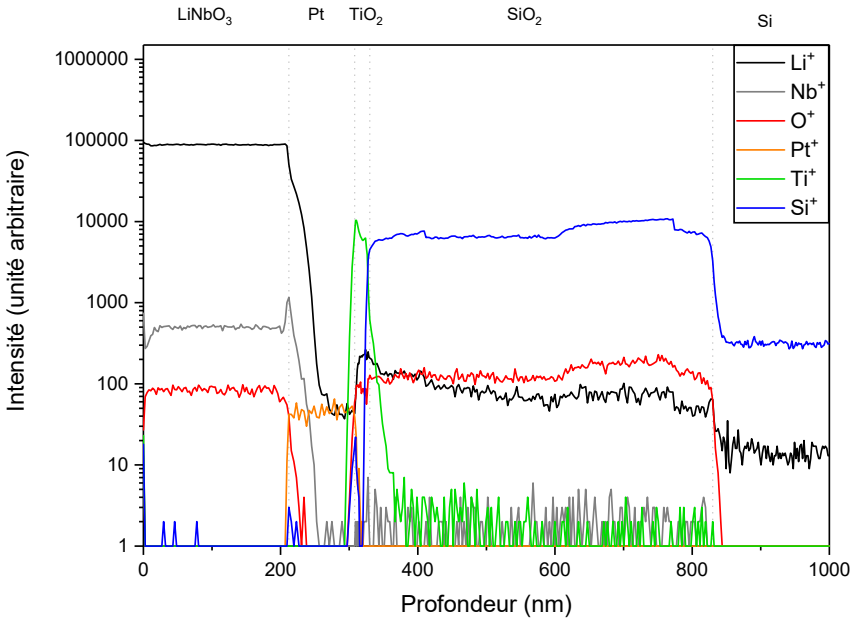


FIGURE 4.28 – Profil de diffusion des ions lithium, niobium, oxygène, platine, titane et silicium de la couche de $LiNbO_3$ déposée sur substrat Si avec une électrode de Pt.

De manière similaire aux études précédentes, un sursaut en ions niobium est observé à l'interface avec le platine. Il est probablement lié au changement de matrice. De plus, les ions lithium, niobium et oxygène sont détectés dans la couche de platine proche de l'interface. Cependant, les profils de diffusion des ions niobium et oxygène diminuent rapidement jusqu'à ne plus être détectés. Malgré tout, les ions lithium sont analysés à travers toute la couche de platine et dans la couche de TiO_2.

De plus, les ions lithium sont détectés à un niveau important dans toute la couche de SiO_2 et dans le substrat. Des étalons ont été réalisés afin de pouvoir apprécier la concentration atomique en lithium dans une matrice silicium et SiO_2. Dans l'oxyde de silicium, une concentration de $8{,}07.10^{18}$ atome.cm^{-3} de lithium sont mesurés. Dans le substrat silicium, $2{,}96.10^{19}$ atome.cm^{-3} de lithium sont mesurés. Ces concentrations sont importantes et la présence de lithium dans cette zone explique la formation d'une phase secondaire pauvre en lithium.

4.5.3 Propriétés morphologiques

4.5.3.1 Analyse AFM

L'image AFM de l'échantillon est présentée figure 4.29.

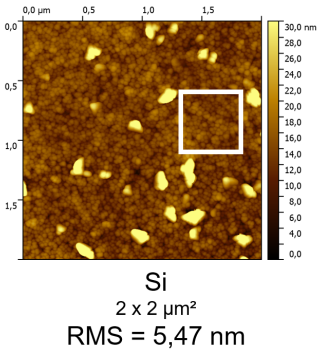


FIGURE 4.29 – Image AFM (2 x 2 μm^2) et rugosité RMS (nm) de la couche de $LiNbO_3$ déposée sur substrat Si avec une électrode de Pt.

De manière similaire aux couches déposées sur substrat $LiNbO_3$ et Al_2O_3, les grains sont visibles avec une forme ronde caractéristique de grains de différentes orientations. Des amas de grains sont aussi visibles et contrairement aux couches précédentes, leur taille semble plus faible. De manière similaire aux couches étudiées dans le chapitre précédent, ces amas peuvent être liés à une ségrégation de phase secondaire [8]. De plus, les rugosités sont plus similaires aux couches déposées sur substrat $LiNbO_3$ et Al_2O_3. Pour la croissance sur substrat de Al_2O_3, des rugosités supérieures avaient été obtenues. Comme précédemment, les valeurs sont supérieures aux couches épitaxiées ([8],[9]) mais toutefois inférieures aux couches polycristallines ([10],[11]).
Les valeurs de rugosité RMS (amas inclus et exclus) de la couche de platine, de la couche de $LiNbO_3$ et l'augmentation sont données dans le tableau 4.12.

TABLEAU 4.12 – Rugosité RMS (nm) de la couche de $LiNbO_3$ déposée sur sur substrat Si avec une électrode de Pt avant et après dépôt.

Substrat	**R_{RMS} Pt (nm)**	**R_{RMS} $LiNbO_3$ (nm)**		**Augmentation**
		image entière	carré blanc	image entière
Si	1,92	5,47	1,59	+3,55

La couche de platine a une rugosité plus importante que sur substrat $LiNbO_3$ (tous plans de coupe) et Al_2O_3 Z-cut mais plus faible que sur substrat Al_2O_3 X-cut. L'augmentation de la rugosité est similaire à celle de la couche déposée sur substrat Al_2O_3 X-cut est moyenne par rapport aux couches déposées sur substrat $LiNbO_3$. Globalement, la couche de $LiNbO_3$ a une rugosité proche de celles déposées sur Al_2O_3. Corrélée aux analyses XRD précédentes, la rugosité est représentative de la qualité cristalline de la couche.

4.5.3.2 Observation MEB

En figure 4.30 sont regroupés les clichés MEB de la couche observée dans la tranche et vue de dessus.

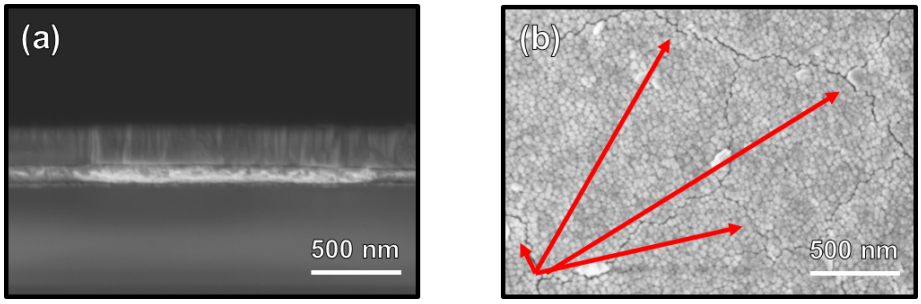


FIGURE 4.30 – Observation MEB en (a) vue en coupe et (b) vue de dessus de la couche déposée sur substrat Si avec une électrode de Pt.

Comme pour les échantillons précédents, la couche observée en vue en tranche est dense et adhère à la sous-couche de platine. De plus, les joints de grains ne sont pas visibles et les couches ne sont pas poreuses. Les épaisseurs des couches de l'empilement sont contrôlées via l'observation en vue de coupe. Les épaisseurs sont conformes aux valeurs cibles. Observée en vue de dessus, des fissures sont visibles. De manière similaire à la couche déposée sur Al_2O_3 X-cut, elles semblent réparties aléatoirement.
Corrélée à l'analyse XRD, une conclusion similaire à l'étude précédente peut être tirée. La couche déposée sur substrat Si est fissurée aléatoirement. Or, cette couche est texturée avec une texture de fibre. Ainsi, le CTE de la couche est plus élevé que pour des couches polycristallines. Cette observation confirme l'analyse des couches déposées sur substrat $LiNbO_3$ et sur substrat Al_2O_3. Les couches avec une FWHM supérieure à 13° étaient fissurées aléatoirement ou non fissurées tandis que celles avec une FWHM inférieure à 2° avaient des fissures rectilignes. A noter une exception pour la couche sur Al_2O_3 X-cut qui malgré une FWHM de 2,25° était fissurée aléatoirement.

4.5.4 Conclusion de l'étude des propriétés de couche mince de $LiNbO_3$ déposée sur Pt / Si

Contrairement à la couche déposée précédemment sur substrat silicium avec une électrode de ruthénium, la couche de $LiNbO_3$ déposée sur platine a une texture de fibre. Son orientation est préférentielle hors du plan mais aléatoire dans le plan. La désorientation des cristallites de platine selon le plan (1 1 1) et de $LiNbO_3$ selon le plan (0 0 6), croissances préférentielles hors du plan, est importante. Malgré cette amélioration par rapport à l'étude précédente avec une électrode de ruthénium, les couches déposées sur substrats silicium ont une qualité cristalline inférieure aux couches déposées sur substrats $LiNbO_3$ et Al_2O_3. L'analyse dans le plan a une fois de plus mis en évidence la présence d'une phase secondaire pauvre en lithium $LiNb_3O_8$. De plus, les figures de pôle réalisées ont confirmé la texture de fibre de la couche.

Comme pour les couches précédentes, la phase secondaire mise en évidence par l'analyse XRD dans le plan est confirmée par ToF-SIMS. La diffusion des ions lithium est observée à travers toutes les couches de l'empilement jusque dans le substrat. De plus, la concentration des ions lithium dans la couche de SiO_2 et dans le substrat mesuré est importante.

De manière similaire aux couches déposées sur substrat $LiNbO_3$ et Al_2O_3, des amas de grains pouvant résulter de la ségrégation d'une phase secondaire sont observés en surface. De fait, la rugosité de la couche est importante. De plus, des fissures aléatoires sont visibles en surface de la couche.
En fin de chapitre, le cycle ferroélectrique de la couche sera réalisé. Malgré une orientation préférentielle suivant le plan (0 0 6), la forte désorientation des grains et la présence de la phase secondaire $LiNb_3O_8$ paraélectrique pourrait nuire à l'obtention d'une hystérésis. Par la suite, une intégration en résonateur FBAR sera réalisée. La fréquence de résonance et le coefficient de couplage pourront être extraits de cette analyse.
Les propriétés analysées au cours de cette étude sont regroupées dans le tableau bilan 4.13.

Tableau 4.13 – Tableau bilan de l'étude de la couche de $LiNbO_3$ déposée sur substrat Si avec une électrode de Pt.

Substrat	**Couche**	**Qualité cristalline**	**Phase secondaire**	**Orientation préférentielle**		**FWHM (°)**	**Rugosité RMS (nm)**	**Fissures**
				Hors du plan	**Dans le plan**			
Si	$LiNbO_3$	Texture de fibre	Oui	(0 0 6)	(1 1 0)	13,8	5,47	Aléatoires
	Pt	Texturée	Non	(1 1 1)	(1 1 1)	14,4	1,92	

4.6 Caractérisations électriques et intégration

4.6.1 Cycles ferroélectriques

Dans un premier temps, la variation de la polarisation des couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrat Al_2O_3 Z-cut et Si en fonction du champ appliqué est étudiée. Les cycles d'hystérésis obtenus sont reportés en figure 4.31. Ils sont réalisés à une fréquence de 1 kHz sur différentes capacités MIM (Metal-Isolant-Metal) dont un schéma à l'échelle est donné en figure 4.31.

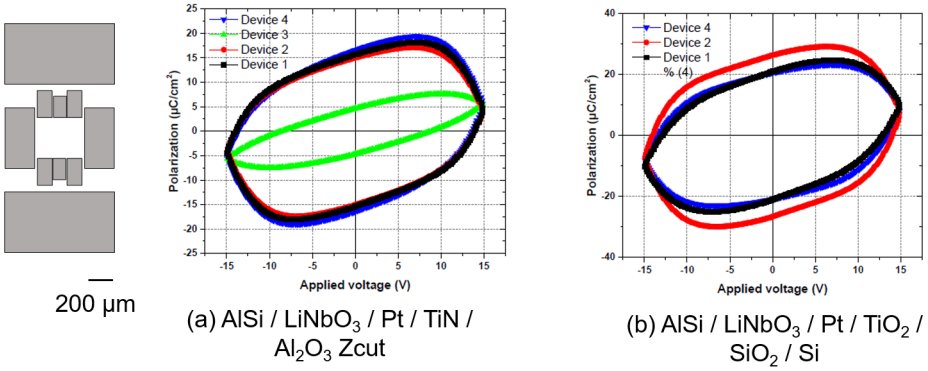


FIGURE 4.31 – Schéma à l'échelle du résonateur utilisé pour la mesure et cycles d'hystérésis de la couche de $LiNbO_3$ déposée par PLD sur substrat (a) Al_2O_3 Z-cut et (b) Si.

Les cycles ont une forme de banane caractéristique de couches non ferroélectriques ou présentant de forts courants de fuite [12], indépendamment du résonateur testé et pour la couche déposée sur substrat Al_2O_3 et Si. Comme pour la couche synthétisée par pulvérisation cathodique, le cycle est caractéristique de couches avec défauts (Fig. 4.32).

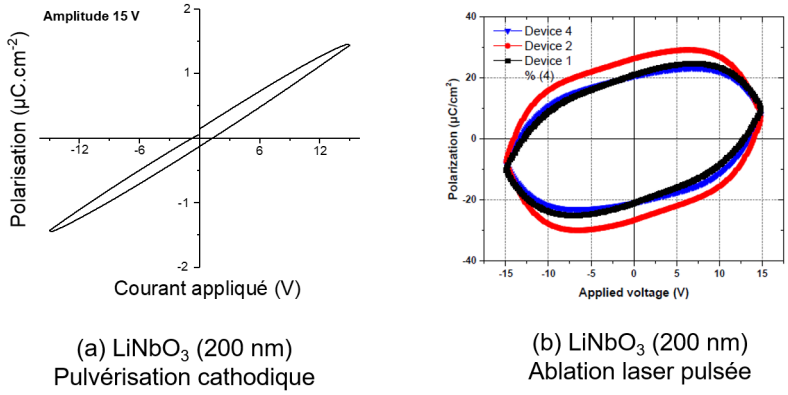


FIGURE 4.32 – Comparaison du cycle d'hystérésis de (a) la couche de $LiNbO_3$ déposée par pulvérisation cathodique obtenue au chapitre 2 et (b) la couche déposée par PLD en cours d'étude.

Dans les deux cas, les cycles ont une forme de banane pouvant être corrélée à de forts courants de fuite qui peuvent être dus à une phase non stoechiométrique et/ou à l'état de surface des couches (rugosité, amas de grains) ou aux défauts (fissures).

4.6.2 Mesures RF

Afin d'analyser la réponse de la couche dans l'empilement (électrode) AlSi / (couche piézoélectrique) $LiNbO_3$ / (électrode) Pt / (substrat) Si, une mesure RF de type HBAR est réalisée. La mesure est effectuée via un banc de test Karl Suss semi-automatique avec une pointe de test Cascade Z-Probe GSG 100 μm. L'analyseur vectoriel de réseau est un Agilent N5230A et les mesures sont effectuées de 10 MHz à 10 GHz avec 18996 points en fréquence. Les paramètres S (Scattering coefficient) des dispositifs réalisés (Fig. 4.33)

sont mesurés.

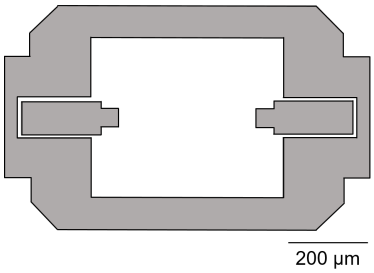


FIGURE 4.33 – Schéma à l'échelle du dispositif utilisé pour réaliser les mesures RF.

Ces paramètres S sont ensuite convertis en admittance au moyen de l'équation 4.2 :

$$Y = \frac{1}{Z_0}(I - S) \times (I + S)^{-1} \tag{4.2}$$

Avec I la matrice d'identité de taille 2×2, puisque le dispositif représenté sur la figure 4.33 possède deux ports électriques.

Dans la mesure où l'électrode inférieure est pleine plaque, chacune des plages métalliques visibles sur la figure 4.33 se comporte comme un résonateur. Si l'un des ports est court-circuité, alors le résonateur est considéré en série tandis que les autres sont en parallèles (les deux électrodes considérées comme mise à la masse). Avec la composante Y_{11} de la matrice d'admittance, la réponse électrique du résonateur équivalent est obtenue. Le module de son admittance (en Siemens) est tracé figure 4.34.

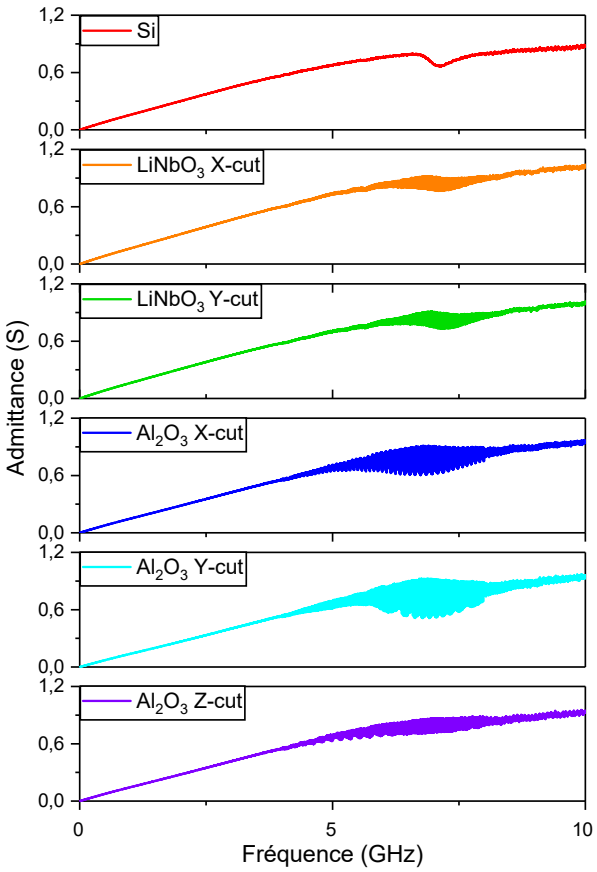


FIGURE 4.34 – Evolution de l'admittance en fonction de la fréquence de résonance pour les couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrats Si, $LiNbO_3$ X-cut, Y-cut, Al_2O_3 X-cut, Y-cut et Z-cut.

Pour la plupart des mesures, l'amplitude des variations de l'admittance est faible, la différence entre le maximum et le minium du signal est petite. De nombreux pics de résonance son présents. Ils correspondent à l'excitation d'ondes acoustiques dans la couche piézoélectrique, qui se transmettent ensuite dans le substrat, jouant naturellement le rôle de cavité résonante. Seul le cas de l'échantillon en silicium diffère, car ce substrat est dépoli en face arrière, induisant une diffusion des ondes acoustiques et qui empêche l'établissement de résonances. De plus, l'ensemble de ces résonances présente une enveloppe, qui est caractéristique de l'excitation des ondes dans la couche de $LiNbO_3$. Cette caractérisation permet donc de valider le caractère piézoélectrique des couches déposées. Toutefois, l'amplitude de cette enveloppe étant relativement faible, il n'a pas été possible de quantifier le coefficient de couplage électromécanique des couches.

Les mesures radiofréquences permettent cependant d'évaluer la permittivité diélectrique de la couche. Les résonateurs étant des capacités métal - isolant - métal, leur admittance loin des résonances est celle d'une capacité planaire définie par : $Y = jC_0\omega$. Ceci est visible sur la figure 4.34 par l'évolution linéaire de l'admittance en fonction de la fréquence sur la plage 10 MHz - 3 GHz. La capacité statique est donnée par la formule classique $C_0 = {}^{\epsilon S_{eq}}/_{e}$, avec S_{eq} la surface équivalente du résonateur obtenue par association en série ou en parallèle des trois résonateurs individuels visibles sur la figure 4.33, e l'épaisseur de la couche de $LiNbO_3$, et ϵ la permittivité de la couche. Etant déterminée à basse fréquence avant la résonance, la permittivité est dite encastrée (c'est à dire mesurée sans contraintes mécaniques), notée ϵ^T. La permittivité effective de la couche se déduit de l'admittance via la relation $\epsilon_{eff}^T = {}^{Ye}/_{jS\omega}$.
Avec la permittivité effective, les pertes diélectriques effectives peuvent être déduites via l'équation 4.3 :

$$tan\delta = \frac{Im(\varepsilon)}{Re(\varepsilon)} \tag{4.3}$$

L'évolution des pertes diélectriques effectives des différentes couches est donnée en figure 4.35.

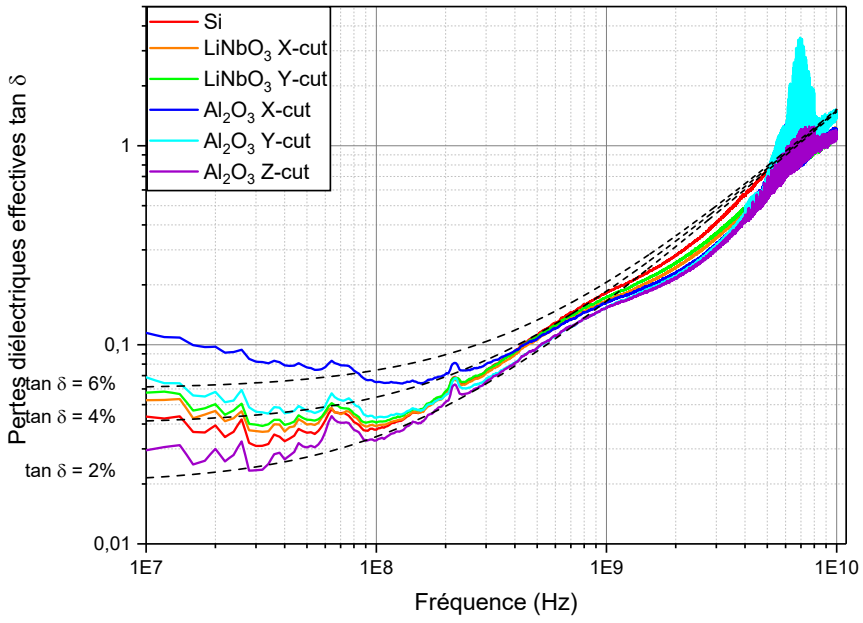


FIGURE 4.35 – Evolution des pertes diélectriques effectives en fonction de la fréquence de résonance pour les couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrats $LiNbO_3$ X-cut, Y-cut, Al_2O_3 X-cut, Y-cut, Z-cut et Si.

En pratique, la mesure des résonateurs inclut une contribution résistive des électrodes. Cette dernière a peu d'influence à basse fréquence mais devient prépondérante à haute fréquence, lorsque l'impédance de la capacité ($Z = {}^{1}/_{jC_0\omega}$) devient d'un ordre comparable ou inférieur à la résistance électrique du composant (de l'ordre de quelques Ohms). Pour guider l'analyse, des abaques obtenues en considérant une capacité idéale en série avec une résistance proche de celle évaluée expérimentalement sur les échantillons, de pertes diélectriques de 2, 4 et 6%, sont tracées sur la figure 4.35.

Les valeurs de pertes diélectriques sont toutes supérieures à 2%. A basses fréquences, elles sont inférieures à 6% sauf pour la couche déposée sur Si. Ceci pourrait être dus à de forts courants de fuite dans la couche, liés à ces propriétés physico-chimiques (non-stoechiométrie, fissures, rugosité...). Les plus

faibles pertes sont obtenues pour la couche déposée sur Al_2O_3 X-cut. L'optimisation des propriétés physico-chimiques de la couche (composition chimique, diminution de la rugosité...) pourrait permettre de réduire les pertes en dessous de 2%.

4.6.3 Intégration FBAR

Afin de supprimer les effets de rayonnement acoustique dans le substrat, la couche piézoélectrique déposée sur électrode sur substrat silicium a été isolée mécaniquement. Pour cela, elle a été gravée via une gravure ionique réactive profonde (DRIE, pour Deep Reactive Ion Etching) pour ne laisser qu'une membrane suspendue. Après gravure, la mesure est effectuée dans les mêmes conditions que précédemment.
En figure 4.36 sont regroupés les modules d'admittance de la couche de $LiNbO_3$ déposée sur substrat Si avant et après libération de la face arrière par DRIE. En insert, un schéma de l'empilement final pour lequel la meilleure réponse a été obtenue.

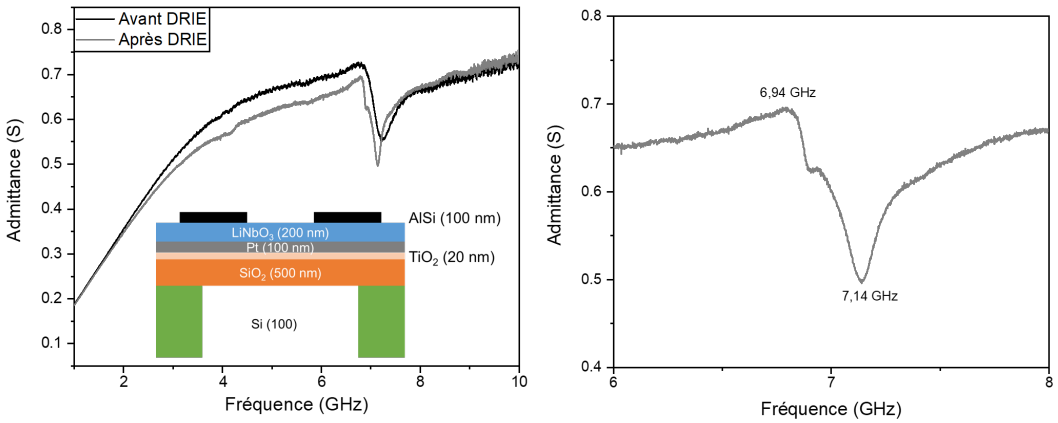


FIGURE 4.36 – Fréquence de résonance (GHz) du résonateur HBAR réalisé avec une couche de $LiNbO_3$ sur substrat Si (a) avant et après libération de la face arrière, (b) après reprise DRIE et (insert) le schéma de l'empilement mesuré.

L'effet principal de cette gravure est de rendre la résonance relativement moins large qu'avant libération, traduisant une légère amélioration du coefficient de qualité du résonateur. Néanmoins cette amélioration n'est pas très significative, ce qui indique que le rayonnement dans le substrat n'est pas la source de pertes prépondérantes dans ce résonateur. Les fréquences de résonance et d'antirésonance étant à présent plus marquées, elles peuvent être déterminées comme respectivement 6,94 et 7,14 GHz. Ceci se traduit par un coefficient de couplage électromécanique effectif de 6,7%.
Le résonateur à base de couche mince de $LiNbO_3$ déposée par PLD sur substrat Si est le premier réalisé au CEA LETI.

A titre de comparaison, les performances sont comparables aux résonateurs publiés dans la littérature (Fig. 4.37), réalisés à partir de couches orientées (0 0 6). Un résonateur avec une fréquence de résonance de 2,9 GHz et un coefficient de couplage de près de 6% a été obtenu via des couches minces réalisées par CVD [13]. Par rapport à une couche monocristalline reportée, un résonateur à 5 GHz avec un coefficient de couplage de 3% a été réalisé en 2020 [14] et un résonateur à 4,2 GHz avec un coefficient de couplage de 2,6% à été réalisé en 2021 [15].
Le résonateur réalisé dans cette étude possède donc une fréquence de résonance et un coefficient de couplage élevé par rapport à l'état de l'art. Toutefois, de par les défauts de microstructures (rugosité, porosités ou fissures), le facteur de qualité du résonateur est faible. De plus, sur la figure 4.36 (a), deux résonances sont visibles. Le coefficient de couplage a été calculé avec la fréquence de résonance et d'antirésonance indiquées sur la figure 4.36 (b). Il est supérieur au coefficient de couplage électromécanique réel qui aurait été calculé sans cette double résonance.
Les caractérisations physico-chimiques réalisées précédemment ont démontré que la couche n'était pas optimale. En effet, la présence d'une phase secondaire, d'une forte rugosité et de fissures diminuent les performances piézoélectriques. Avec la maitrise de la qualité de la croissance de la couche, des performances supérieures pourraient être atteintes.

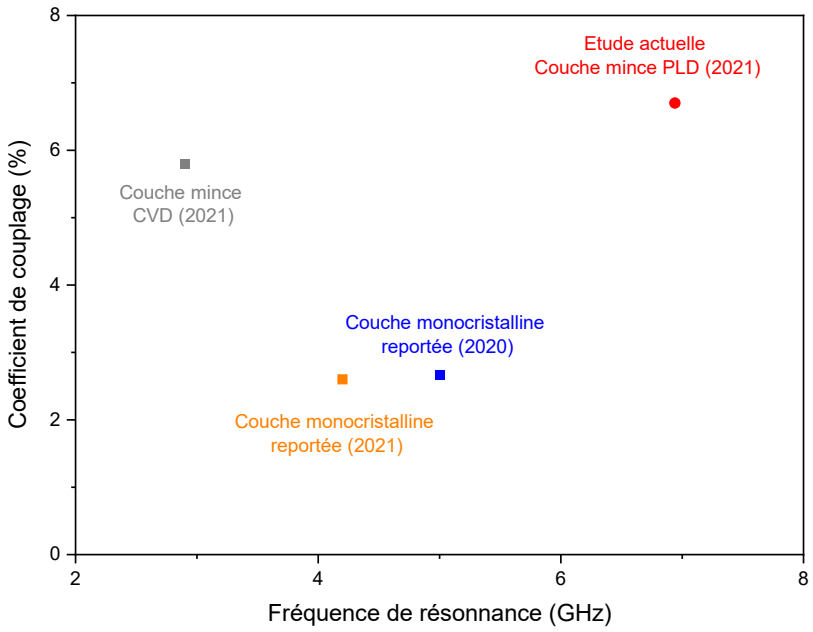


FIGURE 4.37 – Comparaison du coefficient de couplage électromécanique effectif mesurée en fonction de la fréquence de résonance avec la littérature.

4.6.4 Conclusions des caractérisations électriques des couches de $LiNbO_3$

Malgré la présence de forts courants de fuite observés lors de la mesure des cycles ferroélectriques, les mesures RF ont mis en évidence le caractère piézoélectrique des couches de $LiNbO_3$, quelle que soit la nature du substrat ($LiNbO_3$, Al_2O_3) et son orientation (X, Y, Z). Enfin, un résonateur FBAR à base d'une couche mince de $LiNbO_3$ déposée sur Pt / Si a été fabriqué. Après libération de la face arrière, une fréquence de résonance de 7 GHz et un coefficient de couplage électromécanique effectif de 6,7% ont été obtenus. Cependant, la réponse présente un facteur de qualité faible. Il traduit l'existence de pertes pouvant être dues à des courants de fuites. Ces derniers pourraient être liés aux défauts cristallins mis précédemment en évidence dans la couche.

Conclusion

Afin de pouvoir étudier les performances piézoélectriques du niobate de lithium obtenu par PLD, des couches de $LiNbO_3$ de 200 nm ont été déposées sur différentes natures de substrat et sur électrode. L'influence de la nature et l'orientation du substrat sur la croissance et les propriétés physico-chimiques des couches ont été étudiées. Des substrats monocristallins de $LiNbO_3$ et Al_2O_3 ont été utilisés afin de potentiellement faciliter la croissance de l'électrode et donc de la couche. Un substrat silicium a aussi été étudié dans un objectif d'utilisation industrielle de l'empilement.
Le tableau 4.14 regroupe les différentes informations obtenues grâce aux caractérisations physico-chimiques réalisées.

Tableau 4.14 – Tableau bilan de l'étude des propriétés physico-chimiques de couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrats $LiNbO_3$, Al_2O_3 et Si avec une électrode de Pt.

Substrat	**Couche**	**Qualité cristalline**	**Phase secondaire**	**Orientation préférentielle**		**FWHM (°)**	**Rugosité RMS (nm)**	**Fissures**
				Hors du plan	**Dans le plan**			
$LiNbO_3$	$LiNbO_3$	Texturée	Oui	(0 0 6)	(1 1 0)	1,87	3,45	± Parallèles
X-cut	Pt	Epitaxié	Non	(1 1 1)	(1 1 1)	1,43	0,56	
$LiNbO_3$	$LiNbO_3$	Texturée	Oui	(0 0 6)	(1 1 0)	6,36	4,73	Non
Y-cut	Pt	Epitaxié	Non	(1 1 1)	(1 1 1)	6,24	0,27	
Al_2O_3	$LiNbO_3$	Texturée	Oui	(0 0 6)	(1 1 0)	2,25	5,55	Aléatoires
X-cut	Pt	Epitaxié	Non	(1 1 1)	(1 1 1)	1,75	2,48	
Al_2O_3	$LiNbO_3$	Texturée	Oui	(0 0 6)	(1 1 0)	13,1	6,91	Non
Y-cut	Pt	Epitaxié	Non	(1 1 1)	(1 1 1)	11	(!)	
Al_2O_3	$LiNbO_3$	Texturée	Oui	(0 0 6)	(1 1 0)	1,17	5,72	± Parallèles
Z-cut	Pt	Epitaxié	Non	(1 1 1)	(1 1 1)	1,15	0,44	
Si	$LiNbO_3$	Texture de fibre	Oui	(0 0 6)	(1 1 0)	13,8	5,47	Aléatoires
	Pt	Texturée	Non	(1 1 1)	(1 1 1)	14,4	1,92	

Le dépôt de $LiNbO_3$ par PLD sur une électrode permet la croissance de couches polycristallines voire texturées dont la qualité cristalline semble être conditionnée par celle de l'électrode. Sur substrat Si, le $LiNbO_3$ possède une texture de fibre avec la plus grande largeur à mi-hauteur de Rocking Curve. La plus faible valeur ayant été obtenue sur substrat Al_2O_3 Z-cut. Ainsi, la nature et l'orientation du substrat semblent influencer la croissance de $LiNbO_3$ sur une électrode de platine. En plus de la qualité cristalline, la rugosité des couches de $LiNbO_3$ est influencée par la nature du substrat. Ainsi, la plus faible variation entre la rugosité de l'électrode de Pt et le dépôt de $LiNbO_3$ est obtenue pour un substrat $LiNbO_3$ X-cut.

Toutefois, indépendamment de la nature du substrat, une phase secondaire non stoechiométrique se forme. De plus, plusieurs types de défauts ont été identifiés comme par exemple des défauts de structure (comme des variants), de surface (comme les grains) ou encore chimiques, liés à la diffusion des atomes de lithium. Ils pourraient réduire la réponse piézoélectrique et les performances électriques des résonateurs.

Sur substrat Si, la réponse électrique de la couche est meilleure que sur substrat Al_2O_3 et une fréquence de résonance et d'antirésonance ont pu être évaluées. Une intégration en FBAR a permis de déterminer avec plus de précision la fréquence de résonance, d'environ 7 GHz, ainsi que le coefficient de couplage, d'environ 6%. Malgré tout, le dépôt de la couche doit être optimisé afin de limiter la formation des nombreux défauts responsables de la diminution de la réponse piézoélectrique (texture, phase secondaire, twins, rugosité et fissures). Une étude sur les sous-couches conductrices ayants plusieurs rôles pourraient permettre d'optimiser la structure. En effet, une sous-couche conductrice, qui limiterait la diffusion des atomes de lithium et faciliterait la croissance préférentielle de la couche serait idéale. De plus, avec un CTE intermédiaire entre le substrat et le $LiNbO_3$, elle pourrait limiter la formation de fissures, optimiser la réponse piézoélectrique de la couche et des sous-couches de texturation pourraient être utilisées afin de modifier l'orientation de croissance du niobate de lithium et agrandir son champ d'applications.

Bibliographie

[1] M. Razip Wee, M. Addouche, K. Siow et al., « Guiding and confinement of interface acoustic waves in solid-fluid pillar-based phononic crystals, » *AIP Advances*, t. 6, n° 12, p. 121 703, déc. 2016. doi : 10.1063/1.4968609.

[2] S. Elisabeth, S. P. Consulting et C. Malaquin, « Intensifying technology competition in the acoustic wave filter market, » Yole Developpement, rapp. tech., 2020.

[3] D. Gibus, P. Gasnier, A. Morel et al., « Strongly coupled piezoelectric cantilevers for broadband vibration energy harvesting, » *Applied Energy*, t. 277, p. 115 518, nov. 2020. doi : 10.1016/j.apenergy.2020.115518.

[4] *Reflection Coefficient Representation of Transmission Lines*. adresse : https://web.mit.edu/6.013_book/www/chapter14/14.6.html.

[5] A. Bartasyte, S. Margueron, T. Baron, S. Oliveri et P. Boulet, « Toward high-quality epitaxial LiNbO3 and LiTaO3 thin films for acoustic and optical applications, » *Advanced Materials Interfaces*, t. 4, n° 8, p. 1 600 998, 2017. doi : 10.1002/admi.201600998.

[6] F. Veignant, « Epitaxial growth of LiNbO3 on a-Al2O3(0001), » *Thin Solid Films*, t. 336, n° 1-2, p. 163-167, déc. 1998. doi : 10.1016/S0040-6090(98)01222-X.

[7] H. Akazawa et M. Shimada, « Mechanism for LiNb3O8 phase formation during thermal annealing of crystalline and amorphous LiNbO3 thin films, » *Journal of Materials Research*, t. 22, n° 6, p. 1726-1736, juin 2007. doi : 10.1557/JMR.2007.0208.

[8] P. Aubert, G. Garry, R. Bisaro, J. Olivier, J. Garcia Lopez et C. Urlacher, « Epitaxial growth of LiNbO3 thin films on (001) sapphire by Pulsed Laser Deposition, » *Microelectronic Engineering*, t. 29, n° 1-4, p. 107-110, déc. 1995. doi : 10.1016/0167-9317(95)00125-5.

[9] K. Nashimoto, H. Moriyama et E. Osakabe, « Control of crystallinity in sol-gel derived epitaxial LiNbO3 thin films on sapphire, » *Japanese Journal of Applied Physics*, t. 35, n° Part 1, No. 9B, p. 4936-4940, sept. 1996. doi : 10.1143/JJAP.35.4936.

[10] C. Zhou, Y. Yang, J. Zhan, T. Ren, X. Wang et S. Tian, « Surface acoustic wave characteristics based on c-axis (006) LiNbO3 /diamond/silicon layered structure, » *Applied Physics Letters*, t. 99, n° 2, p. 022 109, juill. 2011. doi : 10.1063/1.3609780.

[11] E. Dogheche, V. Sadaune, X. Lansiaux, D. Remiens et T. Gryba, « Thick LiNbO3 layers on diamond-coated silicon for surface acoustic wave filters, » *Applied Physics Letters*, t. 81, n° 7, p. 1329-1331, août 2002. doi : 10.1063/1.1501156.

[12] J. Scott, « Ferroelectrics go bananas, » *Journal of Physics : Condensed Matter*, t. 20, n° 2, p. 021 001, jan. 2008. doi : 10.1088/0953-8984/20/02/021001.

[13] M. Kadota, Y. Suzuki et Y. Ito, « Properties of LiNbO3 thin film deposited by chemical Vapor deposition and frequency characteristics of film bulk acoustic wave resonator, » *Japanese Journal of Applied Physics*, t. 50, n° 7, 07HD10, juill. 2011. doi : 10.1143/JJAP.50.07HD10.

[14] Z. Fang, H. Jin, S. Dong, L. Lu, W. Xuan et J. Luo, « Ultrathin single-crystalline LiNbO3 film bulk acoustic resonator for 5G communication, » *Electronics Letters*, t. 56, n° 21, p. 1142-1143, oct. 2020. doi : 10.1049/el.2020.1922.

[15] M. Bousquet, P. Perreau, A. Joulie et al., « 4.2 GHz LiNbO3 Film Bulk Acoustic Resonator, » Virtual Symposium : IEEE, sept. 2021.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse a été réalisé en lien avec le développement du dépôt de couches minces de niobate de lithium $LiNbO_3$ pour applications de filtrages acoustiques. Ce matériau piézoélectrique possède tous les critères nécessaires pour réaliser des filtres capables de répondre aux nouveaux besoins imposés par le développement de la 5G. Mais son utilisation est pour le moment limitée à des tranches monocristallines car sa croissance en couches minces est complexe. En effet, bien que sa synthèse soit étudiée depuis plus d'une vingtaine d'années, le contrôle de la croissance de la couche, comme sa stoechiométrie et son orientation de croissance, reste difficile quelle que soit la technique de dépôt utilisée. Des solutions partielles ont été trouvées pour palier à certains de ces problèmes avec par exemple l'utilisation de substrats saphir ou niobate de lithium. Au cours de ce travail, des couches minces de niobate de lithium, aux propriétés physico-chimiques définies, ont été synthétisées dans le but d'une utilisation pour des applications acoustiques. Deux techniques de dépôt et de nombreuses techniques de caractérisation ont été utilisées afin d'évaluer les propriétés des couches.

La première partie de ce travail, présentée dans le chapitre deux, était consacrée à la caractérisation de couches minces de $LiNbO_3$ par pulvérisation cathodique. Les couches ont été déposées sans chauffage du substrat et l'influence du recuit sur leur cristallisation a été étudiée. Les couches avant traitement thermique étant amorphes, une analyse par diffraction des rayons-X n'a pas permis de conclure sur la présence ou non de phase secondaire et aucune autre analyse de composition n'a pu être effectuée. Un recuit avec contrôle de la rampe de montée en température et un recuit rapide ont été réalisés. Des couches orientées préférentiellement mais avec une phase secondaire ont été obtenues avec un recuit par conduction. Des couches monophasées mais polycristallines ont été obtenues avec un recuit rapide par rayonnement. Dans les deux cas, des défauts de types joints de grains et pores ont été identifiés dans les couches. Une couche mince de $LiNbO_3$ a été déposée sur une électrode de platine sur substrat silicium puis recuite par convection. Des cycles ferroélectriques ont été réalisés. La couche obtenue sur substrat silicium avec une électrode de platine, après dépôt sans chauffage puis traitement thermique n'était pas ferroélectrique. Suite à ces résultats, l'étude n'a pas été poursuivie mais une seconde technique de dépôt a été utilisée.

Dans un second temps, la synthèse et la caractérisation de couches de $LiNbO_3$ par ablation laser pulsée a été réalisée et ont fait l'objet des chapitres 3 et 4. Dans le chapitre trois, les propriétés des couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrats monocristallins ($LiNbO_3$ et saphir) ont été étudiées. L'influence des conditions de dépôts telles que le chauffage du substrat, la pression d'oxygène, la fluence laser, la fréquence laser et la taille de spot sur les propriétés microstructurales des couches a été évaluée. Le nombre d'échantillons réalisés pour étudier certains paramètres de dépôt, comme la fréquence laser et la taille de spot, était insuffisant pour conclure sur une tendance.
Dans le cas des couches déposées sur substrats $LiNbO_3$ X-cut, Y-cut et Z-cut, un protocole spécifique de caractérisation par diffraction des rayons-X en haute résolution a été défini. Les cartographies du réseau réciproque obtenues par diffraction des rayons-X ont mis en évidence le caractère épitaxié des couches minces. Les dépendances du plan de coupe du substrat sur la morphologie de croissance et la rugosité ont été montrées. La détermination de la concentration en atomes dans les couches a été envisagée par spectroscopie Raman et spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol. Avec l'analyse par diffraction des rayons-X et l'observation au microscope électronique à balayage, la croissance sur Y-cut d'une bicouche de microstructure et composition chimique différente a été mise en évidence.
Les relations de croissance de $LiNbO_3$ sur substrat Al_2O_3 X-cut, Y-cut et Z-cut ont aussi été étudiées. Des couches monophasées ont été obtenues mais de qualité cristalline différente en fonction du plan de coupe du substrat. Le $LiNbO_3$ était polycristallins sur Y-cut et de bonne qualité cristalline avec une orientation préférentielle suivant l'axe c sur X-cut et Zcut. Ces dernières étaient moins rugueuses que la couche polycristalline obtenue sur Y-cut. Les accords de maille entre le substrat et le matériau déposé sont centraux

pour permettre une croissance épitaxiale. L'étude précédente semble indiquer que les éventuelles relations de croissances entre le saphir Y-cut et le niobate de lithium ne permet pas d'obtenir une couche orientée préférentiellement.

Pour finir, les propriétés des couches déposées sur électrodes ont été évaluées dans le chapitre 4. Des substrats $LiNbO_3$ X-cut et Y-cut, Al_2O_3 X-cut, Y-cut et Z-cut et Si ont été utilisés. Sur substrat silicium et électrode de ruthénium, la couche était polycristalline sans orientation préférentielle et une phase secondaire a été identifiée par diffraction des rayons-X. Sur substrats $LiNbO_3$, la couche texturée obtenue sur X-cut était fissurée contrairement à la couche moins bien orientée obtenue sur Y-cut. Sur substrat Al_2O_3, les couches texturées obtenues sur substrat X-cut et Z-cut étaient fissurées contrairement à la couche polycristalline obtenue sur Y-cut. Sur substrat silicium avec électrode de platine, la couche obtenue était polycristalline avec une texture de fibre et était fissurée. La phase secondaire pauvre en lithium $LiNb_3O_8$ a été identifiée pour toutes les couches, indépendamment du substrat. De même, toutes les couches sont relativement rugueuses avec la plus faible rugosité obtenue pour la couche déposée sur $LiNbO_3$ X-cut.
Contrairement à l'étude précédente réalisée sur substrats nus, l'obtention de couches de $LiNbO_3$ monophasées, orientées préférentiellement et non fissurées semble bien plus complexe sur un empilement. Au vu des propriétés énoncées précédemment, il n'était pas surprenant d'obtenir des cycles ferroélectriques caractéristiques de forts courants de fuite. Toutefois, une réponse électrique a été notée pour la couche déposée sur substrat silicium avec une électrode de platine. Des analyses plus poussées après une libération de la face arrière du substrat ont été réalisées. Un résonateur FBAR avec une fréquence de résonance proche de 7 GHz et un coefficient de couplage proche de 6% a été obtenu. Toutefois, une double résonance a mis en évidence une surestimation des performances par rapport aux propriétés physico-chimiques de la couche.

Les difficultés de synthèse du niobate de lithium par pulvérisation cathodique et ablation laser pulsée ont été mises en évidence au cours de ce travail de thèse. Parmi celles-ci, la question du contrôle de la composition chimique des couches est centrale. Aussi, il est important de pouvoir contrôler l'orientation de croissance de la couche et sa microstructure afin de limiter la formation de défauts de types pores ou fissures qui peuvent augmenter la rugosité de surface et qui nuisent à la réponse piézoélectrique. Des voies d'améliorations liées à l'optimisation des propriétés physicochimiques des couches comme l'utilisation des sous-couches, l'étude des traitements de surface des substrats ou des paramètres de dépôt peuvent être envisagées. De plus la structure du résonateur, c'est à dire le choix du substrat et des électrodes, ainsi que les dimensions des dispositifs peuvent être étudiées afin de maximiser les performances des résonateurs.
L'optimisation du procédé de dépôt peut se faire par un travail sur la fabrication de la cible et sur sa composition, sa méthode de fabrication, sa pureté ou encore sa densité. Une attention particulière pourra être portée sur son conditionnement et sur celui de la chambre de dépôt. Des techniques de caractérisations in-situ, comme la diffraction des électrons de haute énergie en incidence rasante (ou RHEED pour Reflection High-Energy Electron Diffraction), pourraient être utilisées afin de suivre la croissance de la couche dans la chambre de dépôt.
Le développement d'une technique de caractérisation de la composition chimique de la couche permettrait d'optimiser les conditions de dépôts afin d'obtenir une couche stoechiométrique ou à défaut congruente. Une telle analyse existe déjà comme l'analyse de la réaction nucléaire, ou NRA. Toutefois elle est fastidieuse, lente et destructive donc non adapté à un développement de procédé ou à une utilisation à grande échelle. Dans ce cas, une première possibilité serait de pouvoir relier la modification du paramètre de maille (dans et hors du plan) à la quantité de lithium. Il serait alors possible via des analyses de diffraction par rayons-X d'estimer la perte de lithium, niobium, voire oxygène, et ainsi de déterminer quantitativement la concentration atomique ([1],[2]). Une autre possibilité serait de réaliser une analyse Raman quantitative suivant le procédé étudié au cours de cette thèse. Il faudrait toutefois vérifier la validité de la mesure en fonction du substrat et des couches intermédiaires. Enfin, une autre solution serait de pouvoir réaliser une analyse de spectrométrie de masse des ions secondaires quantitative avec des étalons. Bien que cette technique soit plus fastidieuse, elle pourrait permettre d'estimer la concentration en lithium comme cela été le cas au cours de ce travail.

Le contrôle de l'orientation de croissance suivant différents plans cristallins est nécessaire afin de pouvoir répondre à plusieurs applications. Par exemple, les couches orientées suivant l'axe c (ou Zcut) sont utilisées pour les applications optiques. C'est cette orientation de croissance de couche mince qui est majoritairement obtenue. Des couches orientées Y-cut peuvent être utiles pour les applications à ondes acoustiques de surface. Sur substrat saphir Y-cut, une épitaxie n'a pas été réalisée mais une couche polycristalline a été obtenue. Des orientations plus complexes de type Y+xx° peuvent aussi être utilisées. Dans le but d'une intégration en résonateurs à ondes acoustiques de volume, la couche est déposée sur un empilement déjà

complexe composé au minimum d'un substrat et d'une couche conductrice mais pouvant aussi être composé d'une couche d'aide à la croissance de $LiNbO_3$. Cette couche de texturation doit avoir des paramètres de mailles et CTE intermédiaires entre le substrat et le niobate de lithium et elle doit aussi permettre de limiter la diffusion des ions lithium au cours de la croissance de la couche. La voie d'amélioration consistant à étudier les couches intermédiaires pourrait permettre de résoudre plusieurs défauts mis en évidence au cours de ce travail.

Des couches minces déposées entre le substrat et le niobate de lithium pourraient être utilisées dans le but de limiter la diffusion des atomes de lithium et donc de diminuer la proportion de phase non stoechiométrique pouvant se former par effet thermique. De tels matériaux ont déjà été étudiés pour les applications batteries. Par exemple le matériau 2D disulfure de molybdène (MoS_2) est étudié pour limiter la diffusion des atomes de lithium [3]. Cette solution pourrait être appliquée à la croissance de couches de niobate de lithium avec des matériaux comme l'oxyde de zinc (ZnO) [4] qui favorise la croissance axe c ou le graphène [5]. Le choix de la nature de l'électrode pourrait être fonction des critères énoncés précédemment. L'idéal étant l'utilisation d'une sous-couche qui puisse être à la fois conductrice, limiter la diffusion des atomes de lithium, permettre la texturation du $LiNbO_3$ et possédant un accord de CTE entre le substrat et la couche.

Bibliographie

[1] S. Kondo, S. Miyazawa, S. Fushimi et K. Sugii, « Liquid-phase-epitaxial growth of single-crystal LiNbO3 thin film, » *Applied Physics Letters*, t. 26, n° 9, p. 489-491, mai 1975. doi : 10.1063/1.88229.

[2] D. Fork et G. Anderson, « Epitaxial MgO on GaAs(111) as a buffer layer for z-cut epitaxial lithium niobate, » *Applied Physics Letters*, t. 63, n° 8, p. 1029-1031, août 1993. doi : 10.1063/1.109824.

[3] E. Cha, M. Patel, J. Park et al., « 2D MoS2 as an efficient protective layer for lithium metal anodes in high-performance Li–S batteries, » *Nature Nanotechnology*, t. 13, n° 4, p. 337-344, avr. 2018. doi : 10.1038/s41565-018-0061-y.

[4] W.-C. Shih, T.-L. Wang, X.-Y. Sun et M.-S. Wu, « Growth of c-axis-oriented LiNbO3 films on ZnO/SiO2/Si substrate by pulsed laser deposition for surface acoustic wave applications, » *Japanese Journal of Applied Physics*, t. 47, n° 5, p. 4056-4059, mai 2008. doi : 10.1143/JJAP.47.4056.

[5] R. Jia, H. Kum, X. Sun et al., « Van der Waals epitaxy and remote epitaxy of LiNbO3 thin films by pulsed laser deposition, » *Journal of Vacuum Science & Technology A*, t. 39, n° 4, p. 040 405, juill. 2021. doi : 10.1116/6.0001109.

Chapitre 5

Annexes

Annexe I : Techniques de caractérisations physico-chimiques étudiées

Annexe II : Fiche ICDD $LiNbO_3$ 04-009-5526, Pt 00-004-0802, Al_2O_3 00-046-1212

Annexe III : Cartographies de l'espace réciproque des couches homoépitaxiées de $LiNbO_3$

Annexe IV : Propriétés de la couche de platine avant dépôt de $LiNbO_3$

Annexe I : Techniques de caractérisations physico-chimiques étudiées

Propriétés morphologiques

Microscopie à force atomique

L'analyse de microscopie à force atomique (AFM pour Atomic Force Microscopy) est réalisée via une combinaison d'un microscope et d'une sonde le tout permettant de reconstituer une image de la surface d'un échantillon. La sonde est mise en mouvement sur une surface déterminée, la différence de force entre la surface et la sonde est mesurée par une déviation d'un faisceau lumineux réfléchi sur cette dernière. Cette mesure est rapide et non destructive et peut être utilisée sur des échantillons isolants ou conducteurs.

La sonde qui est mise en mouvement afin de balayer la surface de l'échantillon est formée par une pointe solidaire d'un cantilever (le capteur de force, se traduit de l'anglais par pointe suspendue en porte à faux). Les déformations du cantilever sont mesurées. Un schéma de principe du microscope est donné en figure 5.1.

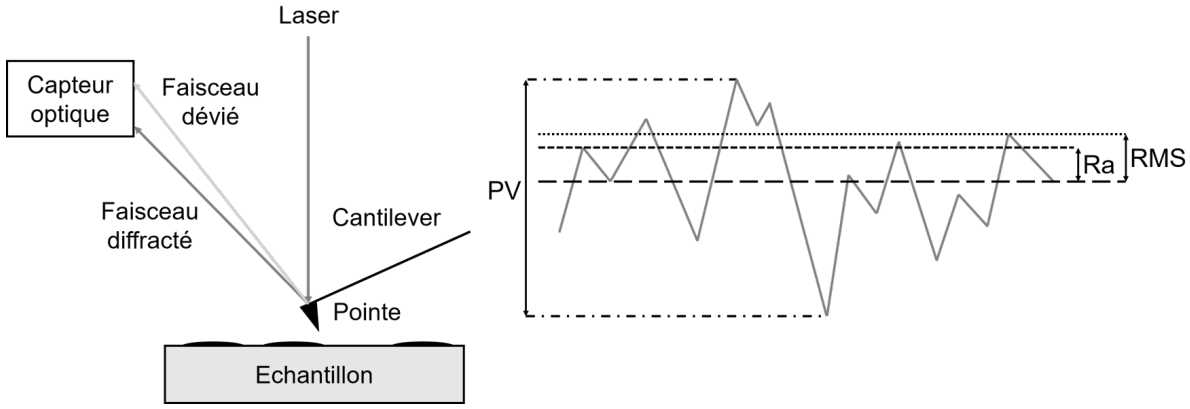


FIGURE 5.1 – Schéma de principe d'une mesure AFM et illustration des valeurs extraites.

Le balayage de la pointe par rapport à l'échantillon permet de reconstruire une cartographie de la surface. La force d'interaction est mesurée par la déviation d'un faisceau laser réfléchi par l'extrémité du cantilever qui est reçu par une diode photoélectrique. Cette force peut être due aux forces répulsives entre les atomes de la pointe AFM et ceux de la surface, à des forces de Van der Waals à courte portée, au frottement, ect. La déformation du cantilever est due aux aspérités rencontrées par la pointe. La répétition du balayage permet de construire une image tridimensionnelle de la surface. Bien qu'il existe d'autres modes d'acquisition, les trois principaux sont :

- Le mode contact : la pointe est en contact avec la surface,
- Le mode résonant : le cantilever vibre à sa fréquence de résonance sans toucher la surface.
- le mode contact intermittent (ou tapping) : une fréquence inférieure à la fréquence de résonance est appliquée au levier de sorte que la pointe rentre en contact avec la surface uniquement de manière transitoire.

L'analyse permet de déduire, entre autres, les informations suivantes :

- La rugosité RMS (pour Root Mean Square, moyenne quadratique) : moyenne quadratique des hauteurs du profil. Cette valeur est communément donnée pour indiquer la rugosité.
- La rugosité arithmétique R_a : moyenne arithmétique de la valeur absolue.
- Le PV (pour Peak to Valley, pic à vallée) : différence entre le point le plus haut et le point le plus bas du profil.

Figure 5.1 illustre la différence entre les valeurs obtenues.

Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse par imagerie qui permet de caractériser le relief d'une surface.
Il est aussi possible d'étudier des empilements de couches de matériaux. Pour cela, il est nécessaire de

couper l'échantillon et de réaliser une préparation afin de pouvoir observer sa section. Dans ce cas, la technique permet d'approximer des épaisseurs de couche.
Il est aussi possible d'obtenir des informations cristallographiques de la surface grâce à un contraste issu des interactions électrons-matière [1].

Une surface conductrice (métallique ou métallisée à l'or) est bombardée par un faisceau d'électrons primaires (Fig. 5.2). Les électrons secondaires, de faible énergie, sont détectés.

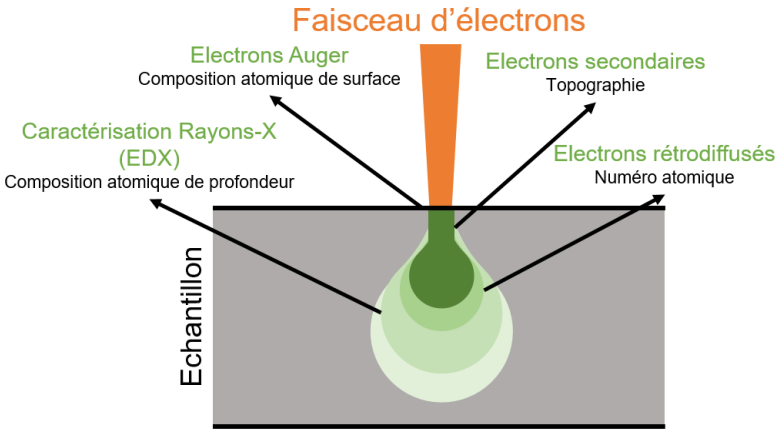


FIGURE 5.2 – Schéma de principe d'une observation MEB et les différents détecteurs associés.

Il est possible de faire des images différentes en fonction des contrastes qui donnent des informations différentes grâce aux différents détecteurs.

- Le contraste topographique permet de caractériser le relief de l'échantillon (détecteur d'électrons secondaires),
- Le contraste de numéro atomique permet de caractériser la répartition des phases en présence (détecteur d'électrons rétrodiffusés),
- Le contraste chimique permet de caractériser la présence et la distribution des éléments chimiques (détecteur de rayons-X),
- Le contraste cristallin permet de caractériser la structure cristallographique et la texture (détecteur d'électrons rétrodiffusés diffractés).

Propriétés structurales

Diffraction des Rayons-X

La diffraction des rayons-X (XRD pour X-Ray Diffraction) est une technique de caractérisation non destructive, basée sur la loi de Bragg donnée en équation 5.1, permettant d'analyser des échantillons cristallins (poudre ou solide).

$$2d_{hkl} * sin(\theta) = n\lambda \tag{5.1}$$

Avec d_{hkl} la distance entre les plans cristallins (h k l) d'une même famille, 2θ l'angle de déviation du faisceau incident par les plans, n l'ordre de diffraction du matériau et λ la longueur d'onde du rayonnement incident monochromatique. Seuls les plans solution de l'équation de Bragg diffractent. Ainsi, en fonction de la configuration d'analyse, différents plans sont caractérisés. Par extension, une couche amorphe, qui ne possède pas de plans cristallins, ne diffractera pas.

Au cours d'une analyse XRD, un faisceau de Rayons-X (RX) est émis d'une source, le plus souvent composé d'une cathode de cuivre. Avant d'atteindre l'échantillon, le faisceau est modifié par plusieurs optiques permettant de configurer l'analyse et de l'adapter aux échantillons analysés. Par exemple, des fentes dites de Soller permettent de garder une surface irradiée constante sur l'échantillon par divergence du faisceau de RX. Un filtre permet de sélectionner la raie $K\alpha$ du cuivre à laisser passer et ainsi élimine le fond de fluorescence. Enfin un détecteur réceptionne l'information de diffraction à analyser.

Ensuite, les plans cristallins qui permettent une réflexion de Bragg vont faire diffracter le faisceau incident. Le faisceau diffracté est alors modifié par des optiques avant d'être analysé par le détecteur.
Figure 5.3 ci-dessous représente un diffractomètre avec les différents angles associés.

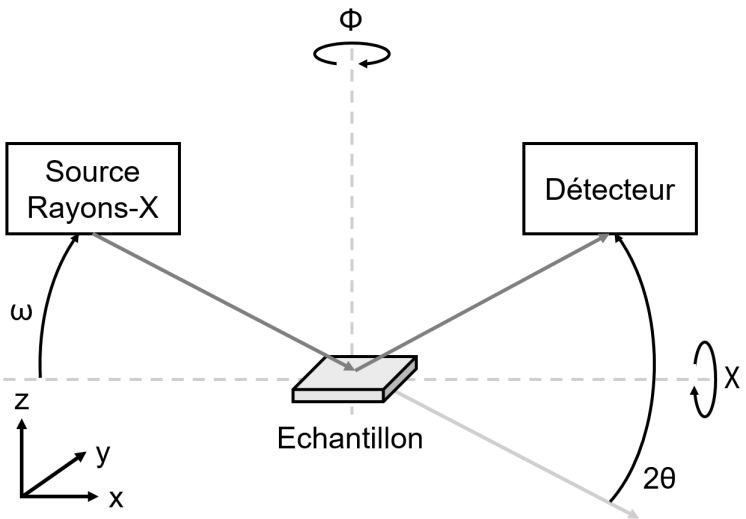


Figure 5.3 – Illustration d'un diffractomètre 4 cercles.

En fonction des mouvements du tube à RX, du détecteur et de l'échantillon, plusieurs analyses sont possibles. Chaque configuration permet d'obtenir des informations différentes. Les configurations utilisées pour l'analyse des couches de $LiNbO_3$ sont détaillées dans les paragraphes suivants.

Configuration Bragg-Brentano

Analyse Bragg-Brentano, Theta-2Theta scan, scan symétrique ou encore Qz-scan. Utilisée pour l'identification de phases et pour connaitre le degré de texture des grains perpendiculaires au substrat (hors du plan). Dans cette configuration, la source à RX et le détecteur bougent simultanément à des vitesses différentes.

L'interprétation de cette analyse est variée. Il est possible de déterminer les phases cristallines composant la couche via l'angle de diffraction 2Theta et leur quantité approximative en utilisant les intensités intégrées. Pour chaque phase, il est possible de calculer le degré de texture dans le plan via les intensités intégrées expérimentales et théoriques. De plus, avec l'équation de Bragg et l'angle de diffraction expérimental, il est possible de calculer la distance entre les plans et de le comparer avec la valeur théorique. Une différence peut indiquer une modification de la composition chimique. Une analyse plus fine sur un pic de diffraction peut donner une estimation de la contrainte dans la couche : une couche en tension aura un pic de diffraction plus grand et une couche en compression plus petit que la valeur théorique.

Analyse Rocking Curve

Utilisée pour connaitre la désorientation des grains par rapport à un axe perpendiculaire au substrat (axe Qx). L'analyse est centrée sur l'angle de diffraction du plan à analyser. Un pic unique est obtenu après analyse RC. La largeur à mi-hauteur (FWHM pour Full Width at Half Maximum) de ce pic est utiliser pour interpréter la qualité cristalline de la couche via la désorientation des cristallites suivant un axe de croissance préférentiel.
Dans cette configuration, la source est fixée à l'angle de Bragg de la famille de plan analysée et le détecteur est mouvement.

Autres configurations

D'autres analyses sont couramment utilisées. En fonction de l'échantillon, il peut être intéressant d'adapter la configuration d'analyse.

HR-XRD : pour High Resolution XRD, XRD haute résolution. Ce type d'analyse nécessite d'utiliser des optiques (fentes, mono-chromateur...) différentes. Les analyses haute résolution sont réalisées sur des échantillons ayant une structure cristalline proche du cristal parfait (épitaxie).

GI-XRD : pour Grazing Incidence XRD, XRD en incidence rasante. Elle est utilisée pour sonder la surface de l'échantillon ou les couches fines.

XRR : pour X-Ray Reflectivity, réflectivité des RX. Utilisée pour mesurer des épaisseurs de couches. Tous les matériaux ne peuvent pas être analysés via cette technique, notamment les dépôts rugueux qui faussent la mesure.

IP : pour In Plane, dans le plan. Permet de déterminer les orientations de croissance dans le plan. Couplée avec les analyses symétriques (hors du plan), elle peut permettre de conclure sur la texture de fibre d'une couche.

Phi-scan : Permet de détecter des cristallites en rotation par rapport au plan de diffraction. L'angle Psi est fixé pour un plan non perpendiculaire au plan analysé et l'angle Phi est en mouvement.

Figure de pôle : Analyse longue au cours de laquelle 2Theta est fixe et Phi et Psi bougent. Elle permet d'analyser la texture des couches.

Microscopie électronique en transmission à balayage

La microscopie électronique en transmission à balayage (STEM pour Scanning Transmission Electron Microscopy), est une technique de caractérisation basée sur l'interaction électron-matière. Dans le cas de l'analyse d'un cristal, elle est sujet aux mêmes conditions de diffraction que la XRD soit la loi de Bragg. Sous un faisceau d'électrons, différents signaux sont émis par l'échantillon. Certains sont commun à la microscopie électronique à balayage (MEB) :

— Les électrons secondaires : de faible énergie, principalement utilisés pour obtenir un contraste topographique comme lors d'une analyse MEB,

— Les électrons Auger : de faible énergie, caractéristique de la composition chimique de surface,

— Les électrons rétro-diffusés : utilisés pour les informations de contraste en Z.

En TEM, ce sont les électrons ayant traversés l'échantillon qui sont analysés :

— Suite à une interaction élastique : utilisés pour former une image en contraste de diffraction ou en contraste de phase (uniquement en haute résolution),

— Suite à une interaction inélastique : utilisés pour obtenir des spectres de pertes d'énergie (EELS pour Electron Energy Loss Spectrocopy) permettant d'accéder aux informations chimiques des éléments légers (Z <20).

Des rayons-X sont aussi émis par l'échantillon et le signal obtenu est utilisé pour former des clichés de diffraction. En haute résolution, une analyse TEM peut mettre en évidence les colonnes atomiques d'un échantillon cristallin. Cette analyse est utilisée pour des croissances épitaxiales et conclure sur la continuité cristalline à l'interface.

Propriétés chimiques

Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman permet d'analyser un échantillon en mesurant le spectre décalé en fréquence de la lumière diffusée par l'échantillon sous une lumière monochromatique. Le spectre est propre à la nature du matériau et est lié aux vibrations des atomes le constituant. C'est une technique optique non destructive qui est localisée et ne nécessite pas de préparation particulière.

Chaque fréquence est caractéristique d'un mode de vibration et il est ainsi possible de déterminer les éléments chimiques présents. Des règles de sélections ont été formulées afin de prédire les modes de résonance attendues en fonction de la configuration d'analyse.
L'analyse d'un spectre Raman est longue et fastidieuse. De nombreuses informations peuvent être déduites mais c'est bien souvent très complexe.

La position de la raie : est significative de la contrainte de la couche,

L'intensité de la raie : peut être utilisée pour calculer des proportions de phase chimique dans un échantillon non stoechiométrique,

La largeur de la raie : est significative de la déformation de la maille qui peut être liée soit à des contraintes ou des défauts, soit à une modification chimique.

En fonction de l'échantillon, l'analyse peut être réalisée avec un laser vert (longueur d'onde d'excitation 532 nm) ou rouge (longueur d'onde d'excitation 780 nm). La profondeur de pénétration est propre à l'échantillon analysé car elle dépend du coefficient d'absorption du matériau et de la longueur d'onde du laser utilisé. La taille du faisceau est fonction de la longueur d'onde du laser et de l'ouverture numérique, entre autres.

Spectrométrie de masse d'ions secondaires par temps de vol

La spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS pour Secondary Ion Mass Spectrometry) est une technique de caractérisation utilisant un bombardement ionique afin d'analyser les atomes composant un échantillon. L'analyse est sensible à des faibles quantités et aussi aux atomes légers (comme le lithium). En poursuivant l'analyse suffisamment longtemps, il est possible d'établir un profil de diffusion des atomes en profondeur. La concentration peut aussi être estimée pour un élément dans une matrice une fois le signal stabilisé.

Le bombardement peut se faire sous la forme d'un faisceau d'ions ou d'un cluster d'atomes chargés (souvent argon). Le faisceau incident (aussi appelé faisceau primaire) est un faisceau d'ions de plusieurs ions césium dont la puissance est fixée en fonction du matériau à analyser. Il entre en contact avec la surface qui se pulvérise sous forme de particules ionisées. Ces particules sont analysées par le faisceau secondaire d'ions bismuth afin de réaliser un spectre de masse.

Le césium est utilisé pour l'analyse sous forme d'ions secondaires MCs^+ ou MC_2^+. L'utilisation de clusters permet d'augmenter le rendement de pulvérisation (rapport entre le nombre total de particules émises et le nombre de particules incidentes du faisceau de bombardement) et donc d'augmenter la sensibilité de la mesure. La quantitativité des mesures est quand à elle influencée par le rendement d'ionisation (rapport entre la quantité d'ions M+ d'une espèce produite et la quantité de particules émises M).

La spectrométrie de masse d'ions secondaires par temps de vol (ToF-SIMS pour Time-of-Flight SIMS) est une variation de l'analyse SIMS couplée avec une détection en temps de vol des ions secondaires. Comme pour l'analyse classique, un faisceau d'ions césium et un faisceau d'ions bismuth sont utilisés pour pulvérisation l'échantillon à analyser. Deux zones d'intérêt. Figure 5.4 ci-dessous représente les deux zones d'intérêt pour une analyse ToF-SIMS : une zone d'analyse (obtenue grâce au faisceau Bi_3^+, 25 keV) et une zone d'érosion (obtenue grâce au faisceau Cs_2^+, 2 keV) 3 fois plus grande que la zone d'analyse.

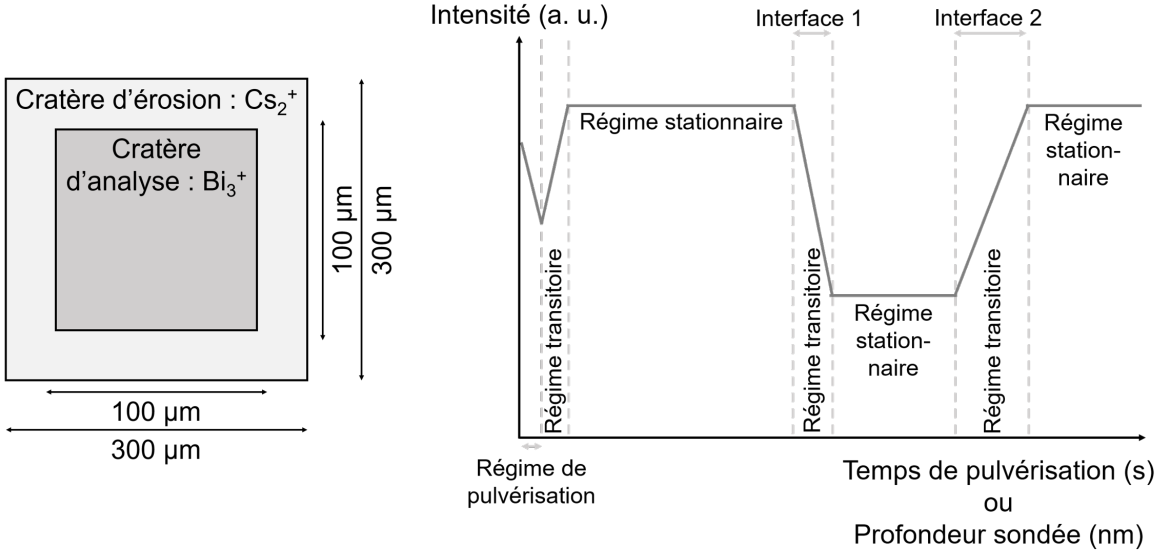


Figure 5.4 – Cratères réalisés au cours de l'analyse SIMS et profil type obtenu après analyse illustrant les deux régimes.

Au cours de l'analyse, plusieurs régimes se distinguent : un régime de pulvérisation sur les premières dizaines ou centaines de secondes où le signal n'est pas exploitable, un régime transitoire où le signal est instable puis le régime permanent où le signal est stable et exploitable, figure 5.4. Le régime transitoire apparait en début de pulvérisation et aussi à chaque interface. La modification du régime (et donc de l'intensité du signal) aux interfaces peut être liée aux effets de matrice. Cet effet est lié au fait que la réaction après la pulvérisation des atomes dépend de leur matrice. Le signal (intensité, pente) est modifié aux interfaces (passage d'un régime stationnaire à transitoire) mais aussi entre deux matrices différentes. Donc une comparaison est uniquement possible entre couples éléments, matrice.

Les deux faisceaux sont pulsés en alternance de manière à former un cycle abrasion avec le faisceau primaire + analyse avec le faisceau secondaire répétable plusieurs fois afin de sonder en profondeur. En ToF-SIMS, le rendement de pulvérisation est défini par le rapport entre le nombre de particules émises par

l'échantillon analysé et le nombre de particules du faisceau de bombardement. Il permet, avec le rendement d'ionisation, de vérifier la stabilité de la mesure entre deux analyses. Le rendement d'ionisation (défini par rapport entre la quantité d'ions M^+ d'une espèce produite et une particule de l'élément M émise) varie beaucoup en fonction de l'élément et de sa matrice. Afin de minimiser les effets de matrice, les signaux des éléments MCs^+ ou MC_2^+ sont utilisés au lieu du signal de l'atome M. Ces éléments se forment par recombinaison entre des atomes M non ionisés et les ions Cs^+ ou Cs_2^+ du faisceau principal. Enfin, le rendement de collecte défini par le rapport entre la quantité d'ions M^+ collectés et le nombre d'ions M^+ pulvérisés, permet de suivre la stabilité du plasma et la répétabilité entre les analyses.

L'effet de matrice traduit par la modification du rendement d'ionisation est visible aux interfaces lors d'une analyse en profondeur. Il peut alors avoir une modification du régime permanent (système stationnaire) en un régime transitoire (perturbation du signal dû au changement de matrice).

C'est une technique destructive mais localisée sur une petite zone. Couplé avec des étalons, il est possible de déterminer la concentration d'un atome donné dans une matrice donnée. La détermination de la composition chimique en atome de lithium étant complexe, une analyse ToFSIMS couplée avec des étalons est une méthode alternative.

Pour les besoins de l'étude des couches de niobate de lithium, des ions Li^+ ont été implantés dans une matrice de silicium et dans une matrice d'oxyde de silicium SiO_2 (à profondeur et concentration donnée). En parallèle des couches de $LiNbO_3$, les étalons sont analysés. La profondeur d'implantation et la quantité d'ions implantés étant connues, il est alors possible de transposer l'intensité du signal de cet atome en une concentration donnée en atomes.cm^{-3}. Il faut toutefois être prudent : la valeur de concentration donnée est valable pour un seul élément dans une matrice donnée et plus particulièrement la matrice dans laquelle l'élément a été implanté pour réaliser l'étalon.

Spectroscopie de photo-électrons par rayons-X

La spectroscopie de photo-électrons par rayons-X (XPS pour X-ray Photoelectrons Spectroscopy) est une technique de caractérisation de surface non destructive. En couplant l'analyse classique avec des groupements d'atomes (aussi appelé cluster) d'argon, un profil de composition chimique en profondeur peut être réalisé. La structure électronique des atomes dans un échantillon est déterminée, elle permet de quantifier les éléments présents.
L'analyse classique est limitée à des couches de quelques dizaines de nanomètres [2], tandis que l'analyse avec cluster permet de sonder plusieurs centaines de nanomètres.

Un photon émis par un tube à rayons X est focalisé en direction de la surface à analyser. L'analyse XPS repose sur le principe physique de conservation de l'énergie du photon incident. L'énergie cinétique des photo-électrons $E_{C,mes}$ est mesurée et via l'équation de conservation de l'énergie du photon (Eq. 5.2), l'énergie de liaison du niveau électronique dont est issu le photoélectron E_L est calculée.

$$E_L = h\nu - E_{C,mes} - \Phi_{spec} \tag{5.2}$$

Avec Φ_{spec} le travail de sortie du spectromètre connu et $h\nu$ l'énergie du photon incident.

A un élément chimique est associé un ou plusieurs pics de diffraction produisant un spectre. La nature des atomes en présence est analysée via l'énergie de liaison associée au pic de diffraction. A l'exception des éléments légers (hélium et hydrogène [3]), la technique de caractérisation est sensible à tous les atomes.

Annexe II : Fiche ICDD $LiNbO_3$ 04-009-5526, Pt 00-004-0802, Al_2O_3 00-046- 1212

Fiche ICDD $LiNbO_3$ 04-009-5526

04-009-5526 Nov 14. 2019 1:15 PM (ls255951)

Status Primary **Quality Mark:** Star **Environment:** Ambient **Temp:** 298.0 K (Assigned by ICDD editor)
Chemical Formula: Li Nb O3 **Empirical Formula:** Li Nb O3 **Weight %:** Li4.69 Nb62.84 O32.46
Atomic %: Li20.00 Nb20.00 O60.00 **Compound Name:** Lithium Niobium Oxide **Entry Date:** 09/01/2006
Modification Date: 09/01/2011 **Modifications:** Reflections

Radiation: CuKα1 (1.5406 Å) **d-Spacing:** Calculated **Intensity:** Calculated - Peak **I/Ic:** 8.5 **I/Ic - CW ND:** 0.55

Crystal System: Rhombohedral **SPGR:** R3c (161)
Author's Unit Cell [a: 5.1523(2) Å **c:** 13.8728(6) Å **Volume:** 318.93 Å³ **Z:** 6.00 **MolVol:** 53.16 **c/a:** 2.693 **]**
Calculated Density: 4.619 g/cm³ **Structural Density:** 4.62 g/cm³ **SS/FOM:** F(30) = 999.9(0.0001, 31)
R-factor: 0.027

Space Group: R3c (161) **Molecular Weight:** 147.84 g/mol
Crystal Data [a: 5.152 Å **b:** 5.152 Å **c:** 13.873 Å **α:** 90.00° **β:** 90.00° **γ:** 120.00° **XtlCell Vol:** 318.93 Å³
XtlCell Z: 6.00 **c/a:** 2.693 **a/b:** 1.000 **c/b:** 2.693 **]**
Reduced Cell [a: 5.152 Å **b:** 5.152 Å **c:** 5.498 Å **α:** 62.06° **β:** 62.06° **γ:** 60.00° **RedCell Vol:** 106.31 Å³ **]**

AC Space Group: R3cH (161)
AC Unit Cell [a: 5.1523(2) Å **b:** 5.1523(2) Å **c:** 13.8728(6) Å **α:** 90° **β:** 90° **γ:** 120° **]**

Space Group Symmetry Operators:

Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator
1	x,y,z	3	-x+y,-x,z	5	x,x-y,z+1/2
2	-y,x-y,z	4	-y,-x,z+1/2	6	-x+y,y,z+1/2

ADP Type: B

Atomic Coordinates:

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	Biso	AET
O	1	18b	1	0.048	0.3423	0.0641	1.0	0.685	4-a
Nb	2	6a	3.	0.0	0.0	0.0	1.0	0.531	6-a
Li	3	6a	3.	0.0	0.0	0.2802	1.0	0.98	6-a

Crystal (Symmetry Allowed): Non-centrosymmetric - Pyro / Piezo (p), Piezo (2nd Harm.)

Subfiles: Ceramic (Ferroelectric), Common Phase, Inorganic **Pearson Symbol:** hR10.00
LPF Prototype Structure [Formula Order]: Li Nb O3,hR30,161
LPF Prototype Structure [Alpha Order]: Li Nb O3,hR30,161 **ANX:** ABX3

Cross-Ref PDF #'s: 00-020-0631 (Primary), 01-072-8186 (Alternate), 01-075-6760 (Alternate), 01-075-6976 (Alternate), 01-076-0969 (Alternate), 01-078-5302 (Alternate), 01-082-0459 (Alternate), 01-082-3350 (Alternate), 01-082-3351 (Alternate), 01-082-3352 (Alternate), 01-082-3353 (Alternate), 01-084-3000 (Alternate), 04-002-1194 (Alternate), 04-002-3091 (Alternate), 04-002-5019 (Alternate), 04-002-5061 (Alternate), 04-002-5230 (Alternate), 04-005-5784 (Alternate), 04-005-7246 (Alternate), 04-006-0844 (Alternate), 04-006-2274 (Alternate), 04-006-2858 (Alternate), 04-006-3266 (Alternate), 04-006-3695 (Alternate), 04-006-4872 (Alternate), 04-006-8180 (Alternate), 04-006-9899 (Alternate), 04-007-2804 (Alternate), 04-007-2805 (Alternate), 04-007-9413 (Alternate), 04-007-9421 (Alternate), 04-007-9464 (Alternate), 04-008-2374 (Alternate), 04-008-4937 (Alternate), 04-009-2213 (Alternate), 04-009-2214 (Alternate), 04-009-2215 (Alternate), 04-009-2216 (Alternate), 04-009-2217 (Alternate), 04-009-3435 (Alternate), 04-009-3436 (Alternate), 04-009-3437 (Alternate), 04-009-3438 (Alternate), 04-009-3439 (Alternate), 04-009-3440 (Alternate), 04-009-5524 (Alternate), 04-009-5525 (Alternate), 04-009-5527 (Alternate), 04-009-8334 (Alternate), 04-009-8480 (Alternate), 04-009-8537 (Alternate), 04-013-9737 (Alternate), 04-013-9738 (Alternate), 04-014-1549 (Alternate), 04-014-1550 (Alternate), 04-014-1551 (Alternate), 04-014-1552 (Alternate), 04-014-1553 (Alternate), 04-014-3887 (Alternate), 04-014-8433 (Alternate), 04-015-9601 (Alternate)

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Calculated from LPF using POWD-12++.
Structure		Iyi N., Kitamura K., Izumi F., Yamamoto J.K., Hayashi T., Asano H., Kimura S. "Comparative Study of Defect Structures in Lithium Niobate with Different Compositions". J. Solid State Chem. 1992, 101, 340.

Database Comments: ANX: ABX3. LPF Collection Code: 1409250. Sample Preparation: STARTING MATERIAL:Li2CO3,Nb2O5.Compound Formation:calcined;heated at 1273 K. ATMOSPHERE: oxygen. Unit Cell Data Source: Single Crystal.

d-Spacings (71) - Li Nb O3 - 04-009-5526 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu Kα1 1.54056 Å

2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
23.68985	**3.752640**	1000	0	1	2		32.67545	**2.738300**	365	1	0	4	

© 2019 International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

04-009-5526 Nov 14, 2019 1:15 PM (ls255951)

2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
34.79562	2.576150	212	1	1	0		102.39616	0.988404	1	2	2	9	
38.91984	2.312130	35	0	0	6		103.36188	0.981786	28	3	2	4	
40.03073	2.250490	71	1	1	3		104.57521	0.973693	18	4	1	0	
42.52966	2.123860	111	2	0	2		105.55283	0.967347	10	0	1	14	
48.47589	1.876320	163	0	2	4		106.65423	0.960379	1	2	3	5	
53.18600	**1.720720**	222	1	1	6		107.88725	0.952800	1	1	4	3	
54.78704	1.674160	4	2	1	1		110.38088	0.938160	9	0	4	8	
56.07431	1.638740	126	1	2	2		113.04324	0.923493	21	1	3	10	
56.92208	1.616330	64	0	1	8		115.10739	0.912768	18	0	3	12	
61.04444	1.516680	112	2	1	4		115.75836	0.909498	1	3	2	7	
62.38178	1.487340	90	3	0	0		116.54713	0.905606	10	2	0	14	
64.61914	1.441140	2	1	2	5		117.33939	0.901773	1	2	1	13	
68.47121	1.369150	39	2	0	8		118.26988	0.897367	38	1	4	6	
71.10686	1.324730	33	1	0	10		120.97906	0.885109	5	5	0	2	
73.45515	1.288070	23	2	2	0		121.39317	0.883308	1	3	1	11	
73.70099	1.284380	2	2	1	7		121.80747	0.881525	19	2	3	8	
76.01876	1.250880	29	0	3	6		124.48175	0.870458	2	1	1	15	
76.74521	1.240840	3	2	2	3		124.76642	0.869324	10	4	0	10	
77.34934	1.232650	2	1	3	1		126.06599	0.864252	13	0	5	4	
78.43383	1.218300	49	3	1	2		127.09389	0.860360	16	2	2	12	
79.15425	1.209010	41	1	2	8		127.53626	0.858717	11	3	3	0	
81.66320	1.178090	17	0	2	10		128.73664	0.854354	18	1	2	14	
82.73204	1.165560	30	1	3	4		129.64889	0.851130	8	1	0	16	
83.56302	1.156070	7	0	0	12		131.66377	0.844283	1	3	3	3	
85.92774	1.130210	1	3	1	5		132.45657	0.841690	1	2	4	1	
86.40003	1.125240	36	2	2	6		133.91032	0.837080	18	4	2	2	
88.75716	1.101350	16	0	4	2		138.50726	0.823690	15m	1	4	9	
91.93746	1.071380	27	2	1	10		138.50726	0.823690	15m	3	2	10	
92.99737	1.061930	11	4	0	4		140.13195	0.819372	15	2	4	4	
93.82480	1.054730	24	1	1	12		144.77451	0.808164	7m	0	2	16	
94.41346	1.049700	1	1	3	7		144.77451	0.808164	7m	1	3	13	
97.96785	1.020880	1	3	2	1		145.38769	0.806805	1	4	2	5	
99.03912	1.012690	15	2	3	2		146.22629	0.804991	13	3	3	6	
99.39870	1.009990	1	1	2	11		148.63187	0.800069	1	5	1	1	
99.75616	1.007330	21	3	1	8								

© 2019 International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

Pt 00-004-0802

00-004-0802 Jul 10, 2020 11:03 AM (RX1005)

Status Primary **Quality Mark:** Star **Environment:** Ambient **Temp:** 299.0 K **Chemical Formula:** Pt
Empirical Formula: Pt **Weight %:** Pt100.00 **Atomic %:** Pt100.00 **Compound Name:** Platinum
Mineral Name: Platinum, syn **CAS Number:** 7440-06-4 **Entry Date:** 09/01/1954

Radiation: CuKα1 (1.5406 Å) **Filter:** Ni Beta **Intensity:** Diffractometer - Peak

Crystal System: Cubic **SPGR:** Fm-3m (225)
Author's Unit Cell [a: 3.9231 Å **Volume:** 60.38 Å³ **Z:** 4.00 **MolVol:** 15.10 **]** **Calculated Density:** 21.461 g/cm³
Measured Density: 21.37 g/cm³ **Color:** Light gray metallic **SS/FOM:** F(9) = 143.2(0.0070, 9)

Space Group: Fm-3m (225) **Molecular Weight:** 195.08 g/mol
Crystal Data [a: 3.923 Å **b:** 3.923 Å **c:** 3.923 Å **α:** 90.00° **β:** 90.00° **γ:** 90.00° **XtlCell Vol:** 60.38 Å³
XtlCell Z: 4.00 **a/b:** 1.000 **c/b:** 1.000 **]**
Reduced Cell [a: 2.774 Å **b:** 2.774 Å **c:** 2.774 Å **α:** 60.00° **β:** 60.00° **γ:** 60.00° **RedCell Vol:** 15.09 Å³ **]**

Atomic parameters are cross-referenced from PDF entry 04-011-9016 **AC Space Group:** Fm-3m (225)
AC Unit Cell [a: 3.924(1) Å **b:** 3.924(1) Å **c:** 3.924(1) Å **α:** 90° **β:** 90° **γ:** 90° **]**
Space Group Symmetry Operators:

Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator
1	x,y,z	9	y,x,z	17	y,-z,-x	25	-x,y,-z	33	-y,x,-z	41	-y,-z,x
2	-x,-y,-z	10	-y,-x,-z	18	-y,z,x	26	x,-y,z	34	y,-x,z	42	y,z,-x
3	z,x,y	11	z,y,x	19	x,-z,-y	27	-z,x,-y	35	-z,y,-x	43	-x,-z,y
4	-z,-x,-y	12	-z,-y,-x	20	-x,z,y	28	z,-x,y	36	z,-y,x	44	x,z,-y
5	y,z,x	13	x,-y,-z	21	y,-x,-z	29	-y,z,-x	37	-x,-y,z	45	-y,-x,z
6	-y,-z,-x	14	-x,y,z	22	-y,x,z	30	y,-z,x	38	x,y,-z	46	y,x,-z
7	x,z,y	15	z,-x,-y	23	z,-y,-x	31	-x,z,-y	39	-z,-x,y	47	-z,-y,x
8	-x,-z,-y	16	-z,x,y	24	-z,y,x	32	x,-z,y	40	z,x,-y	48	z,y,-x

Atomic Coordinates:

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	IDP	AET
Pt	1	4a	m-3m	0.0	0.0	0.0	1.0		

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Subfiles: Common Phase, Educational Pattern, Forensic, Inorganic, Metal & Alloy, Mineral Related (Mineral, Synthetic), NBS Pattern
Mineral Classification: Gold (supergroup), 1C-disordered (group) **Pearson Symbol:** cF4.00
Prototype Structure [Formula Order]: Cu **Prototype Structure [Alpha Order]:** Cu
LPF Prototype Structure [Formula Order]: Cu,cF4,225 **LPF Prototype Structure [Alpha Order]:** Cu,cF4,225
ANX: N

Cross-Ref PDF #'s: 04-001-0112 (Primary), 04-001-0489 (Alternate), 04-001-0537 (Alternate), 04-001-0839 (Alternate), 04-001-1793 (Alternate), 04-002-0887 (Alternate), 04-002-2613 (Alternate), 04-002-9729 (Alternate), 04-002-9895 (Alternate), 04-003-2557 (Alternate), 04-003-6500 (Alternate), 04-003-7036 (Alternate), 04-003-7149 (Alternate), 04-004-4405 (Alternate), 04-004-4514 (Alternate), 04-004-6287 (Alternate), 04-004-6358 (Alternate), 04-004-6364 (Alternate), 04-004-8457 (Alternate), 04-004-8733 (Alternate), 04-007-2989 (Alternate), 04-011-7822 (Alternate), 04-011-9016 (Alternate)

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Swanson, Tatge. Natl. Bur. Stand. (U. S.), Circ. 539 1953, I, 31.
Crystal Structure		Crystal Structure Source: LPF.

Database Comments: ANX: N. Opaque Optical Data: Opaque mineral optical data on specimen from unspecified locality: RR2Re=70.3, Disp.=16, VHN50=122-129, Color values=.318, .324, 70.7, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. Sample Preparation: Sample prepared at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA, and estimated to be more than 99.99% pure. Temperature of Data Collection: 299 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (9) - Pt - 00-004-0802 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu Kα1 1.54056 Å

2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
39.76343	**2.265000**	100	1	1	1		103.50777	0.980800	6	4	0	0	
46.24265	**1.961600**	53	2	0	0		117.71123	0.900000	22	3	3	1	
67.45405	1.387300	31	2	2	0		122.80697	0.877300	20	4	2	0	
81.28610	**1.182600**	33	3	1	1		148.26146	0.800800	29	4	2	2	
85.71213	1.132500	12	2	2	2								

© 2020 International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

Al_2O_3 00-046-1212

00-046-1212 Jul 9, 2020 10:25 AM (RX1005)

Status Primary **Quality Mark:** Star **Environment:** Ambient **Temp:** 298.0 K (Assigned by ICDD editor) **Phase:** α
Chemical Formula: Al2 O3 **Empirical Formula:** Al2 O3 **Weight %:** Al52.93 O47.07 **Atomic %:** Al40.00 O60.00
Compound Name: Aluminum Oxide **Mineral Name:** Corundum, syn **Alternate Name:** α-Al2 O3
Entry Date: 09/01/1996 **Modification Date:** 09/01/2008 **Modifications:** I/Ic

Radiation: CuKα1 (1.5406 Å) **d-Spacing:** Diffractometer **Cutoff:** 4.40 Å **Intensity:** Diffractometer - Peak **I/Ic:** 1

Crystal System: Rhombohedral **SPGR:** R-3c (167)
Author's Unit Cell [a: 4.7587(1) Å **c:** 12.9929(3) Å **Volume:** 254.81 Å³ **Z:** 6.00 **MolVol:** 42.47 **c/a:** 2.730 **]**
Calculated Density: 3.987 g/cm³ **SS/FOM:** F(25) = 357.3(0.0028, 25)

Space Group: R-3c (167) **Molecular Weight:** 101.96 g/mol
Crystal Data [a: 4.759 Å **b:** 4.759 Å **c:** 12.993 Å **α:** 90.00° **β:** 90.00° **γ:** 120.00° **XtlCell Vol:** 254.81 Å³
XtlCell Z: 6.00 **c/a:** 2.730 **a/b:** 1.000 **c/b:** 2.730 **]**
Reduced Cell [a: 4.759 Å **b:** 4.759 Å **c:** 5.129 Å **α:** 62.36° **β:** 62.36° **γ:** 60.00° **RedCell Vol:** 84.94 Å³ **]**

εα: =1.7604 **nωβ:** =1.7686 **Sign:** =-

Atomic parameters are cross-referenced from PDF entry 04-007-4873 **AC Space Group:** R-3cH (167)
AC Unit Cell [a: 4.75932(2) Å **b:** 4.75932(2) Å **c:** 12.99250(8) Å **α:** 90° **β:** 90° **γ:** 120° **]**

Space Group Symmetry Operators:

Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator
1	x,y,z	4	y,-x+y,-z	7	-y,-x,z+1/2	10	-x,-x+y,-z+1/2
2	-x,-y,-z	5	-x+y,-x,z	8	y,x,-z+1/2	11	-x+y,y,z+1/2
3	-y,x-y,z	6	x-y,x,-z	9	x,x-y,z+1/2	12	x-y,-y,-z+1/2

ADP Type: B

Atomic Coordinates:

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	Biso	AET
Al	1	12c	3.	0.0	0.0	0.35228	1.0	0.45	6-a
O	2	18e	.2	0.3062	0.0	0.25	1.0	0.45	4-a

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Subfiles: Cement and Hydration Product, Common Phase, Forensic, Inorganic, Metal & Alloy, Mineral Related (Mineral, Synthetic), Pharmaceutical (Excipient), Superconducting Material

Mineral Classification: Corundum (supergroup), corundum (group) **Pearson Symbol:** hR10.00
Prototype Structure [Formula Order]: Al2 O3 **Prototype Structure [Alpha Order]:** Al2 O3
LPF Prototype Structure [Formula Order]: Al2 O3,hR30,167
LPF Prototype Structure [Alpha Order]: Al2 O3,hR30,167

Cross-Ref PDF #'s: 04-002-3621 (Alternate), 04-002-5941 (Alternate), 04-002-8135 (Alternate), 04-003-2497 (Alternate), 04-003-5819 (Alternate), 04-004-2852 (Primary), 04-004-5100 (Alternate), 04-004-5285 (Alternate), 04-004-5434 (Alternate), 04-004-8977 (Alternate), 04-005-4213 (Alternate), 04-005-4311 (Alternate), 04-005-4497 (Alternate), 04-005-4503 (Alternate), 04-005-4505 (Alternate), 04-006-2060 (Alternate), 04-006-3495 (Alternate), 04-006-9359 (Alternate), 04-006-9730 (Alternate), 04-007-1400 (Alternate), 04-007-4873 (Alternate), 04-007-5143 (Alternate), 04-007-9625 (Alternate), 04-007-9768 (Alternate), 04-007-9769 (Alternate), 04-007-9906 (Alternate), 04-010-6476 (Alternate), 04-010-6477 (Alternate)

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Huang, T., Parrish, W., Masciocchi, N., Wang, P. Adv. X-Ray Anal. 1990, 33, 295.
Crystal Structure		Crystal Structure Source: LPF.
Structure		Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. 1993, 49, 973.

Database Comments: General Comments: Unit cell computed from dobs. Sample Source or Locality: The sample is an alumina plate as received from ICDD.

d-Spacings (25) - Al2 O3 - 00-046-1212 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu Kα1 1.54056 Å

2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
25.57794	3.479750	45	0	1	2		57.49573	**1.601560**	89	1	1	6	
35.15192	**2.550850**	100	1	0	4		59.73881	1.546670	1	2	1	1	
37.77599	2.379470	21	1	1	0		61.11669	1.515060	2	1	2	2	
41.67497	2.165420	2	0	0	6		61.29812	1.511010	14	0	1	8	
43.35504	**2.085320**	66	1	1	3		66.51865	1.404520	23	2	1	4	
46.17491	1.964320	1	2	0	2		68.21199	1.373720	27	3	0	0	
52.54896	1.740070	34	0	2	4		70.41808	1.335990	1	1	2	5	

© 2020 International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

00-046-1212 Jul 9. 2020 10:25 AM (RX1005)

2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
74.29668	1.275550	2	2	0	8		84.35624	1.147210	3	2	2	3	
76.86901	1.239150	29	1	0	10		85.14012	1.138640	<1	1	3	1	
77.22381	1.234340	12	1	1	9		86.35989	1.125660	2	3	1	2	
80.41913	1.193150	1	2	1	7		86.50058	1.124190	3	1	2	8	
80.69788	1.189730	2	2	2	0		88.99411	1.099030	9	0	2	10	
83.21484	1.160020	1	3	0	6								

© 2020 International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

Annexe III : Cartographies de l'espace réciproque des couches homoépitaxiées de $LiNbO_3$

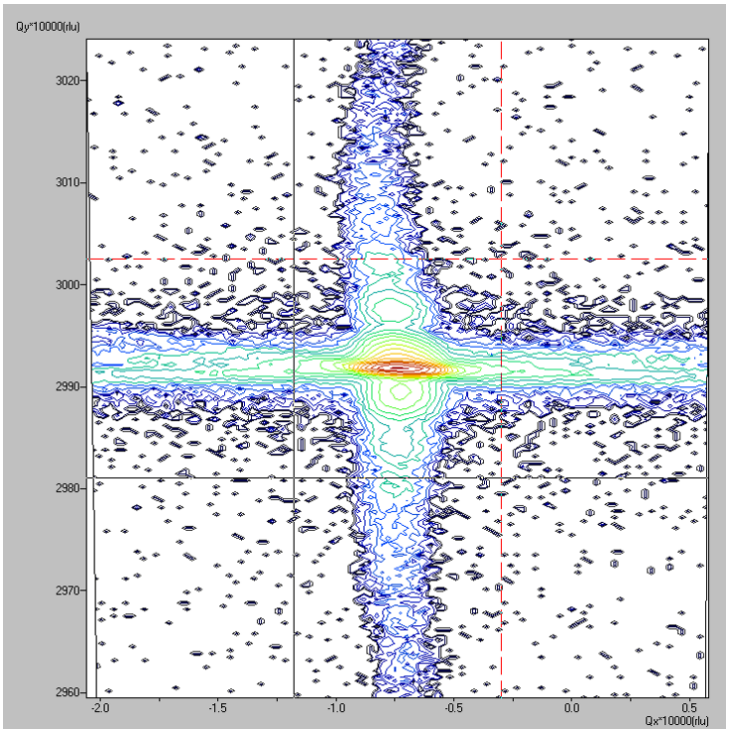


FIGURE 5.5 – Cartographie du réseau réciproque de la couche de $LiNbO_3$ déposée sur substrat X-cut.

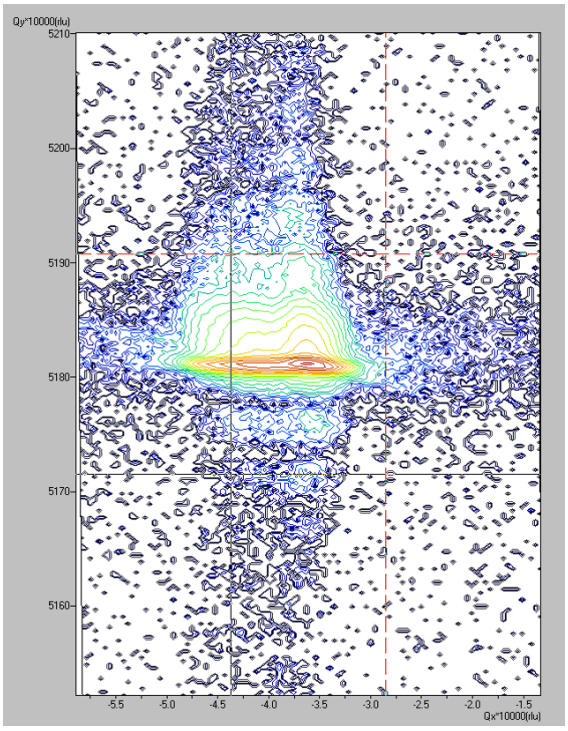


FIGURE 5.6 – Cartographie du réseau réciproque de la couche de $LiNbO_3$ déposée sur substrat Y-cut.

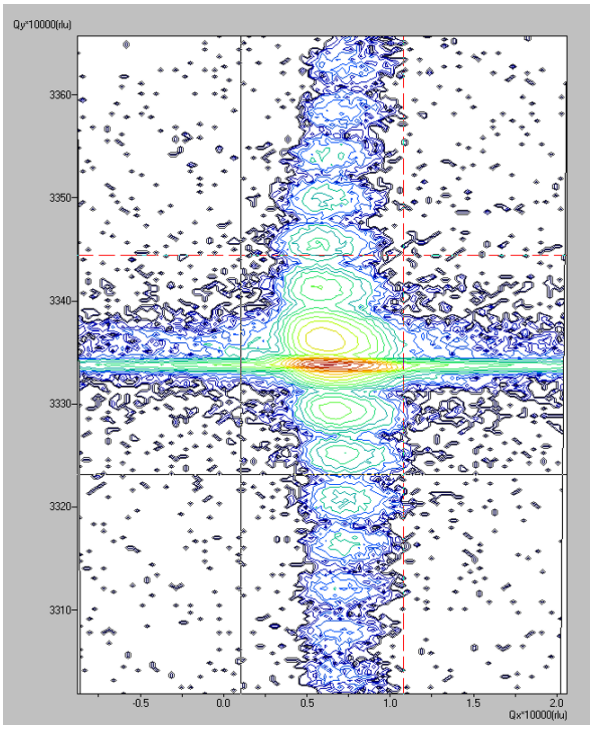


FIGURE 5.7 – Cartographie du réseau réciproque de la couche de $LiNbO_3$ déposée sur substrat Z-cut.

Annexe IV : Propriétés de la couche de platine avant dépôt de $LiNbO_3$

Substrat silicium et électrode de Ru

Oxydation thermique pour la formation de 500 nm de SiO_2 à 1050°C.
Dépôt de 10 nm de Ti par pulvérisation cathodique à 350°C.
Oxydation à 750°C.
Dépôt de 100 nm de Ru par pulvérisation cathodique à température ambiante.
Dépôt de 40 nm de RuO_2 par pulvérisation cathodique à température ambiante.

Tableau 5.1 – Tableau bilan des analyses effectuées avant dépôt de la couche de $LiNbO_3$ par PLD.

Substrat	**Caractérisation)**	**Valeur moyenne sur plusieurs plaques**
Si / RuO_2	Rugosité RMS centre (nm)	3,2

Fiche ICDD Ru 00-006-0663

00-006-0663 Jul 9. 2020 10:12 AM (RX1005)

Status Primary **Quality Mark:** Star **Environment:** Ambient **Temp:** 300.0 K **Chemical Formula:** Ru
Empirical Formula: Ru **Weight %:** Ru100.00 **Atomic %:** Ru100.00 **Compound Name:** Ruthenium
Mineral Name: Ruthenium, syn **CAS Number:** 7440-18-8 **Entry Date:** 09/01/1956

Radiation: CuKα1 (1.5405 Å) **Filter:** Ni Beta **Intensity:** Diffractometer - Peak

Crystal System: Hexagonal **SPGR:** P63/mmc (194)
Author's Unit Cell [a: 2.7058 Å **c:** 4.2819 Å **Volume:** 27.15 Å³ **Z:** 2.00 **MolVol:** 13.57 **c/a:** 1.582 **]**
Calculated Density: 12.363 g/cm³ **Measured Density:** 12.2 g/cm³ **Color:** Gray **SS/FOM:** F(18) = 86.0(0.0116, 18)

Space Group: P63/mmc (194) **Molecular Weight:** 101.07 g/mol
Crystal Data [a: 2.706 Å **b:** 2.706 Å **c:** 4.282 Å **α:** 90.00° **β:** 90.00° **γ:** 120.00° **XtlCell Vol:** 27.15 Å³
XtlCell Z: 2.00 **c/a:** 1.582 **a/b:** 1.000 **c/b:** 1.582 **]**
Reduced Cell [a: 2.706 Å **b:** 2.706 Å **c:** 4.282 Å **α:** 90.00° **β:** 90.00° **γ:** 120.00° **RedCell Vol:** 27.15 Å³ **]**

Atomic parameters are cross-referenced from PDF entry 04-011-9035 **AC Space Group:** P63/mmc (194)
AC Unit Cell [a: 2.712 Å **b:** 2.712 Å **c:** 4.30 Å **α:** 90° **β:** 90° **γ:** 120° **]**
Space Group Symmetry Operators:

Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator
1	x,y,z	6	x-y,x,-z	11	-x+y,y,z	16	-y,x-y,-z+1/2	21	-x,-x+y,z+1/2
2	-x,-y,-z	7	-y,-x,z	12	x-y,-y,-z	17	x-y,x,z+1/2	22	x,x-y,-z+1/2
3	-y,x-y,z	8	y,x,-z	13	-x,-y,z+1/2	18	-x+y,-x,-z+1/2	23	x-y,-y,z+1/2
4	y,-x+y,-z	9	x,x-y,z	14	x,y,-z+1/2	19	y,x,z+1/2	24	-x+y,y,-z+1/2
5	-x+y,-x,z	10	-x,-x+y,-z	15	y,-x+y,z+1/2	20	-y,-x,-z+1/2		

Atomic Coordinates:

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	IDP	AET
Ru	1	2c	-6m2	0.33333	0.66666	0.25	1.0		

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Subfiles: Common Phase, Educational Pattern, Inorganic, Metal & Alloy, Mineral Related (Mineral, Synthetic), NBS Pattern
Mineral Classification: Zinc (group), Class Member **Pearson Symbol:** hP2.00
Prototype Structure [Formula Order]: Mg **Prototype Structure [Alpha Order]:** Mg
LPF Prototype Structure [Formula Order]: Mg,hP2,194 **LPF Prototype Structure [Alpha Order]:** Mg,hP2,194

Cross-Ref PDF #'s: 00-001-1253 (Deleted), 00-001-1256 (Deleted), 00-002-1258 (Deleted), 04-001-0053 (Primary), 04-001-0134 (Alternate), 04-001-1921 (Alternate), 04-001-2957 (Alternate), 04-001-7235 (Alternate), 04-001-7336 (Alternate), 04-003-0364 (Alternate), 04-003-1415 (Alternate), 04-003-5307 (Alternate), 04-003-6760 (Alternate), 04-004-4608 (Alternate), 04-007-8255 (Alternate), 04-007-8640 (Alternate), 04-011-9035 (Alternate)

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Natl. Bur. Stand. (U. S.), Circ. 539 1955, IV, 5.
Crystal Structure		Crystal Structure Source: LPF.
Powder Data (Additonal References)		Am. Mineral. 1976, 61, 177.

Database Comments: Additional Patterns: To replace 00-001-1253 and 00-001-1256. Analysis: Spectroscopic analysis: <0.1% B, Pd; <0.01% Al, Mg, Si; <0.001% Ca, Cu, Fe, Pb; <0.0001% Ba. General Comments: Occurs as a mineral in a concentrate from the Horokanoi platinum placer, Hokkaido, Japan. Reference: Urashima, Y. et al., Mineral. J., 7 438 (1974). Sample Source or Locality: Sample from Baker Chemical Company. Temperature of Data Collection: 300 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (18) - Ru - 00-006-0663 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu Kα1 1.54056 Å

2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
38.38682	**2.343000**	40	1	0	0		92.03495	1.070500	4	0	0	4	
42.15223	**2.142000**	35	0	0	2		97.08472	1.027800	8	2	0	2	
44.00534	**2.056000**	100	1	0	1		104.55893	0.973800	6	1	0	4	
58.32291	1.580800	25	1	0	2		116.54836	0.905600	16	2	0	3	
69.40462	1.353000	25	1	1	0		120.84411	0.885700	6	2	1	0	
78.38781	1.218900	25	1	0	3		125.27979	0.867300	25	2	1	1	
82.22141	1.171500	6	2	0	0		133.13989	0.839500	18	1	1	4	
84.70268	1.143400	25	1	1	2		140.46995	0.818500	10	2	1	2	
85.95703	1.129900	20	2	0	1		146.55212	0.804300	16	1	0	5	

© 2020 International Centre for Diffraction Data. All rights reserved. Page 1 / 1

Fiche ICDD RuO_2 00-040-1290

00-040-1290 Jul 9, 2020 10:14 AM (RX1005)

Status Primary **Quality Mark:** Star **Environment:** Ambient **Temp:** 298.0 K (Assigned by ICDD editor)
Chemical Formula: Ru O2 **Empirical Formula:** O2 Ru **Weight %:** O24.05 Ru75.95 **Atomic %:** O66.67 Ru33.33
Compound Name: Ruthenium Oxide **Entry Date:** 09/01/1990

Radiation: CuKα (1.5418 Å) **Filter:** Graph Mono **Internal Standard:** Si **d-Spacing:** Diffractometer **Cutoff:** 15.00 Å
Intensity: Diffractometer - Peak

Crystal System: Tetragonal **SPGR:** P42/mnm (136)
Author's Unit Cell [a: 4.4994(6) Å **c:** 3.1071(4) Å **Volume:** 62.90 Å³ **Z:** 2.00 **MolVol:** 31.45 **c/a:** 0.691 **]**
Calculated Density: 7.026 g/cm³ **Color:** Black **SS/FOM:** F(24) = 82.0(0.0094, 31)

Space Group: P42/mnm (136) **Molecular Weight:** 133.07 g/mol
Crystal Data [a: 4.499 Å **b:** 4.499 Å **c:** 3.107 Å **α:** 90.00° **β:** 90.00° **γ:** 90.00° **XtlCell Vol:** 62.90 Å³
XtlCell Z: 2.00 **c/a:** 0.691 **a/b:** 1.000 **c/b:** 0.691 **]**
Reduced Cell [a: 3.107 Å **b:** 4.499 Å **c:** 4.499 Å **α:** 90.00° **β:** 90.00° **γ:** 90.00° **RedCell Vol:** 62.90 Å³ **]**

Atomic parameters are cross-referenced from PDF entry 04-007-8843 **AC Space Group:** P42/mnm (136)
AC Unit Cell [a: 4.498 Å **b:** 4.498 Å **c:** 3.111 Å **α:** 90° **β:** 90° **γ:** 90° **]**

Space Group Symmetry Operators:

Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator
1	x,y,z	5	x+1/2,-y+1/2,z+1/2	9	y,x,z	13	y+1/2,-x+1/2,z+1/2
2	-x,-y,-z	6	-x+1/2,y+1/2,-z+1/2	10	-y,-x,-z	14	-y+1/2,x+1/2,-z+1/2
3	-x,-y,z	7	-x+1/2,y+1/2,z+1/2	11	-y,-x,z	15	-y+1/2,x+1/2,z+1/2
4	x,y,-z	8	x+1/2,-y+1/2,-z+1/2	12	y,x,-z	16	y+1/2,-x+1/2,-z+1/2

Atomic Coordinates:

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	IDP	AET
O	1	4f	m.2m	0.30478	0.30478	0.0	1.0		3#b
Ru	2	2a	m.mm	0.0	0.0	0.0	1.0		6-a

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Subfiles: Ceramic (Semiconductor), Inorganic, Metal & Alloy **Pearson Symbol:** tP6.00
Prototype Structure [Formula Order]: Ti O2 **Prototype Structure [Alpha Order]:** O2 Ti
LPF Prototype Structure [Formula Order]: Ti O2,tP6,136 **LPF Prototype Structure [Alpha Order]:** O2 Ti,tP6,136

Cross-Ref PDF #'s: 00-021-1172 (Deleted), 00-043-1027 (Primary), 04-001-7639 (Alternate), 04-001-7676 (Alternate), 04-002-4423 (Alternate), 04-003-2008 (Primary), 04-003-2341 (Alternate), 04-004-2778 (Alternate), 04-005-4419 (Alternate), 04-005-6157 (Alternate), 04-006-7401 (Alternate), 04-007-8843 (Alternate), 04-007-9287 (Alternate), 04-008-0629 (Alternate), 04-008-3524 (Alternate), 04-009-7842 (Alternate), 04-009-8477 (Alternate), 04-009-8495 (Alternate)

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Welton, J., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA. ICDD Grant-in-Aid 1989.
Crystal Structure		Crystal Structure Source: LPF.

Database Comments: Additional Patterns: To replace 00-021-1172. Validated by calculated pattern 00-043-1027. Analysis: Certified as 99.9% pure. Sample had low crystallinity. General Comments: Average relative standard deviation in intensity of the ten strongest reflections for three specimen mounts = 2%. α-1 and α-2 did not resolve to 116°. Sample Source or Locality: Sample obtained from Aldrich Chemical Company. Unit Cell Data Source: Single Crystal.

d-Spacings (24) - Ru O2 - 00-040-1290 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu Kα1 1.54056 Å

2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
28.00900	**3.183000**	100	1	1	0		74.12356	1.278100	4	2	0	2	
35.05048	**2.558000**	77	1	0	1		77.56955	1.229700	1	2	1	2	
40.02127	2.251000	12	2	0	0		83.39248	1.158000	5	3	2	1	
40.54735	2.223000	6	1	1	1		86.43256	1.124900	1	4	0	0	
44.99620	2.013000	1	2	1	0		87.74753	1.111400	4	2	2	2	
54.24506	**1.689600**	39	2	1	1		93.16031	1.060500	2	3	3	0	
57.92932	1.590600	9	2	2	0		94.48427	1.049100	4	3	1	2	
59.43705	1.553800	6	0	0	2		96.88331	1.029400	3	4	1	1	
65.54014	1.423100	5	3	1	0		99.49112	1.009300	3	1	0	3	
65.91039	1.416000	3	2	2	1		99.92254	1.006100	2	4	2	0	
66.98881	1.395800	8	1	1	2		113.53271	0.920900	4	2	1	3	
69.53980	1.350700	7	3	0	1		115.43813	0.911100	1	4	0	2	

© 2020 International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

Substrat silicium et électrode de Pt

Oxydation thermique pour la formation de 500 nm de SiO_2 à 1050°C.
Dépôt de 10 nm de Ti par pulvérisation cathodique à 350°C.

Oxydation à 750°C.
Dépôt de 100 nm de Pt par pulvérisation cathodique à 450°C.

Tableau 5.2 – Tableau bilan des analyses effectuées avant dépôt de la couche de $LiNbO_3$ par PLD.

Substrat	**Caractérisation)**	**Valeur moyenne sur plusieurs plaques**
Si / Pt	Rugosité RMS centre (nm)	1,86

Substrat $LiNbO_3$ et électrode de Pt

Oxydation thermique pour la formation de 500 nm de SiO_2 à 1050°C.
Dépôt de 10 nm de Ti par pulvérisation cathodique et de 100 nm de Pt par pulvérisation cathodique à température ambiante.

Tableau 5.3 – Tableau bilan des analyses effectuées avant dépôt de la couche de $LiNbO_3$ par PLD.

Orientation du substrat	**Caractérisation)**	**Valeur moyenne sur plusieurs plaques**
X-cut / Pt	Résistivité (Ω)	1,675
	Rugosité RMS centre (nm)	0,52
Y-cut / Pt	Résistivité (Ω)	1,749
	Rugosité RMS centre (nm)	-

Substrat Al_2O_3 et électrode de Pt

Oxydation thermique pour la formation de 500 nm de SiO_2 à 1050°C.
Dépôt de 10 nm de Ti par pulvérisation cathodique et de 100 nm de Pt par pulvérisation cathodique à température ambiante.

Tableau 5.4 – Tableau bilan des analyses effectuées avant dépôt de la couche de $LiNbO_3$ par PLD.

Orientation du substrat	**Caractérisation)**	**Valeur moyenne sur plusieurs plaques**
X-cut / Pt	Résistivité (Ω)	1,807
	Rugosité RMS centre (nm)	2,45
Y-cut / Pt	Résistivité (Ω)	1,976
	Rugosité RMS centre (nm)	27,1
Z-cut / Pt	Résistivité (Ω)	
	Rugosité RMS centre (nm)	0,45

Bibliographie

[1] J. Ruste, « Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement, » *Techniques de l'ingénieur*, 2013.

[2] A. Taylor, « Practical surface analysis, Auger and X-ray photoelectron spectroscopy., » *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, t. 53, n° 2, p. 215-215, avr. 2007. doi : 10.1002/jctb.280530219.

[3] M. Tran, « Analyse de surface par ESCA - Principe et instrumentation, » *Techniques de l'ingénieur*, 1998.

Table des figures

Chapitre 1. État de l'art **3**
1.1 Schéma représentant les quatre familles de filtres [1]. 5
1.2 Schéma électrique d'un filtre (a) en échelle et (b) en treillis en fonction de l'arrangement des résonateurs [2]. 6
1.3 Principe de fonctionnement des résonateurs à ondes acoustiques [6]. 7
1.4 Répartition des différentes technologies de filtrages acoustiques en fonction des largeurs de bandes atteignables et des fréquences de résonances [7]. 7
1.5 Effet piézoélectrique (a) direct et (b) inverse [11]. 8
1.6 Répartition des 32 classes cristallines [12]. 9
1.7 Déplacement des barycentres des charges positives (G+) et négatives (G-) d'un cristal centrosymétrique et d'un cristal non-centrosymétrique au repos et sous l'application d'une force (F) [13]. . . . 9
1.8 Polarisation des domaines piézoélectriques a) au repos et sous l'application d'un champ électrique : b) pendant et c) après [12]. 10
1.9 Cycle d'hystérésis de la polarisation d'un matériau piézoélectrique ferroélectrique [12]. 10
1.10 Exemple de courbe d'impédance (Ω) en fonction de la fréquence [17]. 11
1.11 Architecture d'un résonateur à onde acoustique de surface (SAW) [22]. 13
1.12 Présentation de différentes architectures de résonateurs à ondes acoustiques de volume (BAW) [22]. 13
1.13 Répartition du marché en volume et en valeur marchande des résonateurs à ondes acoustiques de volume (BAW) (SMR-BAW en vert et FBAR en jaune) et à ondes acoustiques de surface (SAW) (TC-SAW en bleu et SAW en orange) [28]. 14
1.14 Comparaison des performances techniques de la 4G et la 5G [1]. 15
1.15 Influence de la concentration de dopage au scandium ($\%_{at}$) sur la réponse piézoélectrique (pm.V^{-1} ou pC.N^{-1}) du nitrure d'aluminium [32]). 16
1.16 Influence de la concentration de dopage au scandium ($\%_{at}$) sur le coefficient de couplage k_e^2 et le facteur de qualité Q_p [34]). 17
1.17 Technologie Smart-Cut^{TM} appliquée à la réalisation de substrat POI (Piezoelectric On Insulator) [39]. 17
1.18 Vue en coupe du POI (Piezoelectric On Insulator) obtenu à la suite du procédé Smart-Cut^{TM} [40]. 18
1.19 Représentation de la maille hexagonale du $LiNbO_3$ (atomes de lithium en vert et niobium en orange) et distances interatomiques associées [56]. 20
1.20 Position des atomes de lithium (vert) et niobium (orange) par rapport aux plans d'oxygène (bleu) pour la forme paraélectrique (gauche) et ferroélectrique (droite) [56]. 21
1.21 Représentation des plans de coupe X, Y et Z-cut et leur équivalence cristallographique par rapport à la maille hexagonale du $LiNbO_3$ [60]. 23
1.22 Évolution du coefficient de couplage électromécanique et de la vitesse des ondes acoustiques de volume en fonction du plan de coupe cristalline du $LiNbO_3$ et comparaison avec l'AlN. 23
1.23 Schéma d'un type de magnétron utilisé en pulvérisation [68]. 25
1.24 Schéma d'un réacteur classique de pulvérisation cathodique réactive [66]. 26
1.25 Hystérésis pression partielle / débit de gaz réactif caractéristique d'un système réactif [68]. 26
1.26 Schéma de principe de fonctionnement d'une chambre d'ablation laser pulsée avec chauffage et rotation du porte substrat. 27
1.27 Diagramme de phase du niobate de lithium [73]. 29

Chapitre 1. Etude des couches de $LiNbO_3$ obtenues par pulvérisation cathodique **47**
2.1 Formation et ségrégation de la phase secondaire du $LiNbO_3$ pauvre en lithium $LiNb_3O_8$ [5]. 49
2.2 Diagramme GI-XRD d'une couche mince de $LiNbO_3$ déposée sur SiO_2/Si. 52

2.3 Profil de diffusion des ions d'hydrogène, lithium, carbone, oxygène, silicium et niobium du dépôt non recuit sans précaution et avec refroidissement (insert). 52
2.4 Observation MEB du dépôt non recuit observé (a) sur la tranche et (b) incliné de 15°. 53
2.5 Evolution de la rampe de montée en température au cours du temps d'un recuit à 950°C pour des rampes de montées en température de 25, 50, 100 et 200°C.min^{-1}. 54
2.6 Image du four utilisé pour recuire à haute température in-situ [13]. 55
2.7 Diagramme XRD des échantillons recuits à 950°C pour des rampes de montées en température de 25, 50, 100 et 200°C.min^{-1}. 57
2.8 Rocking Curves du plan (0 0 6) des échantillons recuits à 950°C pour des rampes de montées en température de 25, 50, 100 et 200°C.min^{-1}. 59
2.9 Déformation totale hors plan (%) des échantillons recuits à 950°C pour des rampes de montées en température de 25, 50, 100 et 200°C.min^{-1}. 60
2.10 Spectres Raman des échantillons recuits à 950°C pour des rampes de montées en température de 25, 50, 100 et 200°C.min^{-1}, comparés à un spectre de référence d'un substrat de $LiNbO_3$ z-cut. . . 61
2.11 Observation MEB des échantillons recuits à 950°C pour différentes rampes de montées en température de (a) 25, (b) 50, (c) 100 et (d) 200°C.min^{-1}. 62
2.12 Evolution de la rampe de montée en température au cours du temps d'un recuit à 600°C pour des rampes de montées en température de 100 et 200°C.min^{-1} et pour un recuit à 950°C pour des rampes de montées en température de 25, 50, 100 et 200°C.min^{-1}. 63
2.13 Diagramme XRD des échantillons recuits à 600°C pour des rampes de montées en températures de 100 et 200°C.min^{-1}. 64
2.14 Rocking Curves des échantillons recuits à 600°C pour des rampes de montées en températures de 100 et 200°C.min^{-1}. 65
2.15 Déformation totale hors plan (%) des échantillons recuits à 600°C pour des rampes de montées en températures de 100 et 200°C.min^{-1}. 66
2.16 Spectres Raman des échantillons recuits à 600°C pour des rampes de montées en températures de 100 et 200°C.min^{-1} comparés à un spectre de référence d'un substrat de $LiNbO_3$ z-cut. 67
2.17 Observation MEB des échantillons recuits à 600°C pour des rampes de montées en températures de (a) 100 et (b) 200°C.min^{-1}. 67
2.18 Schéma représentant l'évolution de la déformation de la maille au cours du recuit associée à la formation de phase secondaire aux joints de grains. 68
2.19 Schéma du four de recuit utilisé pour les recuits rapides à rampe de montée en température fixe et évolution de la température en fonction du temps pour un recuit de 15 secondes et 3 minutes. . . . 70
2.20 Scan symétrique d'un échantillon recuit 15 secondes et 3 minutes. 71
2.21 Spectres Raman des couches amorphes, recuit pendant 15 secondes et 3 minutes. 72
2.22 Spectre XPS haute résolution de O_{1s} du dépôt recuit pendant 15 secondes. 73
2.23 Spectre XPS haute résolution de Nb_{3d} du dépôt recuit pendant 15 secondes. 74
2.24 Suivi des atomes d'hydrogène, lithium, carbone, oxygène, silicium et niobium du dépôt recuit pendant 3 minutes. 74
2.25 Observation MEB du dépôt recuit pendant 15 secondes observé en (a) vue de coupe et (b) inclinée de 15°. 75
2.26 Observation MEB du dépôt recuit pendant 3 minutes en (a) vue de coupe et (b) inclinée de 15°. . 75
2.27 Observation EDX du (a) dépôt recuit pendant 15 secondes et (b) pendant 3 minutes avec atomes d'oxygène, niobium et silicium. 76
2.28 Evolution de la texture, proportion de phase secondaire et taille des grains en fonction du budget thermique. 77
2.29 Evolution de la densité taille-fréquence des grains [25]. 78
2.30 Empilement utilisé pour l'étude de la piézoélectricité de la couche de $LiNbO_3$ déposée à température ambiante puis recuite à 600°C. 79
2.31 Scan symétrique de la couche de $LiNbO_3$ après dépôt. 80
2.32 Scans symétriques de la couche de $LiNbO_3$ déposée sur platine recuite à 600°C avec une rampe de montée en température de 200°C.min^{-1}. 81
2.33 Hystérésis du cycle ferroélectrique obtenue après application d'un champ électrique de 5 V (gauche) et 10 V (centre) et 15 V (droite). 81
2.34 Hystérésis idéal (trait plein) sans courant de fuite et hystérésis expérimentale (trait pointillé) en réponse à une excitation triangulaire (insert) [28]. 81

Chapitre 3. Elaboration par PLD de couches de $LiNbO_3$ sur substrats monocristallins 87

3.1 Exemple de méthodologie d'analyse de la qualité cristalline des couches homoépitaxiées par la réalisation d'une (a) cartographie du réseau réciproque d'une couche de $LiNbO_3$ déposée sur un substrat de $LiNbO_3$ X-cut (1 1 0) et (b) Qz et (c) Qx scans extraits pour la couche et le substrat. . 89
3.2 FWHM (°) des substrats utilisés pour les dépôts et mise en évidence des deux groupes de qualité cristalline différentes. 91
3.3 Image AFM (5 x 5 μm^2) d'une couche de $LiNbO_3$ sur substrat X-cut de cette étude. 91
3.4 Images AFM (1 x 1 μm^2) de la morphologie de surface des couches de $LiNbO_3$ en fonction des répétitions et rugosité RMS (nm). 93
3.5 Evolution de la déformation de la maille (%) en fonction des répétitions. 93
3.6 Evolution de la rugosité de la couche (nm) en fonction des répétitions. 93
3.7 Images AFM (1 x 1 μm^2) de la morphologie de surface des couches de $LiNbO_3$ en fonction de la température (%) et rugosité RMS (nm). 95
3.8 Evolution de la déformation de la maille (%) en fonction de la température (%). 95
3.9 Evolution de la rugosité de la couche (nm) en fonction de la température (%). 95
3.10 Images AFM (1 x 1 μm^2) de la morphologie de surface des couches de $LiNbO_3$ en fonction de la pression (mbar) et rugosité RMS (nm). 97
3.11 Evolution de la déformation de la maille (%) en fonction de la pression (mbar). 97
3.12 Evolution de la rugosité de la couche (nm) en fonction de la pression (mbar). 97
3.13 Images AFM (1 x 1 μm^2) de la morphologie de surface des couches de $LiNbO_3$ en fonction de la fluence laser ($J.cm^{-2}$) et rugosité RMS (nm). 99
3.14 Evolution de la déformation de la maille (%) en fonction de la fluence laser ($J.cm^{-2}$). 99
3.15 Evolution de la rugosité de la couche (nm) en fonction de la fluence laser ($J.cm^{-2}$). 99
3.16 Images AFM (1 x 1 μm^2) de la morphologie de surface des couches de $LiNbO_3$ en fonction de la fréquence laser (Hz) et rugosité RMS (nm). 101
3.17 Evolution de la déformation de la maille (%) en fonction de la fréquence laser (Hz). 101
3.18 Evolution de la rugosité de la couche (nm) en fonction de la fréquence laser (Hz). 101
3.19 Images AFM (1 x 1 μm^2) de la morphologie de surface des couches de $LiNbO_3$ en fonction de la taille de spot (mm^2) et rugosité RMS (nm). 103
3.20 Evolution de la déformation de la maille (%) en fonction de la taille de spot (mm^2). 103
3.21 Evolution de la rugosité de la couche (nm) en fonction de la taille de spot (mm^2). 103
3.22 Schéma de la morphologie de la couche en fonction des paramètres de dépôt. 105
3.23 Schéma de l'empilement analysé par analyse Raman et limite de l'analyse lié à la faible épaisseur de la couche. 107
3.24 (a) Cartographie du réseau réciproque d'une couche (vert) de $LiNbO_3$ déposée sur un substrat (rouge) de $LiNbO_3$ X-cut et (b) Qz et (c) Qx scans extraits pour la couche et le substrat. 108
3.25 (a) Image Bright Field (en haut) et haute résolution (en bas) de l'échantillon Z-cut ainsi que le (b) cliché de diffraction de la couche et (c) du substrat. 109
3.26 Spectres Raman des substrats de $LiNbO_3$ avec une couché déposée par PLD comparé à un substrat X, Y et Z-cut de référence. 110
3.27 Profil de diffusion du ratio Li/Nb et Li/O des couches déposées sur substrats $LiNbO_3$ X-cut, Y-cut et Z-cut. 111
3.28 Profil de diffusion des ions lithium, niobium et oxygène de la couche déposée sur substrat $LiNbO_3$ Y-cut. 112
3.29 Images AFM (2 x 2 μm^2) de la surface des couches de $LiNbO_3$ en fonction du plan de coupe du substrat. 113
3.30 Observation MEB en (1) vue de dessus et (2) inclinée de 15° des couches déposées sur substrat $LiNbO_3$ (a) X-cut, (b) Y-cut et (c) Z-cut. 114
3.31 Schéma de la morphologie et de l'état de surface de la couche en fonction du plan de coupe du substrat. 115
3.32 Diagramme XRD des couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrat Al_2O_3 Z-cut en fonction de la température (%). 119
3.33 Images AFM (2 x 2 μm^2) de la morphologie de surface des couches de $LiNbO_3$ en fonction de la température (%) et rugosité RMS (nm). 119
3.34 Evolution de la déformation de la FWHM (°) en fonction de la température (%). 120
3.35 Evolution de la rugosité de la couche (nm) en fonction de la température (%). 120
3.36 Diagramme XRD des couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrat Al_2O_3 Z-cut en fonction de la fréquence laser (Hz). 121

3.37 Images AFM (2 x 2 μm^2) de la morphologie de surface des couches de $LiNbO_3$ en fonction de la fréquence laser (Hz) et rugosité RMS (nm). . . . 121
3.38 Evolution de la déformation de la FWHM (°) en fonction de la fréquence laser (Hz). . . . 122
3.39 Evolution de la rugosité de la couche (nm) en fonction de la fréquence laser (Hz). . . . 122
3.40 Diagramme XRD des couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrats Al_2O_3 X-cut, Y-cut et Z-cut. . . . 124
3.41 Images AFM (2 x 2 μm^2) de la morphologie de surface des couches de $LiNbO_3$ en fonction de l'orientation du substrat et rugosité RMS (nm). . . . 125
3.42 Eventuelles relations de croissance de niobate de lithium en couche mince sur substrat saphir X-cut et Z-cut. . . . 127

Chapitre 4. Elaboration par PLD de $LiNbO_3$ sur couches conductrices 133

4.1 Empilements utilisés pour étudier le dépôt de $LiNbO_3$ en vue de l'étude des propriétés piézoélectriques et ferroélectriques. . . . 136
4.2 Cartographie du réseau réciproque dans le plan (IP-RSM) et extraction du scan symétrique par intégration sur 2Theta (°) et des Phi-scan par intégration sur Phi (°) pour analyser les couches de $LiNbO_3$. L'exemple est donné pour une couche déposée sur Al_2O_3 Z-cut. . . . 137
4.3 Empilement utilisé pour étudier les propriétés piézoélectriques et ferroélectriques des couches de $LiNbO_3$ sur substrat $LiNbO_3$. . . . 139
4.4 Scan symétrique des couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrats $LiNbO_3$ X-cut et Y-cut avec une électrode de Pt. . . . 139
4.5 Scan In Plane des couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrats $LiNbO_3$ X-cut et Y-cut avec une électrode de Pt. . . . 140
4.6 Phi-scan des couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrat (a) $LiNbO_3$ X-cut et (b) Y-cut avec une électrode de Pt. . . . 141
4.7 Profils de diffusion des ions lithium, niobium, oxygène, platine et titane des couches déposées sur substrats (a) $LiNbO_3$ X-cut et (b) Y-cut avec une électrode de Pt. . . . 142
4.8 Images AFM (2 x 2 μm^2) et rugosité RMS (nm) des couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrats (a) $LiNbO_3$ X-cut et (b) Y-cut avec une électrode de Pt. . . . 143
4.9 Observation MEB en (1) vue de coupe et (2) vue de dessus des couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrats $LiNbO_3$ (a) X-cut et (b) Y-cut avec une électrode de Pt. . . . 143
4.10 Possible relation de croissance de nitrure de titane et platine sur un substrat de niobate de lithium X-cut. . . . 144
4.11 Empilement utilisé pour étudier les propriétés piézoélectriques et ferroélectriques des couches de $LiNbO_3$ sur substrat Al_2O_3. . . . 146
4.12 Scan symétrique des couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrats Al_2O_3 X-cut, Y-cut et Z-cut avec une électrode de Pt. . . . 146
4.13 Scan In Plane des couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrats Al_2O_3 X-cut, Y-cut et Z-cut avec une électrode de Pt. . . . 148
4.14 Phi-scan de la couche de $LiNbO_3$ déposée sur substrat (a) Al_2O_3 X-cut et (b) Z-cut avec une électrode de Pt. . . . 148
4.15 Phi-scan du plan cristallin (2 0 0) de la couche de Pt déposée sur substrat Al_2O_3 Z-cut. . . . 149
4.16 Profil de diffusion des ions lithium, niobium, oxygène, platine, titane et aluminium des couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrats (a) Al_2O_3 X-cut, (b) Y-cut et (c) Z-cut avec une électrode de Pt. . . . 150
4.17 Images AFM (2 x 2 μm^2) et rugosité RMS (nm) des couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrats (a) Al_2O_3 X-cut, (b) Y-cut et (c) Z-cut avec une électrode de Pt. . . . 150
4.18 Observation MEB en (1) vue en coupe et (2) vue de dessus des couches déposées sur substrats Al_2O_3 (a) X-cut, (b) Y-cut et (c) Z-cut avec une électrode de Pt. . . . 151
4.19 Illustration de la cellule, super-cellule et mini-cellule du saphir Z-cut. . . . 152
4.20 Possible relation de croissance de nitrure de titane et platine sur la mini-cellule du substrat de saphir. 153
4.21 Empilement utilisé pour étudier la croissance de $LiNbO_3$ sur électrode de ruthénium. . . . 154
4.22 Scan symétrique de la couche de $LiNbO_3$ déposée substrat silicium avec une électrode de Ru / RuO_2. 154
4.23 Profils de diffusion des ions lithium, niobium, oxygène, platine, titane et aluminium de la couche déposée sur substrat Si avec une électrode de RuO_2 / Ru. . . . 155
4.24 Empilement utilisé pour étudier la croissance de $LiNbO_3$ sur électrode de platine. . . . 156
4.25 Scan symétrique de la couche de $LiNbO_3$ déposée sur substrat Si avec une électrode de Pt. . . . 156
4.26 Scan In Plane de la couche de $LiNbO_3$ déposée sur substrat Si avec une électrode de Pt. . . . 157
4.27 Figures de pôle de la couche de $LiNbO_3$ déposée sur substrat Si avec une électrode de Pt. . . . 158
4.28 Profil de diffusion des ions lithium, niobium, oxygène, platine, titane et silicium de la couche de $LiNbO_3$ déposée sur substrat Si avec une électrode de Pt. . . . 159

4.29 Image AFM (2 x 2 μm^2) et rugosité RMS (nm) de la couche de $LiNbO_3$ déposée sur substrat Si avec une électrode de Pt. 159
4.30 Observation MEB en (a) vue en coupe et (b) vue de dessus de la couche déposée sur substrat Si avec une électrode de Pt. 160
4.31 Schéma à l'échelle du résonateur utilisé pour la mesure et cycles d'hystérésis de la couche de $LiNbO_3$ déposée par PLD sur substrat (a) Al_2O_3 Z-cut et (b) Si. 162
4.32 Comparaison du cycle d'hystérésis de (a) la couche de $LiNbO_3$ déposée par pulvérisation cathodique obtenue au chapitre 2 et (b) la couche déposée par PLD en cours d'étude. 162
4.33 Schéma à l'échelle du dispositif utilisé pour réaliser les mesures RF. 163
4.34 Evolution de l'admittance en fonction de la fréquence de résonance pour les couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrats Si, $LiNbO_3$ X-cut, Y-cut, Al_2O_3 X-cut, Y-cut et Z-cut. 163
4.35 Evolution des pertes diélectriques effectives en fonction de la fréquence de résonance pour les couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrats $LiNbO_3$ X-cut, Y-cut, Al_2O_3 X-cut, Y-cut, Z-cut et Si. 164
4.36 Fréquence de résonance (GHz) du résonateur HBAR réalisé avec une couche de $LiNbO_3$ sur substrat Si (a) avant et après libération de la face arrière, (b) après reprise DRIE et (insert) le schéma de l'empilement mesuré. 165
4.37 Comparaison du coefficient de couplage électromécanique effectif mesurée en fonction de la fréquence de résonance avec la littérature. 166

Annexes **177**
5.1 Schéma de principe d'une mesure AFM et illustration des valeurs extraites. 178
5.2 Schéma de principe d'une observation MEB et les différents détecteurs associés. 179
5.3 Illustration d'un diffractomètre 4 cercles. 180
5.4 Cratères réalisés au cours de l'analyse SIMS et profil type obtenu après analyse illustrant les deux régimes. 182
5.5 Cartographie du réseau réciproque de la couche de $LiNbO_3$ déposée sur substrat X-cut. 189
5.6 Cartographie du réseau réciproque de la couche de $LiNbO_3$ déposée sur substrat Y-cut. 189
5.7 Cartographie du réseau réciproque de la couche de $LiNbO_3$ déposée sur substrat Z-cut. 190

Abstract **207**

Liste des tableaux

Chapitre 1. État de l'art **3**
1.1 Les principales technologies de filtrage – avantages et inconvénients. 6
1.2 Grandeurs définissant le phénomène piézoélectrique, leur symbole, leur nom et leur unité ainsi que la taille de la matrice associée [11]. 8
1.3 Autres structures de résonateurs réalisées à partir de couches monocristallines. 19
1.4 Tableau des propriétés intéressantes du $LiNbO_3$ comparées au $LiTaO_3$ et à l'AlN. 21
1.5 Influence de la stoechiométrie sur les propriétés physico-chimiques du $LiNbO_3$ [20]. 22
1.6 Plans et rangées cristallographiques équivalents aux axes cartésiens (x, y, z) associés à chaque plan de coupe (X-cut, Y-cut, Z-cut) [61]. 22
1.7 Avantages et inconvénients des principales techniques de dépôts utilisées pour la synthèse de couches minces de niobate de lithium (pulvérisation cathodique, ablation laser pulsée, CVD et MBE) [75]. . 30
1.8 Etat de l'art du dépôt de couches minces de $LiNbO_3$ par pulvérisation cathodique, ablation laser pulsée, CVD, MOCVD, MBE, LPE, Sol-gel et ALD. 31
1.9 Etat de l'art des résonateurs acoustiques réalisés à partir de $LiNbO_3$. 35

Chapitre 1. Etude des couches $LiNbO_3$ obtenues par pulvérisation cathodique **47**
2.1 Temps de recuit (s) pour un recuit à 950°C pour des rampes de montées en température de 25, 50, 100 et 200°C.min^{-1}. 56
2.2 Degrés de texture TD (%) calculés des principales orientations cristallines des échantillons recuits à 950°C pour différentes rampes de montée en température. 57
2.3 Influence des conditions de recuit sur la proportion (%) des phases $LiNbO_3$ et $LiNb_3O_8$, approximée relativement par les ratios d'intensité des pics de diffraction pour un recuit à 950°. 58
2.4 FWHM (°) des échantillons recuits à 950° pour différentes rampes de montée en température. . . . 58
2.5 Déformation hors plan totale E_{OOP} (%) des échantillons recuits à 950°C pour différentes rampes de montée en température en début et fin de traitement thermique. 60
2.6 Temps de recuit (s) pour un recuit à 600°C pour des rampes de montées en température de 100 et 200°C.min^{-1}. 63
2.7 Degrés de texture TD (%) calculés des principales orientations cristallines des échantillons recuits à 600°C pour différentes rampes de montée en température. 64
2.8 Influence des conditions de recuit sur la proportion (%) des phases $LiNbO_3$ et $LiNb_3O_8$, approximé par les ratios d'intensité des pics de diffraction. 65
2.9 FWHM (°) des échantillons recuits à 600°C pour différentes rampes de montée en température. . . 65
2.10 Déformation hors plan totale E_{OOP} (%) des échantillons recuits à 600°C pour différentes rampes de montée en température en début et fin de traitement thermique. 66
2.11 Intensités intégrées théorique utilisées pour le calcul du degré de texture des quatre orientations principales de la couche après recuit. 71
2.12 Degrés de texture calculés (%) pour l'échantillon recuit 15 secondes et 3 minutes. 72
2.13 Pente (en 10^{-2} décade.seconde^{-1}) extrait des profils de diffusion SIMS des ions du matériau déposé dans le substrat en silicium. 75
2.14 Budget thermique tel que défini précédemment en fonction du recuit réalisé. 77
2.15 Qualité cristalline, proportion de phase secondaire et morphologie des grains en fonction de budget thermique. 77

Chapitre 3. Elaboration par PLD de couches de $LiNbO_3$ sur substrats monocristallins **87**
3.1 Présentation des échantillons avec les variations de conditions de dépôt associés. 90

3.2 Equivalence entre la température de consigne (%) et la température mesurée au centre et au bord d'un substrat silicium. . . . 90
3.3 Conditions de dépôt des couches de $LiNbO_3$ par PLD pour l'étude de la stabilité du procédé. . . . 92
3.4 Conditions de dépôt des couches de $LiNbO_3$ par PLD pour l'étude de l'influence de la température de dépôt. . . . 94
3.5 Conditions de dépôt des couches de $LiNbO_3$ par PLD pour l'étude de la pression d'oxygène. . . . 96
3.6 Conditions de dépôt des couches de $LiNbO_3$ par PLD pour l'étude de la fluence laser. . . . 98
3.7 Conditions de dépôt des couches de $LiNbO_3$ par PLD pour l'étude de la fréquence laser. . . . 100
3.8 Conditions de dépôt des couches de $LiNbO_3$ par PLD pour l'étude de la taille de spot laser. . . . 102
3.9 FWHM (°), d_{hkl} (Å) du substrat et de la couche, déformation de la maille (%) et rugosité RMS (nm) de la couche en fonction de la variation d'un paramètre de dépôt. . . . 104
3.10 Comparaison de la qualité cristalline et de la rugosité des couches étudiées par rapport à l'état de l'art. . . . 104
3.11 Conditions de dépôt des couches de $LiNbO_3$ par PLD pour étudier l'influence du plan de coupe du substrat sur la croissance de la couche. . . . 106
3.12 Distance inter-plan (Å) théorique, du substrat de $LiNbO_3$ et de la couche de $LiNbO_3$ en fonction de l'échantillon et du plan de coupe du substrat. . . . 108
3.13 FWHM (°) de la Rocking Curve de la couche de $LiNbO_3$ et du substrat en fonction du plan de coupe. 109
3.14 Largeurs Γ du pic E[TO]1 et concentration molaire en lithium calculée pour deux références ainsi que le delta entre le substrat et l'empilement. . . . 110
3.15 Intensités du ratio des signaux Li/Nb et Li/O dans la couche et le substrat en fonction du plan de coupe. . . . 112
3.16 Composition chimique des atomes de Li, Nb et O dans la couche estimée sur l'intervalle 700 à 1100 secondes, basée sur l'analyse ToF-SIMS, comparé au substrat congruent sur l'intervalle 1200 à 1600 secondes. . . . 113
3.17 Rugosité RMS (nm) des couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrats de $LiNbO_3$ avant et après dépôt. 114
3.18 Paramètres de maille et désaccord de maille entre le saphir Al_2O_3 [21] et le niobate de lithium $LiNbO_3$ [16]. . . . 117
3.19 Conditions de dépôt des couches de $LiNbO_3$ par PLD pour l'étude de la température de dépôt sur substrat Al_2O_3. . . . 118
3.20 Conditions de dépôt des couches de $LiNbO_3$ par PLD pour l'étude de la fréquence laser sur substrat Al_2O_3. . . . 120
3.21 FWHM (°) et rugosité RMS (nm) de la couche en fonction de la variation d'un paramètre de dépôt. 122
3.22 Comparaison de qualité cristalline et la rugosité des couches étudiées par rapport à l'état de l'art. . 123
3.23 Conditions de dépôt des couches de $LiNbO_3$ par PLD pour l'étude de l'influence du plan de coupe du substrat Al_2O_3 sur la croissance de la couche. . . . 123
3.24 FWHM (°) de la Rocking Curve de la couche et du substrat en fonction du plan de coupe. . . . 124
3.25 Rugosité RMS (nm) des substrats de Al2O3 nu et des couches de $LiNbO_3$ en fonction de l'orientation du substrat. . . . 126
3.26 FWHM (°) et rugosité RMS (nm) de la couche en fonction du plan de coupe du substrat. . . . 126

Chapitre 4. Elaboration par PLD de $LiNbO_3$ sur couches conductrices 133
4.1 Conditions de dépôt des couches de $LiNbO_3$ pour étudier leurs performances piézoélectriques. . . . 136
4.2 FWHM (°) des Rocking Curves des couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrats $LiNbO_3$ X-cut et Y-cut avec une électrode de Pt. . . . 140
4.3 Degrés de texture (TD) dans le plan (%) calculés des principales orientations cristallines des couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrats $LiNbO_3$ X-cut et Y-cut avec une électrode de Pt. . . . 141
4.4 Rugosité RMS (nm) des couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrats $LiNbO_3$ X-cut et Y-cut avec une électrode de Pt. . . . 143
4.5 Tableau bilan de l'étude des couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrats $LiNbO_3$ X-cut et Y-cut avec une électrode de Pt. . . . 145
4.6 FWHM (°) des Rocking Curves des couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrats Al_2O_3 X-cut, Y-cut et Z-cut avec une électrode de Pt. . . . 147
4.7 Degrés de texture (TD) dans le plan (%) calculés des principales orientations cristallines des couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrats Al_2O_3 X-cut, Y-cut et Z-cut avec une électrode de Pt. . . . 147
4.8 Rugosité RMS (nm) des couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrats Al_2O_3 X-cut, Y-cut et Z-cut avec une électrode de Pt avant et après dépôt. . . . 151
4.9 Tableau bilan de l'étude des couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrats Al_2O_3 X-cut, Y-cut et Z-cut avec une électrode de Pt. . . . 153

4.10 FWHM (°) des Rocking Curves de la couche de $LiNbO_3$ déposée sur substrat Si avec une électrode de Pt. 157
4.11 Degrés de texture (TD) dans le plan (%) calculés des principales orientations cristallines de la couche de $LiNbO_3$ déposée sur substrat Si avec une électrode de Pt. 158
4.12 Rugosité RMS (nm) de la couche de $LiNbO_3$ déposée sur sur substrat Si avec une électrode de Pt avant et après dépôt. 160
4.13 Tableau bilan de l'étude de la couche de $LiNbO_3$ déposée sur substrat Si avec une électrode de Pt. 161
4.14 Tableau bilan de l'étude des propriétés physico-chimiques de couches de $LiNbO_3$ déposées sur substrats $LiNbO_3$, Al_2O_3 et Si avec une électrode de Pt. 167

Annexes **177**
5.1 Tableau bilan des analyses effectuées avant dépôt de la couche de $LiNbO_3$ par PLD. 191
5.2 Tableau bilan des analyses effectuées avant dépôt de la couche de $LiNbO_3$ par PLD. 194
5.3 Tableau bilan des analyses effectuées avant dépôt de la couche de $LiNbO_3$ par PLD. 194
5.4 Tableau bilan des analyses effectuées avant dépôt de la couche de $LiNbO_3$ par PLD. 194

Abstract **207**

Abstract

Atteindre le plein potentiel de la $5^{ème}$ génération d'applications mobiles (5G) nécessite de pousser les performances des filtres acoustiques radiofréquences au-delà de leurs limites actuelles. Les filtres radiofréquences hautes performances existants (supérieurs à 2,5 GHz) sont réalisés à base de nitrure d'aluminium. Leur bande passante est cependant limitée par le faible coefficient de couplage électromécanique du nitrure d'aluminium. Dans ce contexte, en raison de son coefficient de couplage électromécanique plus élevé, le niobate de lithium semble être un bon candidat comme matériau piézoélectrique. Pour cette application, les couches de niobate de lithium doivent être stœchiométriques et soit hautement texturées, soit monocristallines.
Dans le présent travail, deux techniques de dépôt ont été étudiées. Plusieurs techniques de caractérisations ont été évaluées afin de pouvoir analyser les propriétés des couches : leur cristallinité, leur rugosité, leur composition chimique ou encore leur microstructure. En effet, la couche doit répondre à un cahier des charges précis afin de pouvoir être utile pour l'application radiofréquneces.
Dans un premier temps, des couches hautement texturées suivant l'axe c (correspondant à la famille de plans cristallins 001), déposées directement sur substrat silicium par pulvérisation cathodique radio fréquence à température ambiante et après recuits ont été réalisés. Dans un second temps, des couches homoépiatxiales ont été obtenues sur des substrats niobate de lithium de différentes coupes cristallines par ablation laser pulsée. De plus, les relations de croissance de niobate de lithium sur des substrats de saphir ont été mises en évidence avec cette même technique de dépôt. Enfin, les propriétés piézoélectriques de couches minces de niobate de litihum déposées sur électrodes métalliques sur des substrats de niobate de litihum, saphir et silicium ont été étudiées avec la réalisation d'un résonateur FBAR (Film Bulk Acoustic waves Resonator).

Mots-clés : Niobate de Lithium ; Matériaux Piézoélectrique ; Pulvérisation Cathodique Radio-Fréquence ; Ablation Laser Pulsée

Reaching the full potential of the 5^{th} Generation of mobile applications (5G) requires pushing the performances of acoustic radio-frequency filters beyond their current limits. Current high-performances radio-frequency filters (above 2.5 GHz) are based on aluminium nitride. Their bandwidth is however limited by the low electromechanical coupling coefficient of aluminium nitride. In this context, due to its higher electromechanical coupling coefficient, lithium niobate seems a good candidate as an active piezoelectric material. For this application, lithium niobate films need to be stoichiometric and to be either highly textured or monocrystalline.
In the present work, two deposition techniques were investigated. Several characterisation techniques have been used in order to analyse the properties of the layers such as their cristallinity, roughness, chemical composition or microstructure. The layer has to comply to multiple requirements in order to be used for radio-frequency applciation.
In a first time, highly textured c-axis (corresponding to the crystalline 001 plane family) films deposited directly on silicon substrate by radio-frequency sputtering at room temperature and after annealing was demonstrated. In a second time, homoepitaxials layers were obtained on lithium niobate substrates of various crystal cuts. Moreover, growth relationship of lithium niobate on sapphire substrates were highlighted. Finaly, the piezoelectric properties of lithium niobate thin films deposited on metallic electrodes on lithium niobate, sapphire and silicon susbtrates were investigated with a FBAR resonator.

Keywords : Lithium niobate ; Piezoelectric Materials ; Radio-Frequency sputtering ; Pulsed Laser Deposition