



HAL
open science

**Elaboration, caractérisation et intégration des matériaux
constitutifs de dispositifs à ondes élastiques guidées,
destinés à des applications à haute température (400 –
1000°C)**

Thierry Aubert

► **To cite this version:**

Thierry Aubert. Elaboration, caractérisation et intégration des matériaux constitutifs de dispositifs à ondes élastiques guidées, destinés à des applications à haute température (400 – 1000°C). Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Lorraine, 2018. tel-03070974

HAL Id: tel-03070974

<https://hal.science/tel-03070974v1>

Submitted on 16 Dec 2020

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

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

Habilitation à diriger des Recherches

délivrée par l'Université de Lorraine

Spécialité : Physique

Ecole doctorale EMMA

par

Thierry AUBERT

Agrégé de Physique

**Elaboration, caractérisation et intégration
des matériaux constitutifs de dispositifs à ondes élastiques guidées,
destinés à des applications à haute température (400 – 1000°C).**

Soutenance publique prévue le 20 juin 2018,
devant le jury composé de :

Rapporteurs :

Professeur Thérèse Leblois, Université de Franche-Comté (Institut FEMTO-ST)
Professeur Abdou Djouadi, Université de Nantes (Institut des Matériaux Jean Rouxel)
Professeur Paul Muralt, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

Examineurs :

Docteur Ausrine Bartasyte, Chaire d'Excellence HDR, Université de Franche-Comté (Institut FEMTO-ST)
Professeur Omar Elmazria, Université de Lorraine (Institut Jean Lamour)
Professeur Nicolas Fressengeas, Université de Lorraine (Laboratoire LMOPS)

Invités :

Docteur Pascal Nicolay, Carinthian Tech Research, Villach
Professeur Marc Lomello-Tafin, Université Savoie Mont Blanc (Laboratoire SYMME)

Table des matières

Introduction	1
Chapitre 1. Etude du cristal de langasite $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$	11
1. Contexte	12
2. Mesure d'un signal SAW jusqu'à 1140°C	17
3. Comportement singulier de la coupe (0° , 22° , 90°)	20
4. Détermination des constantes élastiques de la LGS à hautes températures à partir de mesures SAW	28
5. Stabilité de la surface des cristaux de LGS entre 800 et 1200°C dans l'air	37
Chapitre 2. Développement de transducteurs interdigités à base d'iridium	45
1. Contexte	46
2. Contrôle de la stœchiométrie globale des films	57
3. Etude préliminaire du comportement des films à haute température	59
4. Stabilité à long terme des films $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x}\text{O}_2$: intérêt de l'ajout de rhodium	66
5. Caractérisations SAW	70
Chapitre 3. Etude de la structure AlN/Saphir	75
1. Contexte	76
2. Croissance de films minces d'AlN (002) hautement texturés sur substrats de saphir (0001)	80
3. Comportement de la structure AlN/Saphir à haute température dans l'air	82
4. Caractérisation de dispositifs SAW basés sur la structure AlN/Saphir jusqu'à 1050°C en environnement pauvre en oxygène	85
Chapitre 4. Développement d'hétérostructures : de la couche de passivation à la solution packageless	95
1. Contexte	96
2. Etude de la couche de passivation de type Al_2O_3	102
3. Etude de l'hétérostructure ZnO/AlN/Saphir	104
4. Etude de l'hétérostructure AlN/IDT/AlN/Saphir	106
5. Hétérostructure WLAW AlN/IDT/GaN/Saphir	112
Chapitre 5. Projets scientifiques	119
1. Perspectives générales	120
2. Etude des films minces de $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$	124
3. Etude des cristaux de LiNbO_3 stœchiométriques	131
4. Développement de films minces semi-conducteurs à base d'éléments chimiques abondants et non toxiques pour applications photovoltaïques	137
Conclusion	143
Glossaire	147
Annexe 1. Activités d'enseignement et administratives	149
Annexe 2. Dossier administratif	155
Annexe 3. Copie des cinq publications les plus significatives	167

Introduction

Mes activités de recherche sont focalisées sur la synthèse, la caractérisation et l'intégration des matériaux constitutifs de capteurs sans-fil à ondes élastiques guidées, et notamment à ondes élastiques de surface (acronyme : SAW pour *Surface Acoustic Waves*), opérant à haute température (400-1000°C).

Les dispositifs SAW sont massivement utilisés dans l'industrie des télécommunications. Ils sont en particulier employés comme filtres haute-fréquence dans la téléphonie mobile. Ils sont constitués d'un substrat piézoélectrique sur lequel sont micro-fabriqués des électrodes en forme de peignes interdigités (acronyme : IDT pour *Interdigital Transducer*) (Fig. I.1), dont l'épaisseur est typiquement de quelques centaines de nanomètres. Un dispositif SAW occupe une surface de l'ordre du mm².

Lorsqu'on applique une différence de potentiel à un IDT (par voie filaire ou, via une antenne, par voie hertzienne), une onde élastique va être générée à la surface du substrat, par effet piézoélectrique inverse et se propager à la vitesse v_{SAW} . Si l'on dispose sur le trajet de l'onde une deuxième IDT, l'onde élastique peut être reconvertie en signal électrique. On a alors formé une ligne à retard SAW.

En première approximation, un IDT peut-être considéré comme un ensemble de sources ponctuelles d'ondes élastiques, de même phase, équidistantes de p , p étant la période spatiale d'un peigne de l'IDT. Ces différentes sources ne peuvent interférer constructivement que si la longueur d'onde λ des ondes de surface générées est très proche de la période spatiale p des IDTs. Ainsi, un dispositif SAW constitue un filtre passe-bande, dont la fréquence centrale f_0 est définie par la formule classique reliant fréquence, vitesse et longueur d'onde :

$$f_0 = \frac{v_{SAW}}{p}$$

Ordres de grandeur : $v_{SAW} \approx 3000$ m/s ; $p \approx 1 - 30$ μm ; $f_0 \approx 100$ MHz – 3 GHz

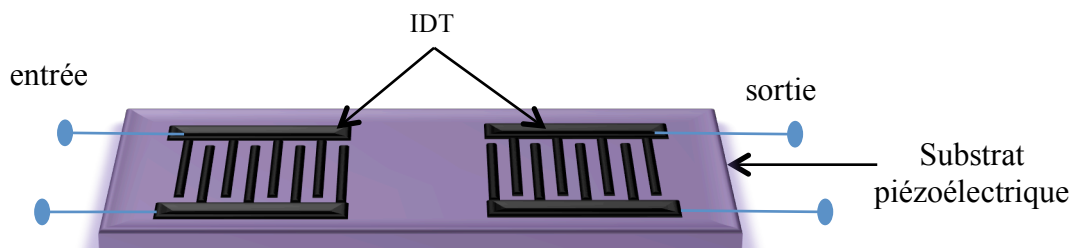


Figure I.1 : Schéma de principe d'une ligne à retard SAW.

Lorsqu'on modifie la température à laquelle se trouve le dispositif SAW, la vitesse des ondes de surface v_{SAW} va être modifiée, tout comme la période spatiale des IDTS p , si bien qu'*in fine*, la fréquence de fonctionnement f_o du dispositif va se décaler. Un dispositif SAW est donc sensible à la température (Fig. I.2), et cette sensibilité peut aller jusqu'à plusieurs dizaines de ppm/°C, ce qui permet de réaliser des capteurs SAW de température très performants. Par ailleurs, les dispositifs SAW sont également sensibles à la contrainte, et peuvent être rendus sensibles à la pression, à certaines espèces chimiques, aux champs magnétiques ...

Les dispositifs SAW sont ainsi intensivement étudiés en tant que capteurs depuis plusieurs décennies. Ils possèdent dans ce domaine, en plus de leur taille réduite et de leur sensibilité, une valeur ajoutée importante. Ce sont en effet des dispositifs passifs. Cela signifie qu'ils peuvent être interrogés à distance (par voie hertzienne, via une antenne) sans électronique embarquée, ni source d'énergie embarquée, mais juste en retournant une fraction de l'énergie incidente envoyée par le système d'interrogation. Cela représente un avantage majeur en termes d'encombrement, mais également dans l'optique d'une utilisation en environnement hostile, et notamment à haute température, l'électronique conventionnelle ne pouvant fonctionner au-delà de 150-200°C.

Il est donc envisageable en connectant une antenne à un capteur SAW, de réaliser des mesures sans-fil à des températures allant de 200 à 1000°C environ. De nombreux secteurs industriels sont à la recherche de micro-capteurs sans-fil pouvant fonctionner à hautes températures, notamment pour réaliser des mesures sur des pièces tournantes ou des endroits difficiles d'accès. Citons par exemple les industries métallurgiques, automobiles, aéronautiques, pétrochimiques, nucléaires ...

En pratique, il existe deux configurations possibles pour la réalisation de capteurs SAW sans-fil : la configuration dite « en ligne à retard réfléctive » ou « ligne à échos », et la configuration en « résonateur ».

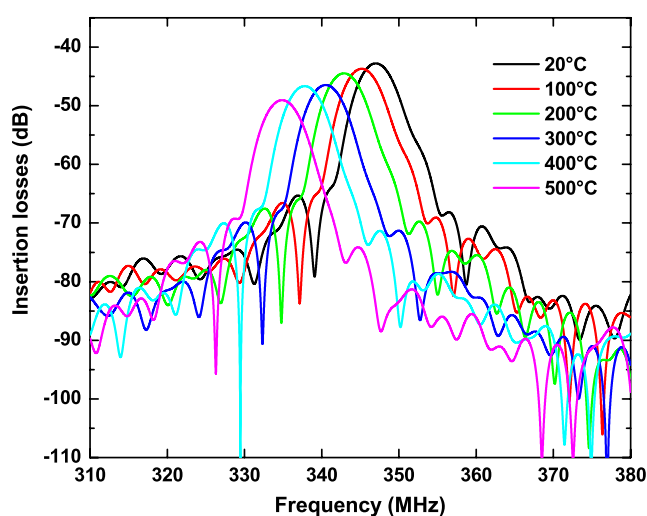


Figure I.2 : Evolution de la réponse fréquentielle d'un dispositif SAW avec la température.

Une ligne à retard réflective est constituée d'un IDT relié à une antenne et de réflecteurs disposés sur le trajet de l'onde de surface. Ces réflecteurs sont en général des doigts métalliques à l'image de ceux constituant les IDTs. Du fait de la différence d'impédance acoustique entre le substrat et ces réflecteurs, une partie de l'onde de surface se réfléchit lorsqu'elle arrive sur ces doigts. Un système d'interrogation situé à l'extérieur de l'environnement haute-température envoie périodiquement des impulsions hertziennes vers le capteur. L'IDT les convertit en impulsions SAW qui se réfléchissent partiellement sur les différents réflecteurs pour revenir sur l'IDT qui renvoie finalement vers le système de traitement extérieur une succession d'échos hertziens. Une modification des paramètres environnementaux entraîne une variation du laps de temps s'écoulant entre la réception de chaque écho (Fig. I.3).

Cette configuration amène un avantage considérable : elle permet en jouant sur l'espacement géométrique des différents réflecteurs de construire une sorte de signature du capteur, autorisant son identification au sein d'un réseau ; sa réponse impulsionnelle est en fait un code binaire résolu en temps. Cette configuration est d'ailleurs utilisée dans l'industrie pour la réalisation d'étiquettes d'identification de produits consultables à distance, appelées en anglais « RF ID-Tags »¹. L'inconvénient de cette technologie est qu'elle nécessite des impulsions SAW relativement courtes, ce qui n'est possible que si la largeur de bande passante de l'IDT est suffisante, ce qui dépend en grande partie de l'importance du couplage électromécanique K^2 du substrat utilisé. En pratique, cette configuration n'est utilisable que si ce K^2 atteint une valeur de quelques pourcents. Le besoin d'un substrat présentant un K^2 élevé résulte également de considérations énergétiques. En effet, les échos reçus par le système de traitement ne représentent qu'une faible part de l'énergie hertzienne incidente. Il est donc souhaitable de minimiser les pertes d'énergie autant que possible, et notamment au cours des phénomènes de transduction.

Des capteurs de ce type, basés sur le niobate de lithium, un cristal piézoélectrique présentant des K^2 particulièrement élevés de l'ordre de 5% , sont ainsi commercialisés depuis près d'une décennie et fonctionnent jusqu'à 400°C².

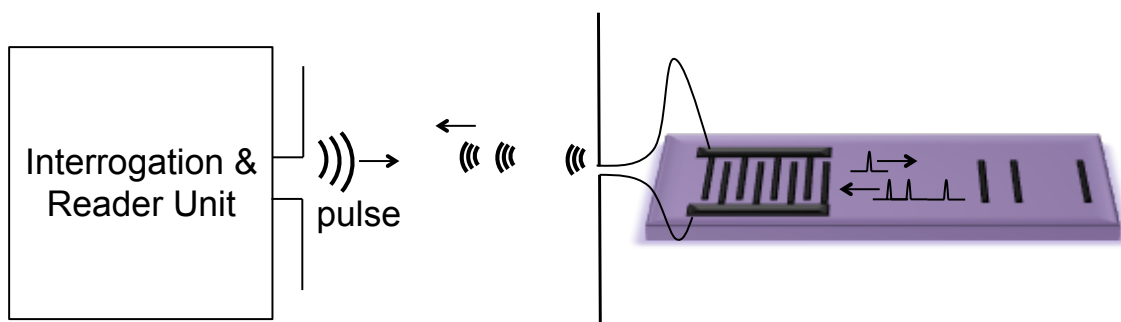


Figure I.3 : Principe d'un capteur SAW sans-fil de type « ligne à retard réflective ».

¹ V.P. Plessky et L.M. Reindl, IEEE Transactions on UFFC, **57**, pp. 654-668 (2010). DOI : 10.1109/TUFFC.2010.1462

² R. Fachberger *et al.*, Proc. IEEE Intern. Freq. Control Symp., pp. 358-367 (2006). DOI : 10.1109/FREQ.2006.275412

Le phénomène de réflexion des SAW décrit ci-dessus, qui est à la base de la configuration en ligne à retard réflexive, existe bien évidemment à l'intérieur même d'une IDT. Une partie de l'énergie élastique créée par transduction au niveau de l'IDT est donc piégée, par réflexions multiples, en son sein, constituant ainsi intrinsèquement une cavité résonante (très imparfaite).

Ce phénomène, parasite dans le cas de la configuration en ligne à retard, est mis à profit dans la configuration en résonateur. Afin d'augmenter très significativement le facteur de qualité de la cavité résonante, on place de chaque côté de l'IDT des miroirs de Bragg acoustiques, formés d'un grand nombre de doigts espacés de telle sorte que le déphasage entre les ondes réfléchies par deux doigts successifs soit égal à un nombre entier de longueur d'onde. Cette configuration est massivement utilisée dans l'industrie des télécommunications pour la réalisation d'oscillateurs.

Dans le cas d'une utilisation en capteur sans-fil, le résonateur est excité par voie hertzienne par le système d'interrogation, à une fréquence proche de la fréquence de résonance de l'IDT (qui n'est pas exactement connue puisqu'elle dépend des paramètres environnementaux que l'on cherche à mesurer). Lorsque l'on coupe l'excitation, le résonateur va continuer à osciller pendant une certaine durée, de manière libre cette fois, à sa fréquence propre (Fig. I.4). La détection des oscillations libres du résonateur sera d'autant plus aisée que la constante de temps du résonateur sera grande, et donc que le facteur de qualité Q du dispositif sera élevé, et donc les pertes moindres. Ce facteur de qualité est donc un paramètre essentiel pour la réalisation de capteurs SAW efficaces. Par contre, le couplage électromécanique K^2 du substrat revêt moins d'importance que dans le cas d'une ligne à retard, car l'énergie élastique créée s'accumule dans la cavité résonante. Ainsi, l'industrie des télécommunications utilise en grande quantité des résonateurs à base de quartz, matériau caractérisé par un couplage électromécanique très modéré ($K^2 \approx 0,1\%$). Cependant, dans le cas de l'interrogation sans-fil, pour laquelle l'énergie retournée par le capteur ne représente qu'une faible fraction de l'énergie incidente, et plus encore à hautes températures, conditions dans lesquelles les pertes en propagation des SAW augmentent drastiquement, entraînant une diminution du facteur de qualité des résonateurs, l'utilisation d'un substrat possédant un K^2 le plus élevé possible (toutes choses étant égales par ailleurs) est souhaitable.

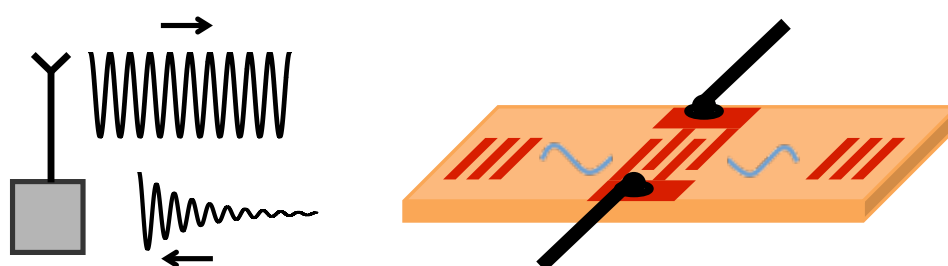


Figure I.4 : Principe d'un capteur SAW sans-fil de type « résonateur ».

La mise au point de capteurs SAW pour les hautes températures est un sujet de recherche mené par plusieurs équipes dans le monde. Elle nécessite de relever de nombreux challenges. Il est en particulier nécessaire de développer les matériaux constitutifs du capteur (matériau piézoélectrique/IDT) pour ces conditions extrêmes, ce qui a constitué jusqu'à présent le cœur de mes activités de recherche.

J'ai tout d'abord mené ces activités pendant la préparation de ma thèse de doctorat, entre 2007 et 2010, au *Laboratoire des Milieux Ionisés et Applications* (LPMIA), intégré ensuite à l'*Institut Jean Lamour* (IJL), sous la direction d'Omar Elmazria, professeur à l'Université de Lorraine (UL) et de Badreddine Assouar, chargé de recherches au CNRS. Ces travaux doctoraux, qui composent les germes de la suite de mes activités, ont notamment permis de :

- mettre en évidence la pertinence de la structure bicouche AlN/Saphir pour les applications SAW à hautes températures³.
- comprendre les mécanismes de dégradation des IDTs à haute température⁴.
- mettre en évidence l'absence de constantes physiques (élastiques, piézoélectriques, diélectriques) fiables au-delà de 250°C pour la langasite ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$), matériau piézoélectrique de référence pour les applications SAW à hautes températures⁵.

J'ai ensuite développé ces activités dans le cadre du séjour post-doctoral que j'ai effectué entre novembre 2010 et octobre 2011 au CTR (*Carinthian Tech Research*), plateforme de transfert technologique située à Villach en Autriche, dans la province de Carinthie, à la frontière avec la Slovénie. J'ai notamment pu bénéficier d'un banc de caractérisation remarquable, permettant d'investiguer les dispositifs SAW jusqu'à plus de 1000°C. Il a ainsi été possible d'obtenir des résultats extrêmement originaux, confirmant la très grande pertinence de la structure AlN/Saphir pour les applications SAW à haute température. Par ailleurs, un signal SAW a été enregistré sur un dispositif à base de langasite et d'IDTs en iridium jusqu'à une température extrême de 1140°C, ce qui constitue toujours à ma connaissance une sorte de record mondial.

J'ai ensuite occupé entre novembre 2011 et août 2014 la position de Maître de Conférences au laboratoire *Système et Matériaux pour la Mécatronique* (Symme) de l'Université Savoie Mont-Blanc. La rencontre avec le professeur Marc Lomello, spécialiste de la métallurgie et de l'établissement des diagrammes d'équilibres entre phases, m'a permis de développer l'étude d'IDTs originales, à base d'alliages Ir-Rh, aptes à résister à de très hautes températures. Cette collaboration s'est concrétisée par l'obtention d'un financement de thèse en 2013.

³ T. Aubert *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, art. 203503 (2010). DOI : 10.1063/1.3430042

⁴ T. Aubert *et al.*, *IEEE Transactions on UFFC*, **58**, pp. 603-610 (2011). DOI : 10.1109/TUFFC.2011.1843

⁵ T. Aubert *et al.*, *Proc. IEEE Ultrasonics Intern. Symp.*, pp. 820-823 (2008). DOI : 10.1109/ULTSYM.2008.0197

Cette thèse, intitulée « *Synthèse et étude thermodynamique d'alliages Ir/Rh à l'état massif et en films minces pour la réalisation de capteurs SAW fonctionnant à haute température (800-1000°C) dans l'air* » a été soutenue en novembre 2016 par M. Amine Taguett.

J'ai également développé pendant cette période une collaboration avec le docteur Pascal Nicolay du CTR. Cette collaboration a permis de déterminer les constantes élastiques de la langasite à haute température, à l'aide de mesures SAW et d'une méthode numérique d'optimisation.

J'ai ensuite été placé, à ma demande, en disponibilité de mon poste de Maître de Conférences pour rejoindre, en tant qu'enseignant-chercheur, le campus de Metz de CentraleSupélec (CS) et être affecté au *Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes (LMOPS)* en septembre 2014. M. Amine Taguett m'a rejoint en juin 2015 pour poursuivre et finir le travail doctoral entamé à Annecy. A l'occasion de ce retour en Lorraine, j'ai pu dynamiser la collaboration avec mon ancien directeur de thèse, le professeur Omar Elmazria. Nous avons notamment poursuivi le travail sur la structure AlN/Saphir, en étudiant plusieurs solutions de passivation, et avons obtenu en 2015 un financement ANR (projet ANR-15-CE08-0015 *SALSA* : « Micro-capteur à ondes élastiques de surface à base de structures AlN/Saphir pour des températures extrêmes ») pour le développement de capteurs à ondes élastiques principalement basés sur cette structure, pour répondre aux besoins d'ArcelorMittal en termes de mesures sans-fil sur certains procédés où la pyrométrie ne peut être déployée.

La principale tâche dévolue au laboratoire LMOPS dans le cadre de ce projet est particulièrement originale : il s'agit d'étudier le potentiel de la structure $Sc_xAl_{1-x}N$ /Saphir en tant que solution de repli, en remplacement de la structure AlN/Saphir. En effet, Akiyama *et al.* ont montré en 2009 qu'il est possible de significativement augmenter les propriétés piézoélectriques de l'AlN en substituant une partie (jusqu'à 40% environ) des atomes d'aluminium par des atomes de scandium⁶. En outre, cette substitution conduit à une diminution de la rigidité des cristaux. Ainsi la vitesse des ondes de Rayleigh est de 3700 m/s environ à la surface du $Sc_{0.4}Al_{0.6}N$, contrairement à 5500 m/s sur l'AlN. Il est ainsi possible en combinant les films minces de $Sc_xAl_{1-x}N$ à des substrats « rapides » comme le diamant, le SiC ou le saphir, de générer des modes d'ordres élevés, généralement plus couplés que le mode de Rayleigh. Hashimoto *et al.* ont ainsi mesuré des coefficients de couplages électromécaniques K^2 très élevés, de 4 à 5%, sur des dispositifs SAW basés sur les structures $Sc_{0.4}Al_{0.6}N$ /diamant et $Sc_{0.4}Al_{0.6}N$ /SiC⁷. De tels coefficients de couplage permettent la réalisation de dispositifs large bande, très intéressants pour les applications dans le domaine de la téléphonie mobile. Mais, comme nous l'avons vu précédemment, ils sont également très pertinents dans le domaine des capteurs haute-température, car ils permettent la réalisation d'un réseau de capteurs SAW sans-fil identifiables, de type « ligne à retard réflective ».

⁶ M. Akiyama *et al.*, Adv. Mater., **21**, pp. 593-596 (2009). DOI : 10.1002/adma.200802611

⁷ K.Y. Hashimoto *et al.*, IEEE Transactions on UFFC, **60**, pp. 637-642 (2013). DOI : 10.1109/TUFFC.2013.2606

Cependant, le véritable objectif visé avec l'étude du dépôt de films minces de $Sc_xAl_{1-x}N$ est encore plus ambitieux. Il s'agit de remplacer la technologie SAW par la technologie *Waveguiding Layer Acoustic Waves* (WLAW). Les dispositifs WLAW sont basés sur un empilement de 3 matériaux avec une couche centrale présentant des vitesses de propagation des ondes élastiques nettement inférieures à celles des couches périphériques. Il est ainsi possible dans ces conditions de confiner l'onde élastique dans cette couche centrale, et ainsi de la rendre insensible aux perturbations d'extrême surface, comme par exemple le dépôt de poussières. Une analogie possible est celle du piégeage de la lumière au sein des fibres optiques de par le gradient d'indice de réfraction y existant. Ce type de structure multicouches pourrait permettre de réaliser des capteurs *packageless*, et ainsi de lever un des principaux verrous freinant l'émergence de la technologie SAW pour les hautes températures, à savoir l'absence d'une solution de *packaging* robuste pour des applications au-delà de 600°C.

Ce projet est aussi soutenu par la Région Lorraine et par la fondation Supélec. Ces différents soutiens ont permis de financer la thèse de M. Florian Bartoli, intitulée « *Croissance de films minces piézoélectriques de $Sc_xAl_{1-x}N$ par pulvérisation cathodique pour la réalisation de dispositifs à ondes élastiques confinées, destinés à des applications haute-température* », et débutée en novembre 2015.

Enfin, j'ai l'ambition de développer, en plus de toute cette activité autour des capteurs à ondes élastiques guidées, un projet scientifique structurant pour le laboratoire LMOPS. Ce projet consiste à transférer l'expérience et les compétences que j'ai acquises dans les domaines de la croissance, de la caractérisation et de l'intégration de matériaux fonctionnels vers une thématique centrée autour de l'optique et de la photonique. Il s'agit plus précisément de développer de nouveaux matériaux semi-conducteurs en films minces, à base d'éléments chimiques non-toxiques et abondants sur Terre, permettant l'émergence de cellules solaires à haut rendement et à bas coût. Le matériau le plus avancé dans ce domaine est le CZTS (cuivre-zinc-étain-soufre), mais le rendement des cellules solaires basées sur ce matériau n'atteint que 13% après vingt années de recherche. Je fais l'hypothèse qu'il existe de nombreux matériaux à investiguer permettant d'atteindre plus rapidement qu'avec le CZTS des rendements de l'ordre de 20%, compatibles avec une mise sur le marché. Cette thématique comporte un enjeu sociétal fort particulièrement motivant pour un chercheur. En effet, il est maintenant bien établi qu'une transition énergétique est indispensable pour permettre d'assurer le bien-être des générations futures. Mais cette transition ne pourra se faire qu'à la condition d'une baisse des coûts et d'une augmentation des rendements des énergies renouvelables.

Ce manuscrit comporte cinq parties. La première est consacrée aux études menées sur un cristal piézoélectrique qui a longtemps fait référence pour les applications haute-température : la langasite. Un des principaux résultats obtenus est que ce cristal, et notamment sa surface, est effectivement extrêmement stable dans l'air jusqu'à 1000°C environ sur des durées de plusieurs semaines. Il est à noter que cette première partie est la seule à être consacrée à un cristal massif, les autres étant dédiées à des films minces.

Sur cette base, et en prenant appui sur les nombreuses publications consacrées à ce matériau désormais relativement bien connu, j'ai ensuite utilisé la langasite comme substrat de référence pour le développement d'IDTs originales, capables de supporter de telles conditions (1000°C dans l'air pendant plusieurs semaines). Les premières études ont été effectuées avec des électrodes en iridium pur, puis sur des alliages d'iridium/rhodium. L'objectif initial a finalement été atteint à l'aide de films minces de type $\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x}\text{O}_2$ présentant, malgré leur nature oxyde, un caractère métallique et une conductivité suffisamment élevée pour être compatible avec les applications visées. L'ensemble de ces résultats est résumé dans la seconde partie du manuscrit.

Malgré toutes ses qualités, les performances de la langasite finissent par se dégrader à très haute température. En particulier, sa résistivité électrique n'est plus suffisamment importante pour autoriser l'interrogation sans-fil de capteurs SAW au-delà de 600-700°C. De plus, si la langasite est particulièrement stable dans l'air, ce matériau se dégrade rapidement à haute température dans des environnements pauvres en oxygène. Enfin, la langasite présente une vitesse de propagation SAW limitée et des pertes en propagation importantes qui limitent fortement son utilisation pratique pour des applications SAW à haute fréquence, et notamment dans la bande ISM à 2,45 GHz, particulièrement intéressante de par sa large bande passante autorisée. Un des thèmes forts de mes activités de recherche a donc consisté en l'étude de la bicouche AlN/Saphir comme une alternative à la langasite. Cette étude, décrite dans la troisième partie du manuscrit, a montré que l'AlN conservait ses propriétés piézoélectriques jusqu'à plus de 1000°C, mais s'oxydait rapidement dans l'air au-dessus de 800°C, nécessitant le développement de solutions de passivation. L'étude réalisée sous vide a démontré la supériorité de la structure AlN/Saphir sur la langasite dans ces conditions.

Les solutions de passivation envisagées pour protéger l'AlN de l'oxydation sont exposées dans la quatrième partie du manuscrit. L'utilisation de structures multicouches amène tout naturellement à réfléchir à des empilements permettant la génération de WLAW, et donc l'émergence de capteurs *packageless*.

La cinquième partie du manuscrit est consacrée aux projets de recherche que j'espère développer dans les mois et les années à venir, en m'appuyant notamment sur les compétences humaines et les équipements disponibles au sein de mon laboratoire, le LMOPS, et de son environnement proche, c'est à dire l'IJL et le LEM3, autrement dit au sein du pôle M4 de l'Université de Lorraine.

Enfin, les parties annexes sont constituées :

- d'une description synthétique de mes activités d'enseignement et administratives ;
- de mon dossier administratif (CV, publications, bibliométrie, encadrements ...) ;
- d'une copie de cinq publications que j'estime parmi les plus significatives de mon travail.

Chapitre 1.

Etude du cristal de langasite $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$

1. Contexte

L'idée de mettre au point des capteurs sans-fil pouvant être utilisés à haute température, à base de la technologie SAW, a commencé à émerger au milieu des années 1990. Le premier article de référence à ce sujet a été signé par Hornsteiner *et al.* en 1998¹. Les auteurs y font notamment la liste théorique des substrats piézoélectriques susceptibles de pouvoir être utilisés pour de telles applications. Les trois substrats traditionnellement employés dans l'industrie des SAW pour les applications de télécommunication, à savoir le quartz, le niobate de lithium LiNbO₃ congruent (LN) et le tantalate de lithium LiTaO₃ présentent tous de sérieuses limitations qui restreignent leur utilisation à des températures allant de 300 à 400°C environ. Ainsi, le quartz est connu pour subir une transition de phase réversible à 573°C, passant de la phase α à la phase β très peu piézoélectrique. Cependant, le facteur de qualité Q de résonateurs à ondes de volume en quartz diminue sensiblement dès 300°C, de par l'augmentation du désordre structural dans la phase α à partir de cette température². Le tantalate de lithium LiTaO₃ est quant à lui un cristal ferroélectrique dont la température de Curie est égale à 610°C, présentant une forte pyroélectricité. Le niobate de lithium congruent LiNbO₃ (LN) est également un cristal ferroélectrique, ayant des propriétés piézoélectriques plus grandes que celles de LiTaO₃. De plus, sa température de Curie est située à 1200°C environ. Le niobate de lithium est donc plus pertinent que le tantalate de lithium pour les applications à haute température. Cependant, ce matériau qui est caractérisé par des coefficients de couplage électromécaniques K^2 très importants, de l'ordre de plusieurs pourcents, ce qui est particulièrement favorable pour l'interrogation sans-fil, est également limité à hautes températures, et ce pour plusieurs raisons. Tout d'abord, sa résistivité diminue rapidement avec la température pour atteindre des valeurs de l'ordre de $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ à 600°C³. Par ailleurs, le cristal de LN subit des phénomènes de décomposition chimique à partir de 650°C environ⁴. Notons que ces deux phénomènes sont considérablement moins importants dans le cas de cristaux de LiNbO₃ de composition stœchiométrique. Enfin, les cristaux de LiNbO₃ sont pyroélectriques (mais moins que le LiTaO₃), ce qui peut provoquer des étincelles entre les doigts des IDTs. Ces étincelles peuvent causer des dégâts importants aux IDTs, entraînant leur disfonctionnement. De tels phénomènes ont été observés à partir de 450°C par Hauser *et al.* en 2003⁵. Ce dernier article montre que la durée de vie d'un dispositif SAW à base de LiNbO₃ diminue de manière exponentielle avec la température : elle est de plus de 10 jours à 400°C, mais de quelques heures seulement à 450°C.

Ainsi, il a été nécessaire de se tourner vers des matériaux piézoélectriques moins conventionnels pour développer les applications SAW à hautes températures.

¹ J. Hornsteiner *et al.*, Proc. IEEE Intern. Freq. Control Symp, pp. 615-620 (1998). DOI : 10.1109/FREQ.1998.717964

² J. Haines *et al.*, Appl. Phys. Lett., **81**, pp. 2968-2970 (2002). DOI : 10.1063/1.1515363

³ R. Turner *et al.*, Applied Acoustics, **41**, pp. 299-324 (1994). DOI : 10.1016/0003-682X(94)90091-4

⁴ L.O. Svaasand *et al.*, J. Crystal Growth, **22**, pp. 230-232 (1974). DOI : 10.1016/0022-0248(74)90099-2

⁵ R. Hauser *et al.*, Proc. IEEE Ultrasonics Intern. Symp., pp. 192-195 (2003). DOI : 10.1109/ULTSYM.2003.1293386

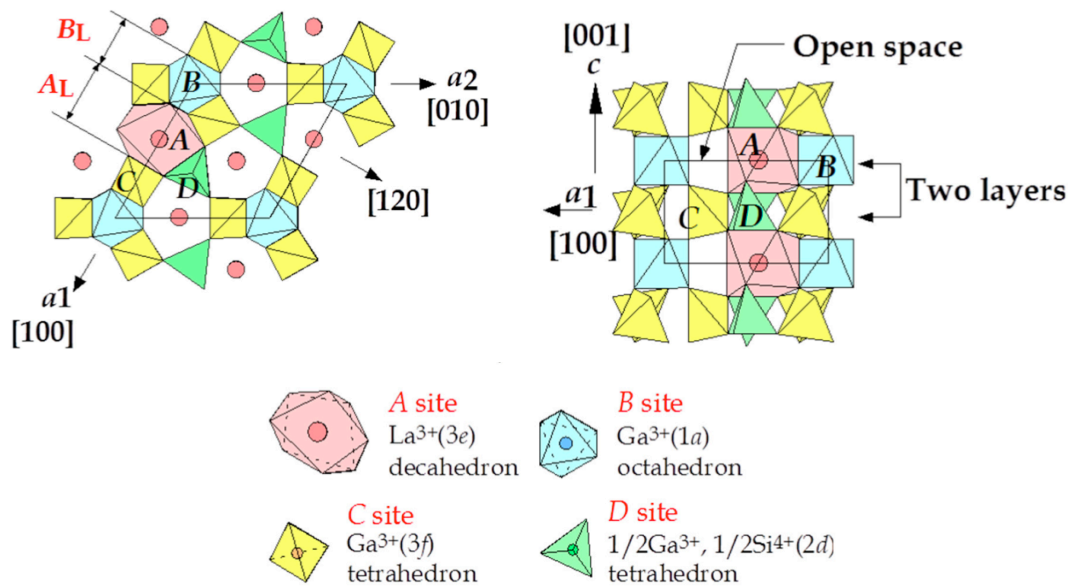


Figure 1.1 : Structure cristalline de la langasite.⁶

Un cristal s'est peu à peu imposé ; il s'agit de la langasite, de formule $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (ou plus succinctement LGS), qui ne présente pas de transition de phase jusqu'à sa température de fusion située à 1470°C . Ce cristal est de structure trigonal, c'est un homéotype du quartz (Fig. 1.1).

La synthèse de ce cristal, par la méthode Czochralski conventionnelle, a été réalisée en 1981 en URSS⁷. Cette méthode de croissance a été par la suite constamment améliorée jusqu'à ce qu'il soit possible d'obtenir des wafers de bonne qualité de 4 pouces de diamètre (Fig. 1.2). Ces efforts étaient motivés par l'intérêt porté à la LGS par l'industrie des télécommunications. En effet, ce cristal, possédant un couplage électromécanique K^2 modéré ($\approx 0,5\%$), était un candidat idéal pour réaliser des filtres à bande passante moyenne, complétant ainsi les possibilités entre les filtres à bande étroite réalisés sur quartz ($K^2 \approx 0,1\%$) et les filtres à bande large réalisés sur LiTaO_3 et LN ($K^2 > 1\%$).



Figure 1.2 : Boule (à gauche) et wafer de 3 et 4 pouces de diamètre (à droite) de LGS.⁸

⁶ H. Ohsato *et al.*, Trans. Electr. Electron. Mater., **13**, pp. 51-59 (2012). DOI : 10.4313/TEEM.2012.13.2.51

⁷ B.V. Mill et Y. Pisarevsky, Proc. IEEE Intern. Freq. Control Symp, pp. 133-144 (2000). DOI : 10.1109/FREQ.2000.887343

⁸ www.newpiezo.com

Dans l'article de référence publié en 1998, Hornsteiner *et al.* démontrent expérimentalement le grand intérêt de la LGS pour les applications SAW à haute température. En effet, les auteurs caractérisent, par voie filaire, trois dispositifs SAW fonctionnant à 100 MHz environ à base respectivement de quartz, de LN et de LGS, jusqu'à des températures de plus de 1000°C. La montée en température est rapide (5°C/min), ce qui permet de limiter l'effet des phénomènes de dégradation présentant des cinétiques relativement lentes (dégradations chimiques notamment) et de se concentrer plutôt sur les limitations liées aux évolutions des propriétés physiques (phase cristalline, résistivité électrique, pertes en propagation ...). Ces expériences montrent qu'un signal SAW de qualité peut-être observé jusqu'à 500°C environ dans le cas du quartz et 600°C environ dans le cas du LN (même si un signal faible a pu être observé jusqu'à 800°C). Dans le cas de la LGS, même si les pertes d'insertion augmentent progressivement à partir de 700°C, un signal a pu être mesuré jusqu'à 1085°C (Fig. 1.3). Par ailleurs une ligne à retard réflexive fonctionnant dans la bande ISM à 434 MHz a également été réalisée sur LGS. Les auteurs signalent que les échos s'affaiblissent rapidement avec la température, pour ne plus être détectables dès 600°C.

Ce travail pionnier a ouvert la voie à de nombreux autres articles qui ont confirmé la pertinence des cristaux de LGS pour des applications SAW à hautes températures. On retiendra en particulier, l'étude réalisée en 2008 par Pereira da Cunha *et al.*, qui ont mesuré (par voie filaire) un signal SAW pendant plus de 5 mois sur un résonateur 2-ports à base de LGS placé à 800°C⁹ (Fig. 1.4).

Cependant, les cristaux de LGS présentent également plusieurs points faibles. Le principal d'entre eux est que la résistivité électrique des cristaux de LGS diminue relativement rapidement avec la température, atteignant la valeur de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ dès 650°C, ce qui constitue l'ordre de grandeur minimal permettant la réalisation de résonateurs SAW possédant un facteur de qualité Q suffisamment élevé pour permettre l'interrogation à distance¹⁰.

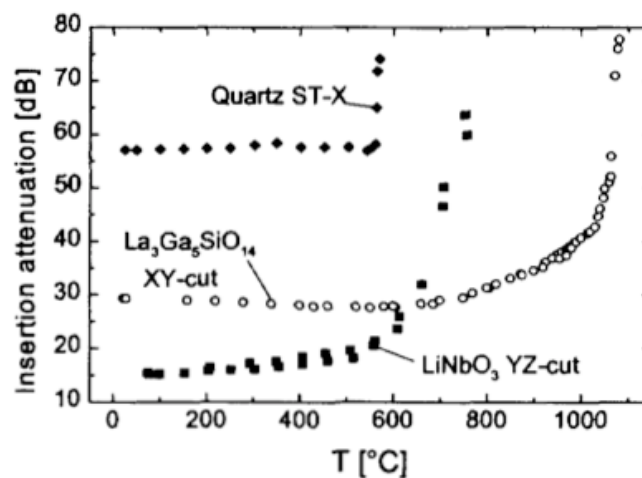


Figure 1.3 : Evolution avec la température des pertes d'insertion de lignes à retard basés sur des cristaux de quartz, de LN et de LGS.¹

⁹ M. Pereira da Cunha *et al.*, Proc. IEEE Sensors, pp. 752-755 (2008). DOI : 10.1109/ICSENS.2008.4716550

¹⁰ H. Takeda *et al.*, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., **18**, art. 092020 (2011). DOI : 10.1088/1757-899X/18/9/092020

Par ailleurs, les pertes en propagation des SAW augmentent particulièrement rapidement dans la LGS avec la température et la fréquence, comme l'indiquait déjà l'étude de Hornsteiner, ce qui limite l'utilisation de ce matériau à haute température à des dispositifs fonctionnant à quelques centaines de MHz au maximum, et ce, de manière encore plus critique pour des applications sans-fil¹¹. Ainsi, si des capteurs SAW sur niobate de lithium fonctionnant dans la bande ISM à 2,45 GHz sont commercialement disponibles et utilisables jusqu'à 400°C¹², les tentatives les plus avancées avec la LGS ont été réalisées sur des structures de type résonateur fonctionnant dans la bande ISM à 434 MHz^{13,14}, voire moins¹⁵. Les températures maximales d'utilisation de ces capteurs sont de l'ordre de 600 à 700°C, ce qui constitue, soulignons-le, l'état de l'art dans le domaine des capteurs SAW sans-fil. Enfin, comme la plupart des oxydes, la LGS subit une dégradation de surface à haute température dans des environnements pauvres en oxygène. Les cristaux de LGS sont notamment sujets dans ces conditions à des pertes en gallium et en oxygène dès 650°C, voire peut-être moins¹⁶.

A l'issue de ma thèse, j'ai consacré une part importante de mes activités de recherche à l'étude de la LGS. En effet, la richesse de la littérature consacrée à l'étude de ce cristal m'a permis d'étalonner une partie des résultats que j'ai obtenus, et par là, de vérifier l'adéquation de la méthodologie employée pour l'étude de ce cristal, et plus généralement des matériaux constitutifs des dispositifs SAW destinés aux applications à hautes températures. La disponibilité de wafers de LGS dans le commerce, avec de nombreuses orientations différentes, constituait également une des raisons pour lesquelles je me suis tourné vers ce cristal.

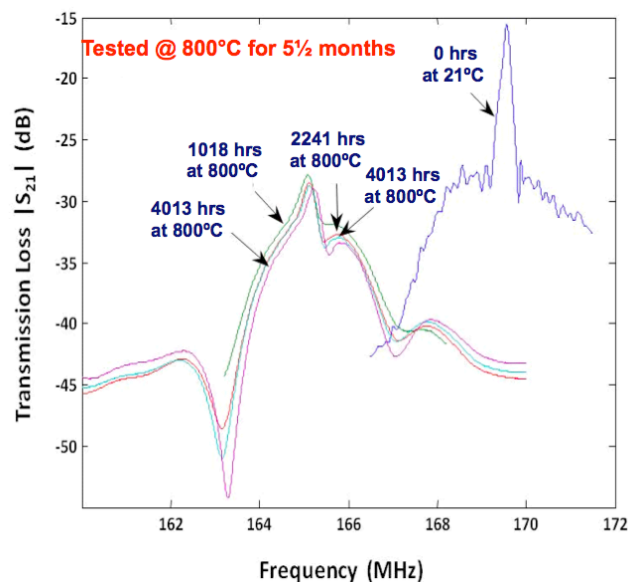


Figure 1.4 : Réponse fréquentielle d'un dispositif SAW à base de LGS à température ambiante et après 1000h, 2000h et 4000h à 800°C.⁹

¹¹ R. Fachberger *et al.*, IEEE Transactions on UFFC, **51**, pp. 1427-1431 (2004). DOI : 10.1109/TUFFC.2004.1367482

¹² R. Fachberger *et al.*, Proc. IEEE Intern. Freq. Control Symp., pp. 358-367 (2006). DOI : 10.1109/FREQ.2006.275412

¹³ B. François *et al.*, Proc. SENSORDEVICES, pp. 46-51 (2012). ISBN: 978-1-61208-208-0

¹⁴ B. Wall *et al.*, Proc. AMA SENSOR Conf., pp. 390-395 (2015). DOI : 10.5162/sensor2015/C3.3

¹⁵ <https://www.osti.gov/biblio/1406890> DOI : 10.2172/1406890

¹⁶ J. Bardong *et al.*, Proc. IEEE Ultrasonics Intern. Symp., pp. 1680-1683 (2009). DOI : 10.1109/ULTSYM.2009.5441557

Cette étude de la LGS a permis d'obtenir des résultats nouveaux, venant compléter l'état de l'art. J'ai notamment pu, en utilisant le banc expérimental du CTR dédié aux mesures SAW à hautes températures, caractériser une demi-douzaine de coupes différentes de la LGS. Ces caractérisations ont notamment permis de mesurer un signal SAW jusqu'à 1140°C, dépassant ainsi le record d'Hornsteiner datant de 1998 de plus de 50°C.

Elles ont également permis de mettre en évidence, puis de comprendre, le comportement étrange dans une certaine gamme de températures de la coupe (0°, 22°, 90°), particulièrement prometteuse car elle permet d'envisager des K^2 supérieur à 1% du fait de la polarisation purement transverse horizontal des ondes générées dans cette direction.

Par ailleurs, cette masse de données expérimentales a permis d'implémenter un programme basé sur un algorithme d'optimisation, développé avec le Dr. Pascal Nicolay du CTR, permettant de déterminer les coefficients en température d'ordre 1 et 2 des constantes élastiques d'un cristal à partir de mesures SAW réalisées dans différentes directions, dans une large gamme de températures. Le jeu de constantes obtenu pour la LGS à l'issue de cette étude s'est révélé fiable jusqu'à 700°C, constituant une réelle avancée, puisque les jeux publiés auparavant montraient leurs limites à 250°C au maximum.

Enfin, la LGS est un cristal piézoélectrique de type oxyde, et à ce titre, il est particulièrement bien adapté aux applications dans l'air. Il est cependant important pour les applications SAW d'étudier spécifiquement le comportement de la surface de ce cristal, sur une épaisseur correspondant à la profondeur de pénétration de l'onde. J'ai pu étudier ce comportement à des températures comprises entre 800 à 1200°C, sur des durées allant jusqu'à un mois.

Les prochains paragraphes de ce chapitre reviennent un peu plus en détail sur ces différents résultats. Le lecteur intéressé pourra également se reporter aux articles suivants :

- **T. Aubert**, J. Bardong, O. Elmazria, G. Bruckner and B. Assouar, "*Iridium interdigital transducers for high-temperature surface acoustic wave applications*," IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control, **59**, pp. 194-197, 2012.
- J. Bardong, **T. Aubert**, N. Naumenko, G. Bruckner, S. Salzmann and L. M. Reindl, "*Experimental and theoretical investigations of some useful langasite cuts for high-temperature SAW applications*," IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control, **60**, pp. 814-823, 2013.
- P. Nicolay and **T. Aubert**, "*A numerical method to derive accurate temperature coefficients of material constants from high-temperature SAW measurements: application to langasite*," IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control, **60**, pp. 2137-2141, 2013.
- P. Nicolay and **T. Aubert**, "*A promising method to derive the temperature coefficients of material constants of SAW and BAW materials. First application to LGS*," IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control, **61**, pp. 1335-1343, 2014.
- **T. Aubert**, O. Elmazria, "*Stability of langasite regarding SAW applications above 800°C in air atmosphere*," in Proc. IEEE International Ultrasonics Symposium 2012, Dresde, Allemagne, pp. 2098-2101.

2. Mesure d'un signal SAW jusqu'à 1140°C

A la fin de ma thèse de doctorat, j'ai pu constater que les IDTs en iridium (température de fusion : 2440°C) supportaient mieux les très hautes températures (au-delà de 700°C) que leurs homologues en platine, pour peu que l'environnement soit pauvre en oxygène. Je reviendrai sur ce phénomène dans le 2^{ème} chapitre de ce manuscrit, consacré aux électrodes. A ce moment (en 2010), la LGS était considérée comme le meilleur substrat piézoélectrique pour les applications à hautes températures, et de nombreux articles évoquaient la possibilité de réaliser des mesures SAW jusqu'à 1470°C, c'est à dire la température de fusion de la LGS. Cette possibilité semblait d'autant plus réaliste que des mesures BAW avait été réalisée en 2006 sur des cristaux de LGS jusqu'à 1400°C¹⁷. Le facteur limitant semblait être les IDTs. J'ai donc décidé, dans le cadre de mon post-doc au CTR, d'explorer la température maximale d'utilisation d'IDTs en iridium pur sur un dispositif à base de LGS.

J'ai pour cela utilisé le banc de caractérisation du CTR¹⁸ (Fig. 1.5), permettant de réaliser des caractérisations SAW jusqu'à 1200°C, sous pression réduite ($P = 2 \cdot 10^{-4}$ mbar) afin de préserver les différents éléments composant ce banc. Cette faible pression était parfaitement adaptée aux électrodes en iridium.

Les dispositifs étudiés étaient des lignes à retard de longueur d'onde 14 μm , fabriqués sur des substrats de LGS Y-cut (Witcore Company, Jinan, Chine). Les électrodes étaient constituées d'un film de 100 nm d'iridium, déposé sur une couche d'adhésion en titane de 10 nm d'épaisseur, et orientées de telle sorte que les SAW se propagent suivant la direction X du cristal. La température fut augmentée de manière linéaire de l'ambiante à 1200°C au rythme de 100°C/h.

La figure 1.6 montre l'évolution de l'amplitude du paramètre S_{21} du dispositif avec la température. On constate que cette amplitude varie très peu jusqu'à 1000°C (température atteinte après environ 10h d'expérience) puisque les pertes ont augmenté de moins de 3 dB par rapport à leur valeur à l'ambiante. Par contre, au-delà de cette température, les pertes augmentent rapidement, de telle sorte qu'un dernier signal, faible, a pu être enregistré à la température de 1140°C, ce qui constitue toujours, à notre connaissance, une sorte de record mondial.

A l'issue de l'expérience, l'échantillon a été analysé par différentes méthodes. L'imagerie MEB en électrons secondaires montre une importante rugosité à la surface du substrat, ainsi que l'apparition de fissures (Fig. 1.7(a)). De plus, l'imagerie en électrons retrodiffusés suggère que les IDTs en iridium aient disparu (Fig. 1.7(b)), ce qui est confirmé par l'analyse EDXS (Tab. 1.1).

¹⁷ H. Fritze, J. Electroceram., **17**, pp. 625-630 (2006). DOI : 10.1007/s10832-006-9735-1

¹⁸ J. Bardong *et al.*, Proc. IEEE Intern. Freq. Control Symp., pp. 28-32 (2009). DOI : 10.1109/FREQ.2009.5168136

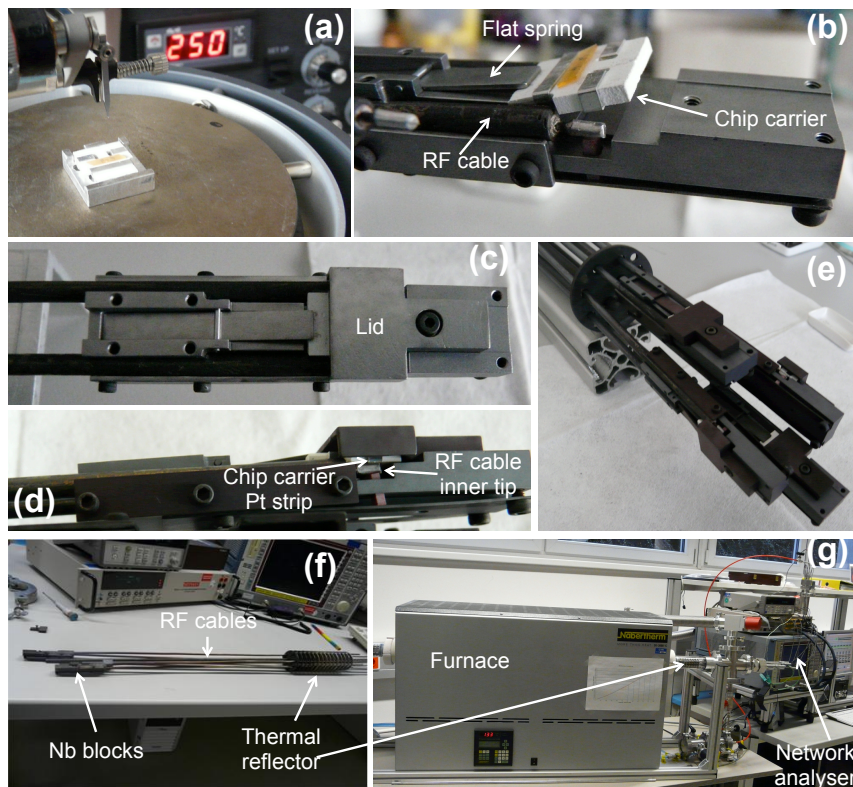


Figure 1.5 : Description du banc de caractérisation SAW du CTR. (a) Réalisation de la connexion électrique par micro-fils entre un dispositif SAW à base de LGS (couleur orangée) et le porte-échantillon. (b) Porte-échantillon mis en place sur la base en niobium : un ressort plat en niobium le maintient légèrement soulevé. On peut distinguer les bandes de platine sur le porte-échantillon, en contact avec le câble RF (c), (d) Vues respectivement du dessus, et de profil, d'une paire de câbles RF terminés par le bloc de niobium (maintenant fermé) contenant le porte-échantillon. (e), (f) Images de quatre paires de câbles RF terminés par un bloc de niobium. (g) Vue d'ensemble du banc.

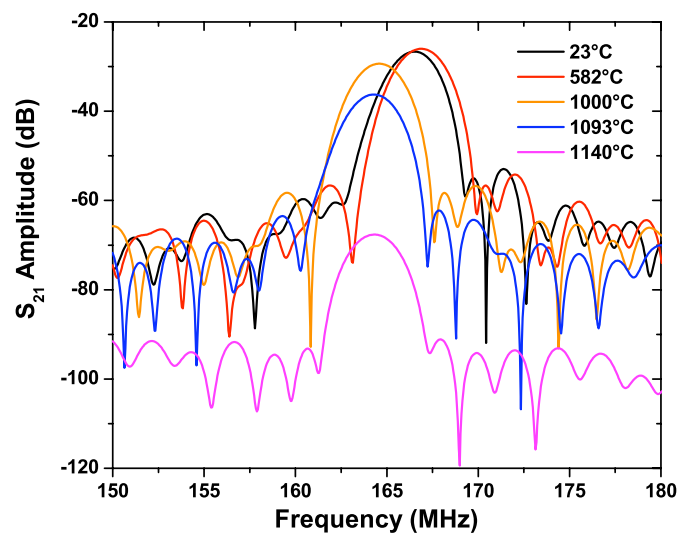


Figure 1.6 : Réponse en fréquence à différentes températures des lignes à retard SAW du type Ir/Ti/LGS.

Cette dernière révèle également un déficit important en gallium à la surface du cristal. L'analyse SIMS montre que la zone appauvrie en gallium s'étend sur une épaisseur d'environ $2\ \mu\text{m}$ et est particulièrement sévère sur les 400 premiers nanomètres (Fig. 1.8). On constate également qu'il existe une zone appauvrie en oxygène sur une épaisseur supérieure à $2\ \mu\text{m}$. Ces pertes en oxygène à haute température et sous pression réduite, courante dans les oxydes¹⁹, et en gallium dans le cas de la LGS, ont été décrites à plusieurs reprises dans la littérature, mais ne permettent pas d'expliquer à elles seules la perte du signal pour une longueur d'onde de $14\ \mu\text{m}$ ^{16,20}. Je pense que celle-ci est surtout liée à la disparition des électrodes en iridium, et que cette dernière est elle-même la conséquence des pertes en oxygène subie par le cristal de langasite. En effet, ces pertes ont mis en contact l'iridium et l'oxygène, et à de telles températures, l'iridium s'oxyde très rapidement en IrO_3 , espèce hautement volatile²¹. Dans cette hypothèse, la perte du signal n'est finalement pas due aux IDTs uniquement, mais à la combinaison substrat/IDT. On peut dès lors émettre l'hypothèse qu'en associant les IDTs en iridium à un substrat autre que la LGS (et non-oxyde), il sera possible d'obtenir une plus grande stabilité dans ces conditions. C'est ce que nous avons vérifié avec succès en remplaçant la LGS par la structure bicouche AlN/Saphir ²². Je décrirai plus en détail cette étude dans le 3^{ème} chapitre de ce manuscrit qui est consacré à la structure AlN/Saphir .

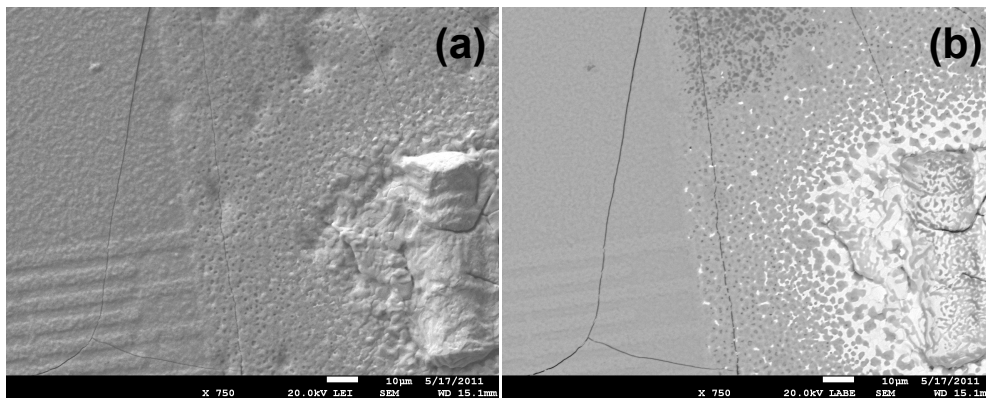


Figure 1.7 : Images MEB en électrons secondaires (a) et en électrons retrodiffusés (b) de l'échantillon après l'expérience. Sur le côté droit de l'image, on distingue nettement l'extrémité du microfil de bonding en platine attaché au bus bar de l'IDT.

Tableau 1.1: Composition chimique (% at.) obtenue par EDXS au niveau d'un doigt de l'IDT.

Elément chimique	La	Ga	Si	Ir	Ti	Mn	Fe
Avant l'expérience	12.3	20.0	3.8	7.1	0.8	0	0
After 60h at 1050°C	14.8	0.9	10.3	0.9	0	3.9	0.7

¹⁹ H. Seh et H.L. Tuller, *J. Electroceram.*, **16**, pp. 115-125 (2006). DOI : 10.1007/s10832-006-4081-x

²⁰ M. Schulz *et al.*, *IEEE Transactions on UFFC*, **51**, pp. 1381-1387 (2004). DOI : 10.1109/TUFFC.2004.1367476

²¹ J.C. Chaston, *Platin. Met. Rev.*, **9**, pp. 51-56 (1965).

²² T. Aubert *et al.*, *Proc. IEEE Ultrasonics Intern. Symp.*, pp. 2082-2085 (2011). DOI : 10.1109/ULTSYM.2011.0516

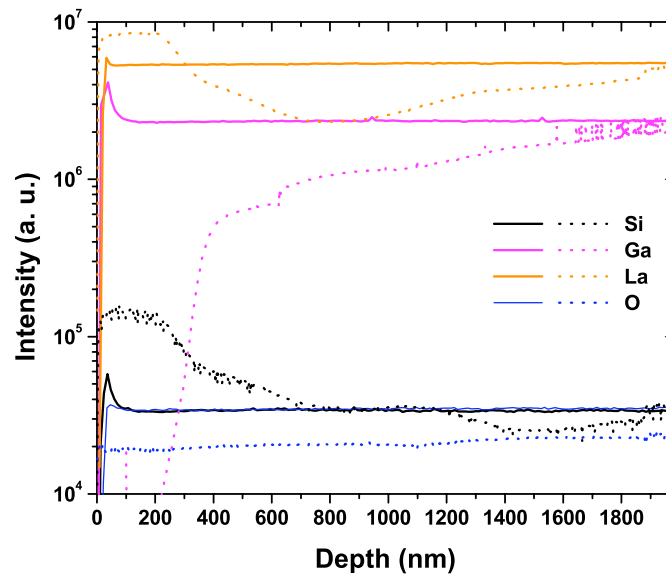


Figure 1.8 : Profil en profondeur du substrat de langasite obtenu par SIMS avant (traits pleins) et à l'issue de l'expérience (pointillés).

3. Comportement singulier de la coupe (0° , 22° , 90°)

Au cours du projet européen SAWHOT (FP7-NMP-2009-EU-Russia, G. A. n° NMP4-SL-2009-247821), plusieurs coupes de la LGS ont été caractérisées à haute température par le CTR. Parmi celles-ci, la coupe (0° , 22° , 90°) est particulièrement prometteuse. En effet les directions (0° , μ , 90°) permettent la propagation d'ondes élastiques (de volume) purement transverses horizontales. Lorsqu'on place en surface un réseau de doigts métallique, il est possible de modifier ces ondes par effet piézoélectrique en ondes de surface (de même polarisation) appelées *Bleustein-Gulyaev waves* ou *Surface Transverse Waves*. Plus l'épaisseur et la densité (massique) des doigts augmentent, plus l'onde est localisée en surface, et plus le couplage électromécanique K^2 augmente. Il est ainsi possible de générer des STW avec un K^2 de 1,2% dans la direction (0° , 15° , 90°) avec des électrodes de platine d'épaisseur relative $h/\lambda = 1,5\%$ ²³ (Fig. 1.9), ce qui est remarquable pour la langasite. Dans ce contexte, la coupe (0° , 22° , 90°) intéresse particulièrement l'industrie des télécommunications car elle offre un excellent compromis entre couplage (très proche des valeurs maximales dans la famille (0° , μ , 90°)) et sensibilité à la température, proche de zéro²⁴. Pour cette raison, cette coupe est commercialement disponible et a donc été retenue parmi le panel de coupes investiguées dans le cadre du projet SAWHOT.

²³ N. Naumenko, IEEE Transactions on UFFC, **59**, pp. 2515-2521 (2012). DOI : 10.1109/TUFFC.2012.2484

²⁴ J. Koskela *et al.*, Appl. Phys. Lett., **72**, pp. 2665-2667 (1998). DOI : 10.1063/1.121092

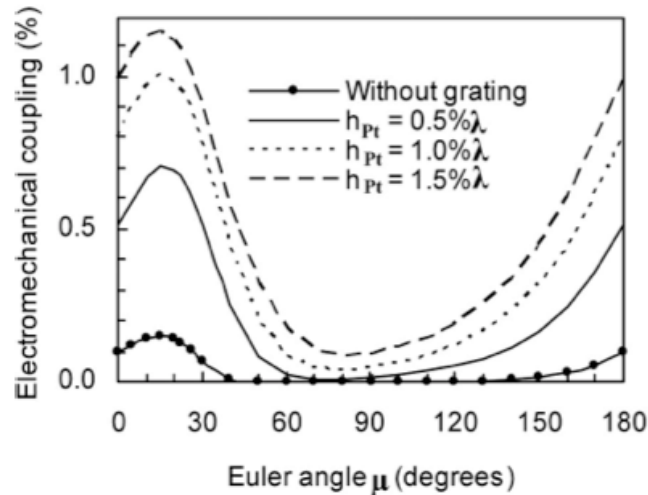


Figure 1.9 : Couplage électromécanique des ondes de type STW générées sur un substrat de langasite d'orientation $(0^\circ, \mu, 90^\circ)$ et un réseau de platine de différentes épaisseurs, en fonction de l'angle μ ²³.

Cette étude a été réalisée sur des lignes à retard dont les IDTs ont un design spécifique permettant de générer 4 fréquences différentes correspondant à $1/4$, $4/7$, $3/4$ et $6/7$ de la fréquence f_0 où $f_0 = v_{\text{SAW}}/2p$. p correspond à la distance centre à centre entre 2 doigts successifs (*pitch* en anglais), soit $2,4 \mu\text{m}$. f_0 correspond donc à la fréquence fondamentale générée par un IDT standard (c'est à dire avec des doigts alternativement connectés à un bus et à l'autre) ayant le même paramètre p . Dans le cas de la coupe $(0^\circ, 22^\circ, 90^\circ)$, $v_{\text{SAW}} \approx 2900 \text{ m/s}$ environ, si bien que $f_0 \approx 600 \text{ MHz}$. De plus chaque échantillon comporte 2 lignes à retard distinctes ayant des chemins de propagation significativement différents (un « court » et un « long »). Ainsi, on peut étudier sur un même échantillon huit configurations temps-fréquence différentes, ce qui diminue d'autant le nombre d'échantillons à investiguer.

L'analyseur de réseaux utilisé ne comportant que 2 ports, les 2 lignes à retard sont mises en parallèle. On décorrèle les signaux provenant des deux dispositifs par une analyse temps-fréquence, réalisée informatiquement. Pour cela, on applique une fenêtre fréquentielle glissante sur le signal issu de l'analyseur de réseaux, et on réalise la transformée de Fourier du signal résultant. On obtient alors, dans le cas d'une ligne à retard, l'énergie transmise pour une fréquence donnée et un temps de propagation donné. Cette énergie est caractéristique du cristal, du mode généré, de sa direction de propagation, des paramètres géométriques des IDTs, et de la longueur du chemin de propagation de l'onde. Les spectrogrammes typiquement obtenus ont l'allure de celui représenté sur la figure 1.10, correspondant aux signaux obtenus sur la coupe $(0^\circ, 138.5^\circ, 26.7^\circ)$. Les zones de plus haute énergie sont en rouge foncé, et celles de plus basse énergie en bleu. Entre ces deux couleurs, on a, par ordre d'énergies décroissantes : le rouge, l'orange, le jaune et enfin le vert. La fonction de transfert donné par l'analyseur de réseaux est la projection de ce spectrogramme sur l'axe des fréquences, alors que la réponse impulsionnelle est la projection du spectrogramme sur l'axe des temps. On distingue

nettement sur la figure 1.10 les lobes principaux (en rouge foncé) aux 4 fréquences générés par les IDTs. A chacune de ces fréquences correspondent 2 lobes principaux (à 2 temps de propagation différents) du fait des 2 chemins de propagation différents. On observe également entre chacune de ces fréquences, pour des temps identiques, une répétition périodique de zones orangées qui correspondent aux lobes secondaires de la fonction sinc^2 , qui est la transformée de Fourier de la réponse impulsionnelle des lignes à retard, c'est à dire la transformée de Fourier du produit de convolution de deux portes rectangulaires (les IDTs ne sont pas apodisées, et ont donc une réponse impulsionnelle rectangulaire).

Le spectrogramme obtenu à température ambiante pour la coupe ($0^\circ, 22^\circ, 90^\circ$) est très particulier (Fig. 1.11) : on peut tout d'abord y distinguer de nombreux modes parasites (entourés en traits pointillés), en comparaison avec la coupe ($0^\circ, 138.5^\circ, 26.7^\circ$). La plupart de ces signaux parasites correspondent probablement à la propagation d'ondes de volume dans le cristal, se réfléchissant sur les bords du cristal et atteignant finalement l'IDT réceptrice²⁵. De plus, on observe expérimentalement (sur l'analyseur de réseaux) un phénomène particulièrement problématique dans l'optique d'une utilisation à hautes températures : entre 400 et 500°C, les pertes augmentent fortement au niveau des principaux pics présents dans la fonction de transfert.

Le spectrogramme calculé pour cette gamme de température confirme ce phénomène, mais montre également qu'il est bien plus fort dans le cas des signaux attendus a priori (aux fréquences $1/4, 4/7, 3/4$ et $6/7$ de la fréquence f_0) que dans le cas des signaux parasites (donc des modes de volume), si bien que l'intensité des signaux attendus peut devenir plus faible que celle des signaux parasites (Fig. 1.12). Au-delà de 500°C, l'intensité des modes attendus ré-augmente et la hiérarchie est de nouveau inversée (Fig. 1.13).

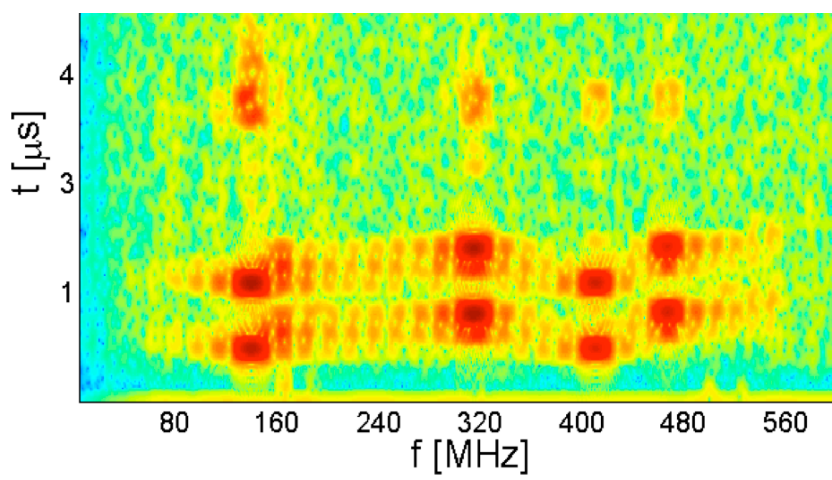


Figure 1.10 : spectrogramme de la coupe ($0^\circ, 138.5^\circ, 26.7^\circ$) de la LGS à température ambiante.

²⁵ T.D. Kenny *et al.*, IEEE Transactions on UFFC, **53**, pp. 402-411 (2006). DOI : 10.1109/TUFFC.2006.1593379

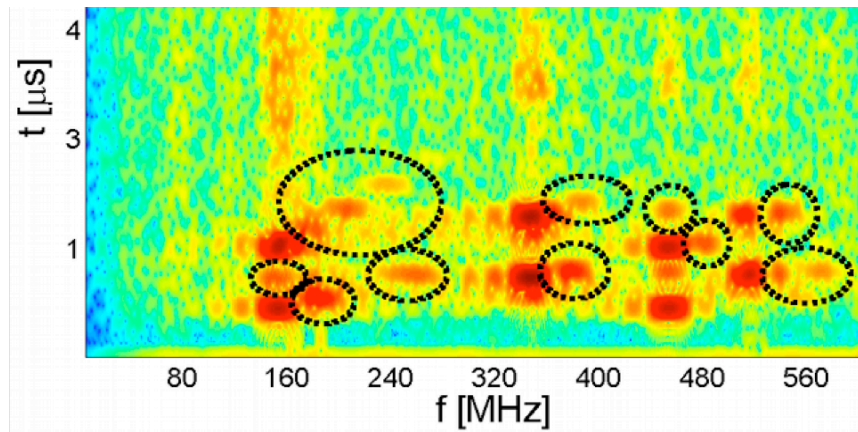


Figure 1.11 : spectrogramme de la coupe (0° , 22° , 90°) de la LGS à température ambiante.

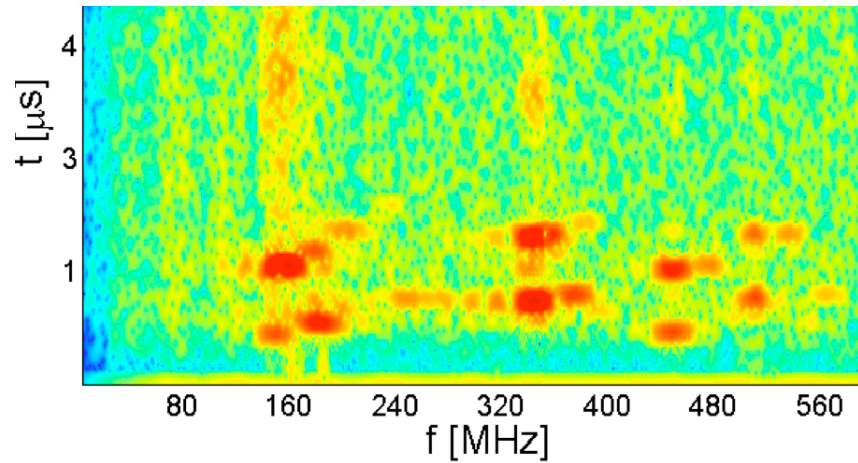


Figure 1.12 : spectrogramme de la coupe (0° , 22° , 90°) de la LGS à 440°C .

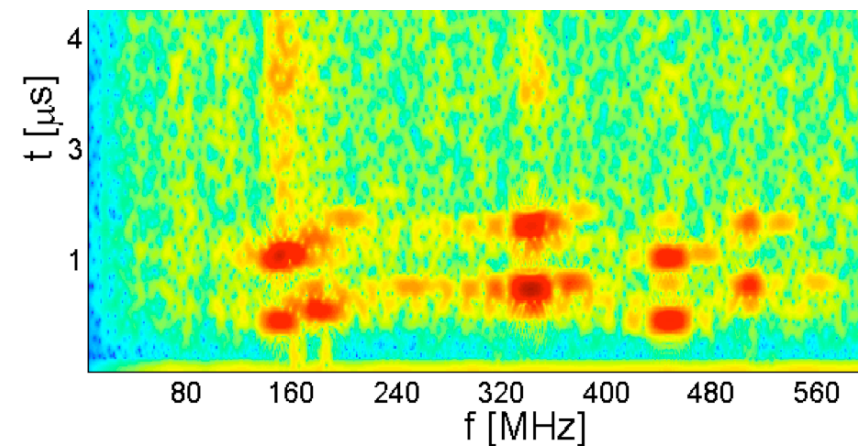


Figure 1.13 : spectrogramme de la coupe (0° , 22° , 90°) de la LGS à 580°C .

On observe à nouveau le même phénomène lorsqu'on diminue la température pour repasser dans la gamme $400\text{-}500^\circ\text{C}$, ce qui montre qu'il n'est pas lié à une dégradation du dispositif. L'observation par microscopie optique et électronique du dispositif à l'issue de l'expérience confirme

qu'il n'a pas subi de dégradation particulière. Il est également important de noter que, sur la demi-douzaine de coupes de la LGS étudiées dans le cadre du projet SAWHOT, seule la coupe ($0^\circ, 22^\circ, 90^\circ$) présente autant de modes parasites, et c'est également la seule coupe qui connaît une augmentation brutale des pertes dans une gamme de température spécifique.

Afin de comprendre ce comportement insolite à haute température, j'ai noué une collaboration avec le Dr. Natalya Naumenko (Moscow Steel and Alloys Institute), spécialiste du comportement des ondes élastiques dans les cristaux. Cette collaboration nous amène à penser que les phénomènes observés sont liés à une très légère erreur d'alignement du masque au moment de la fabrication des dispositifs. Autrement dit que l'onde ne se propage pas selon la direction ($0^\circ, 22^\circ, 90^\circ$) de la LGS, mais ($0^\circ, 22^\circ, 90.3^\circ$) par exemple.

En effet, lorsqu'une onde de surface se propage suivant la direction ($0^\circ, \mu, 90^\circ$) de la LGS, le plan sagittal (le plan perpendiculaire au substrat contenant la direction de propagation) est le plan YZ (Fig. 1.14). C'est un plan hautement symétrique et pour cette raison tout déplacement dans ce plan n'est pas couplé avec le champ électrique. Lorsque l'on résout l'équation d'onde pour cette direction de propagation, on s'aperçoit que deux solutions SAW dégénérées existent :

- la première est une onde de Rayleigh pure, polarisée dans le plan sagittal YZ, et donc non couplée : on ne peut la générer avec une excitation électrique.

- la seconde est l'onde de surface attendue pour cette direction de propagation, de type Bleustein-Gulyaev (BG), et donc polarisée selon la direction X, c'est à dire la direction parallèle à la surface du substrat et perpendiculaire à la direction de propagation (Fig. 1.14).

Cependant, si l'on dévie, même très légèrement, de cette direction de propagation très particulière, la dégénérescence est levée, la solution de type Rayleigh devient couplée (légèrement), et les deux ondes de surface se transforment en ondes de Rayleigh généralisées (c'est à dire avec 3 composantes de polarisation)²³.

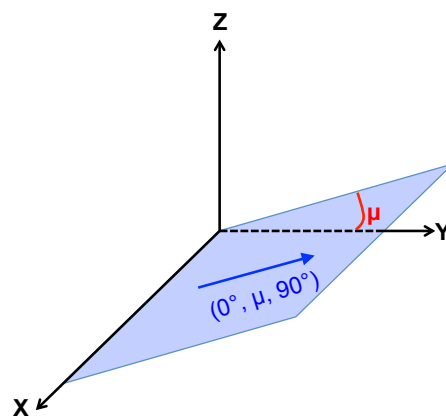


Figure 1.14 : Direction de propagation ($0^\circ, \mu, 90^\circ$)

Pour chaque mode, la nouvelle composante de polarisation prend d'autant plus d'importance que l'écart à la direction (0° , 22° , 90°) est grand. Cette situation dégrade les signaux liés à l'onde BG car celle-ci n'est plus strictement polarisée transverse horizontale, et ne possède donc plus tous les attraits liés à cette polarisation (notamment le couplage élevé).

Dans le cas de la direction qui nous intéresse, la direction (0° , 22° , 90°), la situation est encore plus critique. En effet, dans ce cas, les ondes de Rayleigh et BG ont des vitesses de propagation extrêmement proche (Fig. 1.15), ce qui va conduire à un fort couplage entre ces 2 modes, résultant dans une dégradation particulièrement significative des signaux attendus pour l'onde BG. L'intensité de cette dégradation va donc dépendre en toute logique de l'angle μ et de l'importance de l'erreur d'alignement. On voit ainsi sur la figure 1.16 que dans le cas de la coupe (0° , 10° , $90^\circ + \psi$) l'onde de surface reste principalement de polarisation transverse horizontale, quelque soit la valeur de l'erreur d'alignement ψ , ce qui n'est pas du tout le cas de l'orientation (0° , 22° , $90^\circ + \psi$) pour laquelle la polarisation passe brusquement de transverse horizontale lorsque $\psi = 0,5^\circ$ à sagittale lorsque $\psi = 1^\circ$. En conséquence, si $\psi = 1^\circ$, on observe à température ambiante non plus une seule résonance comme lorsque $\psi = 0^\circ$, mais trois résonances correspondant aux nouveaux modes et à leur couplage, tous présentant un coefficient de couplage K^2 beaucoup plus faible le mode BG initial (Fig. 1.17).

Si l'angle ψ est plus faible, le mode initialement BG reste essentiellement un mode à polarisation transverse horizontale comme on le voit sur la figure 1.16 dans le cas $\psi = 0,5^\circ$. Mais cette situation peut évoluer avec la température et le couplage entre les modes BG et Rayleigh devenir très important. En effet, les vitesses de propagation respectives des ondes de Rayleigh ou transverses horizontales n'évoluent pas de la même manière avec ce paramètre (Fig. 1.18).

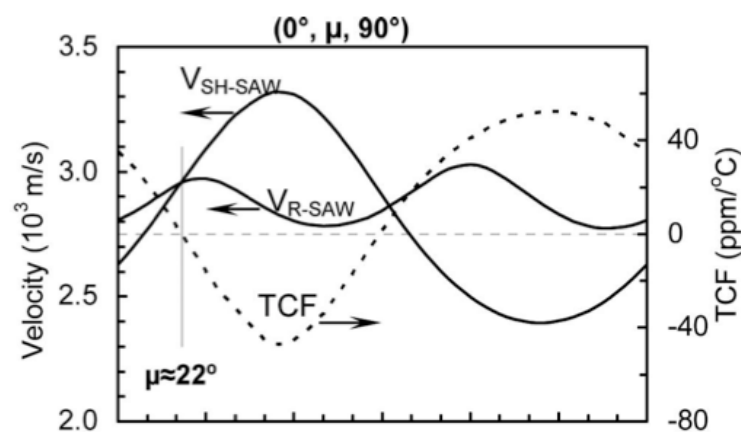


Figure 1.15 : Vitesse et coefficient fréquence-température (TCF) des modes de Rayleigh et BG (noté SH-SAW) dans la direction (0° , μ , 90°), en fonction de l'angle μ ²³.

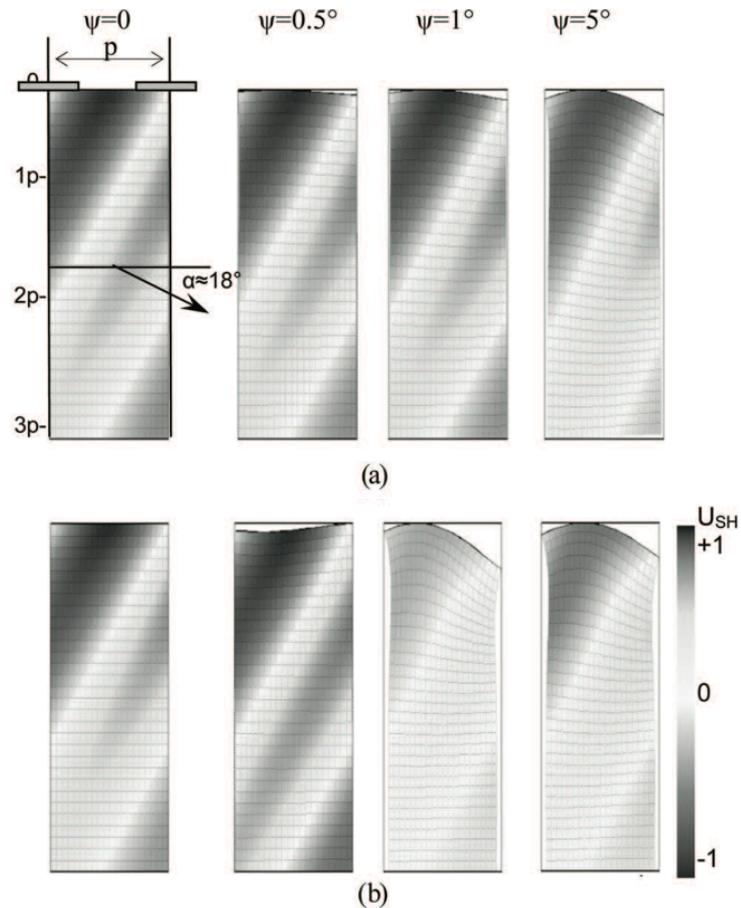


Figure 1.16 : Déplacements liés au passage d'une onde transverse horizontale sous un réseau infini de doigts de platine d'épaisseur relative $h/\lambda = 0,1\%$ dans les directions $(0^\circ, 10^\circ, 90^\circ + \psi)$ (a) et $(0^\circ, 22^\circ, 90^\circ + \psi)$ (b) de la LGS²³.

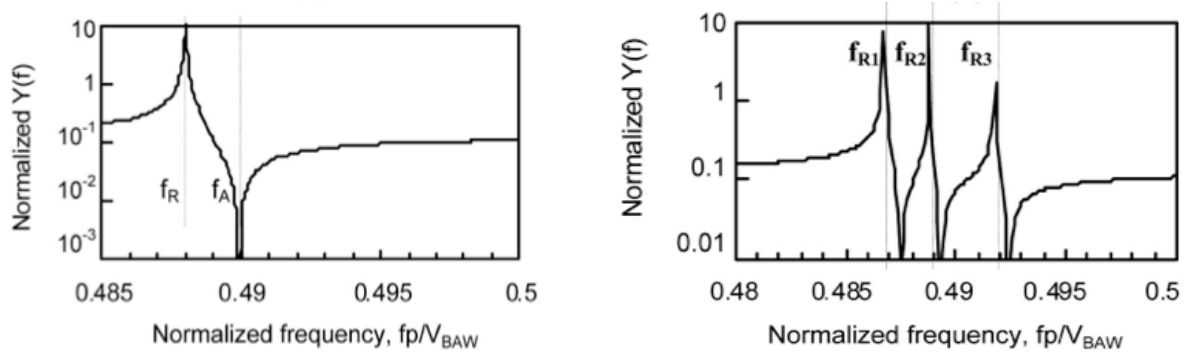


Figure 1.17 : admittance normalisée d'un réseau de doigts de platine ($h/\lambda = 1\%$) en fonction de la fréquence normalisée $f = f.p/V_{BAW}$, où $V_{BAW} = 2963.9$ m/s pour la direction $(0^\circ, 22^\circ, 90^\circ)$ (graphe de gauche) et la direction $(0^\circ, 22^\circ, 91^\circ)$ (graphe de droite)²³.

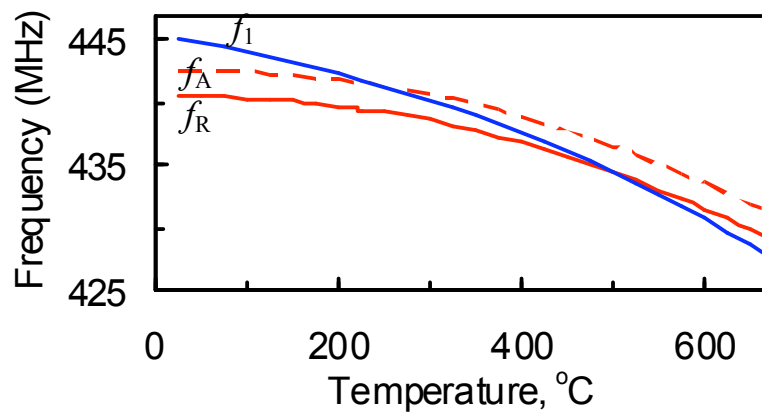


Figure 1.18 : Evolution avec la température des fréquences de résonance (f_R) et d'antirésonance (f_A) pour l'onde BG, et de la fréquence de résonance (R1) pour l'onde de Rayleigh (f_1), générées à l'aide d'un réseau de doigts de doigts de platine ($h/\lambda = 1,56\%$) pour la direction ($0^\circ, 22^\circ, 90.1^\circ$) de la LGS.

On voit ainsi sur la figure 1.18 qu'un couplage maximum entre les modes peut être attendu à 500°C environ pour l'orientation ($0^\circ, 22^\circ, 90.1^\circ$) et dans le cas d'électrodes de platine d'épaisseur relative égale à $1,56\%$. Ce résultat est donc en bon accord avec les observations expérimentales et renforce l'idée que la thèse défendue (à savoir que les dysfonctionnements des dispositifs SAW observés entre 400 et 500°C sont liés à une légère erreur d'alignement du masque de lithographie) est pertinente.

Cette théorie présente cependant également quelques faiblesses. Ainsi, il apparaît dans les calculs que l'occurrence du couplage entre les modes est fortement dépendante de l'épaisseur relative des IDTs et donc de la fréquence de fonctionnement des dispositifs : ce couplage peut exister à température ambiante pour certaines fréquences de fonctionnement, mais n'intervenir qu'à plus haute température pour d'autres. On pourrait donc s'attendre à une dégradation du signal intervenant à des températures différentes en fonction de cette fréquence, mais ce n'est pas ce que l'on observe expérimentalement. Une telle sensibilité amène à penser qu'il serait souhaitable de prendre en compte les effets thermo-élastiques existant dans les électrodes de platine²⁶ Par ailleurs, tout ce travail de simulation s'est heurté à l'absence de jeu de constantes physiques pour la LGS fiable à hautes températures (au-delà de 500°C). La recherche d'un tel jeu de constantes a constitué une partie de mes activités de recherche et fait l'objet du paragraphe suivant.

²⁶ T. Aubert *et al.*, Proc. IEEE Ultrasonics Intern. Symp., pp. 259-262 (2013). DOI : 10.1109/ULTSYM.2013.0067

4. Détermination des constantes élastiques de la LGS à hautes températures à partir de mesures SAW

La connaissance des coefficients de variation en température des six constantes élastiques c_{ij} indépendantes de la langasite est indispensable pour simuler précisément le comportement des dispositifs SAW basés sur ce cristal, à haute température. Cette variation peut s'écrire :

$$c_{ij}(T) = c_{ij}(T_0) \left[1 + TC_1^{ij} (T - T_0) + TC_2^{ij} (T - T_0)^2 \right]$$

où T_0 est une température de référence (en général 20 ou 25°C) et TC_1 et TC_2 sont les coefficients de variation recherchés, respectivement du 1^{er} et du 2^{ème} ordre.

Les coefficients de 1^{er} ordre TC_1 sont bien connus, ce qui permet de réaliser des simulations SAW fiables jusqu'à 250°C (Fig. 1.19)²⁷. La méthode conventionnelle la plus fiable de détermination de ces coefficients, appelée *Pulse-echo ultrasonic method* consiste à mesurer la vitesse des ondes élastiques de volume, longitudinales et transversales, dans certaines directions cristallographiques judicieusement choisies, de telle sorte que ces vitesses ne dépendent analytiquement que d'une ou deux constantes élastiques (elles dépendent également de la densité du cristal, dont l'évolution en température est assez facilement mesurable par diffraction des rayons X par exemple). C'est une méthode longue, fastidieuse, qui nécessite l'emploi de cristaux de forme parallélépipédique parfaitement orientés le long des directions pertinentes (au moins trois cristaux d'orientations différentes sont nécessaires dans le cas de la LGS²⁸). Ces mesures sont de plus extrêmement délicates à mener à haute température²⁹, ce qui explique que les coefficients de 2^{ème} ordre TC_2 sont connus avec beaucoup moins de précision que les TC_1 , empêchant des simulations SAW précises au-delà de 250°C. Pour pallier à ces difficultés, le Dr. Pascal Nicolay et moi-même avons développé un programme permettant de déterminer numériquement les valeurs de ces coefficients TC_1 (six coefficients dans le cas de la LGS) et TC_2 (six coefficients également) à partir des mesures SAW réalisées à haute température pendant mon post-doc au CTR, sur des dispositifs fabriqués sur cinq coupes différentes de la LGS. Ici, ce sont donc les ondes élastiques de surface qui sont utilisées pour sonder le cristal à étudier.

Les données expérimentales dont nous disposons sont en fait les courbes d'évolution relative de la fréquence de fonctionnement des dispositifs $\frac{f - f_0}{f_0}$ (où f_0 est la fréquence de fonctionnement du dispositif à température ambiante), entre 20 et 700°C, pour les directions : (0°, 22°, 31°) ; (0°, 22°, 90°) ; (0°, 90°, 0°) ; (0°, 138.5°, 26.7°) ; (0°, 144°, 24°).

²⁷ T. Aubert *et al.*, Proc. IEEE Ultrasonics Intern. Symp., pp. 820-823 (2008). DOI : 10.1109/ULTSYM.2008.0197

²⁸ M. Weihnacht *et al.*, Proc. IEEE Ultrasonics Intern. Symp., pp. 1549-1552 (2012). DOI : 10.1109/ULTSYM.2012.0387

²⁹ M. Schulz et H. Fritze, Renew. Energy, **33**, pp. 336-341 (2008). DOI : 10.1016/j.renene.2007.05.016

Il est important de noter que pour ces cinq directions, ces courbes ont une forme parfaitement parabolique, et passent toutes, par définition, par zéro pour $T = 20^\circ\text{C}$ (Fig. 1.20). Chacune d'entre elles (en notant FFC_n la valeur de l'évolution relative de la fréquence (*Fractionnal Frequency Change* en anglais) pour la coupe "n"), peut donc être décrite par une équation du type :

$$FFC_n(T) = a_n \cdot (T - T_0) + b_n \cdot (T - T_0)^2 \quad (\text{avec } n \text{ entier, allant de } 1 \text{ à } 5)$$

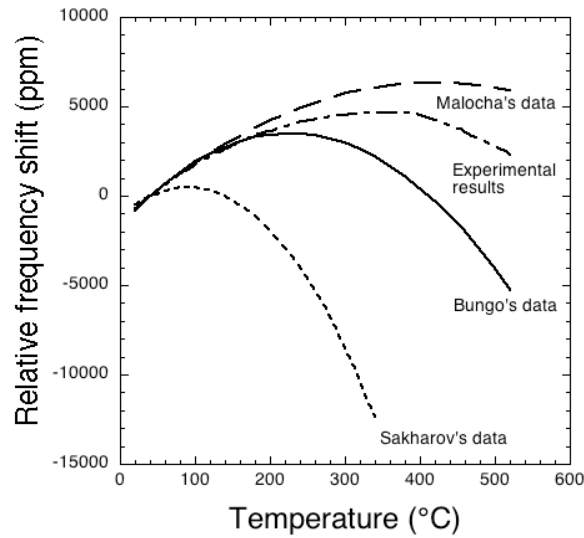


Figure 1.19 : Evolution relative de la fréquence de fonctionnement d'un dispositif SAW fabriqué sur la coupe Y-X de la LGS : comparaison entre l'expérience et la simulation réalisée à partir de différents jeux de constantes physiques pour le matériau LGS²⁷.

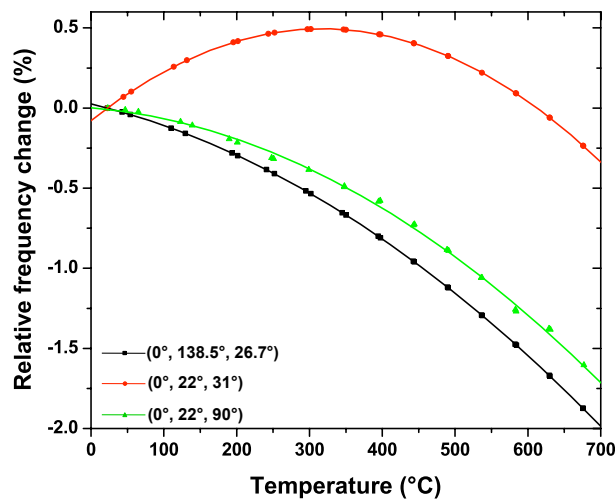


Figure 1.20 : Evolution relative de la fréquence de fonctionnement de dispositifs SAW fabriqués sur 3 orientations différentes de la LGS : points expérimentaux et courbe d'ajustement parabolique en traits pleins.

La vitesse des ondes de surface dépendant des constantes élastiques c_{ij} (d'une manière différente d'une coupe à l'autre), alors l'évolution de la fréquence de fonctionnement d'un dispositif SAW avec la température, que l'on a noté FFC, dépend de l'évolution des constantes élastiques avec la température, autrement dit des coefficients TC_1 et TC_2 . Autrement dit, il existe pour chaque coupe n , une relation du type :

$$(a_n, b_n) = G_n(TC_1^{ij}, TC_2^{ij}) \quad (1)$$

Malheureusement, il n'est pas possible de dériver une formule analytique reliant la vitesse d'une onde SAW en fonction des différentes constantes élastiques c_{ij} , contrairement aux ondes BAW : c'est la raison pour laquelle la détermination des constantes c_{ij} se fait à partir de mesures BAW. Le calcul de la vitesse des ondes SAW se fait à partir de méthodes numériques, comme par exemple la méthode de Campbell et Jones³⁰. Il n'est donc pas possible d'obtenir analytiquement les relations (1), qui auraient constitués un système d'équation à 12 inconnues (les TC_1 et TC_2), soluble à condition de connaître 6 couples (a_n, b_n) , autrement dit à condition de connaître la courbe FFC(T) pour 6 coupes différentes de la LGS.

Une voie possible consiste alors dans l'utilisation d'un algorithme d'optimisation (*curve fitting procedure*). Il s'agit de tester des jeux de coefficients TC_1 et TC_2 construits « par tâtonnement » jusqu'à ce que l'on trouve le jeu qui permette de décrire le plus correctement possible les courbes expérimentales FFC(T) des 5 coupes différentes de la LGS considérées dans cette étude. Nous avons opté pour l'algorithme du *recuit simulé*, particulièrement adapté à la recherche de l'optimum global d'une fonction dans un espace à n dimensions, de par son habilité à éviter les minimums locaux^{31,32}.

La procédure est la suivante. On recherche tout d'abord dans la littérature les jeux de constantes physiques (élastiques, piézoélectriques, diélectrique, dilatation thermique), et leurs coefficients de variation en température, publiés pour la LGS. Ensuite, à l'aide d'un outil de simulation basé sur la méthode de Campbell et Jones³³, on calcule à partir de ces différents jeux de constantes les courbes FFC(T) entre 20 et 700°C. On calcule ensuite pour chacun de ces jeux l'erreur cumulée Z_0 (au sens de la distance) entre trois des cinq courbes simulées et les trois courbes expérimentales correspondantes. Les deux courbes expérimentales restantes ont été « mises de côté » pendant le processus d'optimisation, et ont servi à vérifier *a posteriori* la pertinence du jeu optimisé. Le jeu présentant la plus faible erreur Z_0 constitue alors le point de départ du processus d'optimisation, noté X_0 . Dans notre cas, il s'agit des données publiées par Bungo *et al.*³⁴ Puis, partant de ce point, une succession de

³⁰ J.J. Campbell and W.R. Jones, IEEE Trans. Sonics Ultrason., **SU-15**, pp. 209-217 (1968). DOI : 10.1109/T-SU.1968.29477

³¹ A. Corona *et al.*, ACM Transactions on Mathematical Software, **13**, pp. 262-280 (1987). DOI : 10.1145/29380.29864

³² W.L. Goffe *et al.*, Journal of Econometrics, **60**, pp. 65-99 (1994). DOI : 10.1016/0304-4076(94)90038-8

³³ D. Royer et E. Dieulesaint, *Elastic Waves in Solids*, vol. 1, Berlin, Germany: Springer (2010).

³⁴ A. Bungo *et al.*, Proc. IEEE Ultrasonics Intern. Symp., pp. 231-234 (1999). DOI : 10.1109/ULTSYM.1999.849392

nouveaux jeux de constantes $\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_i, \dots$ est générée. L'objectif du processus est de trouver le minimum de la fonction d'erreur $Z(\mathbf{X})$. Il faut noter ici que seuls de nouveaux coefficients en température des constantes élastiques (les TC_1 et TC_2) ont été générés. Aucune modification n'a été apportée aux valeurs à température ambiante des constantes piézoélectriques et diélectriques, ainsi qu'à leurs coefficients de variation en température. En effet, les propriétés piézoélectriques et diélectriques influent de manière négligeable sur la vitesse des SAW par rapport aux propriétés élastiques du substrat. De la même manière, les valeurs à température ambiante des constantes élastiques ont été conservées. Enfin, les coefficients de dilatation thermique de la LGS déterminées par XRD par Krausslich *et al.* ont été retenus³⁵.

Revenons au principe de l'algorithme de recuit simulé. Un nouveau point-candidat \mathbf{X}' est généré à proximité du point en cours \mathbf{X}_i de manière pseudo-aléatoire, à l'aide de la fonction $\text{randn}(n)$ du logiciel Matlab (The MathWorks Inc., Natick, Ma), qui crée des valeurs aléatoires dont la distribution statistique suit la loi de Gauss. Les écarts-types σ initialement choisis pour définir cette distribution normale, centrée sur \mathbf{X}_i , étaient de 0.5 ppm/°C pour les TC_1 et 2.5 ppb/°C² pour les TC_2 . Les courbes FFC(T) sont alors simulées à partir du nouveau jeu \mathbf{X}' , et la nouvelle valeur Z' de la fonction d'erreur est calculée. L'acceptation ou le refus du point-candidat \mathbf{X}' est basée sur le critère de Metropolis^{31,32} :

- si $Z' < Z_i$, le jeu-candidat \mathbf{X}' est accepté : $\mathbf{X}_{i+1} = \mathbf{X}'$. Une nouvelle itération s'enclenche par la génération pseudo-aléatoire d'un nouveau jeu-candidat \mathbf{X}' (la distribution normale de la fonction $\text{randn}(n)$ étant maintenant centrée sur \mathbf{X}_{i+1}).

- si $Z' > Z_i$, le jeu-candidat \mathbf{X}' est accepté avec la probabilité $p(\Delta Z) = \exp\left(\frac{-\Delta Z}{T}\right)$

où $\Delta Z = Z' - Z_i (> 0)$ et T est un paramètre appelé « température » qui va diminuer par palier durant le processus d'optimisation.

Pour une température donnée, la probabilité d'acceptation d'un « mouvement d'ascension » (c'est à dire une augmentation de la fonction d'erreur Z suite à un déplacement dans l'espace des \mathbf{X}) est d'autant plus faible que la « différence d'altitude » est élevée. A contrario, cette probabilité est d'autant plus grande que la « température T » est élevée. Ainsi, le critère de Metropolis laisse l'opportunité de franchir les « bosses » (maximum locaux) de la fonction (d'autant plus facilement que la température est élevée), pour mieux aller chercher son « creux optimal » (minimum absolu).

Le processus de génération d'un nouveau point-candidat est itéré N_S fois (N_S est défini par l'utilisateur). A la fin des N_S itérations, le meilleur point rencontré (celui présentant la plus faible valeur de Z) est enregistré comme le point optimum \mathbf{X}_{opt} .

³⁵ J. Kräusslich *et al.*, *Cryst. Res. Technol.*, **45**, pp. 490-492 (2010). DOI : 10.1002/crat.201000034

Un point important concerne la définition, pour une « température T » donnée, de la distance moyenne « idéale » parcourue entre chaque saut potentiel dans l'espace des \mathbf{X} , autrement dit la définition des écarts-types σ de la distribution de Gauss caractérisant les sauts pseudo-aléatoires dans l'espace des \mathbf{X} . Si les « sauts » sont trop courts, ils sont quasi-systématiquement autorisés, mais une faible portion de l'espace des \mathbf{X} est explorée, ce qui réduit les chances de minimiser la fonction Z . A contrario, s'ils sont trop longs, beaucoup de sauts seront refusés, avec le risque d'être englué dans un minimum local. Afin d'éviter ces écueils, ces écarts-types σ sont recalculés à l'issue des N_S itérations : ils sont augmentés si le pourcentage d'acceptation est supérieur à 50%, et diminués dans le cas contraire. Les nouvelles valeurs des écart-types σ sont calculées selon une formule bien définie^{31,32}.

Le processus global commence avec une température T « élevée », définie par l'utilisateur, de telle sorte que la fonction soit tout d'abord explorée grossièrement, afin de localiser une zone macroscopiquement prometteuse.

Ce processus d'ajustement des écarts-types σ est itéré N_T fois (N_T est défini par l'utilisateur). Pour rappel, à chacune de ces N_T itérations, N_S points-candidats sont générés. A la fin des N_T itérations, le meilleur point rencontré est défini comme le point optimum \mathbf{X}_{opt} pour la température T , et constitue le nouveau point de départ pour l'étape suivante. Celle-ci débute par une diminution de la « température T ». La nouvelle température est donnée par la formule : $T' = r.T$; où r est un paramètre défini par l'utilisateur, et tel que $0 < r < 1$. Une température plus faible va induire un plus faible taux d'acceptation, et donc une revue à la baisse des écarts-types σ : la fonction va être explorée plus finement. A la fin des $N_S \times N_T$ itérations à une température T , l'algorithme vérifie s'il est nécessaire de continuer à diminuer la température, ou si le processus peut s'arrêter là. De manière grossière, le processus se termine si les valeurs optimales obtenues avec les N dernières valeurs de température sont très proches les unes des autres. Le paramètre N est choisi par l'utilisateur.

L'algorithme présente finalement une grande analogie avec les processus physique de recuit des matériaux, qui demande une diminution très progressive de la température pour que le système atteigne l'état thermodynamiquement le plus stable, c'est à dire le plus ordonné (l'état de plus basse énergie). Si la température diminue trop rapidement, le système peut se retrouver dans un état présentant un minimum local d'énergie (présence de nombreux défauts dans une matrice relativement ordonnée), dont il ne peut sortir par manque d'énergie (température trop basse). Cette analogie a donné son nom à l'algorithme de recuit simulé.

Au final, cet algorithme d'optimisation a donné des résultats très satisfaisants, les coefficients TC_1 et TC_2 optimisés (Tab. 1.2) permettant de décrire de manière très fidèle les différentes courbes FFC(T) expérimentales. Nous avons ainsi constaté un excellent accord entre les courbes simulées à partir du jeu optimisé et les courbes expérimentales pour les orientations (0° , 22° , 31°) et (0° , 138.5° , 26.7°) (Fig. 1.21), ce qui peut être vu comme une conséquence du fait que ces deux

dernières ont été utilisées pour calculer la fonction d'erreur Z et ont donc « participé » pleinement au processus d'optimisation. La pertinence des TC_1 et TC_2 calculés est renforcé par l'excellent accord obtenu (a posteriori) entre les courbes simulés et les courbes expérimentales pour les orientations $(0^\circ, 22^\circ, 90^\circ)$ et $(0^\circ, 144^\circ, 24^\circ)$, qui n'avaient pas été considérées pour le calcul de la fonction d'erreur et donc pour le processus d'optimisation (Fig. 1.22). Remarquons enfin que l'accord entre simulation et expérience est moins bon dans le cas de la direction $(0^\circ, 90^\circ, 0^\circ)$, qui est pourtant la troisième orientation utilisée pour le calcul de la fonction d'erreur Z (Fig. 1.21). Ce phénomène pourrait être lié à l'origine différente de ces échantillons, qui ont été fournis par la société Witcore (Jinan, Chine), contrairement aux quatre autres orientations, fournies par la société Fomos (Moscou, Russie), ou encore au fait que cet échantillon n'a pas été caractérisé avec le même banc expérimental que les autres.

Tableau 1.2 : Jeu de constantes optimisé pour la LGS. Les constantes à température ambiante, et les coefficients en température des constantes piézoélectriques et diélectriques proviennent de Bungo *et al.*³⁴. Les coefficients d'expansion thermique proviennent de Krausslich *et al.*³⁵

Unités: $c \rightarrow 10^{10} [\text{N/m}^2]$ $e \rightarrow [\text{C/m}^2]$ $\rho \rightarrow [\text{kg/m}^3]$	Constantes @ 20°C	1 ^{er} ordre (ppm/°C)		2 ^{ème} ordre (ppb/°C ²)	
		Cette étude	Bungo <i>et al.</i>	Cette étude	Bungo <i>et al.</i>
c_{11}	18.89	- 65	- 57.54	- 39	- 82.65
c_{13}	10.15	- 84	- 81.61	- 86	- 68.1
c_{14}	1.442	- 304	- 307.5	88	95.34
c_{33}	26.83	- 105	- 104.0	- 55	- 89.61
c_{44}	5.33	- 63	- 57.39	- 80	- 130.5
c_{66}	4.237	- 29	- 7.576	- 23	- 119.4
e_{11}	- 0.4371	469.8		- 428.5	
e_{14}	0.1039	- 713.8		1594	
ϵ_{11}/ϵ_0	19.05	134.5		118	
ϵ_{33}/ϵ_0	51.81	- 787.0		658.6	
α_{11}	-	5.20		6.7	
α_{33}	-	3.72		1.1	
ρ	5764				

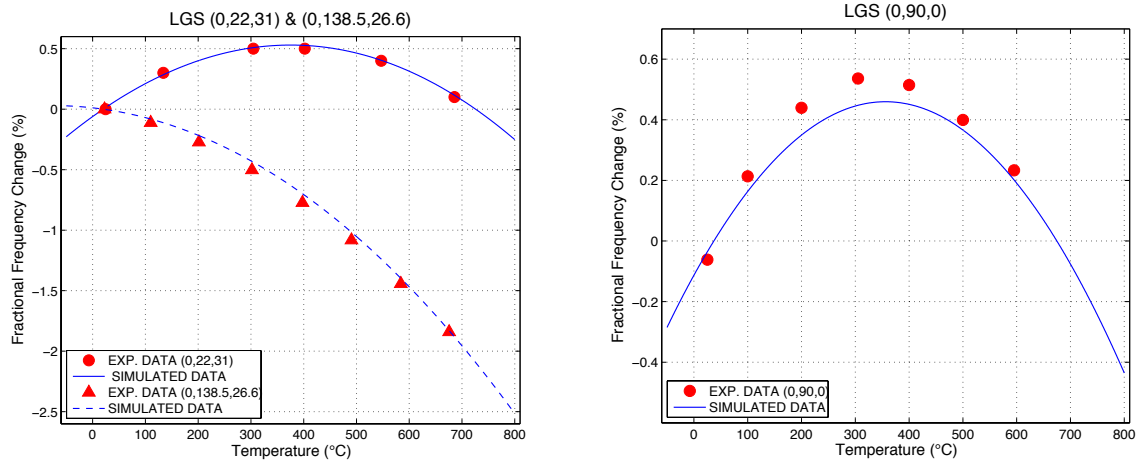


Figure 1.21 : Comparaison entre les données expérimentale (points rouges) et les courbes FFC(T) calculées à partir des TC_1 et TC_2 optimisés (traits bleus), pour les directions $(0^\circ, 22^\circ, 31^\circ)$ et $(0^\circ, 138.5^\circ, 26.6^\circ)$ (figure de gauche), et $(0^\circ, 90^\circ, 0^\circ)$ (figure de droite). Ces trois directions sont celles qui ont été utilisées pour le calcul de la fonction d'erreur Z.

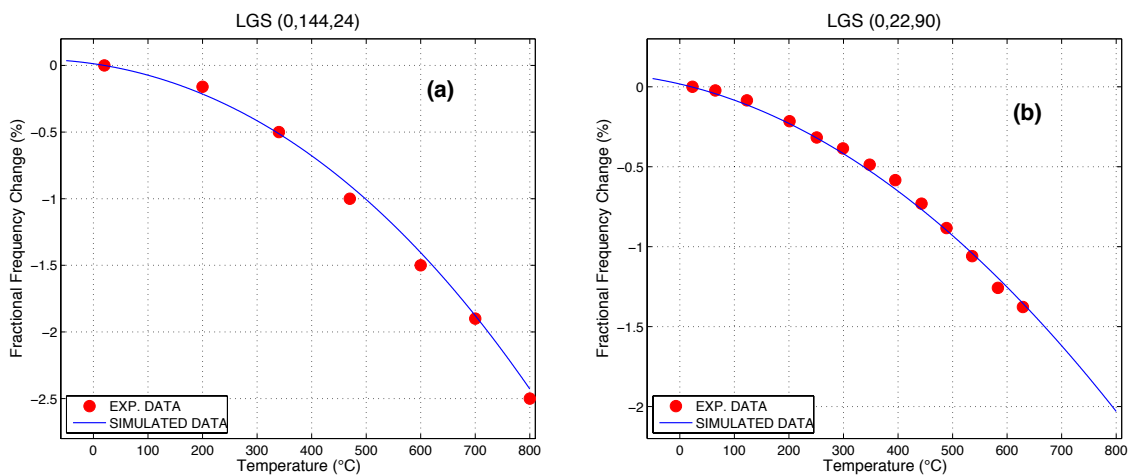


Figure 1.22 : Comparaison entre les données expérimentale (points rouges) et les courbes FFC(T) calculées à partir des TC_1 et TC_2 optimisés (traits bleus), pour les directions $(0^\circ, 144^\circ, 24^\circ)$ et $(0^\circ, 22^\circ, 90^\circ)$. Ces deux directions n'ont pas été utilisées pour le calcul de la fonction d'erreur Z.

Une observation détaillée du tableau 1.2 montre que les coefficients TC_1 optimisés sont, comme on pouvait s'y attendre, très proches de ceux publiés par Bungo *et al.*, avec des différences de l'ordre de 5 ppm/°C, à l'exception de la constante c_{66} pour laquelle cette écart est de l'ordre de 20 ppm/°C. Par contre, les coefficients TC_2 optimisés sont, là encore sans surprise, très éloignés des valeurs publiés dans l'étude de Bungo.

Par ailleurs, il est important de remarquer que le programme d'optimisation n'aboutit pas systématiquement à la même solution, et peut même donner des valeurs optimisés de certains coefficients TC_2 très différentes d'un essai à l'autre. On voit ainsi sur la figure 1.23 la variation obtenue pour les 12 coefficients à optimiser entre le début et la fin du processus, et ce pour cinq essais

différents (réalisés dans les mêmes conditions). Précisons que l'accord entre les courbes FFC(T) expérimentales et simulées est tout aussi bon pour chacun de ces cinq processus d'optimisation, autrement dit que la fonction d'erreur Z atteint la même valeur finale à chaque fois. On constate sur la figure 1.23 que la dispersion est faible pour l'ensemble des coefficients TC_1 , voire très faible pour le TC_1 de la constante élastique c_{66} . Par contre, la dispersion des valeurs trouvées pour les coefficients TC_2 varie beaucoup d'une constante élastique à l'autre. Elle est à nouveau extrêmement faible pour le TC_2 de la constante élastique c_{66} . La dispersion reste mesurée pour le TC_2 de la constante élastique c_{14} et moyenne pour le TC_2 de c_{44} . Par contre, elle devient très importante pour les coefficients liés aux trois constantes élastiques restantes, à savoir c_{33} , et surtout c_{11} et c_{13} .

Il apparaît donc que le domaine des solutions est assez vaste, en particulier dans le sous-espace lié aux TC_2 des constantes c_{11} , c_{33} et c_{13} . L'explication de ce phénomène est assez simple : la vitesse de propagation des SAW dans les cinq directions cristallographiques considérées ici, et donc la fonction d'erreur Z , dépendent très peu de ces trois constantes élastiques et de leur TC respectifs (Fig. 1.24), en comparaison avec les constantes c_{11} , c_{14} et surtout c_{66} .

Il est également important de noter que le point de départ choisi pour le processus d'optimisation est très important. Ainsi, lorsque ce point de départ est constitué par le jeu de constantes publié par Malocha *et al.*³⁶, qui présente une erreur initiale Z_0 significativement plus importante que celle donnée par le jeu de Bungo, l'algorithme converge bien vers une solution présentant une erreur Z bien plus faible qu'au départ, mais cette erreur reste relativement élevée, et les résultats obtenus ne sont pas satisfaisants (Fig. 1.25) : l'algorithme reste engluée dans un minimum local de la fonction d'erreur Z .

Au final, la méthode développée a donc permis d'obtenir une valeur corrigée et robuste du coefficient TC_1 de la constante élastique c_{66} de la LGS, les autres coefficients TC_1 ne semblant pas devoir être significativement modifiés. Une valeur très précise du coefficient TC_2 de cette même constante c_{66} a également pu être déterminée. Les coefficients TC_2 des constantes c_{14} et c_{44} n'ont pas pu être optimisée avec la même précision, mais on peut être confiant sur le fait que les valeurs publiées sont proches des valeurs réelles. Enfin, il apparaît clairement que les coefficients TC_2 des constantes c_{11} , c_{33} et c_{13} n'ont pas pu être optimisés du tout, du fait du peu d'influence de ces trois constantes sur la vitesse de propagation des SAW dans les cinq directions cristallographiques considérées dans cette étude.

Mentionnons enfin que le jeu de coefficients optimisé a été récemment utilisé par Mauricio Pereira da Cunha³⁷, ce qui renforce notre confiance dans sa qualité. Gageons que la méthode originale développée permettra d'obtenir dans le futur les variations en température des constantes élastiques d'autres matériaux que la LGS !

³⁶ D.C. Malocha *et al.*, Proc. IEEE Intern. Freq. Control Symp., pp. 200-205 (2000). DOI : 10.1109/FREQ.2000.887354

³⁷ A. Maskay *et al.*, Proc. IEEE Ultrasonics Intern. Symp. (2017). DOI : 10.1109/ULTSYM.2017.8092421

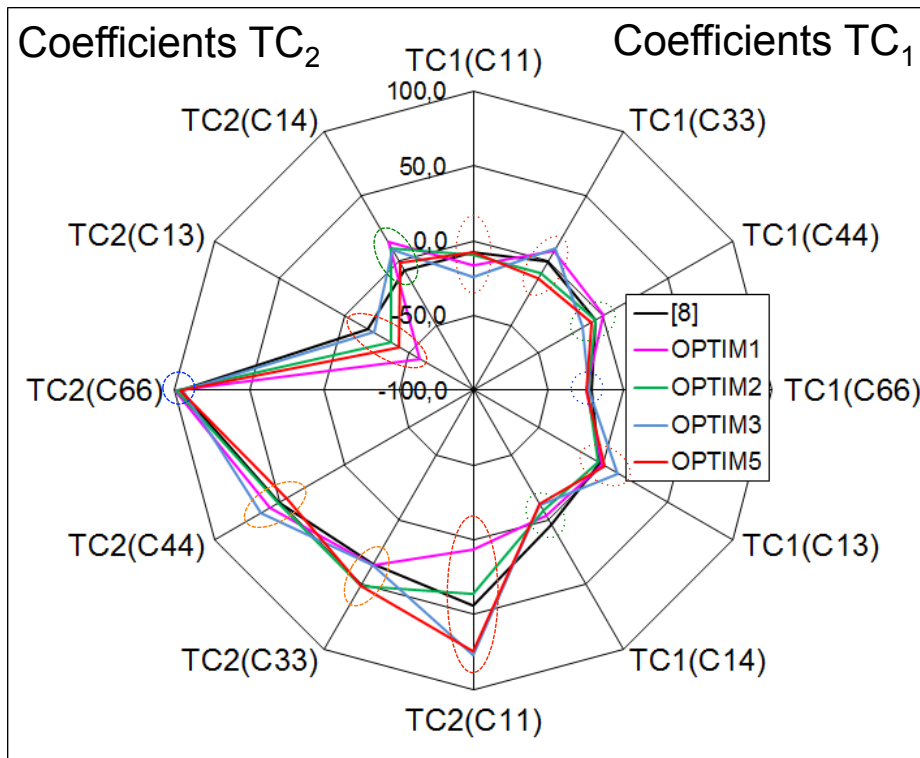


Figure 1.23 : Variation de chacun des 12 coefficients TC entre le début et la fin de l'optimisation, pour cinq essais différents. Les valeurs sont exprimées en ppm/°C pour TC₁ et en ppb/°C² pour TC₂. La dispersion des valeurs trouvées pour les 12 coefficients est mise en évidence par des cercles bleus (peu de dispersion) ou des ellipses passant du vert à l'orange puis au rouge avec l'augmentation de la dispersion.

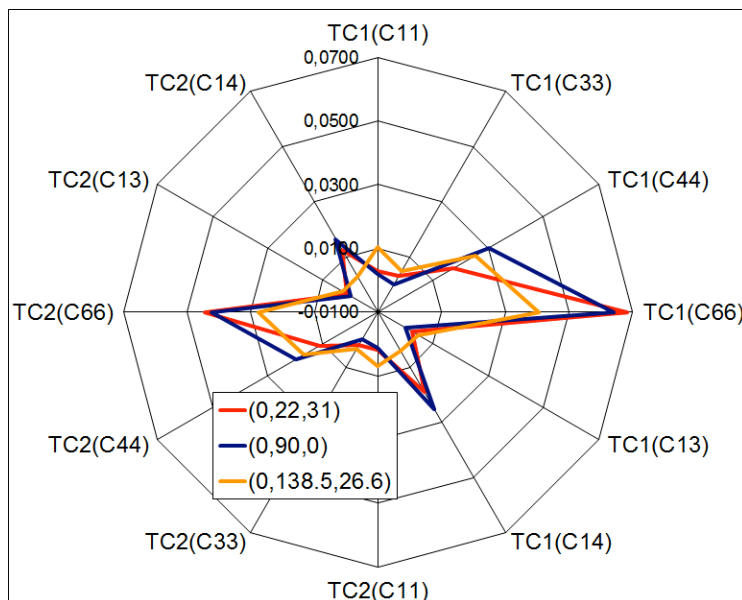


Figure 1.24 : Effet (ΔZ) d'une augmentation de +1 ppm/°C (resp. +1 ppb/°C²) des valeurs de TC₁ (resp. TC₂) sur la fonction d'erreur Z.

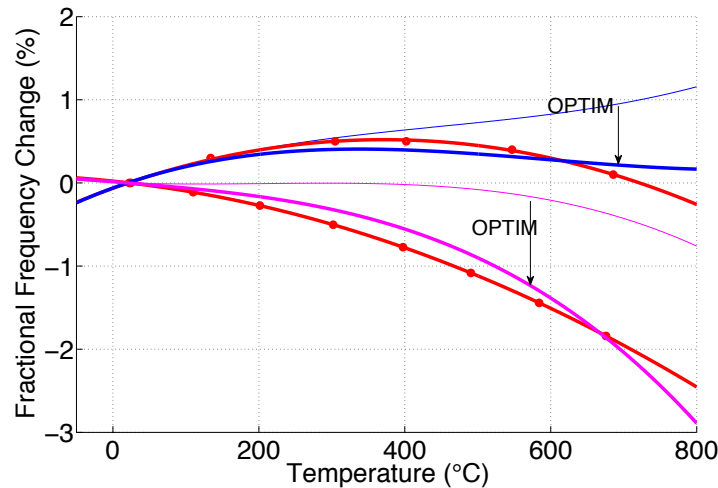


Figure 1.25 : Comparaison entre les données expérimentale (en rouge) et les courbes FFC(T) calculées à partir des données de Malocha³⁶ (traits fins), et après optimisation (traits pleins), pour les directions (0°, 22°, 31°) (en haut) et (0°, 138.5°, 26.6°) (en bas).

5. Stabilité de la surface des cristaux de LGS entre 800 et 1200°C dans l'air

Pour rappel, de nombreuses études ont montré que la langasite subit une dégradation d'ordre chimique à haute température (à 650°C, voire moins) dans des milieux pauvres en oxygène, consistant dans des pertes en éléments gallium et oxygène^{16,19}. Les pertes en gallium sont localisées sur quelques centaines de nanomètres sous la surface du cristal, alors que celles en oxygène s'étendent plus en profondeur (au moins plusieurs microns)³⁸.

Les cristaux de langasite sont a priori plus stables en milieu oxydant, notamment dans l'air, du fait de leur nature d'oxyde. Ainsi, Fritze a pu réaliser dans ces conditions des mesures BAW jusqu'à 1400°C. Il n'est pas possible d'extrapoler ce résultat dans le domaine des SAW car dans ce cas, l'onde ne pénètre que sur quelques microns sous la surface du cristal, la zone du cristal la plus exposée aux conditions environnementales, et donc à d'éventuels phénomènes de dégradation, d'ordre chimique ou topographique, nuisibles à la propagation d'une onde de surface. Très peu de travaux ont été consacrés à l'étude spécifique de la stabilité de la surface des cristaux de LGS à haute température dans l'air. Un des résultats les plus intéressants à ce sujet a été publié par Schulz *et al.* en 2004, qui ont calculé que la surface d'un cristal de LGS placé pendant 100 jours à 750°C dans l'air perd $7 \cdot 10^{15}$ atomes de gallium par cm^2 , ce qui représente, après calcul, la quantité d'atomes de gallium contenue sur une épaisseur de 4 nm de LGS. En conséquence, les auteurs estiment que ce phénomène de dégradation n'est pas préoccupant dans l'optique d'applications BAW²⁰. Nous ne pouvons que souscrire à cette conclusion, et même l'étendre au domaine des SAW : les cristaux de langasite sont suffisamment stables à 750°C

³⁸ T. Aubert *et al.*, IEEE Transactions on UFFC, **59**, pp. 194-197 (2012). DOI : 10.1109/TUFFC.2012.2178

dans l'air pour être utilisés pendant plusieurs mois pour des applications SAW. On peut même élargir ce domaine de stabilité jusqu'à 800°C sur la base du résultat plus empirique obtenu par Pereira da Cunha *et al.*, qui ont mesuré un signal SAW pendant plus de 5 mois sur un dispositif SAW à base de LGS à cette température⁹. On peut cependant légitimement s'interroger sur l'évolution de cette stabilité lorsque les cristaux sont portés à plus haute température. Afin de répondre à cette question, j'ai étudié par MEB, AFM, EDXS et SIMS les évolutions morphologiques et chimiques de substrats de LGS Y-cut (Witcore Company, Jinan, Chine) placés entre 800 et 1200°C dans l'air pendant une semaine.

Les cristaux recuits entre 800 et 1100°C ne montrent aucune modification morphologique détectable au MEB. Seule l'apparition d'une nanostructuration de surface a été observée à l'AFM, induisant une très légère augmentation de la rugosité de 3 à 5-7 nm, insignifiante dans l'optique d'une utilisation SAW (Fig. 1.26). De plus, aucune modification chimique significative n'a été observée sur ces cristaux aussi bien par EDXS (Fig. 1.27) que par SIMS (Fig. 1.28).

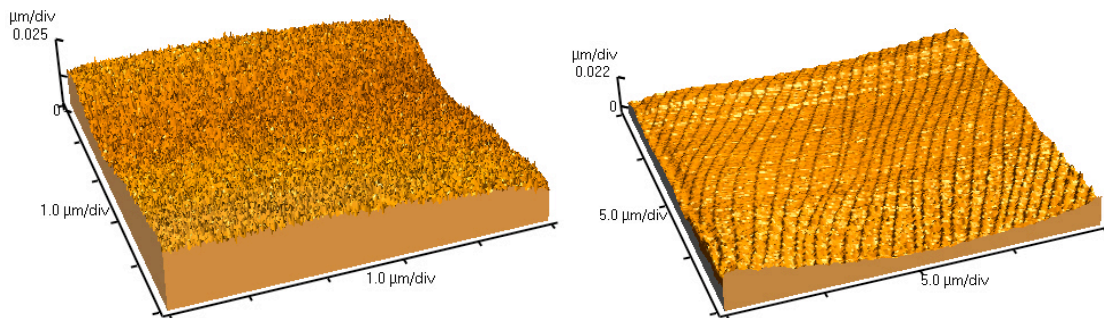


Figure 1.26 : Image AFM de la surface d'un cristal de LGS avant recuit (à gauche), et après une semaine à 1100°C (à droite).

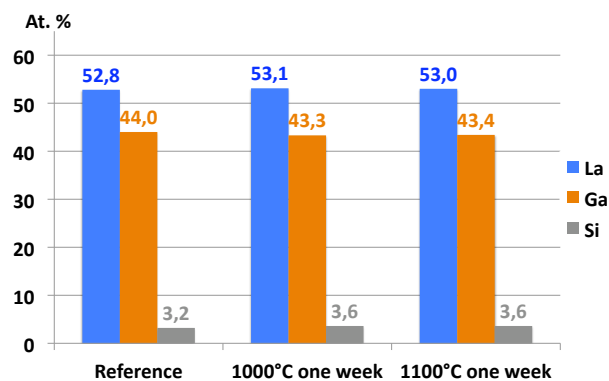


Figure 1.27 : Composition chimique de cristaux de LGS, avant et après recuit, déterminée par EDXS.

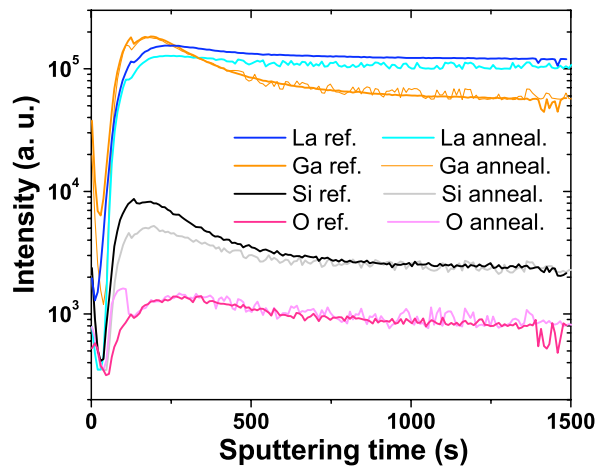


Figure 1.28 : Profil chimique SIMS de cristaux de LGS avant recuit et après 1 semaine à 1100°C

La situation est complètement différente pour les cristaux recuits à 1200°C. La surface de ces échantillons s'est nettement dégradée, présentant de multiples défauts locaux, de forme globalement circulaire, dont le diamètre typique est de l'ordre de la centaine de microns (Fig. 1.29). Il faut noter que nous avons observé la formation de tels défauts à l'issue de recuits à 1200°C d'une durée de 24h seulement, mais que dans ce cas, la densité et la taille des défauts est bien moindre.

L'analyse EDXS effectuée sur les échantillons montrent que la concentration en gallium dans ces défauts est particulièrement faible, notamment en leur centre où cette concentration est environ 10 fois plus petite que pour un cristal de LGS non recuit (44% de gallium en masse hors atomes d'oxygène). En dehors de ces défauts, la composition chimique du cristal ne semble pas significativement altérée. Les mesures AFM montrent que la rugosité au centre de ces défauts atteint une valeur d'environ 400 nm, constituant potentiellement des centres de diffraction significatifs pour des ondes de surface.

La morphologie au centre de ces défauts est très particulière : elle est semblable à un enchevêtrement de micro-aiguilles aux arêtes cristallines (Fig. 1.30). Cette dernière observation suggère que ces défauts sont des zones où cristallise une nouvelle phase pauvre en gallium, ce que l'analyse DRX confirme (Fig. 1.31). L'intensité des réflexions DRX de la phase LGS reste quasiment identique, montrant qu'à l'issue du recuit, l'échantillon reste très majoritairement constitué d'un cristal de langasite. L'identification des nouveaux pics révèle que les aiguilles constituant les défauts visibles à la surface des échantillons sont probablement des cristaux de formule $\text{La}_{14}\text{Si}_9\text{O}_{39}$, un oxyde de lanthane-silicium de structure hexagonale (Tab. 1.3). Cela signifierait que la petite quantité de gallium relevé à l'EDXS au centre des défauts correspond en fait à une zone non détériorée sous-surfacique, située à une profondeur inférieure aux dimensions de la poire d'interaction du faisceau électronique de l'EDXS (de l'ordre du micron).

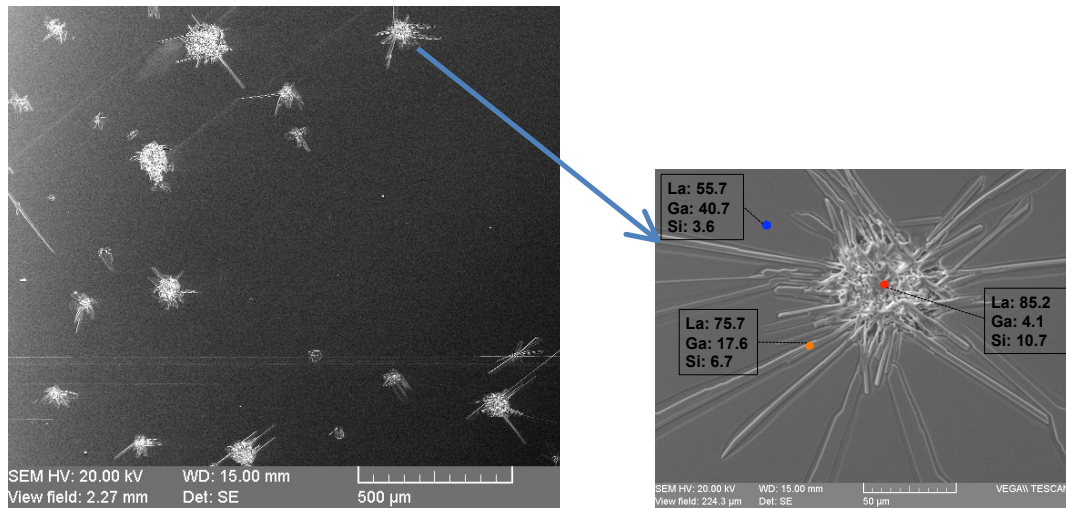


Figure 1.29 : Images MEB de la surface du substrat de LGS à l'issue d'un recuit d'une semaine à 1200°C (les nombres affichés donnent la composition chimique locale (en pourcentage massique sans prise en compte de l'oxygène, difficilement quantifiable à l'EDXS)).

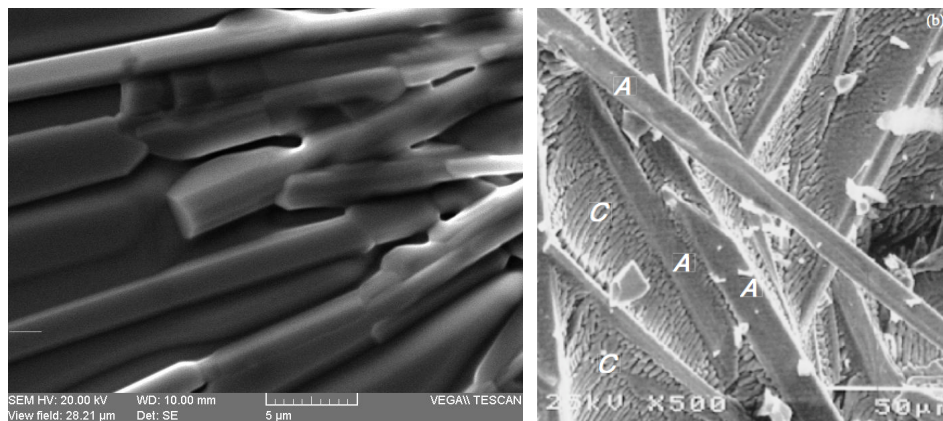


Figure 1.30 : Comparaison entre la morphologie de la zone centrale d'un défaut (à gauche) et celle d'un échantillon de LGS fondu puis trempé (à droite), telle qu'observée par Wang et Uda³⁹ (les zones notée « A » ont été identifiées comme des cristaux de formule $\text{La}_{14}\text{Ga}_x\text{Si}_{9-x}\text{O}_{39-x/2}$).

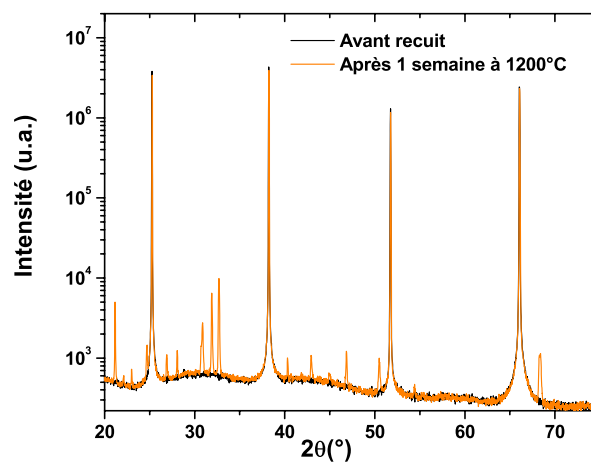


Figure 1.31 : Spectre DRX θ -2 θ d'un substrat de LGS Y-cut avant recuit (noir) et après une semaine à 1200°C dans l'air (orange).

³⁹ S.Q. Wang et S. Uda, J. Crystal Growth, **250**, pp. 463-470 (2003). DOI : 10.1016/S0022-0248(02)02489-2

Tableau 1.3 : Comparaison entre la position des nouveaux pics expérimentaux et celle des pics théoriques de la phase $\text{La}_{14}\text{Si}_9\text{O}_{39}$ ⁴⁰.

20 Pics expérimentaux (°)	21,15	22,12	23,00	24,71	26,90	28,06	30,88	31,89
20 Pics théoriques $\text{La}_{14}\text{Si}_9\text{O}_{39}$ (°)	21,12	22,08	-	24,77	26,96	28,05	30,93	31,89
Famille de plans $\text{La}_{14}\text{Si}_9\text{O}_{39}$	(200)	(111)	-	(002)	(102)	(210)	(112)	(300)

20 Pics expérimentaux (°)	32,69	40,31	42,92	44,90	46,85	50,49	54,41	68,34
20 Pics théoriques $\text{La}_{14}\text{Si}_9\text{O}_{39}$ (°)	32,77	40,61	42,97	45,02	47,05	50,77	-	68,68
Famille de plans $\text{La}_{14}\text{Si}_9\text{O}_{39}$	(202)	(311)	(400)	(222)	(320)	(004)	-	(404)

Une autre possibilité est que ces aiguilles soient en fait constituées d'un oxyde ternaire lanthane-gallium-silicium, de même structure cristalline que le $\text{La}_{14}\text{Si}_9\text{O}_{39}$, et très sous-stœchiométrique en gallium par rapport à la LGS, de formule $\text{La}_{14}\text{Ga}_x\text{Si}_{9-x}\text{O}_{39-x/2}$. Cette phase a été mise en évidence par Wang et Uda en 2003³⁹, en trempant des échantillons de LGS fondus. La morphologie alors obtenue est tout à fait comparable à celle observée au cours de notre étude (Fig. 1.30). De plus, les auteurs ont constaté que les paramètres de maille de cette phase sont très proches de ceux de la phase $\text{La}_{14}\text{Si}_9\text{O}_{39}$ et donc que leurs spectres DRX sont quasiment confondus. Ainsi, si on fait cette fois l'hypothèse que les défauts ont une épaisseur supérieure à la poire d'interaction du faisceau électronique, la fraction de gallium relevée à l'EDXS (4,1%) est celle de la phase $\text{La}_{14}\text{Ga}_x\text{Si}_{9-x}\text{O}_{39-x/2}$. Un rapide calcul amène à conclure que le paramètre x doit être proche de 2. Les aiguilles observées seraient donc des cristaux de formule approximative $\text{La}_{14}\text{Ga}_2\text{Si}_7\text{O}_{38}$.

Cette première partie de l'étude a donc permis de mettre en évidence la grande stabilité de la surface des cristaux de LGS dans l'air jusqu'à 1100°C pour des durées d'au moins une semaine. A partir de 1200°C, des pertes locales en gallium conduisent à la formation d'une nouvelle phase de structure hexagonale, dont la formule, de type $\text{La}_{14}\text{Ga}_x\text{Si}_{9-x}\text{O}_{39-x/2}$, est comprise entre $\text{La}_{14}\text{Si}_9\text{O}_{39}$ et $\text{La}_{14}\text{Ga}_2\text{Si}_7\text{O}_{38}$.

Nous avons ensuite examiné la stabilité de cette surface au cours de recuits plus long, allant jusqu'à un mois, à une température de 1000°C, hautement symbolique. On peut alors cette fois observer la présence de défauts surfaciques (ce qui n'était pas le cas après une semaine à cette même température), beaucoup plus petits que ceux formés à l'issue du recuit d'une semaine à 1200°C, mais en beaucoup plus grand nombre (Fig. 1.32). Une analyse détaillée montre que certains défauts sont semblables, en terme de morphologie et de composition, à ceux observés précédemment (à l'issue du recuit à 1200°C), mais en modèle réduit (leur dimension typique est un ordre de grandeur plus faible).

⁴⁰ Fiche JCPDS n°= 00-049-0443

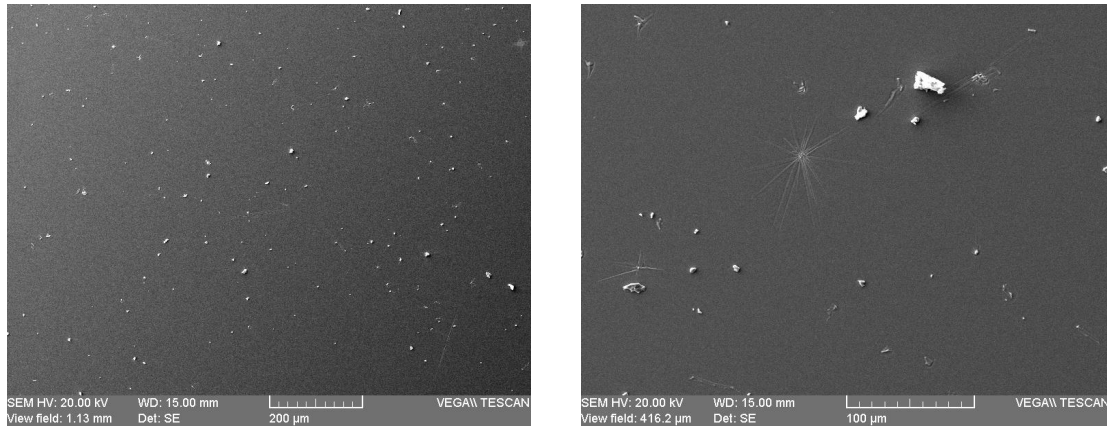


Figure 1.32 : Images MEB de la surface d'un cristal de LGS à l'issue d'un recuit d'un mois à 1000°C.

Les spectres DRX de ces échantillons présentent d'ailleurs quelques pics correspondant à la phase $\text{La}_{14}\text{Ga}_x\text{Si}_{9-x}\text{O}_{39-x/2}$, mais de faible intensité. On remarque également que ces défauts sont un peu plus riches en gallium (Fig. 1.33), mais ce résultat peut être un artefact lié à leurs faibles dimensions.

On peut également observer la présence de nombreux autres défauts surfaciques de nature différente (Fig. 1.33). Ces défauts semblent être des excroissances formées à la surface du cristal. Leur composition chimique est très proche de celle de la langasite. Ces différents éléments suggèrent que ces défauts sont le résultat d'un processus local de recristallisation du cristal.

Afin d'évaluer l'impact de la présence de ces nombreux défauts surfaciques sur les performances SAW du cristal, des lignes à retard de longueur d'onde $28 \mu\text{m}$ ont été fabriquées sur un substrat LGS de référence et sur un autre recuit à 1000°C pendant un mois. Il est important de noter que les électrodes de ces dispositifs sont en aluminium, et que seul le cristal de LGS a été placé à hautes températures, avant la fabrication de ces électrodes. Ces dispositifs ont finalement été caractérisés à température ambiante (Fig. 1.34). Ce mode opératoire a pour objectif d'identifier une modification des performances SAW imputable uniquement à la dégradation des cristaux de LGS.

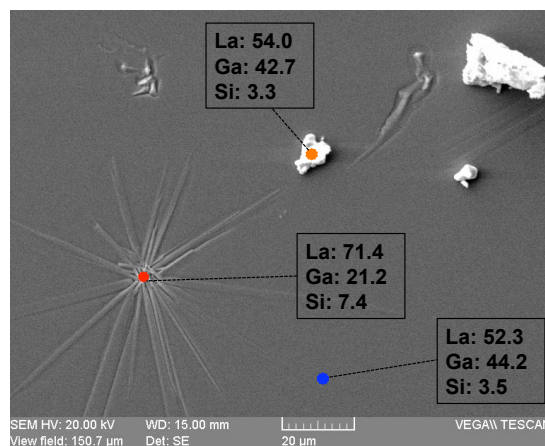


Figure 1.33 : Images MEB de la surface du substrat d'un cristal de LGS à l'issue d'un recuit d'un mois à 1000°C (les nombre affichés donnent la composition chimique locale (en pourcentage massique sans prise en compte de l'oxygène, difficilement quantifiable à l'EDXS)).

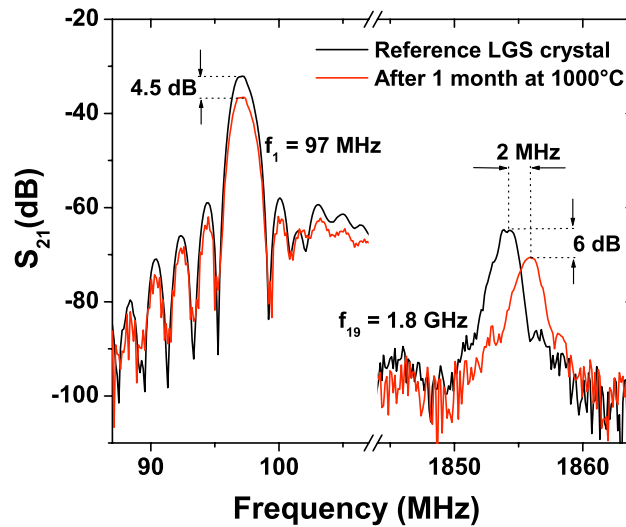


Figure 1.34 : Réponse fréquentielle à température ambiante de lignes à retard SAW (seules les signaux associés aux 1^{ère} et 19^{ème} harmoniques sont montrés ici) fabriquées sur un substrat de LGS de référence (en noir) et un substrat de LGS recuit pendant 1 mois à 1000°C dans l'air.

La géométrie des IDTs a été choisie afin de permettre la génération de nombreuses harmoniques (jusqu'à la 19^{ème} à presque 2 GHz). Il apparaît que les dispositifs fabriqués sur les substrats recuits à 1000°C pendant un mois présentent tous des pertes supérieures de 4-5 dB à ceux fabriqués sur les substrats non-recuits, et ce, indépendamment de la fréquence de travail (Fig. 1.34). On remarque également que les dispositifs fabriqués sur les substrats recuits ont des fréquences de travail supérieures à celles des dispositifs fabriqués sur substrat de référence. Il est important de noter que ce décalage en fréquence, particulièrement problématique pour une application capteur, augmente progressivement avec le rang de l'harmonique, et diminue donc avec la longueur d'onde (Fig. 1.34), ce qui suggère que ce phénomène est lié à une modification des propriétés de la surface du cristal, et donc probablement à l'apparition des défauts étudiés. A une fréquence de travail de 1,85 GHz, ce décalage en fréquence atteint 2 MHz, ce qui correspondrait pour une sensibilité en température de 30 ppm/ $^\circ\text{C}$ par exemple (valeur typique pour un dispositif SAW) à une erreur sur la température mesurée de 30°C environ.

Ainsi, même si l'on sait désormais qu'une application SAW sans-fil n'est guère envisageable avec la LGS au-delà de $650\text{-}700^\circ\text{C}$, ce matériau, de par sa remarquable stabilité de surface (plusieurs mois à 800°C , au moins une semaine à 1000°C), est un substrat piézoélectrique de choix pour l'étude des IDTs à haute température dans l'air. Cette étude demande en effet de pouvoir décorrélérer les éventuelles modifications du signal SAW liées à une dégradation des électrodes et celles qui trouvent leur origine dans la détérioration de la surface du substrat. Cette décorrélation est évidemment plus simple à réaliser avec un substrat montre une grande stabilité à haute température comme la LGS.

Le prochain chapitre de ce manuscrit est précisément dédié à l'étude d'IDTs à base d'iridium déposés, pour les raisons qui viennent d'être évoquées, sur un substrat de langasite.

Chapitre 2.

Développement de transducteurs interdigités à base d'iridium

1. Contexte

Le matériau constitutif des électrodes, encore appelées IDTs (pour *Interdigitated Transducers*), d'un dispositif SAW destiné à fonctionner à hautes températures doit posséder a minima trois qualités :

- il doit être le meilleur conducteur possible. Les matériaux à caractère métallique sont, pour cette raison, une cible privilégiée dans le choix de ce matériau constitutif.

- il doit avoir une température de fusion assez nettement supérieure à la température d'utilisation prévue, ceci afin d'éviter un amollissement excessif, qui conduirait à une augmentation des pertes visqueuses subies par les SAW.

- il doit posséder la plus grande inertie chimique possible : plus la température est élevée, plus la cinétique des réactions chimiques thermodynamiquement possibles est élevée. Dans le cas des métaux, une attention particulière doit être apportée à leur propension à résister à l'oxydation, et notamment à l'oxydation d'extrême surface : il convient en effet de rappeler que l'épaisseur typique des IDTs est de 100 nm.

Assez naturellement, le platine a constitué un matériau de choix pour la réalisation de telles électrodes, pendant environ une décennie (entre 1998 et 2007). Le platine a tout du candidat idéal : c'est en effet un métal dont la température de fusion est égale à 1768°C. Mais c'est surtout le plus inerte des métaux nobles. Sa surface est inoxydable, même à très haute température (plus de 1000°C)¹. Ainsi, de nombreuses études ont été réalisées en utilisant des IDTs de platine^{2,3,4}, en commençant par l'article de référence de Hornsteiner *et al.* de 1998⁵.

Cependant, malgré toutes ces qualités, il apparaît que la température maximale d'utilisation d'IDTs en platine soit de l'ordre de 700°C^{6,7}. En effet, au-delà de cette température, après un temps plus ou moins long, un film de platine continu se transforme en une collection d'îlots séparés les uns des autres, entraînant la perte de la continuité électrique du film (Fig. 2.1). Cette transformation, de nature physique, demande d'autant moins de temps que la température est élevée et que l'épaisseur du film est faible⁸. Ainsi Firebaugh *et al.* constatent que la durée de vie de films de platine à 900°C est multipliée par quatre lorsque leur épaisseur passe de 100 à 200 nm⁹.

¹ J.C. Chaston, *Platin. Met. Rev.*, **8**, pp. 50-54 (1964)

² M.N. Hamidon *et al.*, *IEEE Trans. on UFFC*, **53**, pp. 2465-2470 (2006). DOI : 10.1109/TUFFC.2006.194

³ J. Thiele and M.Pereira da Cunha, *IEEE Trans. on UFFC*, **52**, pp. 545-549 (2005). DOI : 10.1109/TUFFC.2005.1428035

⁴ T. Aubert *et al.*, *Proc. IEEE Ultrasonics Intern. Symp.*, pp. 820-823 (2008). DOI : 10.1109/ULTSYM.2008.0197

⁵ J. Hornsteiner *et al.*, *Proc. IEEE Intern. Freq. Control Symp.*, pp. 615-620 (1998). DOI : 10.1109/FREQ.1998.717964

⁶ I. Shrena *et al.*, *Proc. IEEE Ultrasonics Intern. Symp.*, pp. 209-212 (2008). DOI : 10.1109/ULTSYM.2008.0051

⁷ M. Pereira da Cunha *et al.*, *Proc. IEEE Ultrasonics Intern. Symp.*, pp. 2107 (2007). DOI : 10.1109/ULTSYM.2007.530

⁸ E. Jiran et C. V. Thompson, *J. Electron. Mater.*, **19**, pp. 1153-1160 (1990). DOI : 10.1007/BF02673327

⁹ S.L. Firebaugh *et al.*, *J. Microelectromech. Syst.*, **7**, pp. 128-135 (1998). DOI : 10.1109/84.661395

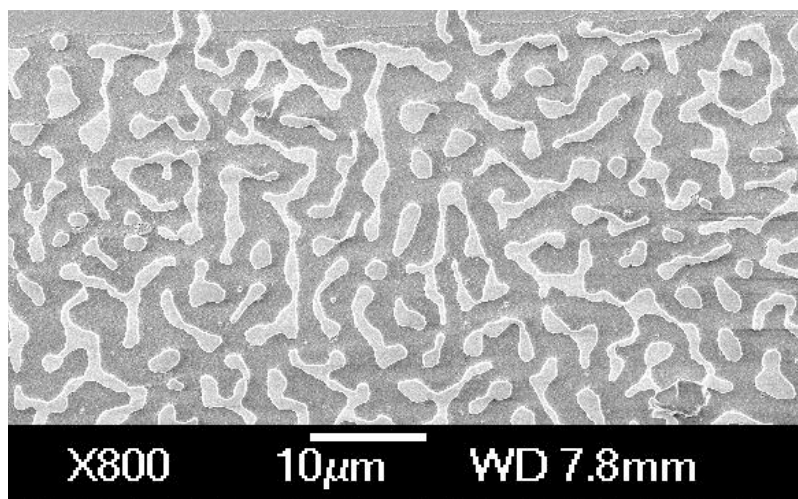


Figure 2.1 : Image MEB d'un film de platine de 100 nm d'épaisseur après 6h de recuit à 1000°C.

J'ai pu comprendre au cours de mes travaux de thèse la nature de cette transformation¹⁰. Celle-ci est spécifique des films minces et est dénommée agglomération. Elle résulte de la nature thermodynamiquement instable des films minces, du fait de la tension de surface plus ou moins importante existant entre le film et le substrat. Un apport d'énergie substantiel (lié par exemple à une augmentation de température) va permettre au film de se réorganiser dans un état plus thermodynamiquement favorable, minimisant l'énergie de surface, consistant dans une collection d'îlots individuels, de forme ellipsoïdale (Fig. 2.2), à l'image de la réorganisation d'une pellicule d'eau sur une surface hydrophobe. Sur la figure 2.1, on voit clairement un certain nombre de ces îlots de dimensions typiques de l'ordre du micromètre. Mis à part ces structures, on voit également sur cette figure un grand nombre d'entités de forme très allongée, présentant plusieurs émaciations sur leur longueur, « comme si » elles étaient sur le point de se fractionner en entités plus petites, de forme plus sphériques. Au niveau microscopique, leur formation passe par une première étape de recristallisation des films, puis la diffusion sur des distances de quelques dizaines de nanomètres des nanocristallites formés. Ce type de diffusion devient significatif pour les métaux à des températures proches d'un seuil empirique, appelé température de Tammann¹¹. Cette dernière est définie comme la moitié de la température de fusion du métal, exprimée en Kelvin. Ainsi, dans le cas du platine, la température de Tammann est de l'ordre de 750°C.



Figure 2.2 : Description schématique du phénomène d'agglomération des films minces.

¹⁰ T. Aubert, Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré (2010)

¹¹ G. Tammann et Q.A. Mansuri, Z. Anorg. Allg. Chem., **126**, pp. 119-128 (1923). DOI : 10.1002/zaac.19231260109

Dans ce contexte, deux solutions peuvent être envisagées pour ralentir le phénomène d'agglomération, et augmenter la durée de vie d'IDTs métalliques :

- la première consiste à ajouter des impuretés dans le film afin de diminuer les coefficients de diffusion du platine. C'est la stratégie qui a été employée avec succès par Mauricio Pereira da Cunha de l'université du Maine (USA) dès 2007⁷ (au moment du début de mes travaux de thèse), et dont les travaux constituent une référence dans le domaine.

- la seconde consiste à utiliser un autre métal noble, ayant une température de fusion sensiblement plus élevée que le platine et donc des coefficients de diffusion intrinsèquement plus faibles. L'iridium, qui présente une température de fusion de 2446°C, et donc une température de Tammann proche de 1100°C, constitue un candidat de choix. C'est cette seconde voie que j'ai suivie.

Décrivons tout d'abord un peu plus en détail l'approche de M. Pereira da Cunha. Celle-ci a initialement consisté dans l'utilisation de films minces d'alliage Pt-10%Rh à la place de films de platine pur, les atomes de Rh jouant alors le rôle d'impuretés. Ce premier essai a été couronné de succès, puisque le film obtenu s'est montré stable à 900°C (dans l'air) pendant quelques heures. Une similitude intéressante peut être relevée entre ce résultat et la supériorité des propriétés mécaniques à haute température des alliages Pt-Rh devant celles du platine pur (notamment en terme de résistance au fluage).

Cette analogie a ensuite été utilisée par Mauricio Pereira da Cunha pour mettre au point une nouvelle solution encore plus avancée. Il est en effet connu que les propriétés mécaniques du platine et des alliages Pt-Rh peuvent être très significativement améliorées en ajoutant de petites quantités d'une phase oxyde, hautement dispersée, au sein du métal¹². Sur cette base, des films minces nanocomposites, constitués de nano-inclusions de zircone ZrO₂ (à hauteur de 12% en masse) dans une matrice de Pt-10%Rh, ont été obtenus par co-évaporation par faisceau d'électrons de cibles de type Pt-Rh d'une part, et Zr d'autre part, sous une pression réduite d'O₂. Ces films, notés Pt-Rh/ZrO₂, ont montré une stabilité remarquable jusqu'à 950°C, sur une durée de quelques heures (Fig. 2.3 & 2.4)¹³. On peut également noter sur la figure 2.4 que ces films présentent, avant recuit, une résistivité relativement élevée, de l'ordre de 500 μΩ.cm. A l'issue d'un recuit à 850°C, cette résistivité diminue jusqu'à une valeur de 200 μΩ.cm environ. Il est très important de garder en tête cette valeur afin de pouvoir la comparer avec la résistivité des films minces à base d'iridium que j'ai pu développer.

Ces films minces nanocomposites Pt-Rh/ZrO₂ ont par la suite montré une durée de vie extrêmement longue à 800°C, permettant de mesurer un signal SAW (par voie filaire) à cette température pendant plus de cinq mois dans l'air (Fig. 2.5)¹⁴. C'est une performance absolument remarquable pour des films d'une centaine de nanomètres d'épaisseur.

¹² G.L. Selman *et al.*, *Platin. Met. Rev.*, **18**, pp. 46-57 (1974)

¹³ S.C. Moulzolf *et al.*, *Proc. of SPIE*, **8066**, art. 806606 (2011). DOI : 10.1117/12.886602

¹⁴ M. Pereira da Cunha *et al.*, *Proc. IEEE Ultrasonics Intern. Symp.*, pp. 205 (2008). DOI : 10.1109/ULTSYM.2008.0050

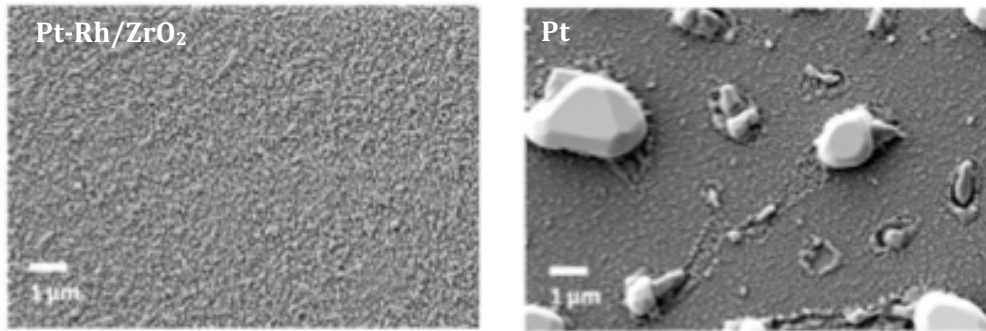


Figure 2.3 : Images MEB de films minces de Pt-Rh/ZrO₂ (à gauche) et de Pt (à droite) à l'issue d'un recuit de 6h à 1000°C¹³.

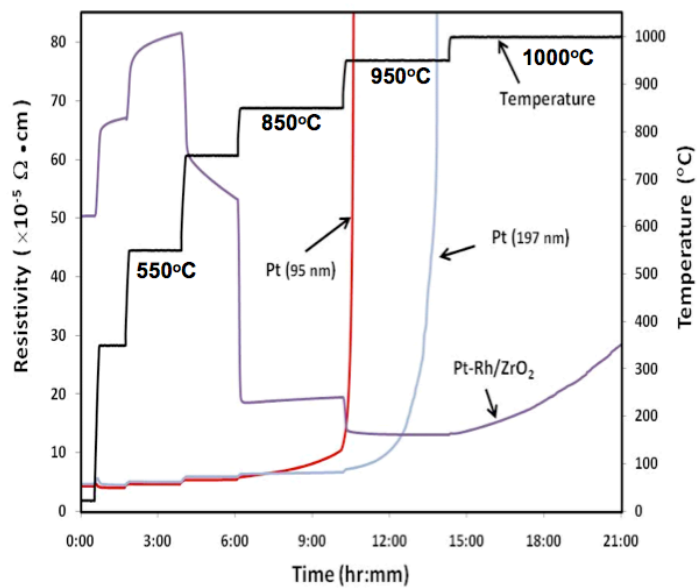


Figure 2.4 : Evolution temporelle de la résistivité électrique de films minces de Pt-Rh/ZrO₂ et de Pt au cours d'un test à haute température. Le profil de température est indiqué par la courbe noire¹³.

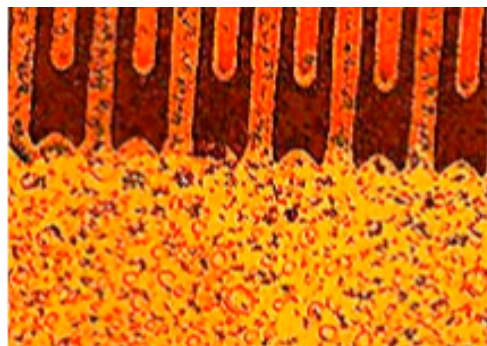


Figure 2.5 : Image au microscope optique d'IDTs de type Pt-Rh/ZrO₂ à l'issue d'un recuit de 5 mois et 15 jours à 800°C. On peut remarquer que la continuité électrique des électrodes est préservée¹⁴.

Cependant, il s'est avéré qu'au-delà de 800°C, la durée de vie de ces films diminue très rapidement, allant d'une dizaine d'heures à 850°C à quelques heures à 1000°C (Fig. 2.6). Mauricio Pereira da Cunha a ensuite testé, entre 2012 et 2016, de nombreux films minces d'alliages, de nanocomposites et de multicouches à base platine¹⁵ : Pt-Co, Pt-Zr, Pt-Ni, Pt-Cr, Pt-Ta, Pt-Ti, Pt-Nb, Pt-Al, Pt-Sn, Pt-Rh/HfO₂, Pt-Rh/Nb₂O₃, Pt-Rh/Y₂O₃, Pt-Rh/RuO₂, Pt-Rh/CeO₂, Pt-Rh/NiO, Pt-Rh/CoO, Pt-Rh/MnO₂, Pt-Rh/Al₂O₃ ... Les films multicouches de type Pt-Ni/Pt-Zr ont montré les meilleures performances, affichant une remarquable stabilité à 1000°C, de plusieurs centaines d'heures¹⁶. On peut voir sur la figure 2.7 l'évolution temporelle de la fréquence centrale d'un dispositif SAW à base de LGS et d'électrodes de type multicouches Pt-Ni/Pt-Zr placé à 1000°C dans l'air. Il apparaît que tout au long du test, qui a duré plus de 160h (soit une semaine), cette fréquence a varié entre 188,44 et 188,54 MHz, soit une fourchette de 100 kHz. Sachant que la coupe de LGS utilisée présentait une sensibilité de l'ordre de 10 kHz/°C à cette température (soit environ 50 ppm/°C), cela représente une incertitude sur la température de ±5°C, comparable à celle des thermocouples.

Ce résultat n'a pu être obtenu qu'au prix d'une structure relativement complexe (Fig. 2.8). En effet, il apparaît qu'à l'approche de 1000°C une réactivité importante s'établit entre les substrats de LGS, utilisés tout au long de ces travaux, et les films minces à base de platine. Quelques essais réalisés sur des substrats de saphir ont montré une bien moindre réactivité entre film et substrat. En conséquence, une couche d'alumine de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur est tout d'abord déposée par ALD sur le substrat de LGS avant le dépôt du film conducteur. Cette couche interfaciale permet de porter la température de stabilité à long terme des films de 900 à 1000°C. Leur durée de vie est encore légèrement étendue par l'utilisation d'une couche de passivation identique déposée sur les IDTs. L'interrogation est alors réalisée par couplage capacitif via une couche épaisse de platine (plusieurs microns d'épaisseur) déposée en surface¹⁷. Notons enfin que l'épaisseur des films testés est assez importante (270 nm) et que leur résistivité est de l'ordre de 100 à 150 μΩ.cm¹⁶.

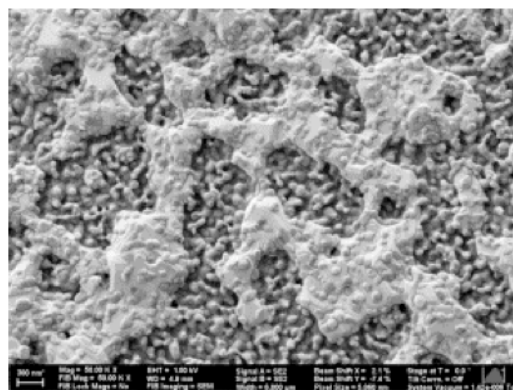


Figure 2.6 : Image MEB d'un film de type Pt-Rh/ZrO₂ à l'issue d'un recuit de 4 heures à 1000°C¹³.

¹⁵ <https://www.osti.gov/biblio/1406890> DOI : 10.2172/1406890

¹⁶ M. Pereira da Cunha *et al.*, Proc. IEEE Ultrasonics Intern. Symp. (2015). DOI : 10.1109/ULTSYM.2015.0028

¹⁷ S.C. Moulzolf *et al.*, Proc. IEEE Ultrasonics Intern. Symp., pp. 255-258 (2013). DOI : 10.1109/ULTSYM.2013.0066

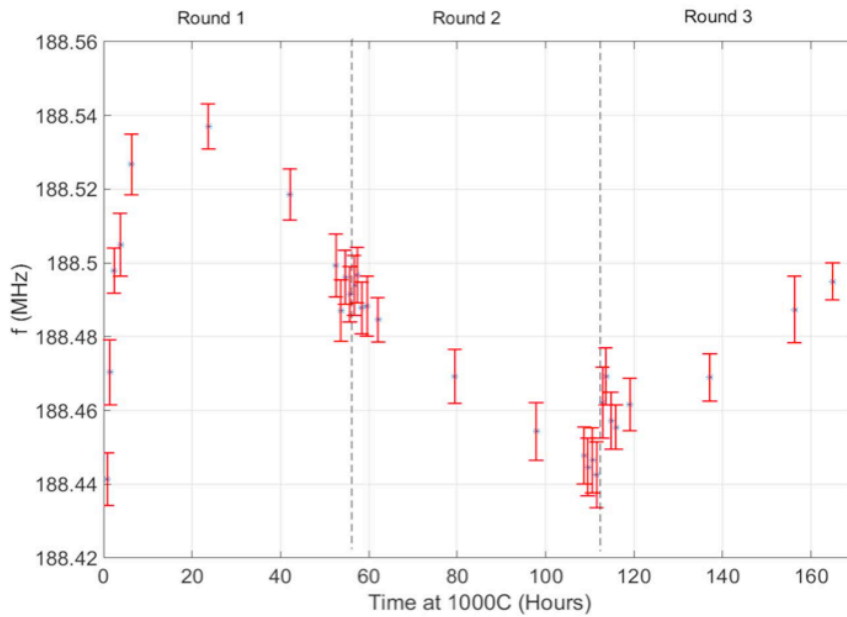


Figure 2.7 : Evolution temporelle à 1000°C de la fréquence centrale d'un dispositif SAW basé sur un substrat de LGS et des IDTs de type multicouche Pt-Ni/Pt-Zr¹⁶.

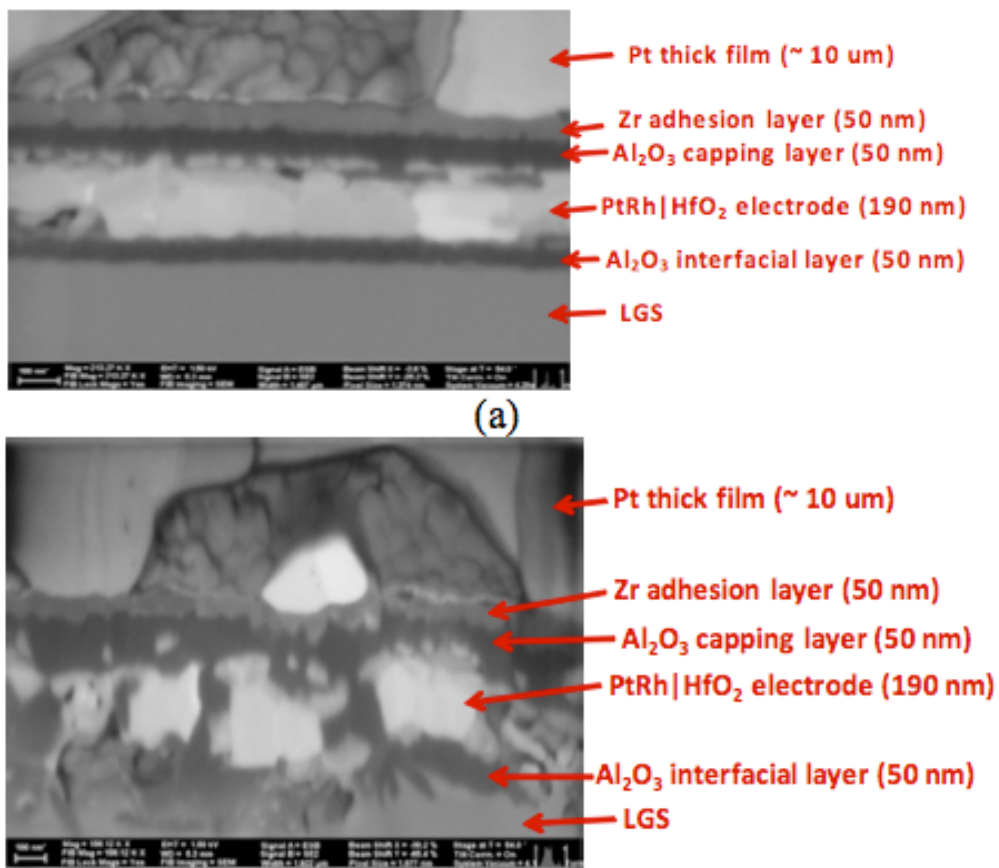


Figure 2.8 : Images MEB (électrons retrodiffusés) de la structure complète, vue de profil, avant (image du haut) et après un recuit de 4h à 1000°C (image du bas). Ici le film conducteur utilisé est de type Pt-Rh/HfO₂¹⁷.

Revenons maintenant à mes propres travaux sur les électrodes. Ceux-ci ont débuté au cours de ma thèse de doctorat en 2008. A ce moment, et jusqu'en 2015, l'état de l'art était constitué par les électrodes nanocomposites de type Pt-Rh/ZrO₂ (décrits dans les pages précédentes) et leur grande stabilité jusqu'à 800°C. L'idée de remplacer le platine par l'iridium comme élément de base d'électrodes novatrices a pu être validée expérimentalement à la fin de ma thèse et pendant mon post-doc au CTR. Ainsi, j'ai pu constater que des électrodes en iridium pur présentaient une résistance aux phénomènes d'agglomération significativement plus importante que leur équivalent en platine (Fig. 2.9). Ces IDTs en iridium pur ont par la suite permis de mesurer un signal SAW sur un dispositif à base de LGS jusqu'à une température de 1140°C (voir chapitre 1). Elles ont également montré une durée de vie d'une soixantaine d'heures à 1050°C sur un substrat bicouche de type AlN/Saphir (voir chapitre 3), subissant finalement le phénomène d'agglomération (Figure 2.10). Ce résultat était prévisible, attendu que la température de Tammann de l'iridium est de 1080°C.

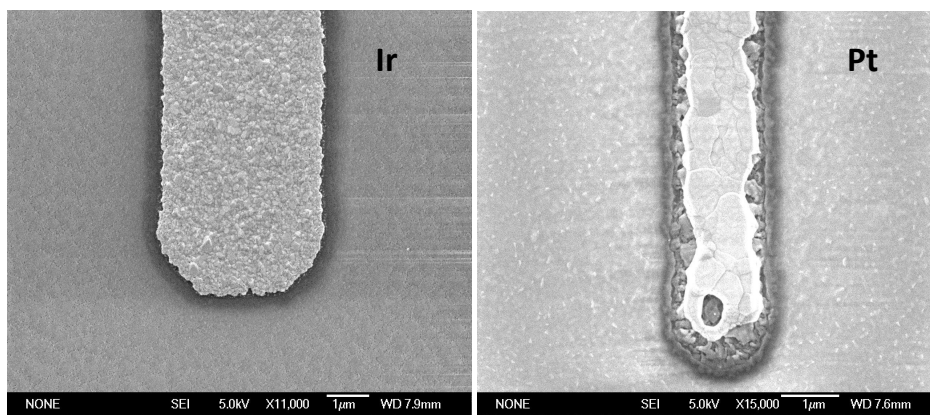


Figure 2.9 : Images MEB de l'extrémité d'un doigt d'IDT en iridium (à gauche) et en platine (à droite) à l'issue d'un recuit de 20h à 900°C, sous pression réduite ($P = 5.10^{-5}$ mbar).

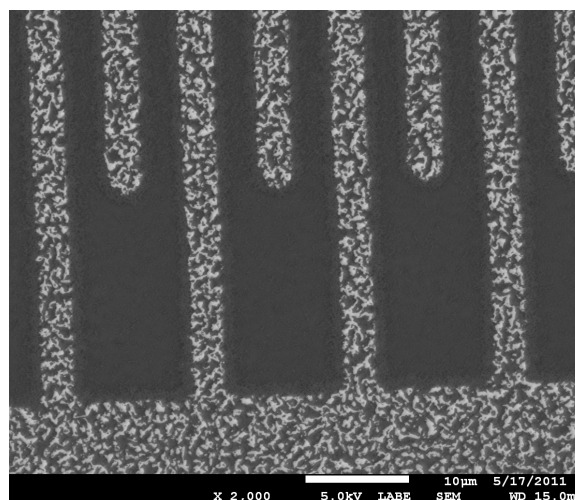


Figure 2.10 : Images MEB (électrons retrodiffusés) d'IDTs en iridium après 60h à 1050°C sous pression réduite ($P = 2.10^{-4}$ mbar)

Ainsi, de « simples » IDTs en iridium pur semblent constituer une solution robuste jusqu'à des températures aussi élevées que 900, voire 1000°C. Malheureusement, si l'iridium fait bien partie des métaux nobles, il est chimiquement moins inerte que le platine. Il subit notamment dans l'air une oxydation qui débute entre 600 et 700°C¹⁸, et s'accélère nettement à 800°C¹⁹. Ainsi, tous les résultats extrêmement prometteurs décrits ci-dessus ont été obtenus sous des pressions allant de 10⁻⁴ à 10⁻⁵ mbar. Ce phénomène n'est cependant pas rédhibitoire pour les applications visées, car l'oxyde formé, de formule IrO₂, est un excellent conducteur, au comportement métallique²⁰ (sa résistivité augmente avec la température). La résistivité de films minces d'IrO₂ peut atteindre des valeurs aussi basses que 37 μΩ.cm²¹. Malheureusement, le domaine thermique d'existence de cet oxyde est très restreint. Il réagit avec l'oxygène entre 900 et 1000°C pour former l'oxyde IrO₃ qui est une espèce gazeuse dans des conditions de pression normales. Ainsi, les électrodes d'iridium se subliment au-delà de 900°C²². L'étude de Richter *et al.* semble même suggérer que ce phénomène débute entre 800 et 900°C¹⁹ (Fig. 2.11). Au moment de mon recrutement comme Maître de Conférences au laboratoire SYMME à Annecy en 2011, j'avais ces éléments bibliographiques en tête, mais je manquais de compétences en métallurgie pour mener à bien un projet de recherche sur cette thématique. Je me suis alors rapproché du professeur Marc Lomello, spécialiste des diagrammes d'équilibre entre phases des systèmes métalliques. Nous avons construit un projet dont l'objectif était le développement d'électrodes en films minces à base d'iridium, capables de résister à l'oxydation, ou alors conduisant à un oxyde au caractère métallique stable jusqu'à 1000°C (une sorte d'IrO₂ « optimisé »). Cette démarche a été pleinement soutenue par l'Université de Savoie, qui nous a accordé 15 000 € de fonctionnement au travers d'appels à projets, et un contrat doctoral en 2013, via l'école doctorale SISEO. Ce contrat est revenu à M. Amine Taguett qui a soutenu sa thèse le 16 novembre 2016.

Notre projet a été fortement influencé par une publication datant de 1999, d'Osamura et Abe²², portant sur l'étude de différents matériaux, dans l'objectif de mettre au point des électrodes de bougies d'allumage « nouvelle génération ». Ces électrodes sont soumises en conditions d'usage à des températures très élevées (800°C en moyenne, avec des pointes jusqu'à plus de 2000°C), dans une atmosphère contenant beaucoup d'oxygène. Elles subissent dès lors un double phénomène d'usure :

- un phénomène physique lié aux très hautes températures atteintes au moment de l'étincelle. Localement, le matériau constituant l'électrode va fondre et ce liquide va être projeté. Ce phénomène est d'autant plus limité que la température de fusion du matériau est élevée.

- un phénomène chimique lié à l'oxydation du matériau constituant l'électrode, ce qui peut aboutir à la formation d'un oxyde isolant, ou d'un oxyde volatil.

¹⁸ M. Lisker *et al.*, *Surface & Coatings Technology*, **201**, pp. 9294-9298 (2007). DOI : 10.1016/j.surfcoat.2007.04.078

¹⁹ D. Richter *et al.*, *Procedia Engineering*, **25**, pp. 168-171 (2011). DOI : 10.1016/j.proeng.2011.12.042

²⁰ Y. Gong *et al.*, *Materials Chemistry and Physics*, **116**, pp. 573-577 (2009). DOI : 10.1016/j.matchemphys.2009.04.039

²¹ Y. Liu *et al.*, *Materials Transactions*, **45**, pp. 3023-3027 (2004). DOI : 10.2320/matertrans.45.3023

²² H. Osamura et N. Abe, *SAE Transactions*, **108**, pp. 1063-1074 (1999).

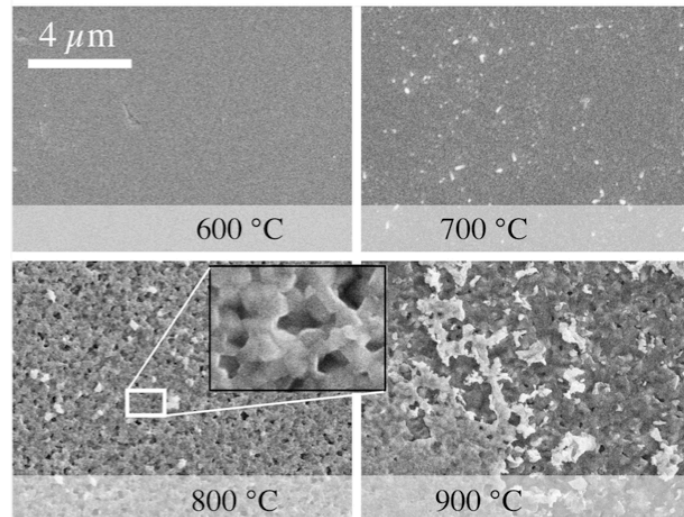


Figure 2.11 : Images MEB d'un film mince d'iridium à l'issue de recuits successifs d'une durée de 6h à différentes températures¹⁹.

Cette situation présente de grandes similitudes avec celle que nous étudions. En effet, les IDTs peuvent subir elles aussi à haute température dans l'air un double phénomène de dégradation :

- un phénomène physique d'agglomération, qui est d'autant plus intense que la température de fusion du matériau constitutif des IDTs est faible.

- un phénomène chimique d'oxydation.

Comme dans le cas des IDTs, le matériau de référence pour la fabrication des bougies d'allumage a longtemps été le platine, pour des raisons évidentes. Osamura et Abe ont étudié un grand nombre de métaux et d'alliages métalliques susceptibles de présenter une résistance à l'usure supérieure à celle du platine, ce qui permettrait *in fine* de commercialiser des bougies d'allumage à hautes performances. Dans la première partie de leur étude, ils comparent le comportement d'une dizaine de métaux purs, et identifient expérimentalement l'iridium comme très prometteur. Ils cherchent ensuite dans un deuxième temps à améliorer la résistance de l'iridium au phénomène d'oxydation. C'est exactement l'objectif de notre projet portant sur les IDTs à bade d'iridium.

Pour cela, Osamura et Abe ont formé des alliages entre l'iridium (90% en masse) et huit autres éléments chimiques : l'aluminium, le chrome, le silicium (tous trois connus pour former des couches de passivation), le palladium, le platine, le rhodium (trois métaux nobles présentant une perte de masse moindre que l'iridium dans l'air à haute température), et enfin le tungstène et le molybdène (métaux réfractaires qui s'oxydent très facilement et pourraient donc « détourner » l'oxygène de l'iridium). Ils ont alors constaté qu'après 100h à 1000°C dans l'air, tous les échantillons ont perdu en masse, sauf ceux basés sur les alliages Ir-Pt et Ir-Rh. Dans ce dernier cas, la masse a même significativement augmenté, probablement du fait de la formation de la couche passivante Rh_2O_3 ²³. Les auteurs ont donc

²³ J.C. Chaston, *Platin. Met. Rev.*, **9**, pp. 51-56 (1965).

décidé de sélectionner l'alliage Ir-Rh, et plus précisément l'alliage Ir-10Rh. Ils ont en effet constaté qu'il était nécessaire d'atteindre 10% de rhodium massique dans l'alliage pour aboutir à une résistance à l'oxydation optimisée. Un taux supérieur n'améliore pas les performances de l'alliage à cet égard, et risque même de détériorer sa résistance au phénomène de dégradation physique, la température de fusion des alliages Ir-Rh diminuant avec le taux de rhodium (Fig. 2.12)²⁴. Ils ont ensuite comparé l'impact d'un test caractéristique de l'industrie automobile sur des électrodes de bougies faites d'iridium pur d'une part et de l'alliage Ir-10Rh d'autre part : le résultat est sans appel (Fig. 2.13).

Afin d'expliquer l'excellente résistance de l'alliage Ir-10Rh vis-à-vis du phénomène de sublimation, Osamura et Abe réalisent des images MEB et des analyses EDXS des échantillons soumis aux différents tests. Ils observent alors la formation en surface, comme cela était prévisible, d'une couche de Rh_2O_3 , qui est un matériau connu pour son caractère passivant (Fig. 2.14).

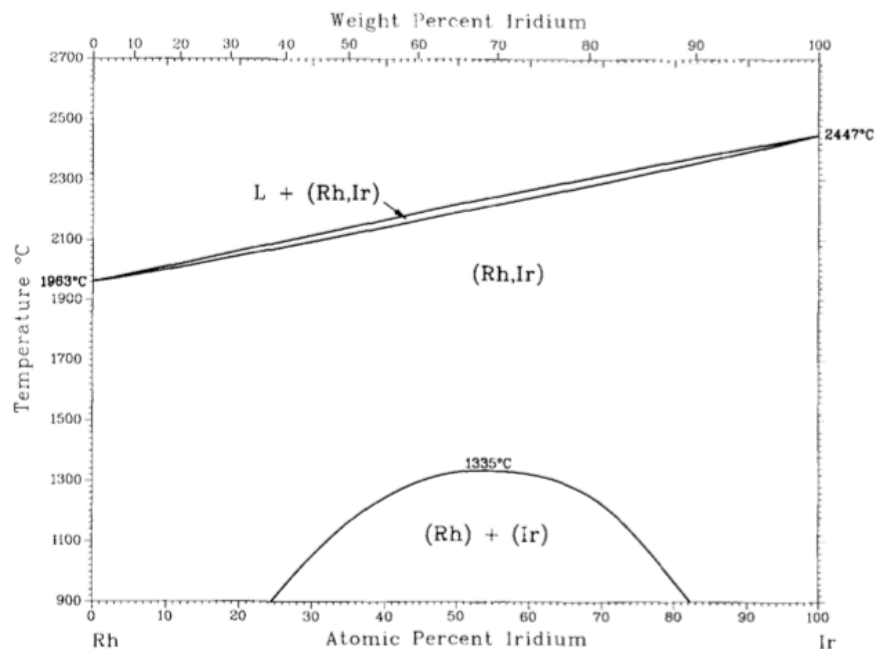


Figure 2.12 : Diagramme binaire du mélange iridium-rhodium²⁴.

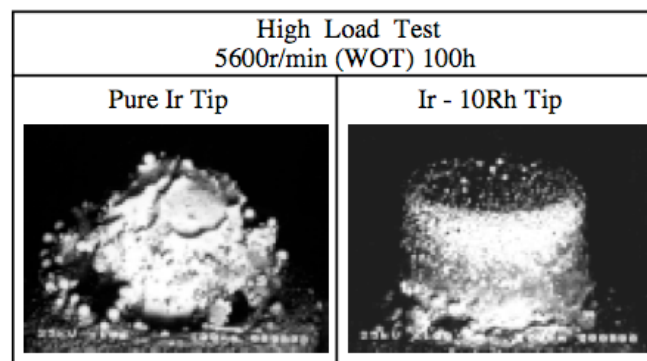


Figure 2.13 : Images MEB d'une électrode de bougie en iridium (à gauche) et en alliage Ir-10Rh (à droite) à l'issue d'un test caractéristique à haute température²².

²⁴ S.N. Tripathi *et al.*, J. Phase Equilib., 12, pp. 606-608 (1991). DOI : 10.1007/BF02645079

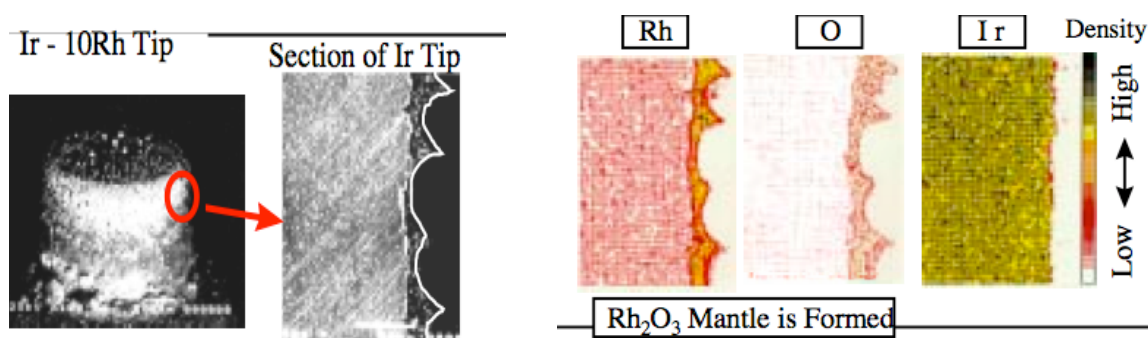


Figure 2.14 : Images MEB d'une électrode basée sur l'alliage Ir-10Rh (à gauche), et analyse EDXS de sa surface (à droite)²².

Les auteurs supposent donc que lorsque cet alliage est exposé à des températures supérieures à 900°C, les atomes d'iridium présents en surface réagissent avec l'oxygène de l'air pour se transformer en IrO_3 volatil : l'iridium quitte la surface. Dans le même temps, le rhodium surfacique s'oxyde pour former une couche de Rh_2O_3 passivante, empêchant ainsi l'oxygène de diffuser plus en profondeur : l'alliage est stabilisé.

A la lumière de l'article d'Osamura et Abe, il nous est apparu que les films minces d'Ir-Rh sont de sérieux candidats pour mettre aux points des IDTs capables d'opérer jusqu'à 1000°C dans l'air. En l'absence de littérature sur le sujet, l'objectif principal de la thèse de M. Taguett consistait à synthétiser des films minces de Ir-Rh de différentes compositions, d'épaisseur typique 100 nm, et d'étudier leur comportement à des températures supérieures à 800°C dans l'air. Cette température de 800°C a été choisie car à la fois les films d' IrO_2 et les films nanocomposites de Pt-Rh/ ZrO_2 , constituant l'état de l'art au moment du début de la thèse de M. Taguett, montrent leurs limites au-delà de ce seuil. Pour rappel, ces films ont été déposés sur des substrats de LGS, pour les raisons évoquées à la fin du premier chapitre de ce manuscrit.

Les prochains paragraphes de ce chapitre décrivent les différents résultats obtenus au cours de cette étude. Le lecteur intéressé pourra également se reporter aux articles suivants :

- **T. Aubert**, J. Bardong, O. Elmazria, G. Bruckner and B. Assouar, "Iridium interdigital transducers for high-temperature surface acoustic wave applications," *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **59**, pp. 194-197, 2012.
- **T. Aubert**, O. Elmazria, J. Bardong, G. Bruckner, B. Assouar, "Is AlN/Sapphire bilayer structure an alternative to langasite for ultra-high-temperature SAW applications?" in Proc. IEEE International Ultrasonics Symposium 2011, Orlando, USA, pp. 2082-2085.
- **T. Aubert**, J. Bardong, O. Legrani, O. Elmazria, M. B. Assouar, G. Bruckner and A. Talbi, "In situ high-temperature characterization of AlN-based surface acoustic wave devices," *J. Appl. Phys.*, **114**, art. no. 014505, 2013.
- A. Taguett, **T. Aubert**, M. Lomello, O. Legrani, O. Elmazria, J. Ghanbaja and A. Talbi, "Ir-Rh thin films as high-temperature electrodes for surface acoustic wave sensor applications," *Sensors and Actuators A*, **243**, pp. 35-42, 2016.
- A. Taguett, **T. Aubert**, O. Elmazria, F. Bartoli, M. Lomello, M. Hehn, J. Ghanbaja, P. Boulet, S. Mangin and Y. Xu, "Comparison between Ir, $\text{Ir}_{0.85}\text{Rh}_{0.15}$ and $\text{Ir}_{0.7}\text{Rh}_{0.3}$ thin films as electrodes for surface acoustic waves applications above 800°C in air atmosphere," *Sensors and Actuators A*, **266**, pp. 211-218, 2017.

2. Contrôle de la stœchiométrie globale des films

Notre étude a débuté par le dépôt de films d'Ir-Rh à l'aide d'un évaporateur par faisceau d'électrons à un seul canon, disponible au laboratoire LMOPS à Metz. Cette technique présente l'avantage de permettre la réalisation de dépôts à partir de quantités de matière relativement limitées, et donc à coûts contenus (la métallurgie des métaux nobles demande d'avoir les reins solides).

Il n'était pas possible avec ce matériel de co-déposer les éléments Ir et Rh pour obtenir un film d'alliage Ir-Rh. Notre stratégie a donc consisté dans un premier temps à préparer au laboratoire SYMME à Annecy des billes d'alliage ayant la stœchiométrie désirée, afin de les utiliser comme cibles dans l'évaporateur par faisceau d'électrons. Ces billes ont été obtenues par fusion au four à arc de pépites d'iridium et de rhodium commercialement disponibles (Fig. 2.15). Les premières billes synthétisées étaient de type $\text{Ir}_{0,7}\text{Rh}_{0,3}$, ce qui correspond à environ 19% de rhodium massique. Cette composition a été choisie afin d'être dans la zone de stabilité des alliages Ir-Rh, mais pas trop près de la limite basse observée par Osamura et Abe (10% de rhodium massique). En effet, le comportement des films d'Ir-Rh n'étant pas connu, nous avons cherché à maximiser l'effet protectif amené par l'élément Rh.

Malheureusement, ce procédé s'est révélé infructueux. En effet, la stœchiométrie des films obtenus est beaucoup plus riche en rhodium que celle des billes. De plus cette stœchiométrie change au cours du dépôt. Ainsi, l'analyse EDXS d'un film de 300 nm d'épaisseur réalisé à partir des billes d'alliage $\text{Ir}_{0,7}\text{Rh}_{0,3}$ montre que les premiers nanomètres déposés contiennent plus de 97% atomique de rhodium, et encore près de 90% à la fin du dépôt. Ce phénomène est très probablement lié au fait que la température de fusion du rhodium (1964°C) est nettement inférieure à celle de l'iridium (2446°C). Le fuseau du diagramme binaire du mélange Ir-Rh (Fig. 2.12) indique ainsi qu'entre *solidus* et *liquidus*, la phase liquide contient plus de rhodium que la solution solide dont elle est issue. On peut supposer que la vapeur obtenue à partir de cette phase liquide s'enrichit encore en rhodium, l'enthalpie de vaporisation de cet élément étant significativement plus faible (493 kJ/mol) que celle de l'iridium (604 kJ/mol). Bien sûr, au fur et à mesure du dépôt, la phase liquide s'appauvrit en rhodium et s'enrichit en iridium, ce qui modifie peu à peu la composition du film. En un mot, tout se passe comme si nous réalisions une distillation du mélange Ir-Rh au cours du dépôt.

Nous avons cependant pu synthétiser par cette méthode deux types de films, présentant les stœchiométries $\text{Ir}_{0,1}\text{Rh}_{0,9}$ et $\text{Ir}_{0,3}\text{Rh}_{0,7}$. Il s'agit donc de films très riches en rhodium, qui ne correspondent pas aux compositions considérées comme les plus prometteuses, c'est à dire celles riches en iridium. Leur étude a cependant amené des éléments de compréhension importants dans le cadre du projet. Par la suite, nous avons opté pour le dépôt de structures multicouches afin de pallier la difficulté rencontrée. Le contrôle des épaisseurs respectives des couches d'iridium et de rhodium permet en effet celui de la stœchiométrie globale du film.

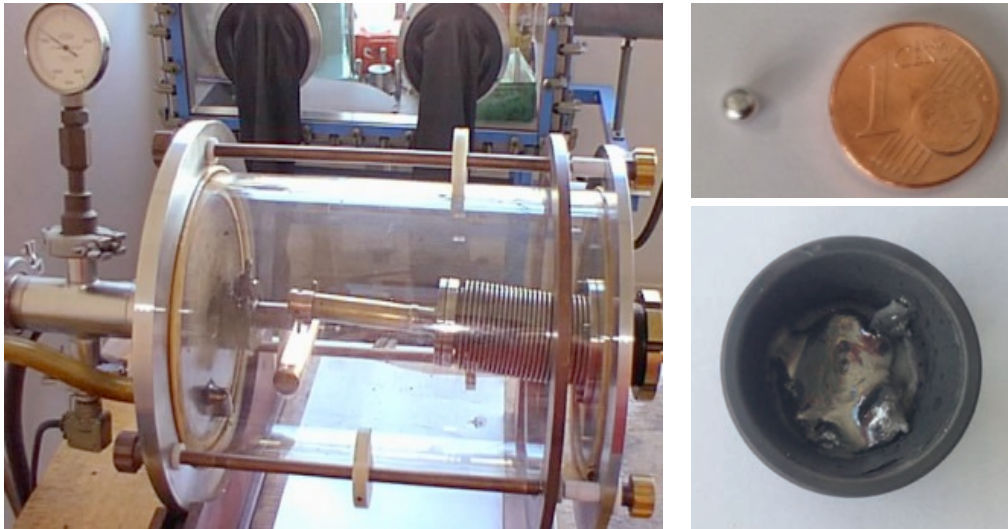


Figure 2.15 : Four à arc du laboratoire SYMME (à gauche), bille d'alliage $\text{Ir}_{0,7}\text{Rh}_{0,3}$ (en haut à droite) synthétisée dans ce four, creuset contenant des billes d'alliage $\text{Ir}_{70}\text{Rh}_{30}$ (en bas à droite) à l'issue d'un dépôt de film par faisceau d'électrons.

En appelant e l'épaisseur d'une nanocouche, ρ sa densité (que l'on prend égale à la valeur tabulée pour des échantillons massiques), n the nombre de moles la constituant, M la masse molaire de l'élément considéré, et S la surface du substrat, on peut écrire :

$$n = \frac{\rho \cdot e \cdot S}{M} \quad \text{donc} \quad \frac{n_{\text{Rh}}}{n_{\text{Ir}}} = \frac{\rho_{\text{Rh}}}{\rho_{\text{Ir}}} \frac{M_{\text{Ir}}}{M_{\text{Rh}}} \frac{e_{\text{Rh}}}{e_{\text{Ir}}} \quad \text{soit numériquement :} \quad \boxed{\frac{n_{\text{Rh}}}{n_{\text{Ir}}} = 1,027 \frac{e_{\text{Rh}}}{e_{\text{Ir}}}}$$

Nous avons ainsi déposé des films multicouches de 120 nm d'épaisseur correspondant tout d'abord à la stœchiométrie $\text{Ir}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$. Dans ce cadre, une étude spécifique sur l'impact de la nanostructure des films a également été réalisée. Pour cela, des échantillons comportant 6, 12 ou 24 nanocouches successivement déposées ont été fabriqués, en maintenant l'épaisseur totale à 120 nm. On peut ainsi voir sur la figure 2.16 une image TEM du profil d'un film multicouche de type $\text{Ir}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$, résultant du dépôt alterné de 6 nanocouches d'iridium de 10 nm d'épaisseur, et de 6 nanocouches de rhodium de même épaisseur.

Ainsi, une première étude sur le comportement à haute température des films de type « alliage », riches en rhodium, de stœchiométrie $\text{Ir}_{0,1}\text{Rh}_{0,9}$ et $\text{Ir}_{0,3}\text{Rh}_{0,7}$, d'une part, et des films multicouches de type $\text{Ir}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$, d'autre part, a été réalisée. Par la suite, le bâti d'évaporation a malheureusement présenté un dysfonctionnement de longue durée. Sur la base des résultats déjà acquis, l'étude a été poursuivie en investissant dans une cible de rhodium de diamètre 50 mm, et en déposant les films par pulvérisation cathodique, en collaboration avec l'Institut Jean Lamour (la cible d'iridium étant déjà disponible dans le bâti utilisé). On s'est alors attaché à étudier les stœchiométries riches en iridium, c'est à dire plus concrètement, des films de type $\text{Ir}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$, $\text{Ir}_{0,7}\text{Rh}_{0,3}$ et $\text{Ir}_{0,85}\text{Rh}_{0,15}$.

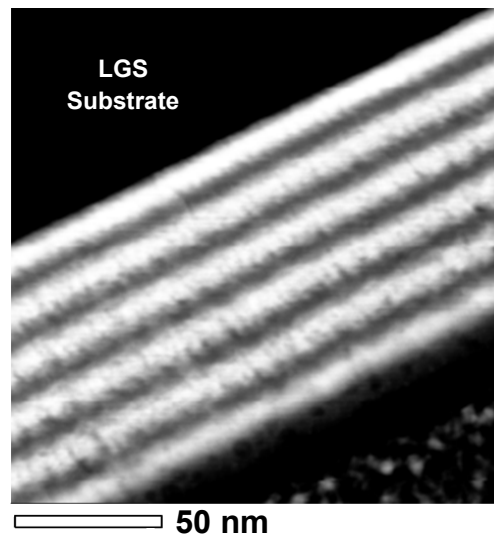


Figure 2.16 : Image TEM du profil d'un film multicouche $\text{Ir}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$, de type 12 x 10 nm.

3. Etude préliminaire du comportement des films à haute température

Afin de tester la robustesse des films étudiés dans la plage 800-1000°C, l'ensemble de ceux-ci a tout d'abord subi un recuit de 100h (soit environ quatre jours) à 800°C dans l'air. L'impact de ce traitement thermique sur les propriétés électriques, la microstructure, la composition chimique et la morphologie des films a été étudié par mesures électriques 4 pointes, DRX, STEM-EDXS, MEB respectivement. Cette dernière technique a notamment permis d'obtenir un premier résultat très important : aucun échantillon ne présente les prémices d'une agglomération à l'issue de ce traitement thermique relativement sévère (Fig. 2.17). Dans les mêmes conditions, des films de platine pur de même épaisseur agglomèrent totalement²⁵.

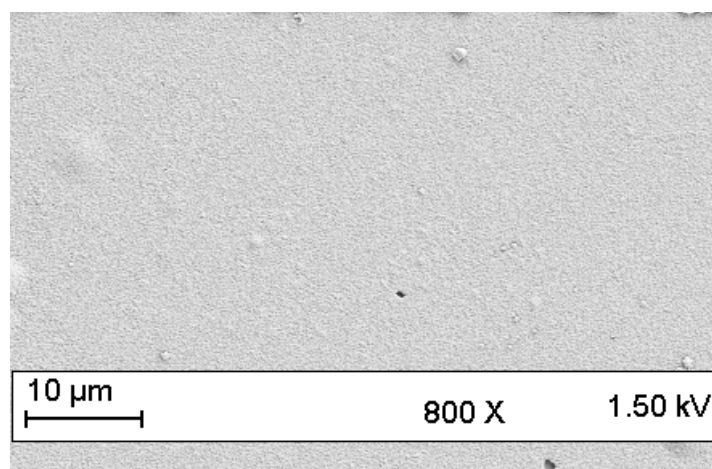


Figure 2.17 : Image MEB de la surface du film multicouche $\text{Ir}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$, de type 12 x 10 nm, à l'issue d'un recuit de 100h à 800°C dans l'air.

²⁵ J. Bardong *et al.*, Proc. IEEE Intern. Freq. Control Symp., pp. 326-331 (2008). DOI : 10.1109/FREQ.2008.4623013

Les tableaux 2.1 et 2.2 résument la nature des différents échantillons déposés par évaporation par faisceau d'électrons et pulvérisation respectivement, ainsi que leur résistivité électrique initiale et finale, et enfin les phases cristallines présentes dans ces films à l'issue du recuit de 100h à 800°C dans l'air. Celles-ci ont été détectées par mesures DRX, dont les figures 2.18, 2.19 et 2.20 donnent un aperçu.

Tableau 2.1 : Nature et propriétés des différents films déposés par évaporation par faisceau d'électrons

Stœchiométrie globale	$\text{Ir}_{0,1}\text{Rh}_{0,9}$	$\text{Ir}_{0,3}\text{Rh}_{0,7}$	$\text{Ir}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$		
Nature	Alliage	Alliage	Multicouches		
Nanostructure initiale	-	-	6 x 20 nm	12 x 10 nm	24 x 5 nm
Résistivité électrique initiale ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	125	117	40	35	25
Résistivité électrique finale ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	21 000	400	189	188	186
Microstructure finale d'après DRX	- Rh_2O_3 - RhO_2 ou IrO_2	- RhO_2 ou IrO_2 - Rh_2O_3	- RhO_2 ou IrO_2 - Traces de Rh_2O_3		

Tableau 2.2 : Nature et propriétés des différents films déposés par pulvérisation cathodique

Stœchiométrie globale	$\text{Ir}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$	$\text{Ir}_{0,7}\text{Rh}_{0,3}$	$\text{Ir}_{0,85}\text{Rh}_{0,15}$
Nature	Multicouches	Multicouches	Multicouches
Nanostructure initiale	12 x 10 nm	6 x (14 nm + 6 nm)	3 x (34 nm + 6 nm)
Résistivité électrique initiale ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	14	14	14
Résistivité électrique finale ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	185	151	100
Microstructure finale d'après DRX	- RhO_2 ou IrO_2 - Traces de Rh_2O_3 - Traces de Ir ou de Rh	- RhO_2 ou IrO_2 - Traces de Ir ou de Rh	- RhO_2 ou IrO_2 - Traces de Ir ou de Rh

Plusieurs informations importantes peuvent être extraites de ces mesures électriques et DRX :

1) La résistivité des films augmente systématiquement pendant le traitement thermique. Cette augmentation s'explique très facilement : l'ensemble des échantillons a été oxydé, partiellement ou totalement, en Rh_2O_3 et/ou IrO_2 et/ou RhO_2 . Plus les échantillons sont initialement riches en Rh, plus ils contiennent d'oxyde de rhodium (III) Rh_2O_3 à l'issue du recuit. Les compositions initialement les plus riches en iridium ne semblent pas en contenir, mais être uniquement constituées d' IrO_2 et/ou de RhO_2 .

Ces deux dernières espèces cristallisent dans une structure tétragonale, et ont des paramètres de maille très proches, si bien que leurs pics de diffraction sont eux-mêmes très voisins. Les pics observés sur les échantillons étudiés sont localisés entre les pics correspondant à ces deux phases, et ne peuvent donc être attribués ni à IrO_2 , ni à RhO_2 . Par contre, les paramètres de maille de cette phase à identifier suivent la loi de Vegard (Fig. 2.21) : on peut donc supposer que les pics observés correspondent à une phase $\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x}\text{O}_2$ de type solution solide à large domaine d'existence.

2) La résistivité finale des films est d'autant plus faible que la quantité initiale d'iridium est importante. Les valeurs obtenues pour les compositions $\text{Ir}_{0,7}\text{Rh}_{0,3}$ et $\text{Ir}_{0,85}\text{Rh}_{0,15}$ sont ainsi du même ordre de grandeur que celles mesurées sur les films multicouches de type Pt-Ni/Pt-Zr, développés par Mauricio Pereira da Cunha, qui montrent une stabilité de plusieurs centaines d'heures à 1000°C ¹⁶.

Ce point est lié au précédent. En effet, l'oxyde de rhodium (IV) RhO_2 de même structure cristalline que l'oxyde d'iridium (IV) IrO_2 , est comme lui un très bon conducteur, au comportement métallique, présentant une résistivité légèrement supérieure, mais qui reste inférieure à $80 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ ²⁶. On peut donc supposer que la solution solide $\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x}\text{O}_2$ possède les mêmes propriétés électriques, avec une résistivité très limitée, variant entre environ $40 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour $x = 1$ et $80 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour $x = 0$. Par contre, l'oxyde de rhodium (III) Rh_2O_3 est un isolant dont la résistivité est proche de $10^6 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ ²⁶.

3) Un point très intéressant concerne la stabilité de la phase $\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x}\text{O}_2$ à partir de 800°C . En effet, Kato *et al.* ont montré que des films d'oxyde de rhodium (IV) RhO_2 de 200 nm d'épaisseur s'oxydent totalement en oxyde de rhodium (III) Rh_2O_3 , isolant, entre 700 et 800°C ²⁶. Ce phénomène ne s'observe pas sur nos échantillons : la solution solide $\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x}\text{O}_2$ est stable jusqu'au moins 800°C .

4) On observe dans le cas des films de type $\text{Ir}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$ que la nanostructure des films ne semble pas avoir d'influence sur la valeur finale de la résistivité, ni sur sa composition. De plus, on observe également sur ces films $\text{Ir}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$ que si la technique de dépôt utilisée a une influence sur la résistivité initiale des films (les films déposés par pulvérisation présentent des grains plus gros et donc une résistivité plus faible), celle-ci n'a par contre aucune influence sur sa valeur finale. C'est un point très important, lié au précédent, qui permet de faire le lien entre les deux études successivement menées : celle sur les échantillons déposées par évaporation, et celle sur ceux déposés par pulvérisation.

5) Les échantillons déposés par pulvérisation présentent toujours à l'issue du recuit une petite quantité d'iridium et de rhodium sous forme métallique, contrairement aux échantillons déposés par évaporation. Ces traces disparaissent lorsque l'on prolonge le recuit (voir paragraphe suivant), et n'ont pas d'influence significative sur la résistivité des films. Nous pensons que ce phénomène de persistance temporaire est tout simplement lié à la taille initiale des grains : les grains plus gros dans le cas de la pulvérisation présentent une cinétique d'oxydation plus longue que les grains plus petits obtenus par évaporation.

²⁶ K. Kato *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., **40**, pp. 2399-2402 (2001). DOI : 10.1143/JJAP.40.2399

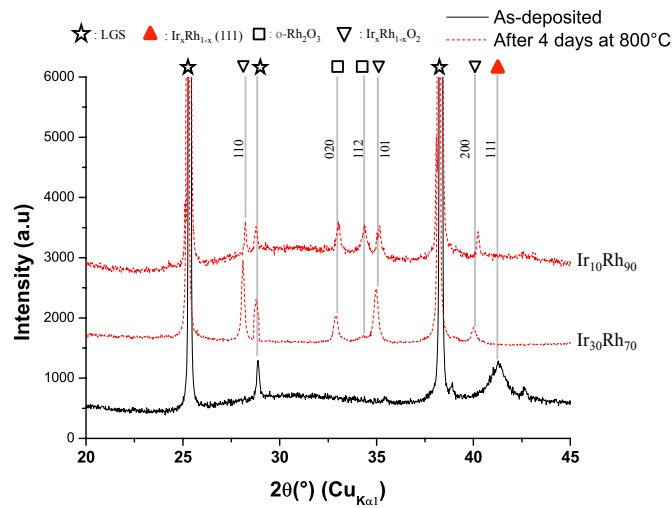


Figure 2.18 : Spectres DRX initiaux et finaux des films de type alliage $\text{Ir}_{0.1}\text{Rh}_{0.9}$ et $\text{Ir}_{0.3}\text{Rh}_{0.7}$.

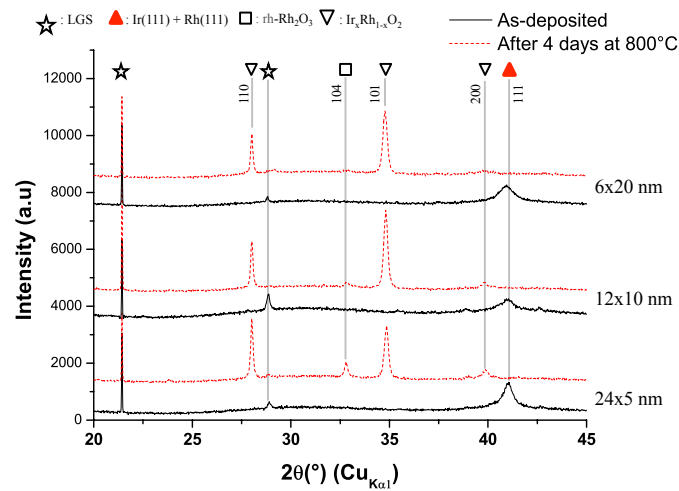


Figure 2.19 : Spectres DRX initiaux et finaux des films $\text{Ir}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}$ de différentes nanostructures.

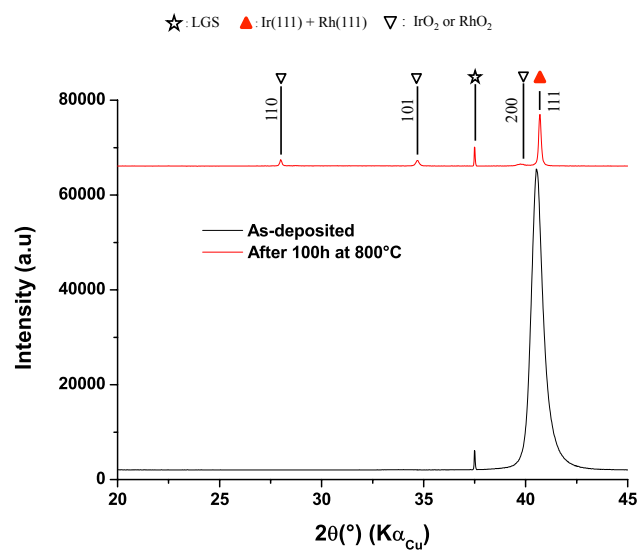


Figure 2.20 : Spectre DRX initial et final du film $\text{Ir}_{0.85}\text{Rh}_{0.15}$.

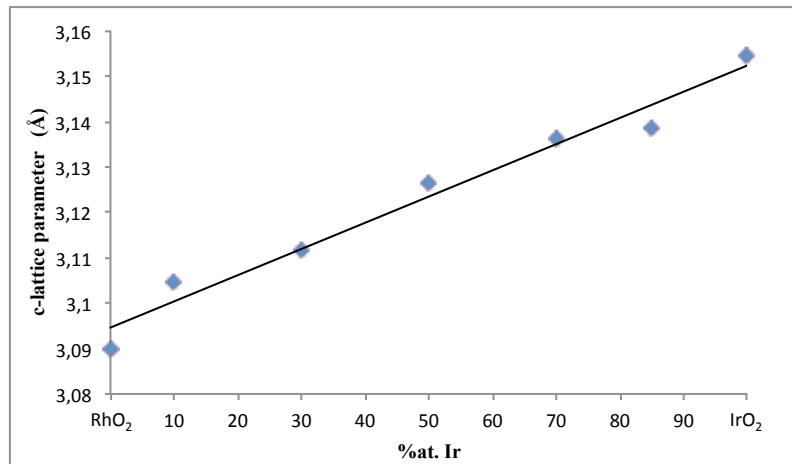


Figure 2.21 : Evolution du paramètre de maille c de la phase tétragonale identifiée dans les films recuits, en fonction du pourcentage atomique initial d'iridium.

Les images obtenues au TEM permettent finalement d'affiner et de mieux comprendre ces résultats. On y observe tout d'abord qu'à l'issue du recuit les structures multicouches perdent totalement la nanostructuration initiale (Fig. 2.22), ce qui explique que cette dernière n'a pas d'influence sur les propriétés électriques des films recuits. Par extension, on peut également supposer que des films de type alliage conduiraient aux mêmes résultats que les films multicouches étudiés.

On constate de plus, par analyse STEM-EDXS la formation d'une couche surfacique de Rh₂O₃, comme l'étude d'Osamura et Abe, réalisée sur des échantillons massiques d'alliages Ir-Rh, le suggérait²². Cependant, cette couche ne joue pas le rôle passivant attendu. En effet, la couche sous-jacente est une couche oxyde, celle-là même détectée par DRX, c'est à dire la phase en solution solide Ir_xRh_{1-x}O₂. L'analyse STEM-EDXS montre en effet que cette couche est constituée de grains, dont les dimensions typiques sont de l'ordre de la centaine de nanomètres, contenant à la fois les éléments iridium, rhodium et oxygène.

On remarque également que l'épaisseur des films passe de 120 nm à 250-300 nm à l'issue du recuit, ce qui est logique car la masse du film augmente lors du processus d'oxydation, tandis que sa densité diminue du fait du changement de phase. En effet, l'iridium et le rhodium métal présentent une densité de 22 et de 12,4 respectivement, alors que les densités de l'IrO₂ et du RhO₂ sont de 11 et 6,7 respectivement. Au passage, les épaisseurs déterminées au TEM ont permis de calculer la résistivité des films suite aux mesures de résistance effectuées par la méthode des 4 pointes.

Par ailleurs, l'épaisseur de la couche surfacique de Rh₂O₃ est d'autant plus grande que la quantité initiale de rhodium est importante. Ainsi cette épaisseur est de 50 nm pour les films Ir_{0,5}Rh_{0,5} (Fig. 2.22), 15 nm pour les films Ir_{0,7}Rh_{0,3} et 5 nm pour les films Ir_{0,85}Rh_{0,15} (Fig. 2.23). On comprend donc que cette phase devient très difficile à détecter par DRX pour les échantillons initialement riches en iridium.

Enfin, on peut remarquer sur les images TEM réalisées sur les films déposés par pulvérisation, et par le biais de l'analyse STEM-EDXS (Fig. 2.24), la présence de quelques grains d'iridium métal à l'issue du recuit, qui expliquent la persistance du pic correspondant dans le spectre DRX (Fig. 2.20).

En conclusion, cette étude préliminaire a permis d'avoir un premier aperçu du potentiel des films minces d'Ir-Rh pour les applications SAW à haute température. On a ainsi constaté que l'ensemble des échantillons est totalement, ou quasi totalement, oxydé à l'issue de 100h de recuit à 800°C dans l'air : on ne retrouve pas sur les films minces les résultats obtenus par Osamura et Abe sur les échantillons Ir-Rh massifs. De plus, la nanostructure des films multicouches est totalement perdue. Les films recuits sont constitués d'une couche superficielle de Rh_2O_3 très résistive et d'une couche sous-jacente de $\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x}\text{O}_2$ conductrice. La couche superficielle de Rh_2O_3 est d'autant plus épaisse, et donc la résistivité finale des films plus grande, que la quantité initiale de rhodium est importante. Son épaisseur devient très faible (quelques nanomètres) pour les échantillons riches en iridium, si bien que ces derniers présentent une résistivité électrique de l'ordre de 100 à 150 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, ce qui est comparable aux valeurs mesurées sur les films à base platine développés par M. Pereira da Cunha qui constitue l'état de l'art dans le domaine des applications SAW à hautes températures.

Sur cette base, il reste une question importante :

ces films que l'on peut noter $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x}\text{O}_2$ (avec $x \geq 0,7$), ont-ils, à 800°C et au-delà, une durée de vie plus longue que de simples films d'oxyde d'iridium IrO_2 , qui présentent quant à eux une résistivité électrique encore plus faible, qui peut descendre, après optimisation, jusqu'à environ 50 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$?

Nous allons nous attacher à répondre à cette question dans le paragraphe suivant.

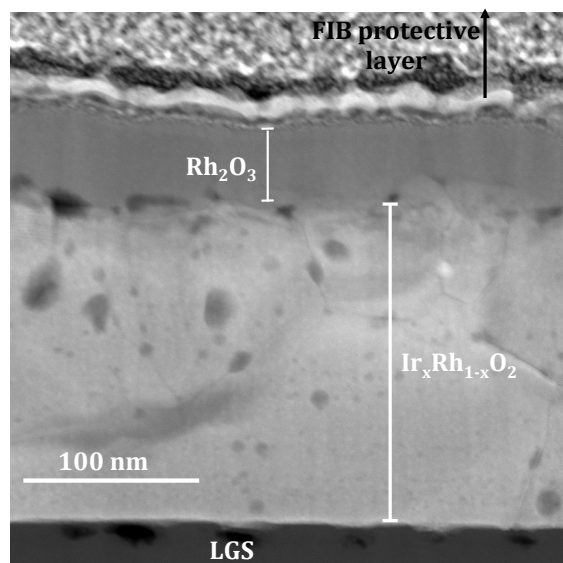


Figure 2.22 : Image TEM du profil d'un film $\text{Ir}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$ de type 12 x 10 nm

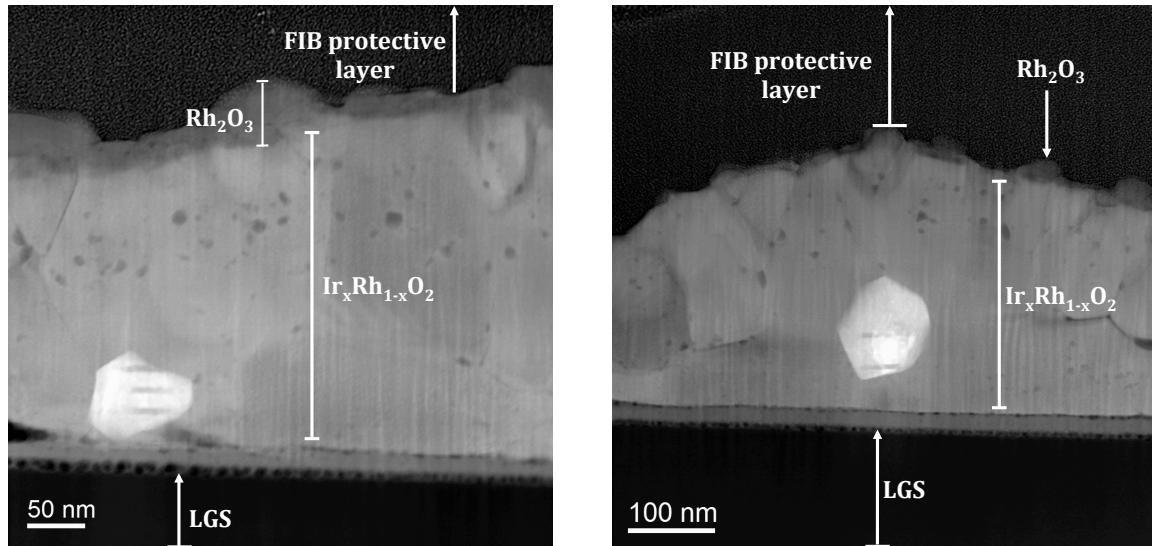


Figure 2.23 : Images TEM du profil d'un film Ir_{0,7}Rh_{0,3} (image de gauche) et Ir_{0,7}Rh_{0,3} (image de droite).

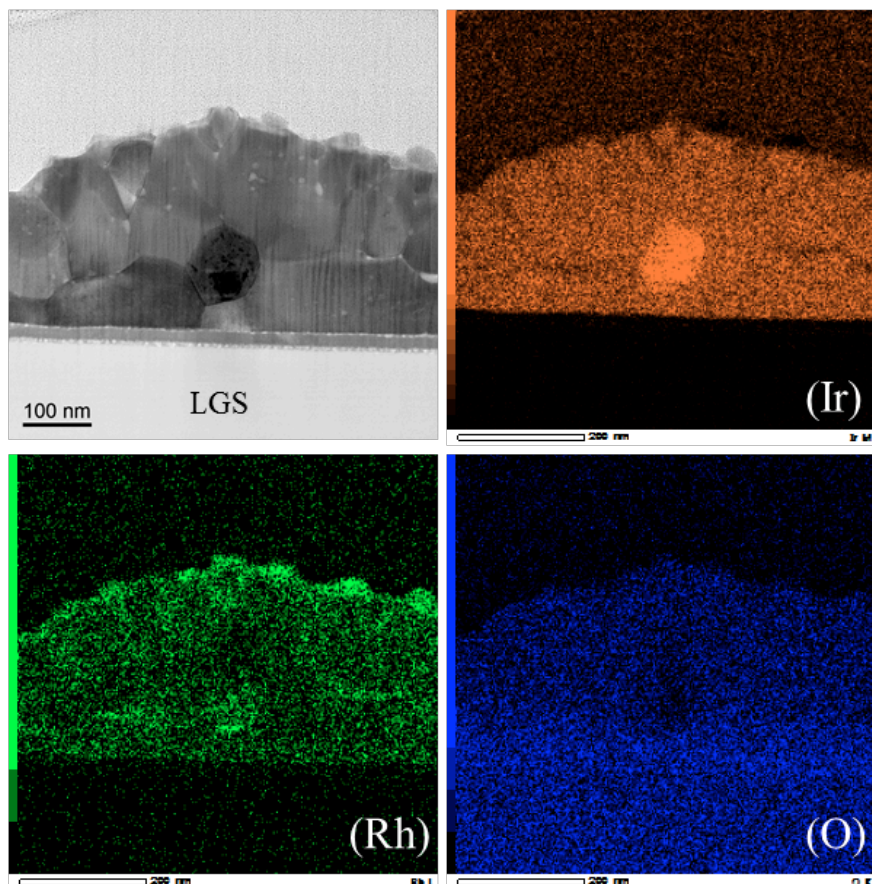


Figure 2.24 : Image TEM du profil d'un film Ir_{0,85}Rh_{0,15} après 4 jours à 800°C dans l'air, et cartographie STEM-EDXD associée, pour les éléments Ir, Rh et O.

4. Stabilité à long terme des films $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x}\text{O}_2$: intérêt de l'ajout de rhodium

Afin de comparer les performances des films $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x}\text{O}_2$ et IrO_2 en termes de durée de vie à 800°C et au-delà, des films minces de type Ir, $\text{Ir}_{0,85}\text{Rh}_{0,15}$ et $\text{Ir}_{0,7}\text{Rh}_{0,3}$ ont subi deux types de traitement thermique :

- le premier consiste en trois recuits successifs à 800°C dans l'air : un premier de 4 jours, un second de 7 jours, et un dernier de 7 jours également.

- le second est constitué d'un premier recuit de 4 jours à 800°C , suivi d'un second de 7 jours à 900°C , toujours dans l'air.

Entre chaque recuit, la résistance électrique et la microstructure des films sont évaluées par mesures électriques 4 pointes et DRX respectivement.

Les mesures DRX effectuées sur les trois échantillons à l'issue des différents recuits à 800°C donnent des résultats assez semblables : les films subissent une forte oxydation, si bien que la quantité d'iridium et de rhodium métal est devenue très réduite après 4 jours à 800°C , et extrêmement faible après 11 jours à cette même température (Figs. 2.25 & 2.26).

L'étude réalisée sur les films d'Ir pur est notamment remarquable : on constate après 4 jours à 800°C la présence d'un pic significatif à $2\theta \approx 28^\circ$, qui correspond à la réflexion (110) de l'oxyde d'iridium IrO_2 (Fig. 2.25). Le pic à $2\theta \approx 41^\circ$ correspondant à la réflexion (111) de l'iridium métal est quant à lui toujours présent, mais avec une largeur bien plus faible qu'au départ, ce qui indique qu'un processus de recristallisation des grains d'iridium a eu lieu pendant cette première étape de traitement thermique. Au passage, cette recristallisation ne s'est pas accompagnée d'une augmentation d'intensité de ce pic car la quantité de matière d'iridium métal a diminué dans le même temps, du fait de l'oxydation.

Après 11 jours, et plus encore après 18 jours à 800°C , alors que le pic à $2\theta \approx 41^\circ$ a quasiment disparu, indiquant une oxydation totale de l'iridium métal, l'intensité du pic à $2\theta \approx 28^\circ$, qui correspond à la réflexion (110) de l'oxyde d'iridium IrO_2 , n'a pas augmenté et a même eu tendance à légèrement diminuer : il semblerait que la quantité d'oxyde d'iridium IrO_2 diminue avec le temps, ce qui signifie que le processus de sublimation de ce composé est déjà actif à 800°C dans l'air, avec une cinétique relativement lente cependant. Ces hypothèses sont confirmées par les mesures électriques réalisées sur ces échantillons. On voit notamment sur la figure 2.27 qu'entre le 11^{ème} et le 18^{ème} jour de recuit, la résistance électrique du film mince initialement constitué d'iridium pur continue à augmenter, alors que les mesures DRX indique que le processus d'oxydation est déjà terminé (Fig. 2.25), ce qui suggère que l'épaisseur du film a légèrement diminué dans cet intervalle de temps.

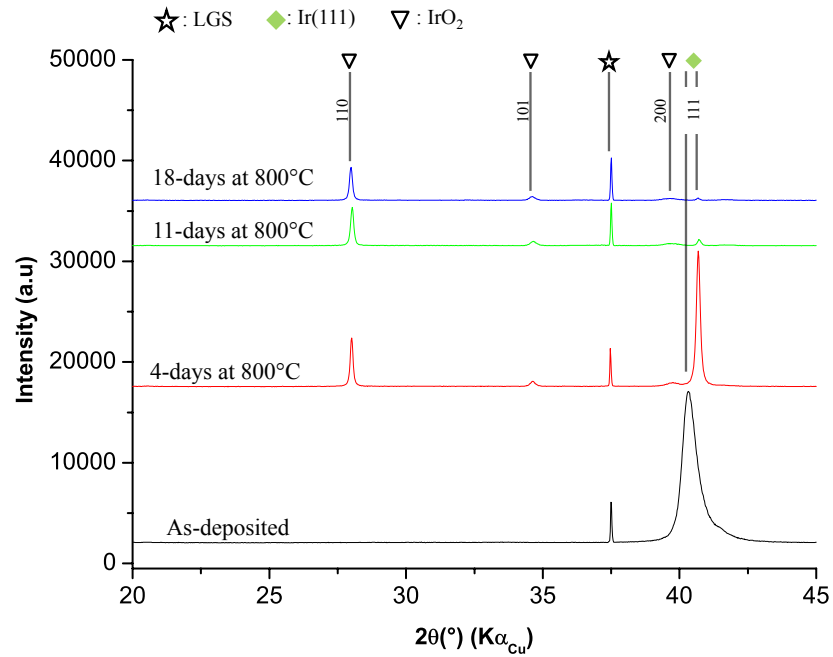


Figure 2.25 : Spectres DRX des films d'iridium pur à l'issue des recuits successifs réalisés à 800°C.

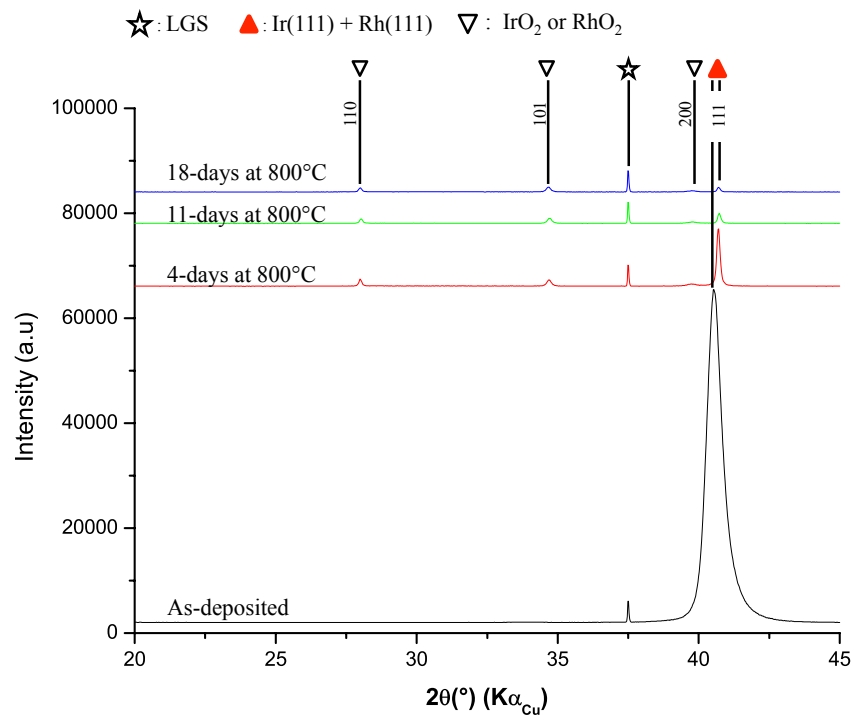


Figure 2.26 : Spectres DRX des films de type $\text{Ir}_{0,85}\text{Rh}_{0,15}$ à l'issue des recuits successifs réalisés à 800°C.

La comparaison des mesures électriques réalisées sur les trois échantillons permet de mettre en évidence tout l'intérêt d'ajouter du rhodium aux films d'iridium, et ce dès 800°C. Les trois échantillons présentent une résistance électrique extrêmement proche après dépôt. A l'issue du premier recuit de 4 jours à 800°C, cette dernière augmente pour les trois films du fait du phénomène d'oxydation mis en évidence par les mesures DRX, mais pas dans les mêmes proportions. La

résistance électrique est effet multipliée par 2 dans le cas des films d'Ir, par 3 pour les films d' $\text{Ir}_{0,85}\text{Rh}_{0,15}$ et enfin par 4,5 pour les films d' $\text{Ir}_{0,7}\text{Rh}_{0,3}$ (Fig. 2.27). Cette hiérarchie est conforme à celle des résistivités des films d' IrO_2 et de $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x}\text{O}_2$ respectivement formés. On constate cependant que cette hiérarchie des résistances est remise en cause lorsque le recuit à 800°C est prolongé. En effet, la résistance des films initialement constitués d'iridium pur continue à augmenter entre le 4^{ème} et le 18^{ème} jour de recuit, alors que celle des films d' $\text{Ir}_{0,85}\text{Rh}_{0,15}$ est quasiment stabilisée et celle des films d' $\text{Ir}_{0,7}\text{Rh}_{0,3}$ l'est parfaitement. En conséquence, à l'issue du 11^{ème} jour de recuit, les films d' $\text{Ir}_{0,85}\text{Rh}_{0,15}$ sont devenus plus conducteurs que les films d'Ir, et à l'issue du 18^{ème} jour, les films d' $\text{Ir}_{0,7}\text{Rh}_{0,3}$ présentent une résistance comparable à celle des films d'Ir. Il semble, sur la base de ces résultats, que les films d' IrO_2 soient sensibles au phénomène de sublimation à 800°C , alors que les films de $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x}\text{O}_2$ ne le sont pas, ou alors beaucoup moins. C'est un résultat très intéressant d'un point de vue applicatif, mais également d'un point de vue fondamental : alors que ni les films minces de RhO_2 , ni les films de IrO_2 ne sont stables à 800°C dans l'air, les films de type $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x}\text{O}_2$ le sont. Cette stabilité peut être intrinsèque à la couche d' $\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x}\text{O}_2$, ou être liée à la couche surfacique de Rh_2O_3 , même si l'épaisseur de cette dernière est très limitée : elle n'est que de 5 nm pour $x = 0,85$ et 15 nm pour $x = 0,7$.

Ce phénomène de stabilisation des films d' IrO_2 par l'ajout de rhodium est pleinement confirmé et même amplifié lorsque la température de recuit est portée à 900°C . Dans ces conditions, le phénomène de sublimation subi par l'oxyde d'iridium IrO_2 s'accélère, si bien qu'après 7 jours à 900°C (effectué à l'issue d'un premier recuit de 4 jours à 800°C), la résistance des films d' IrO_2 a augmenté d'un ordre de grandeur, suggérant que leur épaisseur a été divisée par dix (plus exactement douze). L'inspection optique des films va dans ce sens puisqu'ils sont devenus quasiment transparents à l'issue de l'expérience. Dans le même temps, la résistance des films de type $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x}\text{O}_2$ a elle aussi augmenté, mais seulement d'un facteur deux environ (2,5 pour $x = 0,85$ et 1,8 pour $x = 0,7$).

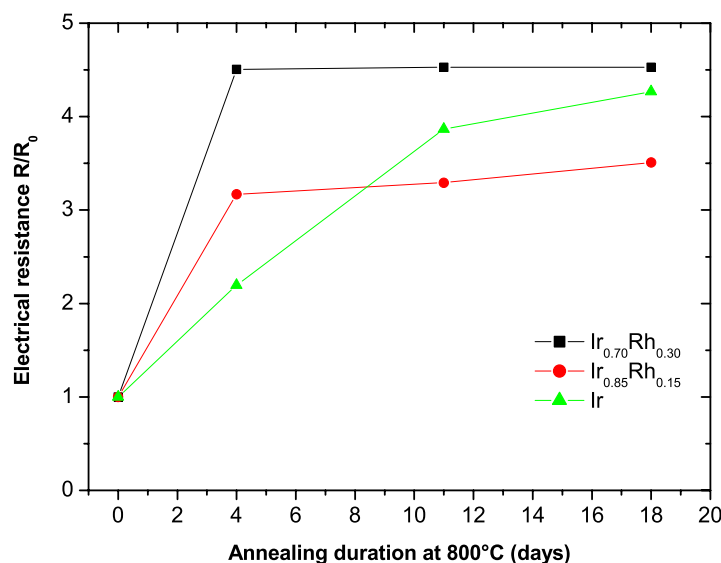


Figure 2.27 : Evolution relative de la résistance électrique des trois échantillons recuits à 800°C .

Cette légère augmentation pourrait avoir *a priori* avoir deux origines : la couche d' $\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x}\text{O}_2$ subit elle aussi un phénomène de sublimation (très lent) à 900°C , ou l'épaisseur de la couche de Rh_2O_3 a tendance à augmenter au cours du temps, du fait de la transformation partielle de l'oxyde $\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x}\text{O}_2$ en Rh_2O_3 et IrO_3 volatil. Les images MEB de la surface des trois échantillons réalisées à l'issue de ce traitement thermique de 4 jours à 800°C suivi de 7 jours à 900°C donnent quelques indications à ce sujet (Fig. 2.29). Les films initialement constitués d'iridium pur révèlent nettement une structure poreuse, liée au phénomène de sublimation précédemment décrit. On distingue également une certaine porosité à la surface des échantillons initialement de type d' $\text{Ir}_{0,85}\text{Rh}_{0,15}$, laissant à penser que ceux-ci ont également subi un phénomène de sublimation. Par contre, la surface des films initialement de type d' $\text{Ir}_{0,7}\text{Rh}_{0,3}$ ne semble pas altérée à l'issue de l'expérience.

L'ensemble de ces résultats ouvre une nouvelle perspective : il semble que les couches d' $\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x}\text{O}_2$ supportent d'autant mieux les températures au-delà de 800°C qu'elles sont riches en rhodium, c'est à dire que x est faible. Bien sûr cette hypothèse doit avoir ses limites étant donné que l'oxyde de rhodium RhO_2 n'est pas stable au-delà de 800°C ²⁶. Il pourrait donc finalement être très judicieux d'étudier le comportement de films d' $\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x}\text{O}_2$ plutôt riches en rhodium ($x \lesssim 0,5$), plutôt que les films riches en iridium comme initialement prévu au début de ce projet. Il faudrait cependant que ces films soient directement obtenus par un procédé de dépôt *ad hoc*, et non par un procédé de recuit, afin d'éviter la formation de la couche de Rh_2O_3 isolante qui devient prépondérante lorsque x est inférieur à 0,5, ce qui conduit à des films très résistifs. Sans cette couche de Rh_2O_3 , la résistivité des films d' $\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x}\text{O}_2$ riches en rhodium sera majorée par celle de l'oxyde de rhodium RhO_2 , qui reste très basse avec une valeur de l'ordre de $80 \mu\Omega.\text{cm}$. Bien sûr, cette stratégie présente un risque majeur : il n'est pas possible d'exclure que les films d' $\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x}\text{O}_2$ ne soient plus stables au-delà de 800°C sans cette couche surfacique de Rh_2O_3 .

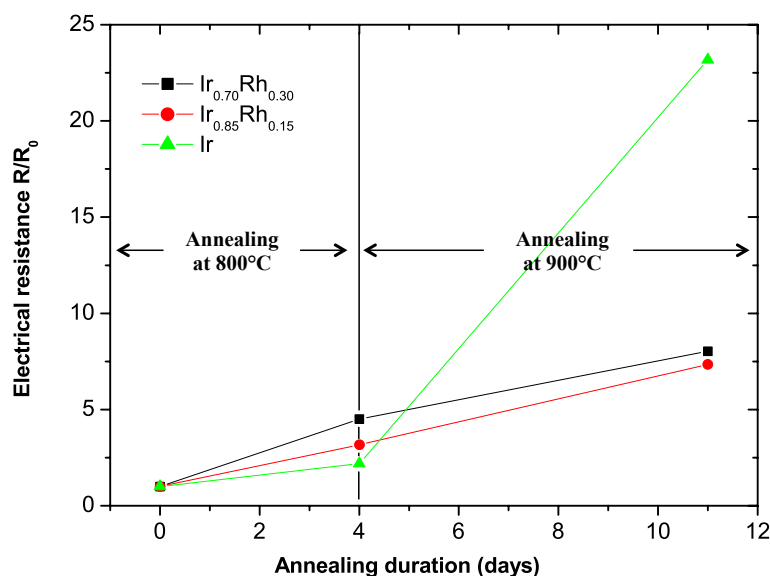


Figure 2.28 : Evolution relative de la résistance électrique des trois échantillons étudiés au cours du procédé thermique consistant dans un recuit de 4 jours à 800°C suivi d'un autre de 7 jours à 900°C .



Figure 2.29 : Images MEB de la surface des films minces de type $\text{Ir}_{0,7}\text{Rh}_{0,3}$ (image de gauche), $\text{Ir}_{0,85}\text{Rh}_{0,15}$ (image centrale) et d'iridium pur (image de droite), à l'issue d'un recuit de 4 jours à 800°C suivi d'un autre de 7 jours à 900°C .

5. Caractérisations SAW

Les résultats décrits dans le paragraphe précédent ont permis de mettre en évidence les propriétés électriques et la stabilité au-delà de 800°C des films de type $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x}\text{O}_2$ obtenus par oxydation de structures multicouches de type $\text{Ir}_{0,7}\text{Rh}_{0,3}$ et $\text{Ir}_{0,85}\text{Rh}_{0,15}$, compatibles avec les applications visées.

Sur cette base, nous avons réalisé des lignes à retard SAW, de longueur d'onde $24\ \mu\text{m}$, constituées d'un substrat de langasite de coupe (0° , 140° , 25°), et d'IDTs obtenus par photolithographie et gravure IBE de films minces multicouches de type $\text{Ir}_{0,7}\text{Rh}_{0,3}$ ou $\text{Ir}_{0,85}\text{Rh}_{0,15}$.

Ces dispositifs ont ensuite subi deux types de traitement thermique, dans l'air :

- le premier consistait dans deux recuits successifs à 800°C : un de 4 jours, suivi par un second de 7 jours.
- le second, plus sévère, consistait en vingt recuits successifs de 24h : cinq à 800°C , puis cinq à 850°C , puis cinq à 900°C , et enfin cinq derniers à 950°C .

A l'issue de chacun de ces recuits, la morphologie des IDTs a été observée par microscopie optique, et les paramètres S_{21} des dispositifs ont été mesurés à température ambiante à l'aide d'un analyseur de réseaux.

Les paramètres S_{21} mesurés sur un dispositif basé sur des IDTs de type $\text{Ir}_{0,7}\text{Rh}_{0,3}$ au cours du premier traitement thermique sont visibles sur la figure 2.30. On peut observer à l'issue du premier recuit de 4 jours à 800°C une augmentation des pertes d'insertion de 4,9 dB, ce qui est probablement la conséquence de l'oxydation des films décrite précédemment, qui multiplie par plus de 4 la résistance de ces IDTs (Fig. 2.27). Par contre, il apparaît qu'à l'issue du second recuit de 7 jours à 800°C , aucune dégradation supplémentaire du signal n'apparaît, ce qui est cohérent avec la stabilisation de la résistance au cours de cette même période (Fig. 2.27). Ce résultat confirme la nécessité d'un premier recuit dans l'air pour stabiliser les films minces de type Ir-Rh.

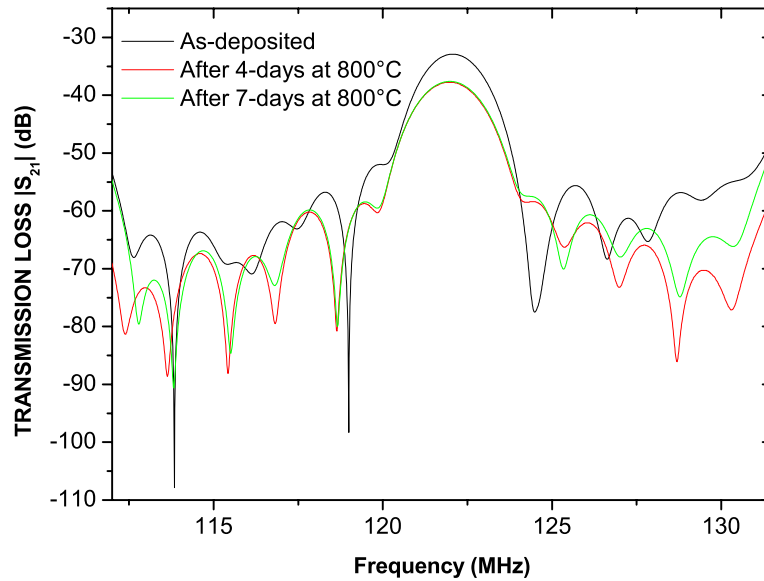


Figure 2.30 : Paramètres S_{21} d'une ligne à retard SAW basée sur un substrat de langasite et des IDTs de type $\text{Ir}_{0.7}\text{Rh}_{0.3}$, mesurés avant et après différents recuits à 800°C dans l'air.

Les images obtenues par microscopie optique montrent l'excellente stabilité physique des IDTs de type $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x}\text{O}_2$ placés pendant 20 jours à des températures comprises entre 800 et 950°C , et soumis à de nombreux processus de refroidissement jusqu'à l'ambiante/réchauffage pendant cette période (Fig. 2.31) : on devine la microstructure granulaire des films, mais aucun signe d'agglomération n'est visible.

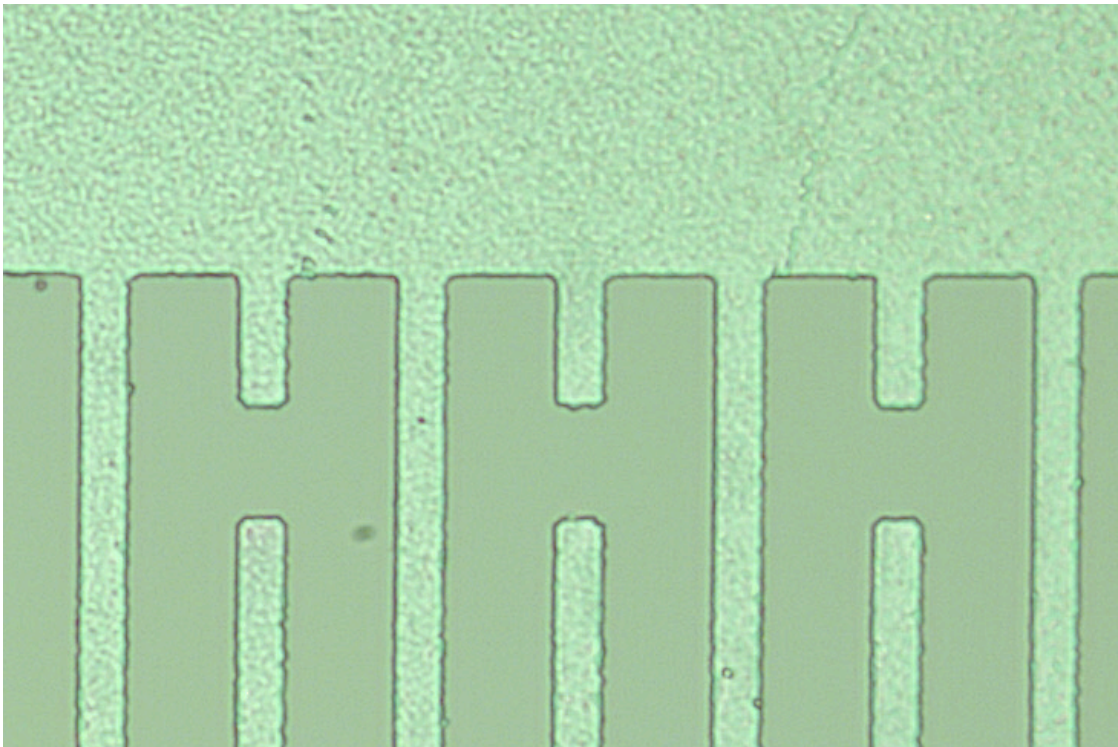


Figure 2.31 : Image obtenue au microscope optique d'IDTs initialement de type $\text{Ir}_{0.7}\text{Rh}_{0.3}$ à l'issue d'un processus de traitement thermique consistant dans 5 jours à 800°C , 5 jours à 850°C et 5 jours à 900°C . La période spatiale des IDTs vaut $24\ \mu\text{m}$.

Les figures 2.32 et 2.33 montrent l'évolution des pertes d'insertion des dispositifs initialement basés sur les films de type $\text{Ir}_{0,85}\text{Rh}_{0,15}$ et $\text{Ir}_{0,7}\text{Rh}_{0,3}$ respectivement, tout au long de ce second processus de traitement thermique. Les IDTs initialement de type $\text{Ir}_{0,85}\text{Rh}_{0,15}$ montrent une belle stabilité à 800°C et une lente dégradation à 850°C . Cette dégradation s'accélère nettement à 900°C et 950°C . Les IDTs initialement de type $\text{Ir}_{0,7}\text{Rh}_{0,3}$ présentent quant à eux une excellente stabilité à 800 et 850°C : les pertes d'insertion à l'issue des 5 jours de recuit à 800°C et des cinq jours à 850°C étant les mêmes que celles mesurées à l'issue du premier jour à 800°C (-36 dB). A l'issue du premier jour de recuit à 900°C , ces pertes augmentent de 3 dB, pour se stabiliser à -39dB, valeur observée tout au long des 4 jours de recuit supplémentaires à 900°C . Cette augmentation des pertes d'insertion à 900°C est probablement liée à une légère augmentation de la résistance des IDTs déjà observée à cette température (Fig. 2.28). Finalement, ces IDTs initialement de type $\text{Ir}_{0,7}\text{Rh}_{0,3}$ montrent leurs limites à 950°C , les pertes d'insertion augmentant graduellement à cette température.

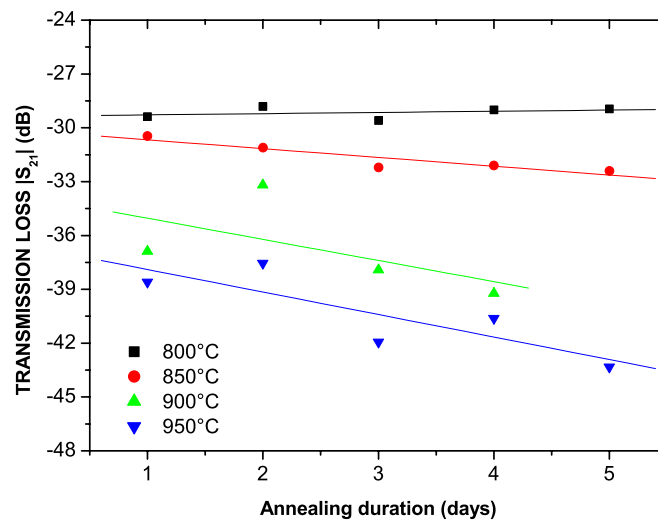


Figure 2.32 : Evolution au cours du second traitement thermique des pertes d'insertion des lignes à retard basées sur les IDTs de type $\text{Ir}_{0,85}\text{Rh}_{0,15}$.

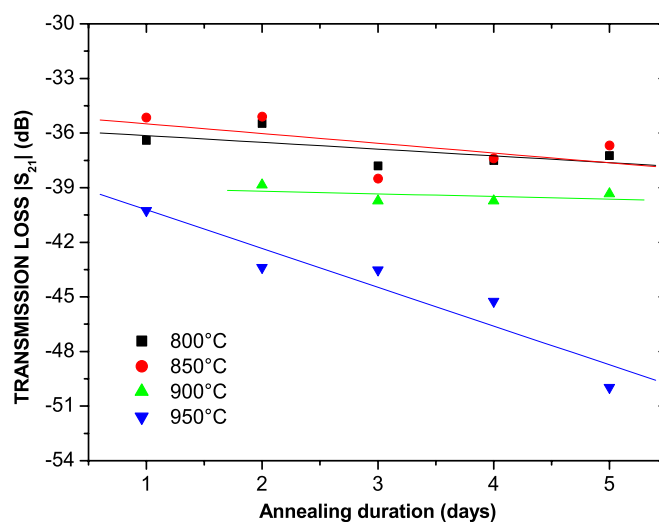


Figure 2.33 : Evolution au cours du second traitement thermique des pertes d'insertion des lignes à retard basées sur les IDTs de type $\text{Ir}_{0,7}\text{Rh}_{0,3}$.

L'ensemble de ces résultats montre que les IDTs de type $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x}\text{O}_2$, obtenus à l'issue d'un recuit dans l'air à 800°C de films multicouches de 120 nm d'épaisseur de type $\text{Ir}_{0,7}\text{Rh}_{0,3}$, présentent une stabilité de plusieurs jours à des températures allant jusqu'à 900°C , tout en ayant une résistivité électrique de l'ordre de $150 \mu\Omega\cdot\text{cm}$. Cette résistivité est comparable à celle des films nanocomposites Pt-Rh/ ZrO_2 développés par M. Pereira da Cunha, qui constituaient l'état de l'art au moment du commencement de ce projet, en 2012. Pour rappel, ces films, extrêmement stables à 800°C , présentent une durée de vie réduite à une dizaine d'heures seulement à 850°C ¹⁵. En ce sens, notre projet a permis de dépasser l'état de l'art. Il convient cependant de rappeler que M. Pereira da Cunha a lui aussi dépassé cet état de l'art, à travers le développement de films multicouches de type Pt-Ni/Pt-Zr, qui présentent une durée de vie d'au moins une semaine à 1000°C .

Chapitre 3.

Etude de la structure

AlN/Saphir

1. Contexte

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, consacré aux cristaux de langasite, les nombreuses qualités de ce matériau pour les applications piézoélectriques à haute température ont été décrites. Il est important de rappeler ici que des capteurs SAW sans-fil basés sur ces cristaux sont actuellement opérables jusqu'à 700°C environ, ce qui constitue un record¹. Cependant, j'ai également mentionné dans ce premier chapitre les limitations de ces cristaux, qu'il convient de rappeler ici :

- les propriétés électroacoustiques de la LGS se dégradent malgré tout avec la température. Comme tous les matériaux semi-conducteurs, sa résistivité diminue avec la température, pour atteindre la valeur relativement faible de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ à 600°C environ. Plus cette valeur est faible, plus les courants de fuite entre les doigts des électrodes seront importants, créant des pertes qui vont diminuer le facteur de qualité Q des capteurs SAW de type résonateur réalisables avec la LGS. Ce phénomène est probablement la principale cause de la limitation à 700°C des capteurs SAW sans-fil basés sur ce matériau.

Par ailleurs, les pertes en propagation des ondes élastiques se propageant à la surface de la LGS augmentent également très rapidement avec la température et la fréquence (par rapport à celles mesurées sur des cristaux de niobate de lithium par exemple), ce qui limite l'utilisation de la LGS à haute température à des dispositifs fonctionnant à quelques centaines de MHz au maximum². Typiquement, les capteurs SAW basés sur la LGS ne peuvent fonctionner dans la bande ISM à 2,45 GHz, plus intéressante que la bande à 433,92 MHz. La bande à 2,45 GHz présente en effet une largeur relative plus importante d'un ordre de grandeur, ce qui permet d'envisager des dérives fréquentielles thermiques plus importantes pour les capteurs, et donc une sensibilité plus élevée. De plus, la bande à 2,45 GHz requiert des tailles d'antennes associées plus restreintes, permettant de contenir la taille du capteur.

- comme la plupart des oxydes, la LGS subit une dégradation de surface à haute température dans des environnements pauvres en oxygène. Les cristaux de LGS sont notamment sujets dans ces conditions à d'importantes pertes en gallium et en oxygène dès 650°C, voire peut-être moins.³

Il est donc indispensable de trouver une alternative à la LGS pour la réalisation de capteurs SAW sans-fil pour les hautes températures, capables d'évoluer :

- au-delà de 700°C
- dans la bande ISM à 2,45 GHz
- dans les environnements pauvres en oxygène.

¹ M. Pereira da Cunha, Proc. IEEE Ultrasonics Intern. Symp., pp. 1337 (2013). DOI : 10.1109/ULTSYM.2013.0342

² R. Fachberger *et al.*, IEEE Transactions on UFFC, **51**, pp. 1427-1431 (2004). DOI : 10.1109/TUFFC.2004.1367482

³ J. Bardong *et al.*, Proc. IEEE Ultrasonics Intern. Symp., pp. 1680-1683 (2009). DOI : 10.1109/ULTSYM.2009.5441557

Il n'existe pas de cristaux piézoélectriques massifs candidats. Cependant, Hornsteiner, dans son article de référence de 1998⁴, identifie les films minces de nitrure d'aluminium (AlN) comme des candidats extrêmement intéressants pour de telles applications. En effet, l'AlN est un matériau piézoélectrique de structure cristalline wurtzite, facilement synthétisable sous forme de films minces, qui supporte très bien les hautes, voire très hautes températures. L'AlN a une température de fusion de l'ordre de 3200°C. Sa stabilité à haute température dépend de la nature de l'environnement dans lequel il est placé. Il reste stable sous vide secondaire jusqu'à 1040°C, seuil au-delà duquel il se décompose chimiquement⁵. Dans l'air, il peut subir une réaction d'oxydation dont la cinétique démarrerait aux alentours de 700-800°C, alors que dans une atmosphère de type N₂/H₂, ses limites sont repoussées vers 1200°C⁶. De plus, l'AlN conserve sa piézoélectricité jusqu'à 1150°C au moins⁷ et est caractérisé par une bande interdite particulièrement large ($E_g = 6,2$ eV), ce qui lui confère des propriétés diélectriques remarquables. Ainsi, sa résistivité à 600°C est de l'ordre de 10^{11} Ω.cm, c'est à dire 5 ordres de grandeur au-dessus de celle de la LGS. Elle reste supérieure à 10^{10} Ω.cm à 1000°C (Fig. 3.1)⁸ !

Par ailleurs, Uehara *et al.* ont montré que les pertes en propagation des films minces d'AlN à des fréquences de l'ordre du GHz sont proches de celles mesurées sur des cristaux de niobate de lithium⁹, elles-mêmes plus faibles d'un ordre de grandeur que celles mesurées sur la LGS². L'AlN permet ainsi la réalisation de dispositifs fonctionnant à 2,45 GHz et ce d'autant plus que ce matériau présente une vitesse acoustique particulièrement élevée : la vitesse des ondes de Rayleigh se propageant à la surface de l'AlN (002) est de 5700 m/s environ (contre 2500 m/s pour la LGS, ce qui conduit à des longueurs d'onde proche du micron à 2,45 GHz, à la limite de ce qui est actuellement industriellement réalisable). Enfin, le couplage électromécanique K^2 de l'AlN est, comme pour la LGS, relativement restreint, atteignant 0,3% au maximum. La configuration résonateur est donc indiquée pour l'AlN.

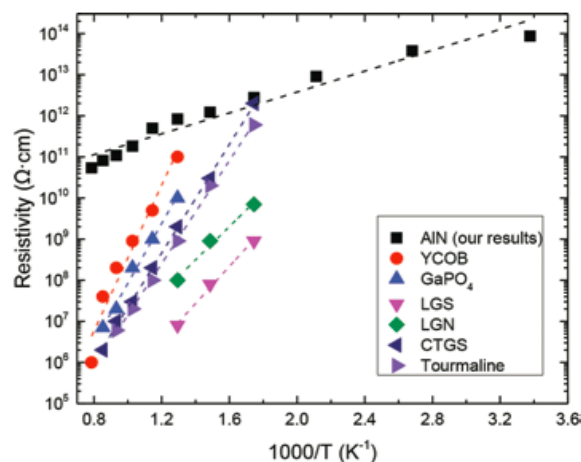


Figure 1.10 : Evolution de la résistivité avec la température de quelques cristaux piézoélectriques⁸.

⁴ J. Hornsteiner *et al.*, Proc. IEEE Intern. Freq. Control Symp, pp. 615-620 (1998). DOI : 10.1109/FREQ.1998.717964

⁵ O. Ambacher *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. B, **14**, pp. 3532-3542 (1996). DOI : 10.1116/1.588793

⁶ C.Y. Lin et F.H. Lu, J. Eur. Ceram. Soc., **28**, pp. 691-698 (2008). DOI : 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.07.015

⁷ R. Turner *et al.*, Applied Acoustics, **41**, pp. 299-324 (1994). DOI : 10.1016/0003-682X(94)90091-4

⁸ T. Kim *et al.*, IEEE Transactions on UFFC, **62**, pp. 1880-1887 (2015). DOI : 10.1109/TUFFC.2015.007252

⁹ K. Uehara *et al.*, Proc. IEEE Ultrasonics Intern. Symp., pp. 203-206 (2004). DOI : 10.1109/ULTSYM.2004.1417702

Il semble donc, d'après la littérature, que les films minces d'AlN permettraient d'aller plus loin que la LGS sur tous les points où ce matériau est mis en défaut (températures supérieures à 700°C ; bande ISM à 2,45 GHz ; milieux pauvres en oxygène). Cependant, au moment de débiter ma thèse en 2007, soit près de 10 ans après l'article d'Hornsteiner, aucune publication n'était venue confirmer expérimentalement ce potentiel pour les applications SAW à haute température. A la suite de ce constat, j'ai décidé avec l'accord de mes encadrants d'orienter une partie significative de mon travail doctoral sur l'étude des films minces d'AlN. Il faut noter que ces films étaient depuis plusieurs années au cœur des activités de l'équipe *micro- et nanosystèmes* du LPMIA, au sein de laquelle j'effectuais cette thèse, notamment pour les applications SAW à hautes fréquences¹⁰. Ce choix était cependant audacieux car jusqu'alors aucune structure bicouche n'avait été étudiée pour les applications SAW à haute température. Il se révélera finalement payant puisque parmi l'ensemble de mes publications, les trois plus citées relèvent de cette thématique.

Le choix des films minces d'AlN sous-entendait la sélection d'un substrat sur lequel déposer ces films. Ce substrat devait pouvoir supporter les conditions visées, à savoir des températures supérieures à 700°C, tout en présentant lui aussi une résistivité électrique très élevée dans ces conditions. Notre choix s'est porté sur le saphir, qui présente de multiples avantages. Ainsi, des substrats de saphir d'excellente qualité sont facilement disponibles dans le commerce. Le saphir est un excellent diélectrique, présentant une résistivité très proche de celle de l'AlN, de l'ordre de $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ à 1000°C¹¹. De plus, la vitesse des ondes de Rayleigh à la surface du saphir est très élevée (de l'ordre de 5500 m/s) et donc proche de celle de l'AlN, ce qui permet de limiter les phénomènes de dispersion et d'envisager la fabrication de dispositifs SAW fonctionnant dans la bande ISM à 2,45 GHz, en utilisant des techniques de lithographie optique classique. Enfin, la croissance de films d'AlN (002) hautement texturés sur substrats de saphir (0001) est possible¹². Une excellente texture est en effet souhaitée car elle garantit l'optimisation des propriétés piézoélectriques et donc la minimisation des pertes d'énergie au moment de la transduction. Cet aspect est particulièrement important pour les applications à hautes températures, où les courants de fuite entre les doigts des IDTs sont plus importants qu'à température ambiante (création thermique de paires électrons-trous), ainsi que les pertes en propagation des SAW (augmentation des interactions entre phonons induits et phonons thermiques dont la densité augmente avec la température).

Dans la suite de ce chapitre, je présenterai tout d'abord, de manière relativement succincte, les résultats obtenus sur la croissance de films d'AlN (002) hautement texturés sur substrats de saphir (0001) par pulvérisation cathodique magnétron, cette étude ayant été réalisée pendant mon travail doctoral. Puis, je décrirai le comportement de la structure AlN/Saphir lorsqu'elle est placée à haute température dans l'air. Nous avons pu mettre en évidence l'apparition d'une couche nanométrique

¹⁰ V. Mortet *et al.*, Appl. Phys. Lett., **81**, pp. 1720-1722 (2002). DOI : 10.1063/1.1503875

¹¹ P.J. Harrop et R.H. Creamer, Brit. J. Appl. Phys., **14**, pp. 335-339 (1963). DOI : 10.1088/0508-3443/14/6/310

¹² S. Uchiyama *et al.*, J. Crystal Growth, **189/190**, pp. 448-451 (1998). DOI : 10.1016/S0022-0248(98)00328-5

d'oxyde d'aluminium dès 700°C. L'épaisseur de cette couche augmente avec la température pour dépasser le micron à 1000°C. Le paragraphe suivant sera consacré à la caractérisation de dispositifs SAW basés sur la structure AlN/Saphir jusqu'à 1050°C en environnement pauvre en oxygène. Nous verrons en particulier qu'il apparaît clairement au cours de ces mesures *in situ*, réalisées pendant mon séjour post-doctoral au CTR à Villach (Autriche), que cette structure présente des performances constantes jusqu'à 1000°C environ, alors que celles de la LGS diminuent rapidement à partir de 700°C environ. Par ailleurs, nous avons également observé au cours de cette campagne de mesures que même dans ces conditions pauvres en oxygène, les films d'AlN sont sensibles au phénomène d'oxydation. La réalisation de mesures DRX *in situ* a permis de déterminer qu'à des pressions de l'ordre de 10^{-2} mbar, ce phénomène d'oxydation débute aux alentours de 900°C. Ainsi, il semble nécessaire, pour bénéficier pleinement des qualités exceptionnelles des films d'AlN et de la structure AlN/Saphir pour les applications SAW à haute température, de protéger ces films de l'oxydation par l'utilisation d'une couche surfacique de passivation. Cet aspect sera décrit dans le quatrième chapitre de ce manuscrit.

L'ensemble des résultats obtenus lors de cette étude aura permis de mettre en évidence la pertinence de la structure bicouche AlN/Saphir pour les applications SAW à haute température. C'est sur cette base que le projet ANR *SALSA* « Micro-capteur à ondes élastiques de surface à base de structures AlN/Saphir pour des températures extrêmes » verra le jour et sera sélectionné par l'ANR en 2015 (projet ANR-15-CE08-0015).

Les prochains paragraphes de ce troisième chapitre reviennent plus en détail sur ces différents résultats. Le lecteur intéressé pourra également se reporter aux articles suivants :

- **T. Aubert**, M. B. Assouar, O. Legrani, O. Elmazria, C. Tiusan and S. Robert, "*Hetero-epitaxial growth of AlN films on sapphire by magnetron sputtering for high-temperature SAW applications*," Journal of Vacuum Science and Technology A, **29**, pp. 021010, 2011.

- **T. Aubert**, O. Elmazria, B. Assouar, E. Blampain, A. Hamdan, D. Genève and S. Weber, "*Investigations on AlN/Sapphire piezoelectric bilayer structure for high-temperature SAW applications*," IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control, **59**, pp. 999-1005, 2012.

- **T. Aubert**, J. Bardong, O. Legrani, O. Elmazria, M. B. Assouar, G. Bruckner and A. Talbi, "*In situ high-temperature characterization of AlN-based surface acoustic wave devices*," J. Appl. Phys., **114**, art. no. 014505, 2013.

- E. Blampain, O. Elmazria, **T. Aubert**, B. Assouar and O. Legrani, "*AlN/Sapphire: a promising structure for high temperature and high frequency SAW devices*," IEEE Sensors J., **13**, pp. 4607-4612, 2013.

- K. Aït Aïssa, O. Elmazria, P. Boulet, **T. Aubert**, O. Legrani and D. Mangin, "*Investigations of AlN thin films crystalline properties in a wide temperature range by in situ X-ray diffraction measurements: correlation with AlN/Sapphire-based SAW structures performance*," IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control, **62**, pp. 1397-1402, 2015.

- **T. Aubert**, O. Elmazria, B. Assouar, A. Hamdan, D. Genève, "*Reliability of AlN/Sapphire bilayer structure for high-temperature SAW applications*," in Proc. IEEE International Ultrasonics Symposium 2010, San Diego, USA, pp. 1490-1493.

2. Croissance de films minces d'AlN (002) hautement texturés sur substrats de saphir (0001)

Cette étude, réalisée pendant ma thèse de doctorat, est de facture relativement classique. L'objectif était de réaliser la croissance de films minces d'AlN (002), d'un micron d'épaisseur typique, hautement orientés sur substrats de saphir (0001) par pulvérisation réactive magnétron. Pour cela des campagnes de systématiques ont été réalisées. Il est notamment apparu que l'orientation des films déposés s'améliore significativement lorsque le taux d'azote injecté dans la chambre de dépôt augmente. Ainsi, nous avons réussi, en maintenant la température du substrat à la valeur relativement basse de 250°C, et en fixant le taux d'azote à 100%, à obtenir des films présentant une excellente texture en dehors du plan du substrat, la rocking-curve de la famille de plans (002) ayant été mesurée à moins de 0,3° par diffraction des rayons X (DRX) (Fig. 3.2). Les films présentent également une très bonne texture dans le plan du substrat comme l'atteste les mesures DRX effectuées en ϕ -scan (Fig. 3.3).

Cette excellente orientation d'ensemble est confirmée par l'analyse TEM (Fig. 3.4). La rugosité des films, mesurée par microscopie par AFM, de l'ordre de 8 Å, est parfaitement compatible avec la réalisation de dispositifs SAW efficaces (Fig. 3.5). Finalement des lignes à retard SAW avec des longueurs d'onde comprises entre 8 et 16 microns ont été réalisées, avec des IDTs en aluminium, en platine ou en iridium. La figure 3.6 présente la réponse d'un dispositif ayant une longueur d'onde de 14 microns pour une épaisseur de film de 1,3 micron, soit une épaisseur relative h/λ d'environ 0,1. Les IDTs sont en iridium. Les ondes de surface se propagent suivant la direction X du saphir.

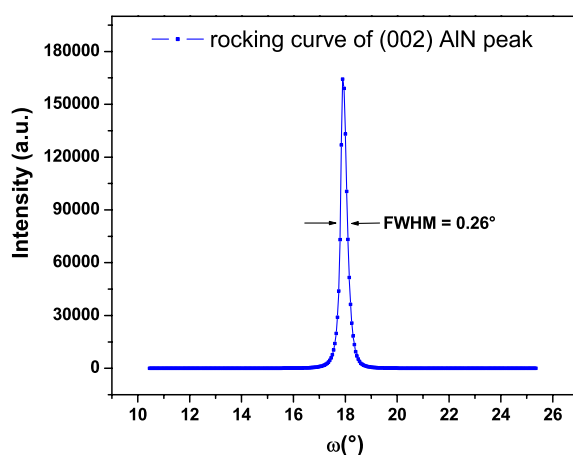


Figure 3.2 : Rocking-curve DRX de la famille de plan (002) des films d'AlN

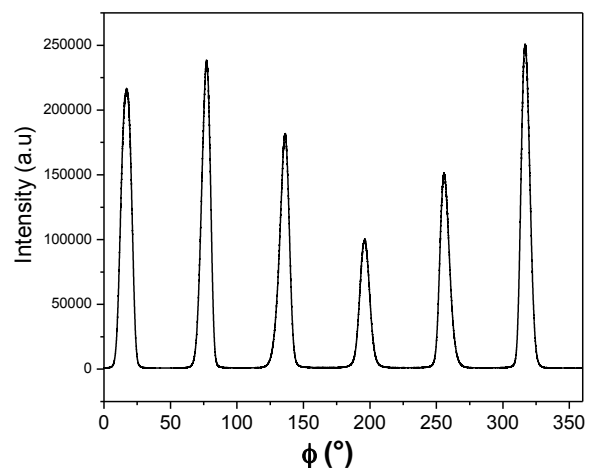


Figure 3.3 : ϕ -scan DRX des plans (103) des films d'AlN

La fréquence de fonctionnement du dispositif est de 392 MHz, ce qui correspond à une vitesse de phase proche de 5500 m/s, ordre de grandeur attendu pour l'onde de Rayleigh se propageant à la surface de la structure AlN/Saphir avec une épaisseur relative de l'ordre de 0,1. Les pertes d'insertion sont de -35 dB, alors que la réjection vaut 13 dB. Nous avons estimé cette réponse SAW satisfaisante et compatible avec la poursuite de l'étude à haute température.

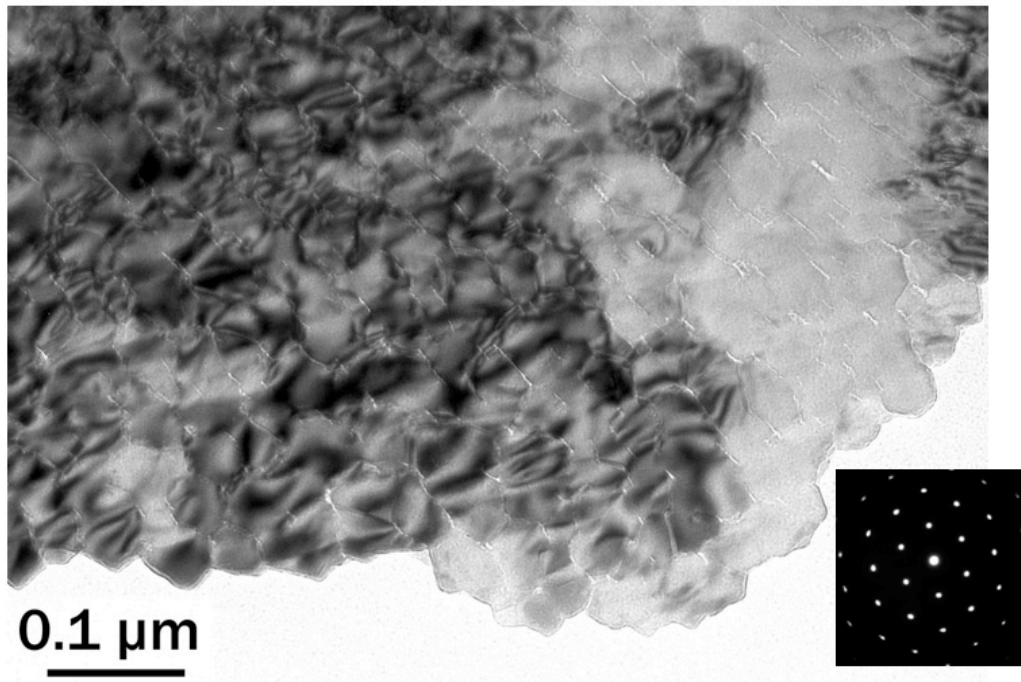


Figure 3.4 : Image TEM et cliché de diffraction électronique (SAED) des films d'AlN

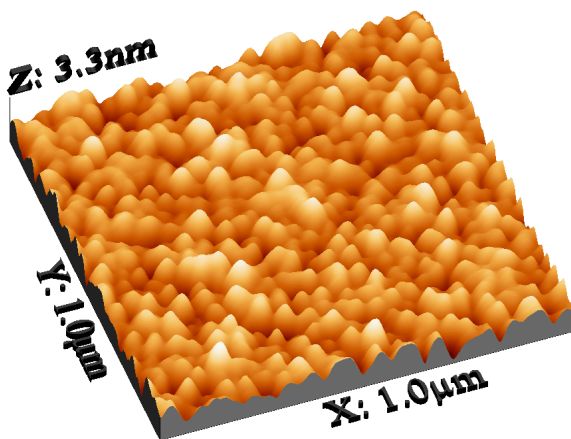


Figure 3.5 : Image AFM des films d'AlN

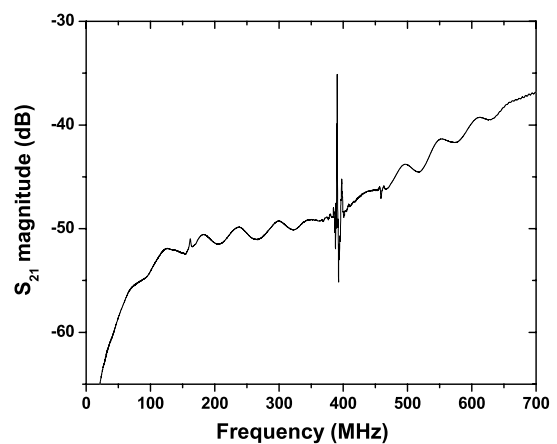


Figure 3.6 : Réponse fréquentielle d'une ligne à retard SAW de longueur d'onde 14 μm, basée sur la structure AlN/Saphir fabriquée

3. Comportement de la structure AlN/Saphir à haute température dans l'air

L'objectif de cette étude est de mieux connaître la réaction d'oxydation subie par les films d'AlN lorsqu'ils sont placés dans l'air à haute température, et notamment de déterminer la température à laquelle ce phénomène débute, c'est à dire détecter les premiers nanomètres d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 se formant. En effet, les ondes SAW étant particulièrement sensibles à la composition et la microstructure de la surface les véhiculant, l'apparition de cette couche d'oxyde, même très fine, pourrait être préjudiciable à une application capteur, car elle pourrait entraîner un décalage de la fréquence de fonctionnement du capteur pouvant être *in fine* interprété comme une variation de la mesurande (température, contrainte, etc.). Les recherches bibliographiques menées à ce sujet montrent que le phénomène d'oxydation de l'AlN débute au-delà de $650^\circ C$ ¹³, mais les résultats obtenus à 700 et $800^\circ C$ par différents auteurs sont contradictoires et dépendent de la microstructure de l'échantillon^{14,15,16}. Il nous a donc semblé important de mener cette étude sur nos propres échantillons.

En conséquence, différents échantillons ont été placés dans l'air à des températures allant de $700^\circ C$ à $1000^\circ C$ pendant des durées comprises entre 2 et 20 heures. A l'issue de ces différentes périodes de recuit, ces échantillons ont été caractérisés par DRX, ellipsométrie et SIMS.

Les investigations DRX menées en configuration θ - 2θ montrent que les films d'AlN restent systématiquement orientés (002) après exposition aux hautes températures. Cependant, l'intensité du pic (002) est plus faible à l'issue des recuits, et ce d'autant plus que la température est élevée (Fig. 3.7). Cette diminution de l'intensité du pic peut avoir plusieurs origines :

- une diminution de la taille des grains, mais cette hypothèse est très peu probable. En effet, une exposition aux hautes températures entraîne en général une recristallisation et une augmentation de la taille de grain. L'examen des spectres DRX montre que cette hypothèse doit en effet être abandonnée, la largeur du pic (002) de l'AlN n'étant pas modifiée au cours des recuits.

- une désorientation des grains d'AlN, qui se traduirait par une augmentation de la rocking-curve du pic (002). Là encore, cette hypothèse est très peu probable et les mesures effectuées montrent que la rocking-curve est en fait constante, voire diminue légèrement.

- une diminution de la quantité de matière d'AlN, lié au phénomène d'oxydation, conduisant à la formation d'une couche d' Al_2O_3 amorphe¹⁷. Les analyses menées par SIMS et ellipsométrie confirment pleinement cette hypothèse.

¹³ A.D. Katnani et K.I. Papathomas, J. Vac. Sci. Technol. A, **5**, pp. 1335-1340 (1987). DOI : 10.1116/1.574765

¹⁴ M. Yamashita *et al.*, J. Soc. Mater. Sci. Jap., **55**, pp. 785-789 (2006).

¹⁵ H.C. Kang *et al.*, Appl. Phys. Lett., **80**, pp. 1364-1366 (2002). DOI : 10.1063/1.1453486

¹⁶ J. Chaudhuri *et al.*, Mater. Charact., **58**, pp. 672-679 (2007). DOI : 0.1016/j.matchar.2006.11.013

¹⁷ R. Yue *et al.*, Appl. Surf. Sci., **148**, pp. 73-78 (1999). DOI : 10.1016/S0169-4332(99)00128-2

L'examen de l'évolution de l'intensité du pic (002) de l'AlN en fonction de la durée de recuit à différentes températures donne de premières informations sur la cinétique de la réaction d'oxydation de l'AlN dans l'air (Fig. 3.8).

Il apparaît que l'intensité du pic d'AlN décroît selon une loi exponentielle inverse, atteignant un régime asymptotique en quelques heures, montrant que la cinétique de la réaction d'oxydation diminue au cours du temps pour finalement s'annuler. Ce comportement est typique des réactions d'oxydation : la diffusion des molécules de dioxygène à travers la couche d'oxyde formée devient de plus en plus difficile à mesure que l'épaisseur de cette dernière augmente. Après 20h de recuit à 1000°C, l'intensité du pic d'AlN (002) n'est plus que de 10% de sa valeur initiale, 50% à 900°C, et plus de 90% à 700-800°C. On peut donc sur cette base estimer l'épaisseur de la couche d'oxyde formée à environ 1 μm après 20h à 1000°C, 500 nm à 900°C et quelques dizaines de nanomètres à 700-800°C. Ces dernières épaisseurs sont trop faibles pour être quantifiées de manière fiable par des mesures DRX, comme le montre également la dispersion des mesures effectuées à 800 et surtout à 700°C. Une détermination plus fine de ces épaisseurs et de leur variation au cours du temps a finalement été réalisée par SIMS et par ellipsométrie.

La figure 3.9 présente le profil en profondeur du signal SIMS lié à l'élément oxygène sur différents échantillons. L'épaisseur de la couche d'oxyde est proportionnelle à la largeur à mi-hauteur du pic SIMS relatif à l'élément oxygène¹⁸. On remarque tout d'abord la présence d'une couche d'oxyde native à la surface des échantillons non-recuits, probablement très fine. On constate qu'après 2h à 700 ou 800°C, l'épaisseur de la couche d'oxyde surfacique augmente à peine, ce qui n'est plus du tout le cas à 900 et surtout 1000°C, confirmant pleinement les résultats DRX.

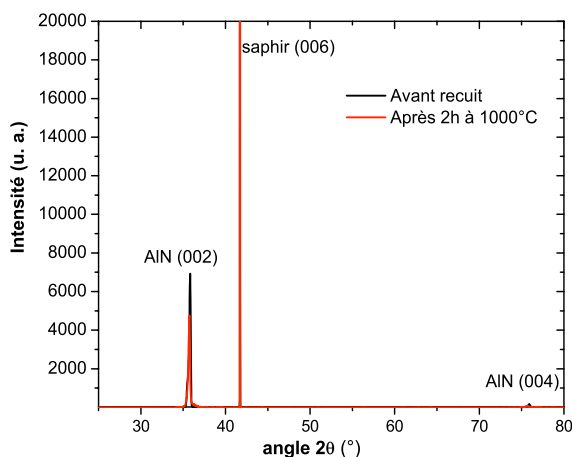


Figure 3.7 : Comparaison entre les spectres DRX θ -2 θ de la structure AlN/Saphir avant et après un recuit de 2h à 1000°C

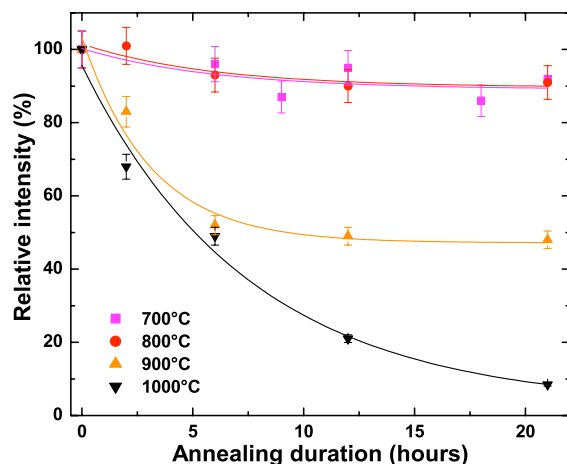


Figure 3.8 : Evolution de l'intensité du pic XRD (002) de l'AlN en fonction de la durée de recuit à différentes températures

¹⁸ A. Benninghoven *et al.*, *Secondary Ion Mass Spectrometry*. New York, NY: Wiley (1987)

On constate également qu'après 20h à 800°C, l'épaisseur d'oxyde a continué à légèrement augmenter. Par contre, cette épaisseur semble s'être stabilisée dans le cas de l'échantillon recuit 20h à 700°C, ce qui signifierait qu'à cette température, une très fine couche d' Al_2O_3 se formerait au cours des premières heures du recuit pour ensuite passiver le film d'AlN.

Afin de vérifier ces résultats et d'obtenir une estimation quantitative de l'épaisseur de la couche d'oxyde formée, une étude ellipsométrique a été effectuée. L'épaisseur de la couche d'oxyde surfacique a été estimée en faisant coïncider les données expérimentales obtenues avec les données calculées par le logiciel DeltaPsi2 (Horiba Jobin Yvon). Ces données calculées ont été obtenues en modélisant la structure comme constituée d'une couche d' Al_2O_3 amorphe, d'une couche d'AlN et d'une couche de saphir. L'épaisseur de la couche d' Al_2O_3 amorphe constituait le paramètre variable et à optimiser de cette simulation (celle de la couche d'AlN étant ajustée en fonction de cette épaisseur variable afin de conserver l'épaisseur initiale). Les coefficients de corrélation entre les données expérimentales et les valeurs obtenues à l'issue de la phase d'optimisation se sont révélés excellents. Les épaisseurs d'oxyde calculées sont également en excellente corrélation avec les résultats du SIMS (Fig. 3.10). En particulier, on remarque que l'épaisseur de la couche d'oxyde passe de 9 nm à l'état natif à 17 nm après 2h à 700°C, puis n'augmente plus à l'issue des 20h à 700°C.

Au vu des résultats obtenus, il semble que le phénomène d'oxydation débute aux alentours de 700°C dans l'air pour nos films d'AlN. En deçà de cette température, les films sont passivés par l'existence d'une couche d'oxyde d'aluminium amorphe native. Dans le cas d'une utilisation dans l'air au-delà de 700°C, les films d'AlN devront être protégés par une couche de passivation, afin de pouvoir pleinement exprimer leur potentiel (voir chapitre 4). Par contre, la structure AlN/Saphir semble bien adaptée aux applications SAW à très hautes températures dans des environnements pauvres en oxygène. C'est cet aspect que nous allons adresser dans le paragraphe suivant.

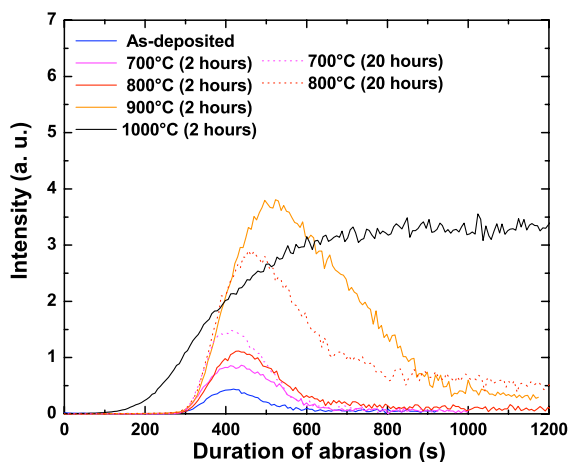


Figure 3.9 : Profil en profondeur du signal SIMS relatif à l'élément oxygène pour différents échantillons

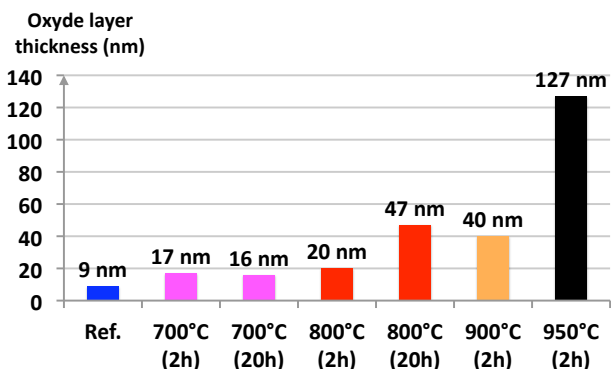


Figure 3.10 : Epaisseur de la couche d'oxyde d'aluminium à l'issue de différents recuits, déterminée par ellipsométrie (± 2 nm)

4. Caractérisation de dispositifs SAW basés sur la structure AlN/Saphir jusqu'à 1050°C en environnement pauvre en oxygène

Afin de déterminer le potentiel de la structure AlN/Saphir en environnement pauvre en oxygène, des dispositifs SAW tels que ceux décrits dans le 2^{ème} paragraphe de ce chapitre, dont la réponse fréquentielle est visible sur la figure 3.6, ont été caractérisés sur le banc de mesures RF du CTR, dont la description peut être trouvée dans le premier chapitre de ce manuscrit. Ces dispositifs étaient des lignes à retard de longueur d'onde 14 μm . L'espace entre les IDTs était de 210 μm , c'est à dire relativement court, de telle sorte que la réponse soit peu influencée par les pertes en propagation. L'épaisseur de la couche d'AlN était de 1,3 μm , soit une épaisseur relative kh de l'ordre de 0,6. L'Iridium a été choisi pour constituer les IDTs, du fait de sa résistance aux températures élevées, notamment dans les environnements pauvres en oxygène (voir chapitre 2).

La température des lignes à retard a tout d'abord été progressivement augmentée pour atteindre 1050°C après 15 heures d'expérimentation. Par la suite, cette température a été maintenue jusqu'à la perte du signal SAW. Tout au long de l'expérience, une pression réduite de $2 \cdot 10^{-4}$ mbar a régné dans l'enceinte contenant les dispositifs.

Cette expérience confirme pleinement la pertinence de la structure bicouche AlN/Saphir pour les applications SAW réalisées à des températures allant jusqu'à 1000°C, voire plus. Ainsi, la réponse fréquentielle des dispositifs reste parfaitement définie tout au long de la période de chauffage entre la température ambiante et 1050°C (Fig. 3.11). Les pertes d'insertion n'évoluent quasiment pas : après une légère augmentation d'environ 2 dB entre la température ambiante et 500°C, ces pertes diminuent pour quasiment revenir à leur niveau initial à 800°C ! Les pertes ré-augmentent ensuite à nouveau, pour atteindre un niveau supérieur de 2dB environ à 1050°C à celles mesurées à 20°C (Fig. 3.12).

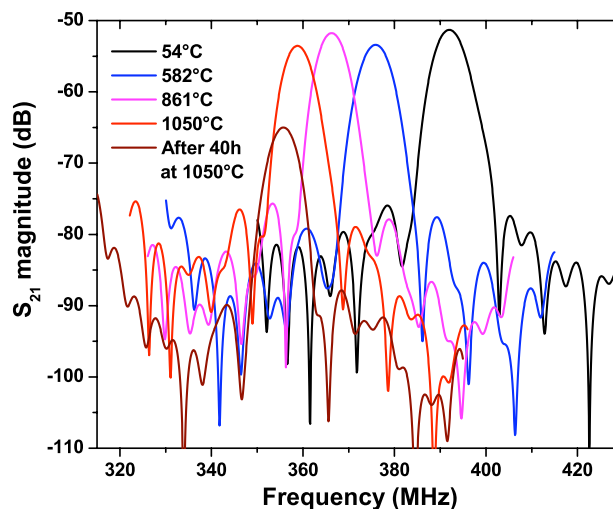


Figure 3.11 : Réponse fréquentielle des dispositifs SAW basés sur la structure AlN/Saphir

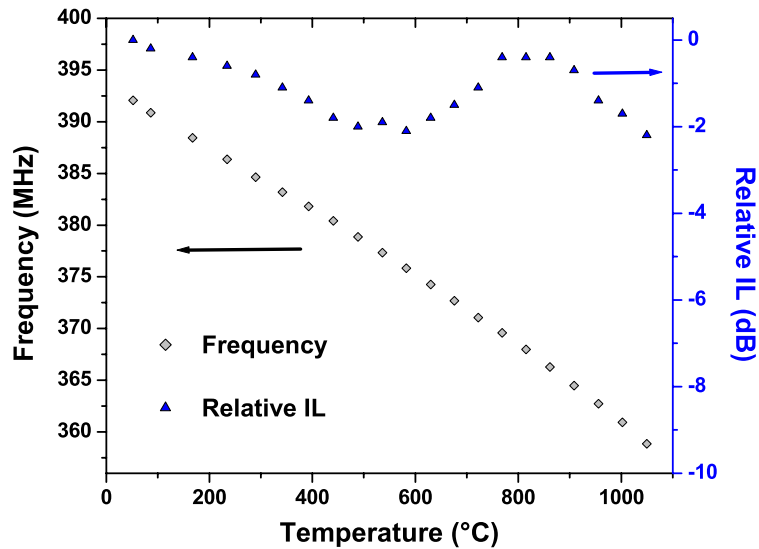


Figure 3.12 : Evolution avec la température de la fréquence centrale (en gris) et des pertes d'insertion (en bleu) des lignes à retard SAW basées sur la structure AlN/Saphir

L'obtention d'une réponse SAW au-delà de 1000°C est remarquable : à notre connaissance, seule la langasite avait permis de réaliser cette performance. Afin de comparer le comportement de ces deux matériaux, des dispositifs identiques, mais basés sur des substrats de LGS d'orientation Y-X, ont été caractérisés dans des conditions absolument similaires. La différence est notable : les pertes d'insertion de tels dispositifs augmentent régulièrement de 6 dB entre 700 et 1000°C (Fig. 3.13). Un comportement similaire avait déjà été observé par Hornsteiner *et al.* lors d'une caractérisation de lignes à retard à base de LGS dans l'air⁴. On peut supposer que cette différence est liée à la plus grande résistivité électrique de la structure AlN/Saphir par rapport à la LGS.

Par ailleurs, la structure AlN/Saphir montre sur toute la plage de température étudiée une sensibilité importante à la température, et une réponse très linéaire à cette mesurande, favorable à la réalisation de capteurs (Fig. 3.12), le TCF d'ordre 1 étant égal à -71 ppm/°C, et le TCF d'ordre 2 valant -12 ppb/°C². Notons cependant que ce comportement est ici essentiellement dicté par le substrat de saphir, du fait de l'épaisseur relative relativement faible du film d'AlN.

Au cours du plateau à 1050°C, les pertes d'insertion augmentent peu à peu pendant 45h, puis de manière plus drastique, ce qui conduit à la perte du signal après environ 60h à cette température. Dans les mêmes conditions, les dispositifs basés sur les substrats de langasite Y-X ont une durée de vie beaucoup plus courte (Fig. 3.13). Nous avons décrit ce phénomène dans le chapitre 1 de ce manuscrit (paragraphe 2 : *mesure d'un signal SAW jusqu'à 1140°C*) : il est spécifique de l'environnement considéré et de la combinaison LGS/iridium. Pour rappel, sous atmosphère pauvre en oxygène, à des températures proches ou supérieures à 1000°C, les substrats de langasite perdent une quantité significative d'oxygène. Ce dernier peut alors réagir avec les électrodes d'iridium et conduire à la formation de l'oxyde IrO₃ qui se sublime (voir chapitre 2 de ce manuscrit). Sous une atmosphère riche en oxygène, et avec des électrodes à base platine, cette hiérarchie aurait été inversée.

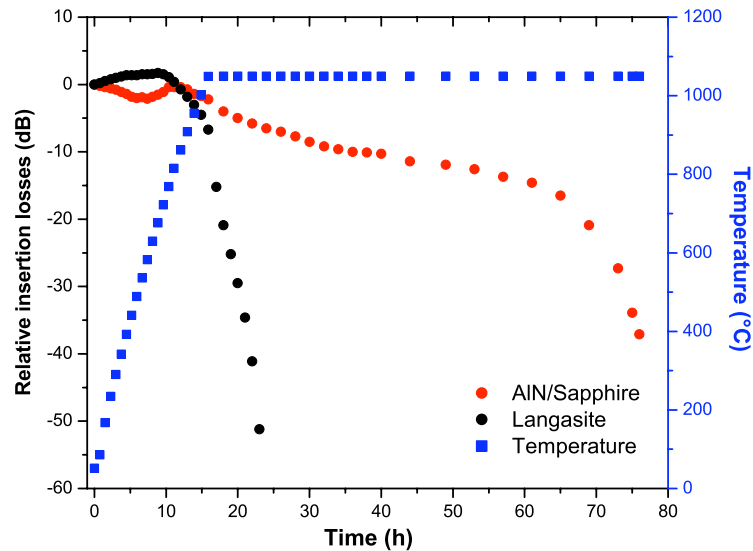


Figure 3.13 : Evolution avec la température des pertes d'insertion des lignes à retard SAW basées sur la structure AlN/Saphir (en rouge) et sur les substrats de langasite Y-X (en noir). Le profil de température est représenté par la courbe bleue.

Les analyses réalisées à l'issue de l'expérience sur les dispositifs basés sur la structure AlN/Saphir montrent que deux phénomènes de dégradation principaux ont été à l'œuvre, et ont pu conduire à la perte finale du signal. Tout d'abord, les IDTs en iridium ont subi un phénomène d'agglomération (Fig. 3.14), ce qui n'est pas vraiment une surprise, la température de Tammann de l'iridium étant à peine supérieure à 1050°C (voir chapitre 2).

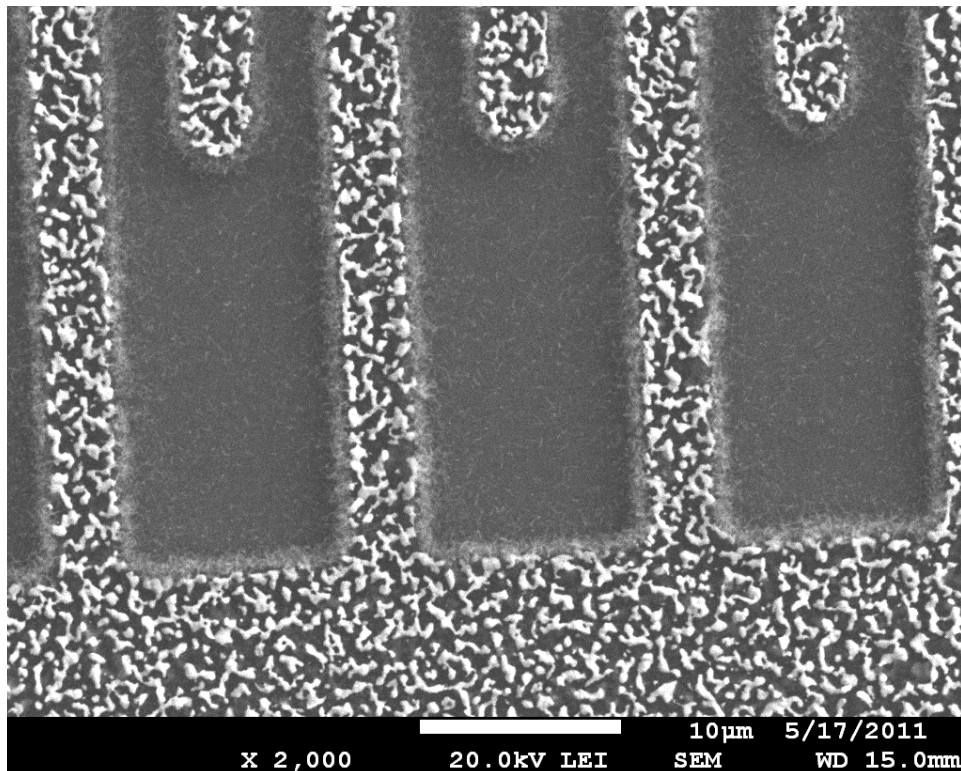


Figure 3.14 : Images MEB (électrons rétrodiffusés) de la surface des dispositifs à base d'AlN/Saphir à l'issue de l'expérience.

Par ailleurs, il s'avère que même sous ces conditions de vide secondaire ($P = 2.10^{-4}$ mbar), le film d'AlN subit un phénomène d'oxydation surfacique. Ce phénomène est tout d'abord mis en évidence de manière semi-quantitative par l'analyse EDXS de la surface des échantillons (Fig. 3.15). Ainsi, avec une énergie électronique incidente limitée à 5 keV, permettant d'explorer l'extrême surface de l'échantillon, on ne trouve plus trace de l'élément azote ! On le retrouve plus en profondeur par l'utilisation d'une énergie incidente plus importante de 20 keV, peu adaptée à la détermination quantitative des éléments légers. On constate dans le même temps, pour ces deux énergies, une augmentation drastique du taux d'oxygène. Une estimation quantitative réalisée avec les électrons d'énergie 5 keV montre que la surface de l'échantillon est constituée à 67% d'atomes d'aluminium et à 31% d'atomes d'oxygène, soit quasiment exactement les proportions de l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 .

Une coupe FIB a ensuite été réalisée afin de réaliser des images TEM du profil des échantillons (Fig. 3.16(a)-(b)). On constate sur ces images que la couche d'oxyde formée a une épaisseur d'environ 350 nm (après 60h à 1050°C). De manière tout à fait logique, la cinétique de la réaction d'oxydation est donc beaucoup plus lente que dans l'air puisque dans ces conditions, une vingtaine d'heures à 1000°C suffisent pour former une couche d'épaisseur micronique (Fig. 3.8).

Les clichés de diffraction électronique révèlent que la couche d'oxyde surfacique est en fait constituée de deux parties ayant des épaisseurs assez proches. On trouve tout d'abord, en profondeur, au contact du film d'AlN non oxydé, une couche cristallisée et texturée, correspondant à la phase $\alpha-Al_2O_3$ (Fig. 3.16 (d)). Au-dessus de cette couche, on peut identifier une couche d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 essentiellement amorphe (Fig. 3.16 (c)). Celle-ci semble constituée de nanostructures enchevêtrées les unes dans les autres, et les unes sur les autres. Ces nanostructures sont nettement visibles sur les images MEB de la surface, obtenues par l'intermédiaire des électrons secondaires (Fig. 3.17).

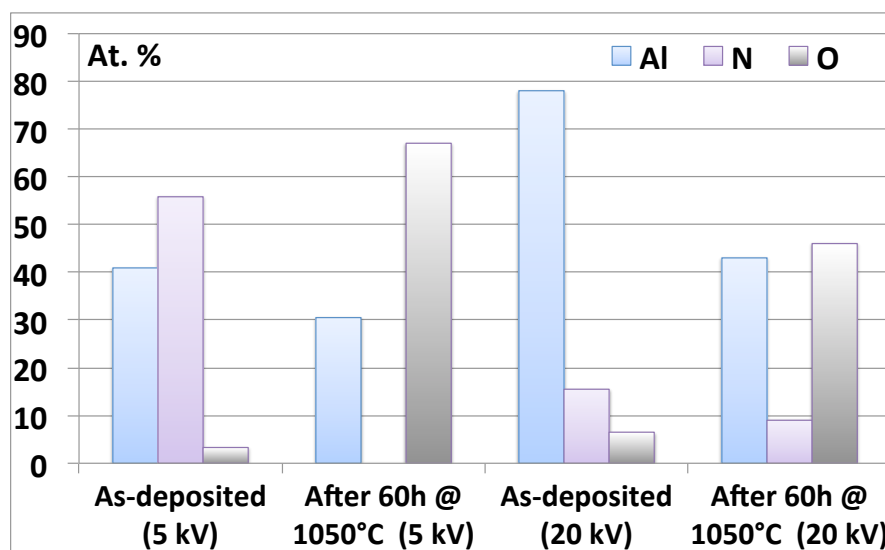


Figure 3.15 : Analyses EDXS réalisées sur les échantillons avant et après l'expérience.

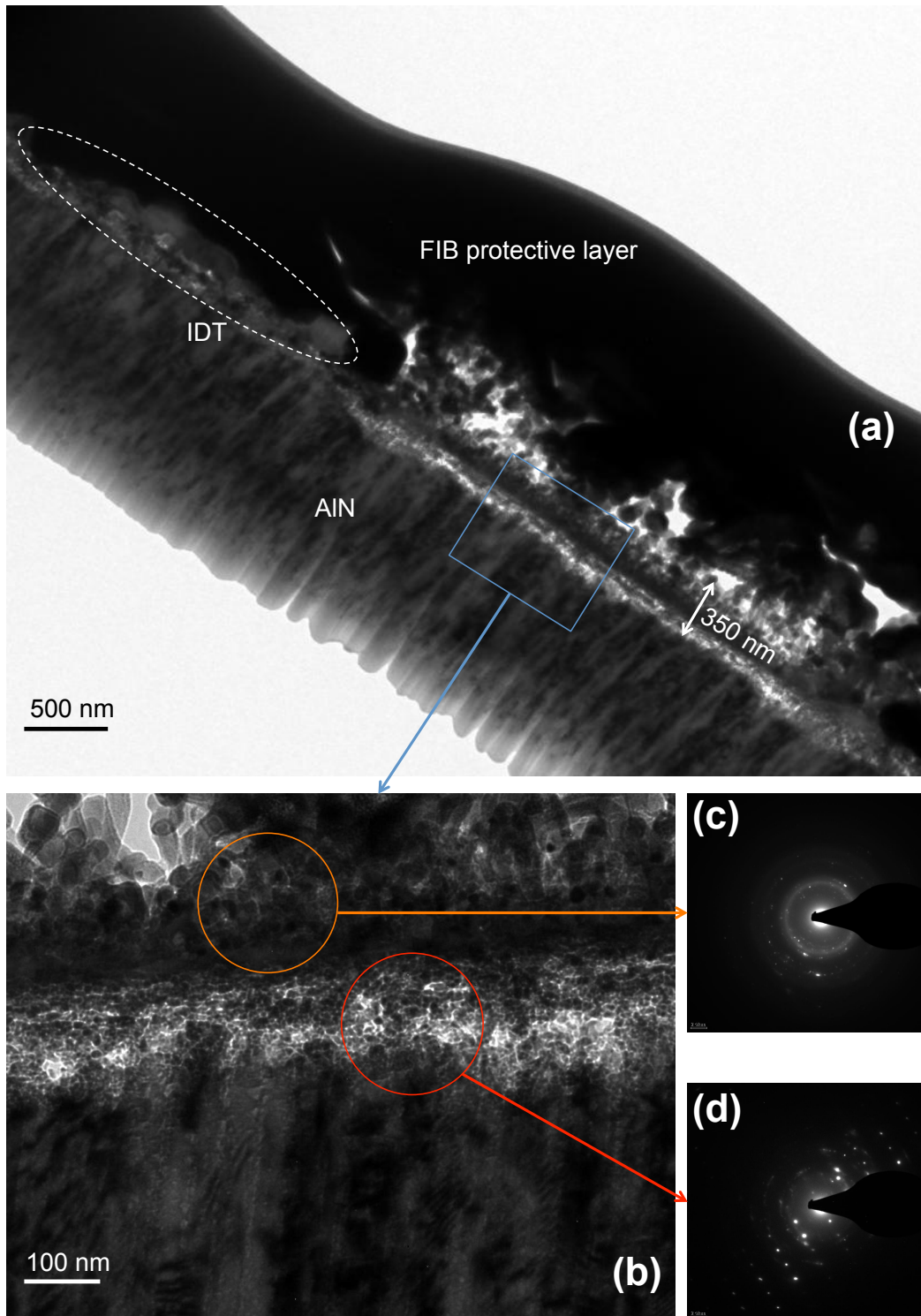


Figure 3.16 : a) and (b) Images TEM du profil du dispositif après l'expérience. (c) Cliché de diffraction électronique de la partie supérieure de la couche d'oxyde formée. (d) Cliché de diffraction électronique de la partie inférieure de la couche d'oxyde formée et du film d'AlN non oxydé.

On peut enfin remarquer sur ces images TEM que l'épaisseur de la couche d'oxyde formée n'est pas homogène. Elle atteint effectivement 350 nm dans les zones directement exposées à l'environnement extérieur. Par contre, les zones du film d'AlN situées sous les doigts d'iridium (de 100 nm d'épaisseur) semblent être peu affectées par ce phénomène : c'est une observation intéressante qui suggère qu'une couche de passivation pourrait permettre d'éviter l'oxydation des films d'AlN.

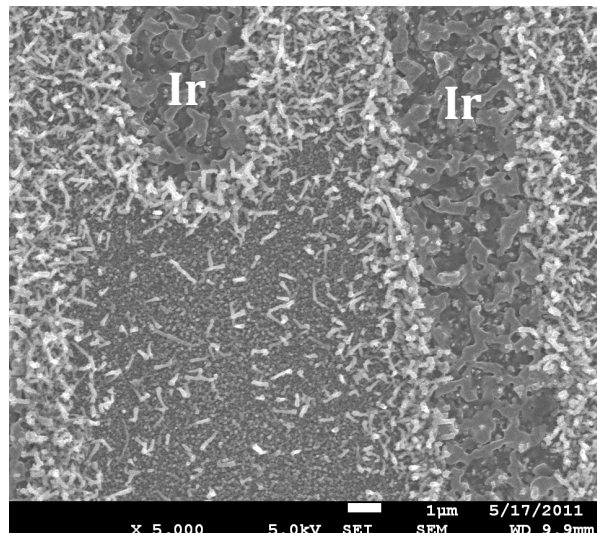


Figure 3.17 : Images MEB (électrons secondaires) de la surface des échantillons.

Ainsi, le dysfonctionnement final des dispositifs peut être dû à l'agglomération des IDTs en iridium, mais aussi à l'oxydation du film d'AlN. L'examen de l'évolution des paramètres S_{21} du dispositif pendant le plateau à 1050°C permet d'émettre une hypothèse sur le rôle de chacun de ces phénomènes dans la dégradation observée (Fig. 3.18). Ainsi, l'évolution des pertes d'insertion laisse à penser que ce processus de dégradation comporte deux phases. La première dure environ 45h, au cours de laquelle les pertes d'insertion augmentent en suivant une loi en exponentielle inverse, atteignant peu à peu un régime asymptotique. Nous pouvons supposer que cette phase est liée à l'oxydation des films d'AlN. Pour rappel, une telle cinétique est caractéristique des phénomènes d'oxydation, qui ralentissent au fur et à mesure de l'épaississement de la couche d'oxyde formé, cette dernière rendant de plus en plus longue et difficile la diffusion des atomes d'oxygène jusqu'à la couche en cours d'oxydation (en d'autres mots, la couche oxydée devient de plus en plus passivante).

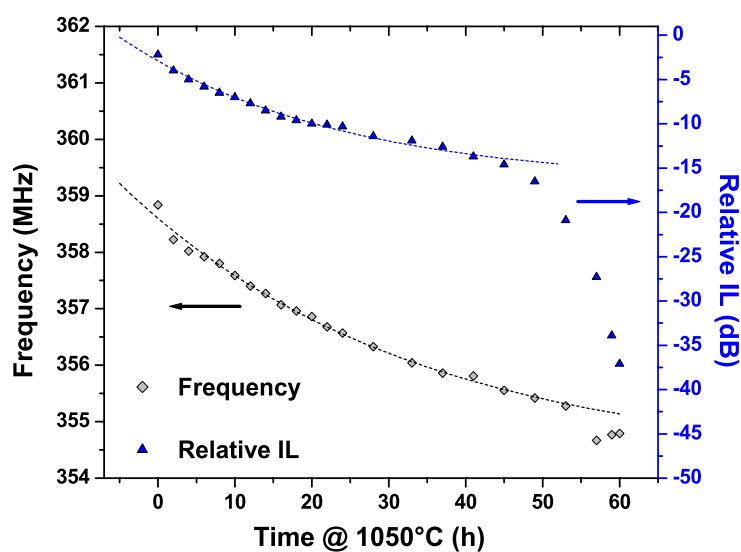


Figure 3.18 : Evolution des pertes d'insertion (en bleu) et de la fréquence centrale du dispositif au cours du plateau à 1050°C .

La dérive de la fréquence centrale du dispositif vers des valeurs de plus en plus faibles, selon le même type de cinétique, et avec une constante de temps très proche, confirme cette hypothèse. En effet, une diminution de la fréquence centrale du dispositif signifie que l'onde se propage à la surface d'un milieu plus mou, ce qui est compatible avec la nature partiellement amorphe du film d'oxyde d'aluminium formé. Dans cette hypothèse, la seconde phase du processus de dégradation, identifiable par l'accélération significative de l'augmentation des pertes, qui démarre après 45h à 1050°C, serait liée aux phénomènes d'agglomération subis par les électrodes d'iridium. Ce scénario est renforcé par le fait que, dans le même temps, la fréquence centrale du dispositif continue à diminuer en suivant invariablement la même cinétique : cette dérive de la fréquence est en effet a priori peu liée à ces phénomènes d'agglomération, mais dictée par l'oxydation du substrat qui continue au-delà des 45h.

Afin de mieux situer à quelle température débute ce phénomène d'oxydation, l'évolution des propriétés cristallines des films d'AlN avec la température a été étudiée par analyses DRX *in situ*. Le profil de température utilisé pour cette étude est le même que le précédent (Fig. 3.13), mais la pression à laquelle sont soumis les échantillons est un peu plus élevée que pour les mesures SAW, atteignant ici $2,6 \cdot 10^{-2}$ mbar, valeur correspondant à un bon vide primaire. La figure 3.19 montre l'évolution du pic correspondant à la réflexion (002) du film d'AlN. On remarque notamment que celui-ci se décale progressivement vers les angles de diffraction plus faible, ce qui indique une augmentation du paramètre de maille c du film, ce qui est logique du fait du phénomène de dilatation thermique. On peut voir sur la figure 3.20 l'évolution quantitative de ce paramètre c avec la température, déduit de la position dudit pic. A température ambiante, ce paramètre c est plus faible (de 0,64%) que la valeur reportée pour des cristaux d'AlN massifs ($c = 4,979 \text{ \AA}$), ce qui signifie que le film d'AlN est dans un état de contrainte extensive. Le paramètre c augmente de manière relativement linéaire avec la température, jusqu'à 900°C, au rythme de 1,6 ppm/°C, alors que le coefficient de dilatation thermique des cristaux d'AlN massifs, dans la direction c , est de 4,1 ppm/°C. La dilatation thermique du film d'AlN dans cette direction est contrariée : l'état de contrainte extensive du film augmente avec la température. Ce phénomène est bien connu, il vient du fait que l'expansion thermique du film dans le plan du substrat est largement dictée par le substrat lui-même. Or, le saphir a un coefficient de dilatation thermique dans le plan perpendiculaire à la direction c (plan du substrat) supérieur de 38% à celui de l'AlN¹⁹ : l'état de contrainte extensive augmente bien avec la température. Aux alentours de 900°C, le comportement du film change complètement, le paramètre c diminuant alors avec la température, ce qui indique une augmentation soudaine des contraintes extensives, signe probable d'une altération majeure du film. Cette observation est corroborée par l'observation de la surface du pic correspondant à la réflexion (002) du film d'AlN, dont l'évolution montre également un changement brutal aux alentours de 900°C. Nous pensons que ces manifestations signalent le début de la réaction d'oxydation des films d'AlN.

¹⁹ K. Tsubouchi et N. Mikoshiba, IEEE Trans. Sonics Ultrason., **SU-32**, pp. 634 (1985). DOI : 10.1109/T-SU.1985.31647

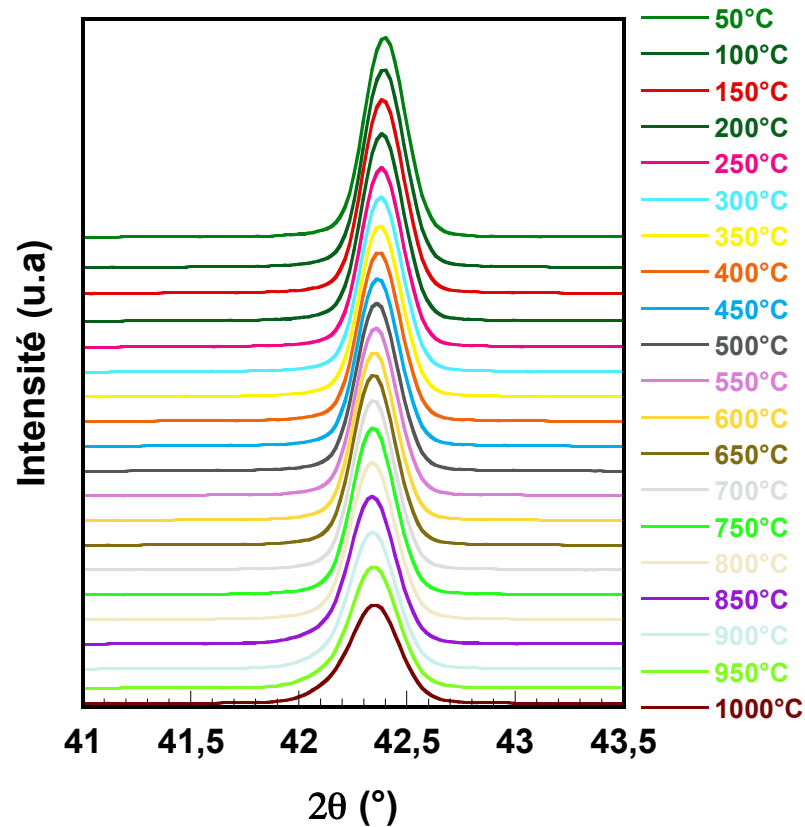


Figure 3.19 : Evolution de la réflexion DRX (002) des films d'AlN avec la température.

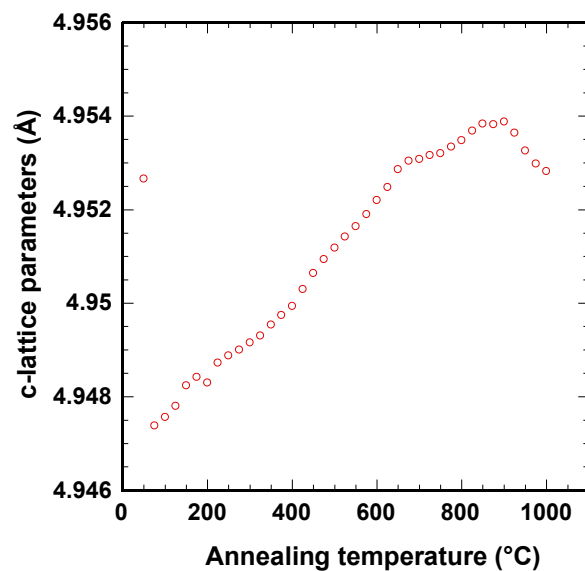


Figure 3.20 : Evolution du paramètre c des films d'AlN avec la température.

Cette série d'expérience a permis de confirmer expérimentalement la pertinence de la structure AlN/Saphir comme substrat de substitution à la LGS pour les applications SAW au-delà de 700°C et dans les environnements pauvres en oxygène. Il reste désormais à réaliser de manière effective des capteurs sans-fil basés sur cette structure. C'est le principal objectif du projet ANR *SALSA* qui court jusqu'à fin 2018.

Les différentes études menées sur la structure ont également permis d'identifier ses principales limitations. Il est important de noter que ces dernières semblent *a priori* pouvoir toutes être adressées.

Nous avons ainsi mis en évidence la sensibilité de l'AlN à l'oxydation (à partir de 700°C dans l'air et 900°C sous vide primaire). Cette sensibilité pose un problème majeur car la couche d'oxyde formée diminue le couplage électromécanique et provoque une dérive de la fréquence centrale du dispositif, ce qui est préjudiciable pour une application capteur. Le développement d'une couche de passivation protégeant le film d'AlN doit permettre de régler cette question. Cet aspect sera abordé plus en détail dans le chapitre suivant du manuscrit.

Par ailleurs, seule la configuration résonateur est réalisable pour les capteurs basés sur la structure AlN/Saphir, du fait du K^2 relativement faible de l'AlN. Cette configuration ne permet pas l'identification des capteurs, ce qui restreint leur applicabilité. Cette limitation pourrait être dépassée par la substitution d'atomes d'aluminium par des atomes de scandium, dans des proportions pouvant aller jusqu'à 40%. Les films résultants, de type $Sc_xAl_{1-x}N$, présentent des propriétés piézoélectriques largement supérieures à celles de l'AlN²⁰, mais également des vitesses acoustiques nettement inférieures à celles du saphir. Au final, il devient possible dans la structure $Sc_xAl_{1-x}N$ /Saphir de générer des modes d'ordres élevés, plus couplés que le mode de Rayleigh, et d'envisager la réalisation de lignes à retard réfléchives possédant la fonctionnalité d'identification. Nous reviendrons sur ce point dans le cinquième chapitre de ce manuscrit, consacré aux projets scientifiques.

Enfin, nous avons constaté que les films d'AlN subissent des contraintes extensives lorsque la température augmente, car le coefficient de dilatation thermique du substrat de saphir est supérieur à celui du film d'AlN. Ce phénomène pourrait poser un problème si le capteur est soumis à de multiples cycles de chauffage-refroidissement sur une plage de température importante. La multiplication de l'exposition à un stress extensif augmente le risque de relaxation de contraintes (*cracking*), menaçant ainsi l'intégrité du film d'AlN. Ce problème pourrait être évité en utilisant des cristaux d'AlN massifs. Les méthodes de croissance de tels cristaux ont fortement progressé ces dernières années, et des cristaux de taille significative permettant la découpe de wafers de 2 pouces de diamètre sont désormais réalisables²¹ (Fig. 3.21).

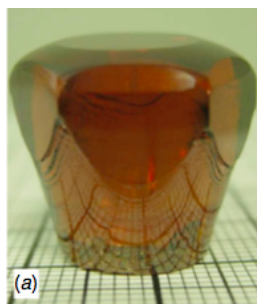


Figure 3.21 : Cristal massif d'AlN²¹.

²⁰ M. Akiyama *et al.*, *Adv. Mater.*, **21**, pp. 593-596 (2009). DOI : 10.1002/adma.200802611

²¹ C. Hartmann *et al.*, *Semicond. Sci. Technol.*, **29**, art. 084002 (2014). DOI : 10.1088/0268-1242/29/8/084002

Chapitre 4.

Développement d'hétérostructures : de la couche de passivation à la solution packageless

1. Contexte

Le chapitre précédent a permis de mettre en évidence la pertinence des films d'AlN, et notamment de la structure AlN/Saphir, pour les applications SAW à haute température. La principale limitation de ce matériau concerne sa sensibilité à l'oxydation. Ce phénomène débute à environ 700°C dans l'air et 900°C sous vide primaire. Il est préjudiciable car la couche d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 , formée en surface et donc à proximité des IDTs, n'est pas piézoélectrique, et possède des propriétés acoustiques différentes de celles de l'AlN, entraînant une baisse des performances des dispositifs concernés (dérive fréquentielle, baisse du couplage électromécanique). Cependant, la littérature montre que cette limitation peut être adressée par l'utilisation d'une barrière de diffusion (BD) protégeant le film d'AlN, et donc la réalisation d'une hétérostructure du type BD/IDT/AlN/Saphir (Fig. 4.1). De plus cette couche surfacique peut également avoir un impact très favorable sur la durée de vie des IDTs. Elle peut bien sûr les protéger d'agressions chimiques, mais elle ralentit également les phénomènes d'agglomération. Ainsi, Firebaugh *et al.* ont constaté que la durée de vie à 900°C de films minces de platine est multipliée par six lorsqu'ils sont coiffés d'une couche d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 de 300 nm d'épaisseur¹. De la même manière, Mauricio Pereira da Cunha a observé que la mise en place d'une couche surfacique ultrafine de 50 nm d'épaisseur d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 déposé par ALD (et donc monocristalline) permet de considérablement augmenter la durée de vie des électrodes à base platine qu'il a développées². Ce phénomène bénéfique a une double origine. Il provient d'une part du fait que l'oxygène joue un rôle de catalyseur dans le phénomène d'agglomération subi par les films minces de platine. En empêchant le contact entre l'oxygène et ces derniers, la barrière de diffusion diminue la cinétique des phénomènes d'agglomération. Par ailleurs, la couche surfacique permet de fixer mécaniquement les nanocristallites de platine et de ralentir les phénomènes de diffusion, moteur de l'agglomération.

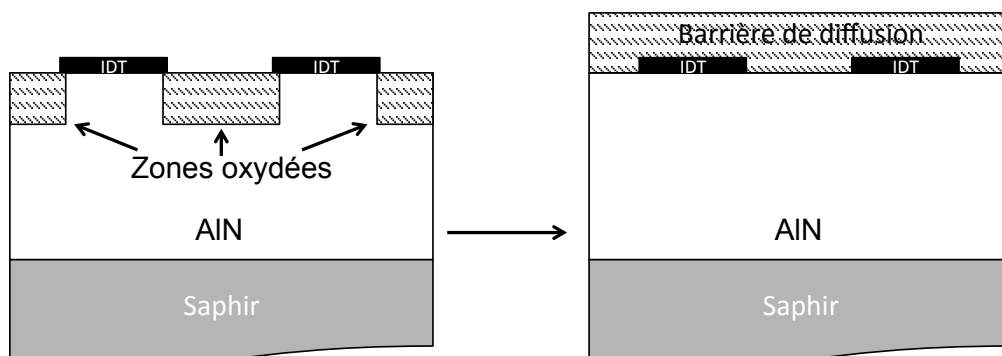


Figure 4.1 : Représentation schématisée des phénomènes d'oxydation subis par la structure IDT/AlN/Saphir (à gauche), et de l'hétérostructure BD/IDT/AlN/Saphir (à droite).

¹ S.L. Firebaugh *et al.*, J. Microelectromech. Syst., 7, pp. 128-135 (1998). DOI : 10.1109/84.661395

² <https://www.osti.gov/biblio/1406890> DOI : 10.2172/1406890

Dans les deux exemples précédents, la barrière de diffusion contre l'oxygène était constituée d'oxyde d'aluminium. Dans notre cas, où l'on cherche prioritairement à protéger le film mince piézoélectrique d'AlN, cette solution pourrait également être pertinente. En effet, lors du phénomène d'oxydation de l'AlN, c'est précisément une couche d'oxyde d'aluminium qui se forme, dont l'épaisseur augmente jusqu'à ce que cette couche devienne passivante. Cette épaisseur dépend de la température et de la pression partielle en oxygène. Dans l'air, elle est de quelques dizaines de nanomètres à 800°C, et de l'ordre du micron à 1000°C³. On pourrait donc imaginer recouvrir le film d'AlN et les IDTs par une couche d'oxyde d'aluminium d'épaisseur suffisante pour jouer le rôle de couche de passivation. C'est une des solutions que nous avons testées. Celle-ci ne fut pas couronnée de succès mais elle nous aura permis de comprendre que la microstructure de la barrière de diffusion joue un rôle au moins aussi important que la nature de cette barrière. Ainsi, l'oxyde d'aluminium n'est pas le seul matériau pouvant jouer ce rôle, et d'autres peuvent être éventuellement aussi bien adaptés. Nous avons ainsi remarqué que les doigts des IDTs eux-mêmes pouvaient protéger l'AlN de l'oxydation (voir chapitre 3 et Fig. 4.1). Cependant, l'utilisation d'un conducteur est bien sûr proscrite car la barrière de diffusion réalisée ne doit pas court-circuiter les électrodes.

Nous avons donc par la suite testé l'efficacité de deux couches diélectriques pour lesquels nous avons une maîtrise suffisante des relations entre paramètres de dépôt et microstructure : l'oxyde de zinc ZnO et l'AlN lui-même. Là encore, ces tests ont été riches d'enseignement, montrant tout d'abord l'efficacité de ces deux matériaux comme barrière de diffusion jusqu'à une certaine température. Mais une limitation majeure est apparue. Même si la couche d'AlN « active » est protégée de l'oxydation, il est nécessaire que la barrière de diffusion soit elle-même parfaitement stable à haute température, car l'onde élastique va rester, en présence de la barrière, une onde de surface qui va donc se propager à travers cette barrière de diffusion, et « ressentir » toute modification de cette dernière.

Ce constat nous a alors amené à envisager un type d'hétérostructures acoustiques encore peu exploré : il s'agit des structures de type « *Waveguiding Layer Acoustic Waves* », d'acronyme WLAW. Elles sont constituées d'un empilement de trois matériaux (sans compter les IDTs) dont un au moins est piézoélectrique. Le matériau central est caractérisé par une impédance acoustique (et donc en général une vitesse acoustique) significativement plus faible que celles des matériaux périphériques⁴. Ainsi, sous certaines conditions, l'onde élastique est majoritairement confinée au sein de ce matériau central. Ce fonctionnement peut être rapproché de celui de la fibre optique dont la structure à gradient d'indice permet de piéger la lumière en son sein. En pratique, on dépose successivement sur un substrat à vitesse acoustique élevée une couche mince à vitesse acoustique lente puis une couche rapide (Fig.4.2). Pour une application à haute température, la couche supérieure jouera le rôle de barrière de diffusion. Les IDTs seront placées au contact de la couche centrale guidante et d'au moins

³ T. Aubert, Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré (2010)

⁴ K. Bhattacharjee *et al.*, Proc. IEEE Intern. Freq. Control Symp., pp. 135-140 (2007). DOI : 10.1109/FREQ.2007.4319049

un matériau piézoélectrique, c'est à dire soit à l'interface couche centrale/substrat, soit à l'interface couche supérieure/couche centrale. La génération effective du mode WLAW va dépendre des épaisseurs relatives (à la longueur d'onde) des couches centrale et supérieure (Fig. 4.3).

Une onde de type WLAW n'est absolument pas sensible aux phénomènes de déroulant en surface, mais reste sensible aux influences volumiques, et notamment à la température. Ainsi, la surface de la couche supérieure n'a plus à être parfaitement stable : on peut très bien imaginer une oxydation de cette couche supérieure sur quelques centaines de nanomètres, voire éventuellement quelques microns, sans que cela pose le moindre problème pour la robustesse du capteur.

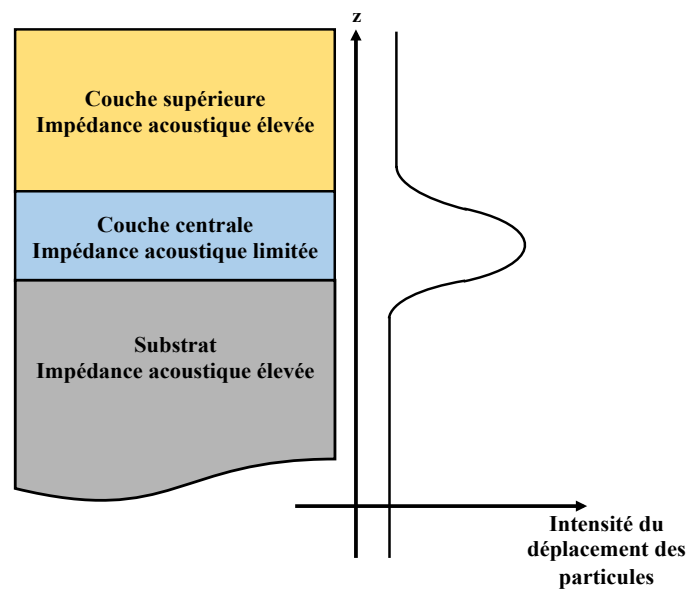


Figure 4.2 : Schéma de principe des hétérostructures WLAW

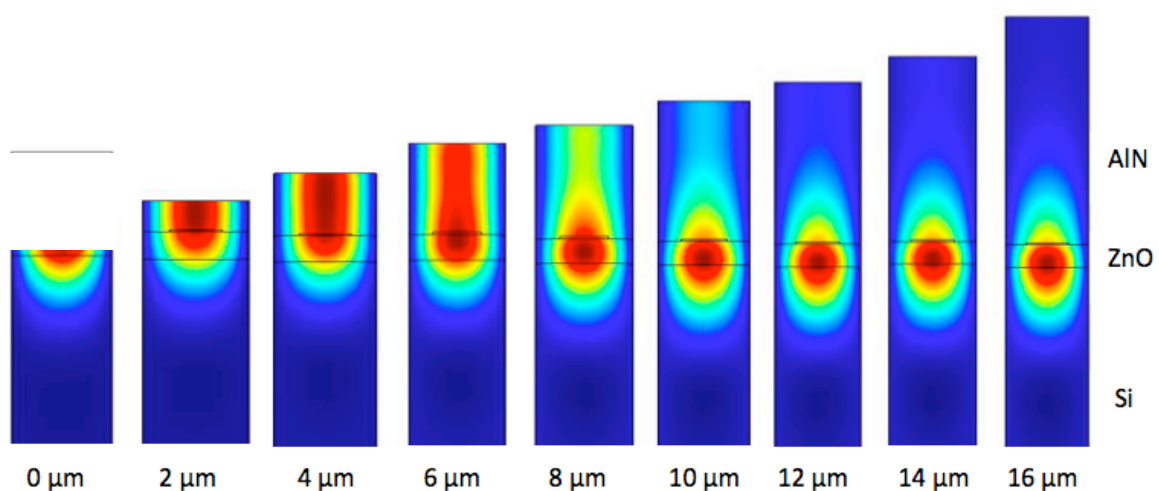


Figure 4.3 : Intensité de la déformation dans la structure AlN/IDT/ZnO/Si, lors de la génération piézoélectrique d'une onde élastique, en fonction de l'épaisseur d'AlN. Ici la couche de ZnO a une épaisseur de 2 µm et la longueur d'onde est de 10 µm. Pour des épaisseurs d'AlN limitées (inférieures à environ 8 microns), l'onde reste une onde de surface. Au-delà, l'énergie acoustique est de plus en plus confinée dans la couche centrale de ZnO, ce qui correspond à une onde de type WLAW⁵.

⁵ O. Legrani, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine (2012)

Les hétérostructures WLAW permettent donc de relâcher une partie des contraintes sur le choix de la barrière de diffusion, ce qui est appréciable mais pas décisif. Ces hétérostructures présentent une autre valeur ajoutée, qui les rendent particulièrement séduisantes : elles permettent en théorie de se dispenser de boîtier de connexion, encore appelé *packaging*. Ce boîtier assure, pour les capteurs SAW sans-fil, une triple fonction (Fig. 4.4) :

- il permet de protéger les IDTs qui présentent une fragilité mécanique importante du fait de leur faible épaisseur (une centaine de nanomètres).

- il permet d'isoler l'onde élastique des influences surfaciques non désirées, comme par exemple le dépôt de poussières.

- il permet d'assurer la connexion électrique entre le capteur SAW et l'antenne associée, via des micro-fils.

Idéalement, pour les applications à hautes températures, on pourrait même envisager qu'il protège chimiquement les IDTs et le substrat, ce qui demanderait une véritable encapsulation étanche et une atmosphère contrôlée. Ce type de boîtier n'a pas à notre connaissance été développé, car l'étanchéité absolue représente une contrainte particulièrement sévère à haute température. La solution alternative consiste donc à développer des boîtiers plus basiques, assurant les trois premières fonctions, de type mécanique et électrique, la fonction chimique étant assuré par le dispositif SAW lui-même qui doit être autoprotégé. La majeure partie des travaux que je mène (et que mes collègues de la communauté SAW mènent) est donc liée à la recherche de cette fonctionnalité d'autoprotection.

Malgré tout, le développement de tels boîtiers « basiques » demande de relever de nombreux défis (stabilité des matériaux constituant le boîtier, nature du couple plot de connexion/micro-fil, dégradation des IDTs au niveau de la soudure avec le micro-fil, maintien des capteurs dans le boîtier, ...) qui constituent actuellement un verrou technologique. Les solutions les plus avancées ont pour l'instant été éprouvées jusqu'à 600°C⁶.

Or, les hétérostructures WLAW permettent d'assurer les mêmes fonctions que ces boîtiers « basiques », et même celui de boîtiers étanches :

- les IDTs y sont mécaniquement protégés puisque placés au sein même de l'hétérostructure, au niveau d'une des deux interfaces.

- l'onde élastique y est par nature isolée des influences surfaciques non désirées.

- les matériaux périphériques peuvent jouer le rôle de barrière de diffusion et protéger des agressions chimiques la partie « active » du dispositif, c'est à dire celle permettant la génération de l'onde et son guidage.

⁶ B. François *et al.*, Sensors and Actuators A, **224**, pp. 6-13 (2015). DOI : 10.1016/j.sna.2014.12.034

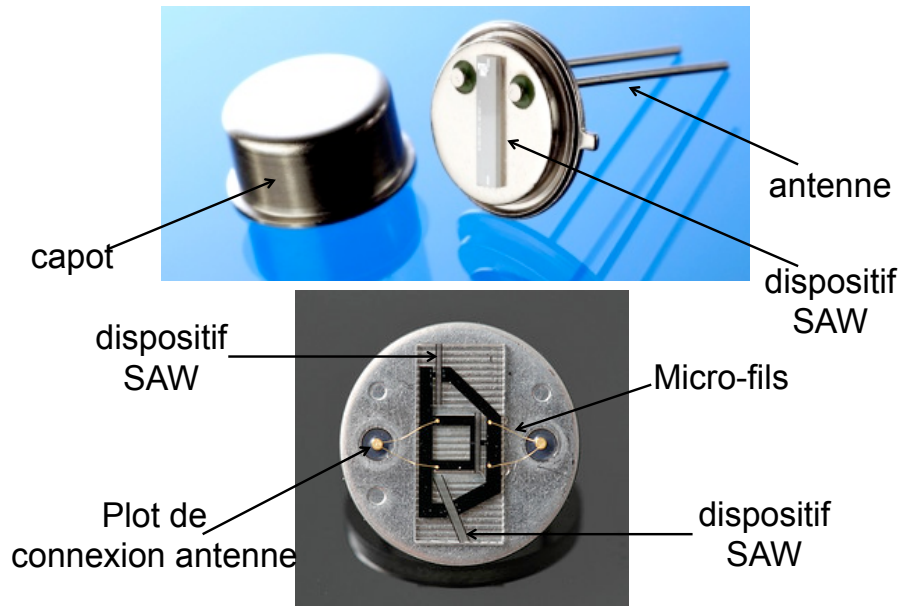


Figure 4.4 : Système complet « capteur SAW – antenne – boîtier » réalisé par le CTR (www.ctr.at) (en haut) et Transense (www.transense.co.uk) (en bas)

Ainsi, il devient possible avec les hétérostructures WLAW de réaliser des dispositifs *packageless*, qui permettraient de lever le verrou technologique constitué par les boîtiers de connexion et donc d'étendre significativement l'applicabilité des capteurs à ondes élastiques sans-fil.

Cette technologie permettrait en outre de réaliser un gain d'espace conséquent, et de placer le capteur au plus près du point de mesure sélectionné, en limitant au maximum les problèmes d'inertie thermique dans le cas d'un capteur de température par exemple. Des temps de mise à l'équilibre de plusieurs dizaines de secondes ont ainsi été constatés pour que la température d'un capteur SAW passe de l'ambiante à 600°C dans le cas d'un boîtier de type céramique.

La principale difficulté résiduelle de la technologie *packageless* consiste dans la connexion entre l'hétérostructure WLAW et l'antenne, et ce d'autant plus que les IDTs ne sont pas situés en surface, mais sous une couche diélectrique. Un problème relativement analogue a été rencontré et résolu par Mauricio Pereira da Cunha qui utilise une couche d'oxyde d'aluminium surfacique pour prolonger la durée de vie des IDTs. L'accès électrique aux IDTs a été obtenu par couplage capacitif entre ces derniers et des électrodes de surface réalisées à partir d'un film épais de platine, donc non sujet aux phénomènes d'agglomération. Ces électrodes de surface sont ensuite reliées à une antenne plane enroulée autour du dispositif, permettant ainsi de minimiser les dimensions du système complet (Fig. 4.5)². L'utilisation d'un boîtier reste cependant ici de rigueur car le capteur réalisé pendant cette étude utilise bien une onde de surface comme sonde. De plus, ce boîtier permet aussi de protéger les micro-fils utilisés qui restent mécaniquement fragiles. Dans le cas d'un dispositif WLAW, on pourrait imaginer une réalisation presque identique. Il faudrait cependant pouvoir se passer complètement des micro-fils de connexion et du système de fixation du capteur sur un tiers matériau.

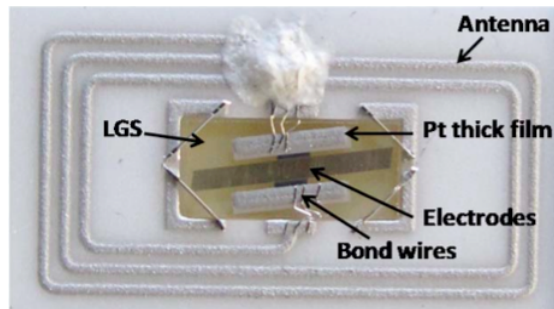


Figure 4.5 : Solution de couplage capacitif développée par Mauricio Pereira da Cunha².

Idéalement donc, le substrat utilisé aurait des dimensions suffisamment grandes dans le plan pour pouvoir accueillir une antenne planaire qui serait elle-même réalisée à partir d'un film de platine épais. Une déclinaison optimisée du système consisterait à se passer du couplage capacitif en réalisant l'antenne planaire à partir du film mince servant à fabriquer les IDTs. Ce concept extrêmement épuré demande cependant à être validé par des spécialistes des antennes et de l'interrogation RF.

L'AlN, point de départ de cette réflexion, ne peut constituer la couche centrale guidante d'un dispositif WLAW destiné aux hautes températures, du fait de son impédance acoustique élevée. Par contre, il pourrait tout à fait constituer la couche supérieure de ce dispositif, et le saphir pourrait en constituer le substrat. Dans cette hypothèse, il reste à identifier la nature de la couche centrale. Notre choix s'est porté sur le nitrure de gallium (GaN). Ce matériau présente en effet des vitesses acoustiques beaucoup plus faibles que celles de l'AlN et du saphir (e.g. $v_{\text{Rayleigh}} \approx 3800$ m/s), et une robustesse importante à haute température, comme tous les matériaux III-N. Il existe une littérature abondante sur ce matériau, et notamment de nombreux jeux de constantes physiques permettant de mener des simulations robustes. Enfin, des films minces de GaN monocristallins d'excellente qualité, épitaxiés sur des substrats de saphir, sont disponibles dans le commerce.

Les prochains paragraphes de ce chapitre reviennent plus en détail sur les différents résultats obtenus sur ces problématiques. Le lecteur intéressé pourra aussi se reporter aux articles suivants :

- K. Aït Aïssa, O. Elmazria, P. Boulet, **T. Aubert**, O. Legrani and D. Mangin, "Investigations of AlN thin films crystalline properties in a wide temperature range by in situ X-ray diffraction measurements: correlation with AlN/Sapphire-based SAW structures performance," IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control, **62**, pp. 1397-1402, 2015.
- O. Legrani, **T. Aubert**, O. Elmazria, A. Bartaszyte, P. Nicolay, A. Talbi, P. Boulet, J. Ghanbaja and D. Mangin, "AlN/IDT/AlN/Sapphire SAW heterostructure for high-temperature applications," IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control, **63**, pp. 898-906, 2016.
- F. Bartoli, **T. Aubert**, M. Moutaouekkil, J. Streque, P. Pigeat, S. Zhgoon, A. Talbi, S.Hage-Ali, O. Elmazria, "AlN/GaN/Sapphire heterostructure for high-temperature packageless acoustic wave sensors," soumis à Sensors and Actuators le 09/04/2018.
- S. Zhgoon, O. Legrani, O. Elmazria, **T. Aubert**, M. Elhosni, H. Mersni, L. Lefevre, S. Hage-Ali, "Potential of Al_2O_3 /GaN/Sapphire layered structure for high-temperature SAW sensors, » in Proc. SPAWDA 2015, pp. 106-110.
- S. Hage-Ali, O. Elmazria, G. Pierson, R. Kouitat, M. Deroh, F. Bartoli, **T. Aubert**, A. Talbi, "Packageless acoustic wave sensors for wireless body-centric applications," in Proc. IEEE Sensors 2016.

2. Etude de la couche de passivation de type Al_2O_3

Nous avons cherché à développer, dans le cadre du stage de Master 2 de M. Moïse Deroh en 2016, un procédé de dépôt par pulvérisation cathodique réactive de films minces d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 pouvant jouer le rôle de couche de passivation, notamment dans l'optique de protéger la structure AlN/Saphir de l'oxydation (voir chapitre 3).

Si nous avons bien réussi à déposer des films de composition Al_2O_3 , comme l'attestent les analyses EDXS, nous nous sommes systématiquement heurtés à une même difficulté : ces films présentaient une structure amorphe à l'issue du dépôt (Fig. 4.6). Afin de déterminer les performances de ces couches amorphes en tant que barrière de diffusion contre l'oxygène, nous avons ensuite déposé un tel film de 100 nm d'épaisseur environ sur une couche de type Ir-Rh épaisse de 120 nm, elle-même déposée sur un substrat de LGS. En effet, nous avons constaté (voir chapitre 2) que ces films de type Ir-Rh sont particulièrement sensibles, à haute température, au phénomène d'oxydation. Nous avons ensuite soumis ces échantillons à un recuit de quatre jours à 800°C dans l'air, ce qui constituait le test de routine pour les films minces de type Ir-Rh (voir chapitre 2). Il est important de noter qu'une épaisseur de 100 nm est *a priori* suffisante pour rendre la couche de Al_2O_3 passivante à 800°C (voir chapitre 3).

Les images TEM du profil des échantillons (Fig. 4.7) et les analyses STEM-EDXS associées (Fig. 4.8), obtenues à l'issue de ce protocole, révèlent l'oxydation complète du film Ir-Rh. On remarque aussi la présence de zones où les éléments Ir et Rh envahissent la couche d' Al_2O_3 . Ces différentes observations laissent à penser que cette couche présente une porosité importante. Cette hypothèse est confirmée par réflectométrie de rayons X qui montre que la densité de ces films est proche de 2,7, alors que la densité de l'alumine cristallisée est de 3,9.

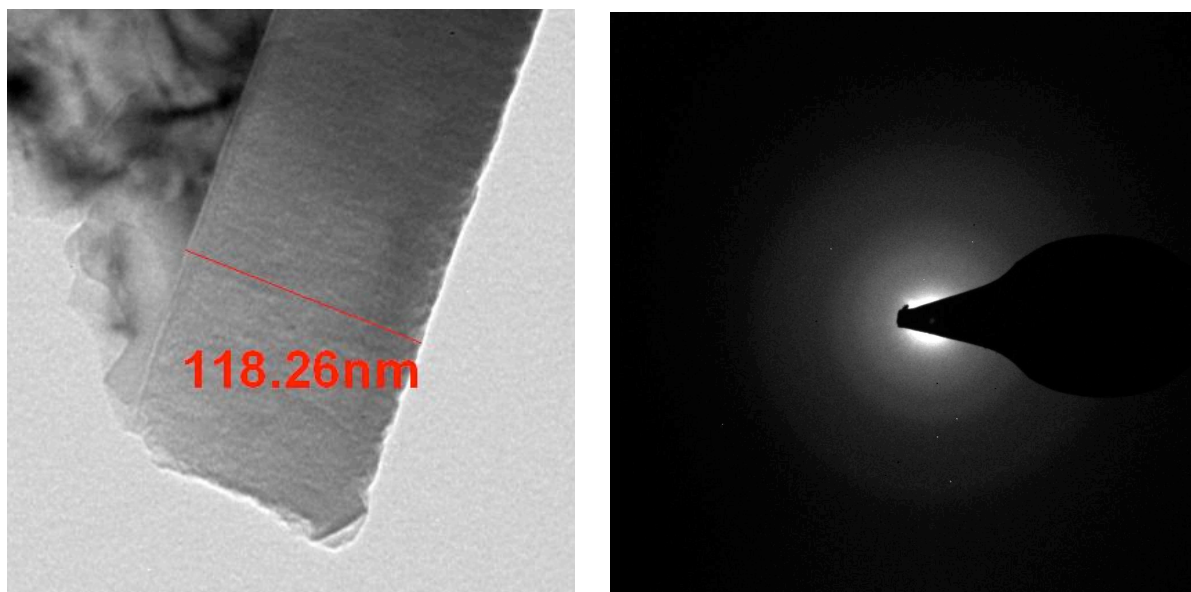


Figure 4.6 : Image TEM des films d' Al_2O_3 déposés et cliché de diffraction électronique associé.

On voit également sur la figure 4.7 que la couche d'alumine présente une « crevasse » importante. Nous pensons que ce type de détérioration permet de relâcher les contraintes qui se développent dans cette couche au fur et à mesure de l'oxydation du film Ir-Rh, dont l'épaisseur passe de 120 à 250 nm du fait de cette réaction (voir chapitre 2 également).

Afin de diminuer cette porosité, nous avons effectué des recuits à différentes températures dans le but de faire cristalliser ces films. La réalisation de cet objectif demande d'atteindre des températures de recuit sous air de plus de 1000°C (Fig. 4.9). Malgré cette cristallisation, la densité des films reste limitée à 3,4, ce qui signifie que les films sont toujours poreux.

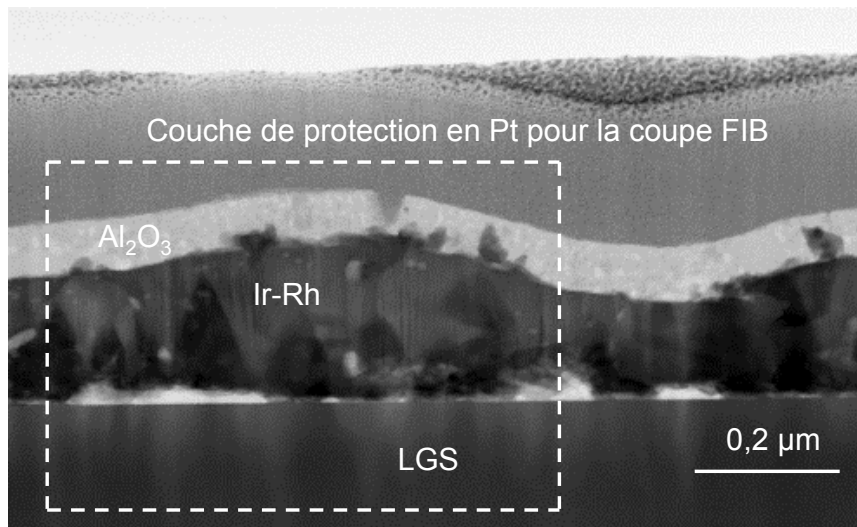


Figure 4.7 : Image TEM du profil de l'hétérostructure $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ir-Rh}/\text{LGS}$ à l'issue du recuit de 4 jours à 800°C. Le cadre en pointillé définit la zone où l'analyse STEM-EDXS a été menée (voir figure 4.8).

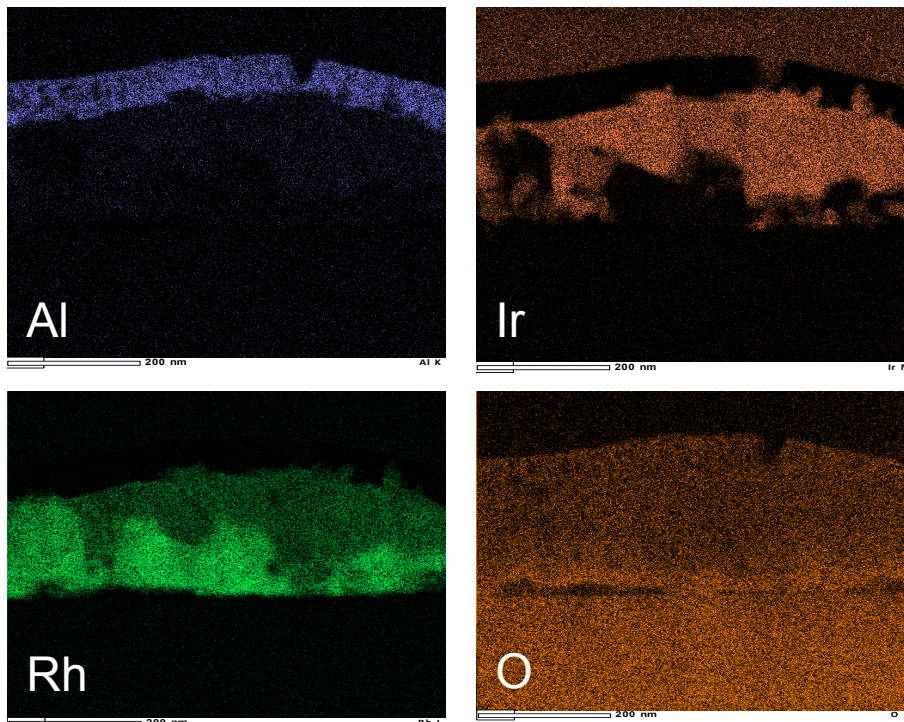


Figure 4.8 : Cartographie STEM-EDXS du profil de l'hétérostructure $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ir-Rh}/\text{LGS}$ à l'issue du recuit de 4 jours à 800°C, pour les éléments Al, Ir, Rh et O.

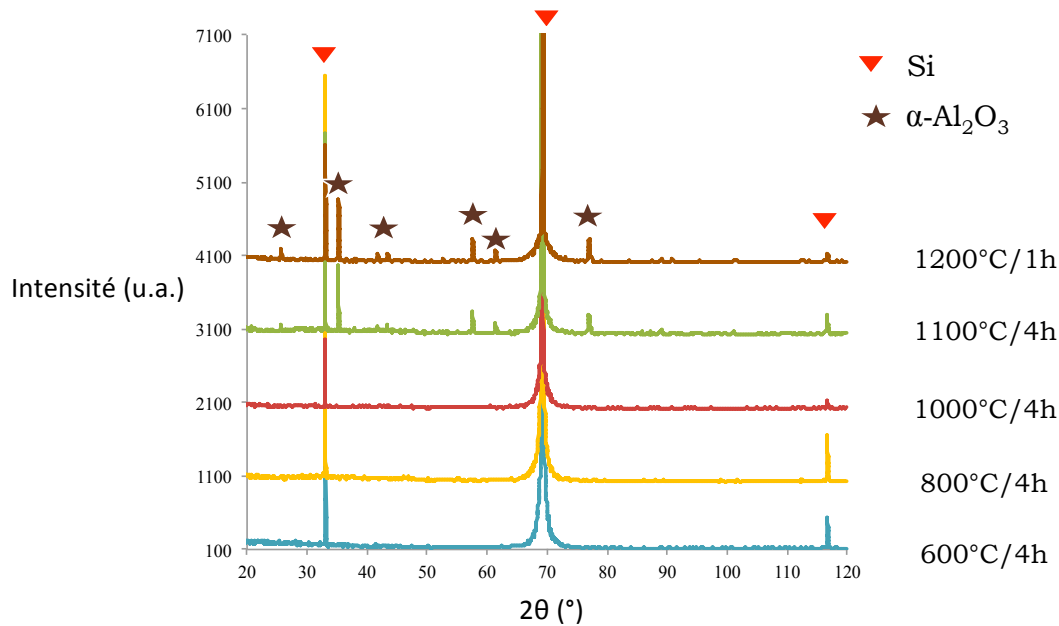


Figure 4.9 : Spectres DRX θ - 2θ des films d' Al_2O_3 à l'issue de différents recuits dans l'air.

Il apparaît donc de cette étude que le contrôle de la microstructure est essentiel pour optimiser les performances des films d' Al_2O_3 en tant que couche de passivation. Malheureusement, par manque de temps et de « bras », nous n'avons pas mené plus avant l'étude de ces films. Idéalement, il faudrait essayer de réaliser la cristallisation du film pendant sa croissance, ou changer de technique de dépôt, en utilisant par exemple l'ALD, afin d'obtenir des films monocristallins qui ne présenteraient ni porosité, ni joints de grains permettant la diffusion de l'oxygène vers la zone à protéger.

Afin d'optimiser le temps d'étude, nous avons décidé d'évaluer le potentiel des films de ZnO et d'AlN, dont nous maîtrisons les relations entre paramètres de dépôt et microstructure, en tant que barrière de diffusion de l'oxygène. Ces études sont l'objet des deux paragraphes suivants.

3. Etude de l'hétérostructure ZnO/AlN/Saphir

Afin d'évaluer le potentiel des films de ZnO pour protéger l'AlN de l'oxydation, nous avons comparé, par DRX *in situ*, le comportement à haute température dans l'air d'un échantillon d'AlN/Saphir, protégé ou non par une couche surfacique de 500 nm de ZnO. La figure 4.10 montre un certain nombre des spectres obtenus pour l'échantillon ZnO/AlN/Saphir. La couche surfacique de ZnO est cristallisée et texturée selon l'orientation (002).

La figure 4.11 montre, pour les deux échantillons, l'évolution avec la température de l'amplitude du pic correspondant à la réflexion (002) du film d'AlN. On voit tout d'abord que cette amplitude est systématiquement environ deux fois plus faible dans le cas de l'échantillon ZnO/AlN/Saphir que pour l'échantillon AlN/Saphir, ce qui est lié à l'absorption des rayons X dans la couche de ZnO. Par ailleurs, on constate que dans le cas de l'échantillon AlN/Saphir, l'amplitude du pic diminue significativement avec la température à partir de 800°C, ce qui est cohérent avec les résultats décrits

dans le chapitre 3, consacré à la structure AlN/Saphir : l'oxydation de surface diminue la quantité de matière d'AlN et donc l'intensité de cette réflexion (002). Par contre, et c'est le résultat majeur de cette étude, dans le cas de l'échantillon ZnO/AlN/Saphir, l'intensité de cette réflexion reste constante jusqu'à 1000°C, ce qui signifie que la couche de ZnO texturée agit bien comme barrière de diffusion contre l'oxygène : c'est un résultat très positif.

Enfin, les analyses SIMS menées sur ces échantillons ZnO/AlN/Saphir montrent, à l'issue du recuit, une certaine interdiffusion entre la couche de ZnO surfacique et la couche d'AlN sous-jacente (Fig. 4.12). Il semble qu'une couche interfaciale constituée d'atomes de zinc, d'aluminium et d'oxygène se forme à l'interface entre le film de ZnO (dont l'épaisseur semble cependant inchangée, cependant que le pic correspondant à la réflexion DRX (002) du ZnO se renforce avec la température) et celui d'AlN. Un scénario possible serait une diffusion des atomes d'oxygène du film de ZnO (et dans une moindre mesure de ceux de zinc, beaucoup plus gros) vers le film d'AlN. Ces atomes d'oxygène seraient remplacés par des atomes provenant du dioxygène ambiant. Cette couche interfaciale doit avoir une épaisseur très faible, et donc la couche d'AlN oxydée également de telle sorte que l'amplitude du pic d'AlN dans le spectre DRX soit peu impacté.

On remarque cependant ici encore l'affinité importante des atomes d'aluminium pour les atomes d'oxygène. Ce constat nous invite à envisager l'emploi d'une barrière de diffusion qui n'appartienne pas à la famille des oxydes. Une possibilité pourrait consister dans l'emploi d'une barrière de type nitrure, comme par exemple le CrN⁷, le SiAlON⁸, mais aussi l'AlN⁹ lui-même. L'expérience accumulée sur ce dernier matériau nous a conduit à le privilégier. Le prochain paragraphe est donc consacré à l'étude du comportement de l'hétérostructure AlN/IDT/AlN/Saphir.

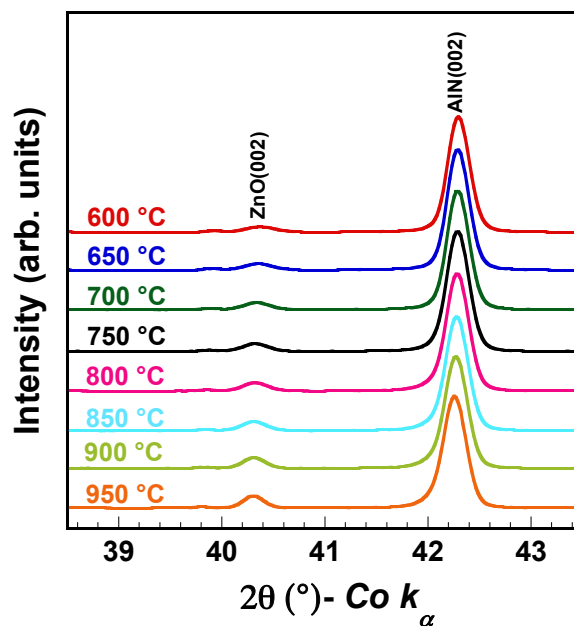


Figure 4.10 : Spectres DRX θ - 2θ des films d' Al_2O_3 à l'issue de différents recuits dans l'air.

⁷ A. Ferrec, Thèse de Doctorat, Université de Nantes (2013)

⁸ M. Pereira da Cunha *et al.*, Proc. IEEE Ultrasonics Intern. Symp., pp. 205 (2008). DOI : 10.1109/ULTSYM.2008.0050

⁹ L. Shu *et al.*, Sensors, **16**, art. 1436 (2016). DOI : 10.3390/s16091436

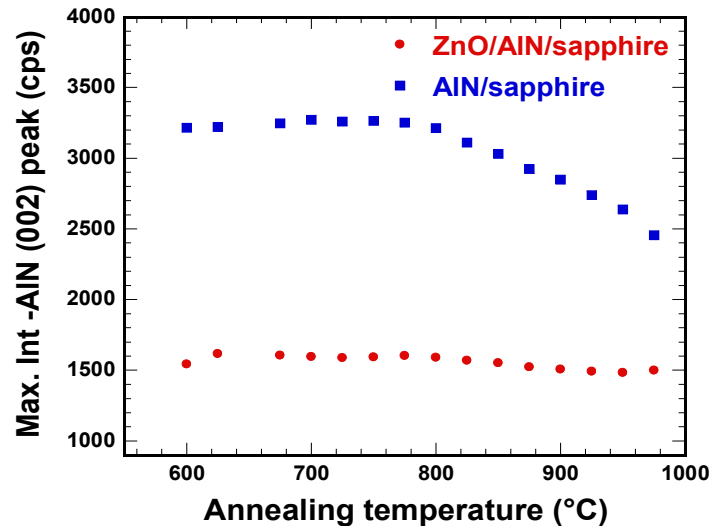


Figure 4.11 : Spectres DRX θ -2 θ des films d' Al_2O_3 à l'issue de différents recuits dans l'air.

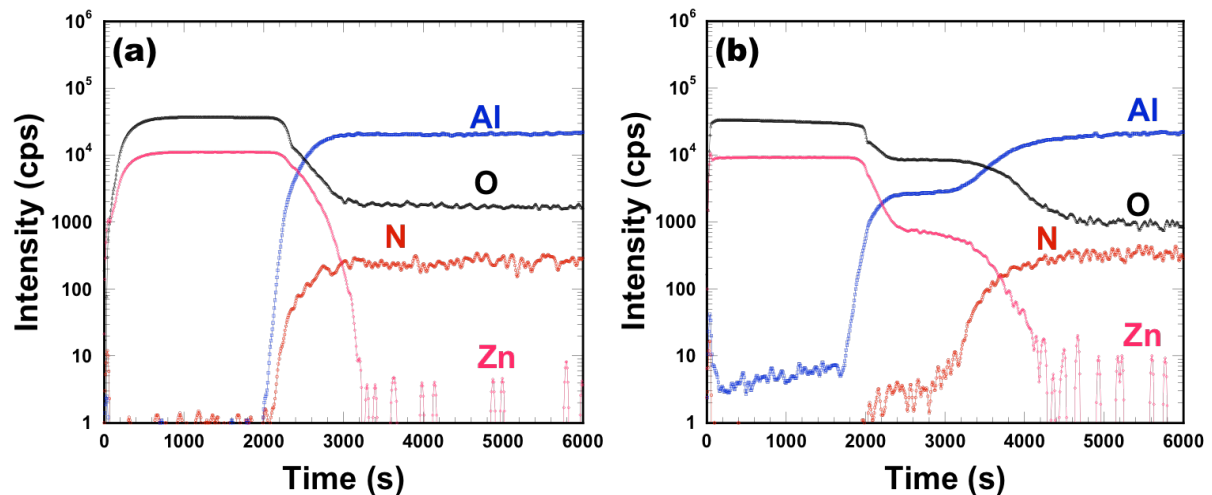


Figure 4.12 : Profil chimique de l'échantillon ZnO/AlN/Saphir tel que déposé (a) et après l'étude à haute température par DRX *in situ* (b).

4. Etude de l'hétérostructure AlN/IDT/AlN/Saphir

Dans le cadre de cette étude, la structure bicouche initiale était constituée d'un film d'AlN monocristallin (002) de 1 μm d'épaisseur déposé par MOCVD sur un substrat de saphir (0001). Ces échantillons ont été achetés à la société MTI (Richmond, CA). Des lignes à retard avec une longueur d'onde de 16 μm ont été fabriquées à la surface de ces échantillons, à partir d'un film mince de platine de 120 nm d'épaisseur. Ces lignes à retard ont ensuite été recouvertes d'une couche d'AlN de 1 μm d'épaisseur également, texturé selon l'orientation (002), déposé par pulvérisation. Pendant ce dépôt, les surfaces de contact électrique des IDTs (les *pads*) ont été masquées pour conserver ultérieurement un accès électrique aux dispositifs. Afin de limiter les phénomènes d'agglomération au niveau de ces *pads* non protégés par la couche surfacique d'AlN, un deuxième dépôt de platine de 120 nm d'épaisseur également a été réalisé dans cette zone.

La caractérisation RF des hétérostructures montre une certaine dégradation du signal consécutive au dépôt de la couche d'AlN surfacique, et notamment une diminution du K^2 , identifiable au rétrécissement de la bande passante (Fig. 4.13). Les simulations numériques de la structure montre que cette diminution est liée à un choix peu judicieux de l'épaisseur de cette couche de surface. On remarque en effet sur la figure 4.14 qu'initialement, le K^2 de la structure AlN/Saphir est de 0,06%, ce qui est cohérent avec les valeurs que l'on peut trouver dans la littérature dans le cas d'une épaisseur relative d'AlN de 6,25% (soit un kh de 0,4)^{10,11}. Lorsqu'on ajoute une couche surfacique d'AlN de faible épaisseur, la valeur du K^2 a tendance à diminuer pour atteindre un minimum de 0,03% lorsque l'épaisseur de la couche d'AlN surfacique atteint exactement celle du film d'AlN sous-jacent, autrement dit lorsque l'épaisseur relative totale d'AlN atteint 12,5%, soit un kh de 0,8. Si on continue à augmenter l'épaisseur de la couche surfacique d'AlN, le K^2 augmente pour atteindre une valeur maximale proche de 0,6% pour un kh total de l'ordre de 4,5. Il apparaît ainsi que nous nous sommes placés expérimentalement dans la configuration la moins avantageuse en terme de K^2 pour l'hétérostructure AlN/IDT/AlN/Saphir.

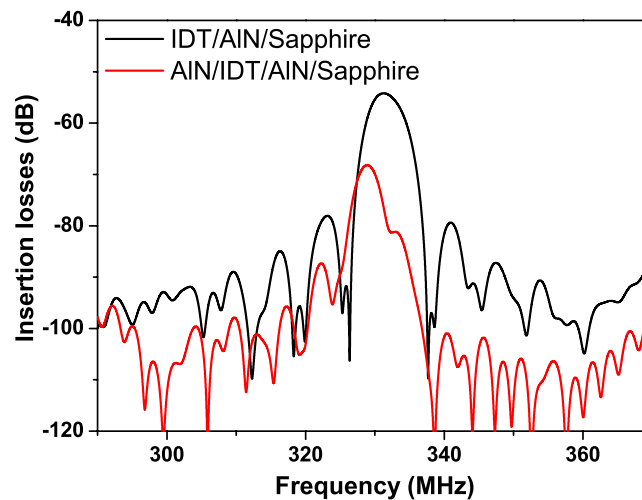


Figure 4.13 : Réponse fréquentielle des dispositifs SAW protégé (en rouge) et non protégé (en noir) par la couche surfacique d'AlN.

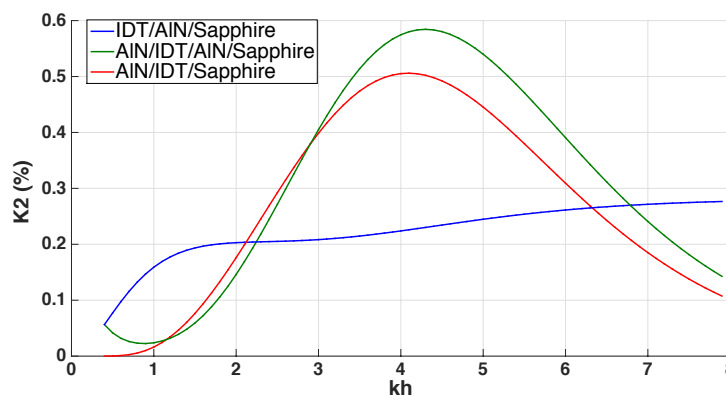


Figure 4.14 : Evolution du K^2 en fonction de l'épaisseur relative totale d'AlN dans trois structures, dont l'hétérostructure AlN/IDT/AlN/Saphir, calculée à partir des constantes publiées par Tsubouchi¹¹.

¹⁰ V. Caliendo, Appl. Phys. Lett., **92**, art. 033505 (2008). DOI : 10.1063/1.2837179

¹¹ K. Tsubouchi et N. Mikoshiba, IEEE Trans. Sonics Ultrason., **SU-32**, pp. 634 (1985). DOI : 10.1109/T-SU.1985.31647

Les hétérostructures AlN/IDT/AlN/Saphir ont subi trois séries successives elles-mêmes constituées de deux recuits consécutifs, de 2h et 10h, dans l'air. La température des séries a été progressivement augmentée, la première ayant lieu à 800°C, la seconde à 900°C et la dernière à 1000°C. A l'issue de ces différents recuits, les dispositifs ont été électriquement caractérisés à température ambiante, mais également analysés en microscopie optique, MEB, TEM, DRX et SIMS.

La caractérisation électrique montre que le signal est très stable à 800°C, ce qui confirme l'intérêt de l'AlN comme couche surfacique jusqu'à des températures de cet ordre au moins. Par contre, on constate après le recuit de 2h à 900°C une dérive du signal vers les basses fréquences. Celle-ci est amplifiée après 10h supplémentaires à 900°C, accompagnée d'une augmentation des pertes d'insertion. Le signal devient très faible après 2h à 1000°C, pour finalement disparaître à l'issue des 10h supplémentaires à cette température (Fig. 4.15).

Les images des IDTs obtenues au microscope optique montrent que cette évolution du signal n'est absolument pas liée à une quelconque dégradation des IDTs. De la même manière que plusieurs auteurs l'avaient constaté pour les films minces d'oxyde d'aluminium (voir début de chapitre), la couche d'AlN surfacique permet de nettement augmenter la durée de vie des électrodes (Fig. 4.16(a) et (b)). Par ailleurs, les spectres DRX montrent l'apparition massive, lors du dernier recuit (de 10h à 1000°C), d'une couche polycristalline d' α -Al₂O₃. Dans le même temps, la couche d'AlN a quasiment disparu, ce qui explique la perte du signal SAW à l'issue de ce dernier recuit (Fig. 4.17(e)). Il faut noter qu'à l'issue du premier recuit à 1000°C, qui dure 2h, le signal correspondant à la couche d' α -Al₂O₃ est absolument invisible (Fig. 4.17(d)). Les images MEB montrent pourtant un changement de morphologie significatif après ce premier recuit, qui s'amplifie effectivement très nettement pendant le dernier recuit (Fig. 4.16(c)). Les images TEM du profil de l'échantillon corroborent ces résultats, la microstructure devenant poreuse à l'issue du dernier recuit, ce qui explique l'oxydation massive de l'échantillon (Fig. 4.16(d)).

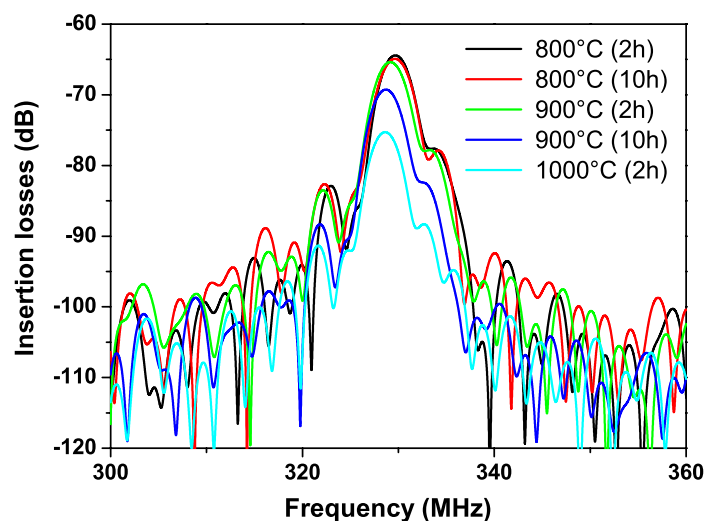


Figure 4.15 : Réponse fréquentielle de l'hétérostructure AlN/IDT/AlN/Saphir à l'issue des différents recuits.

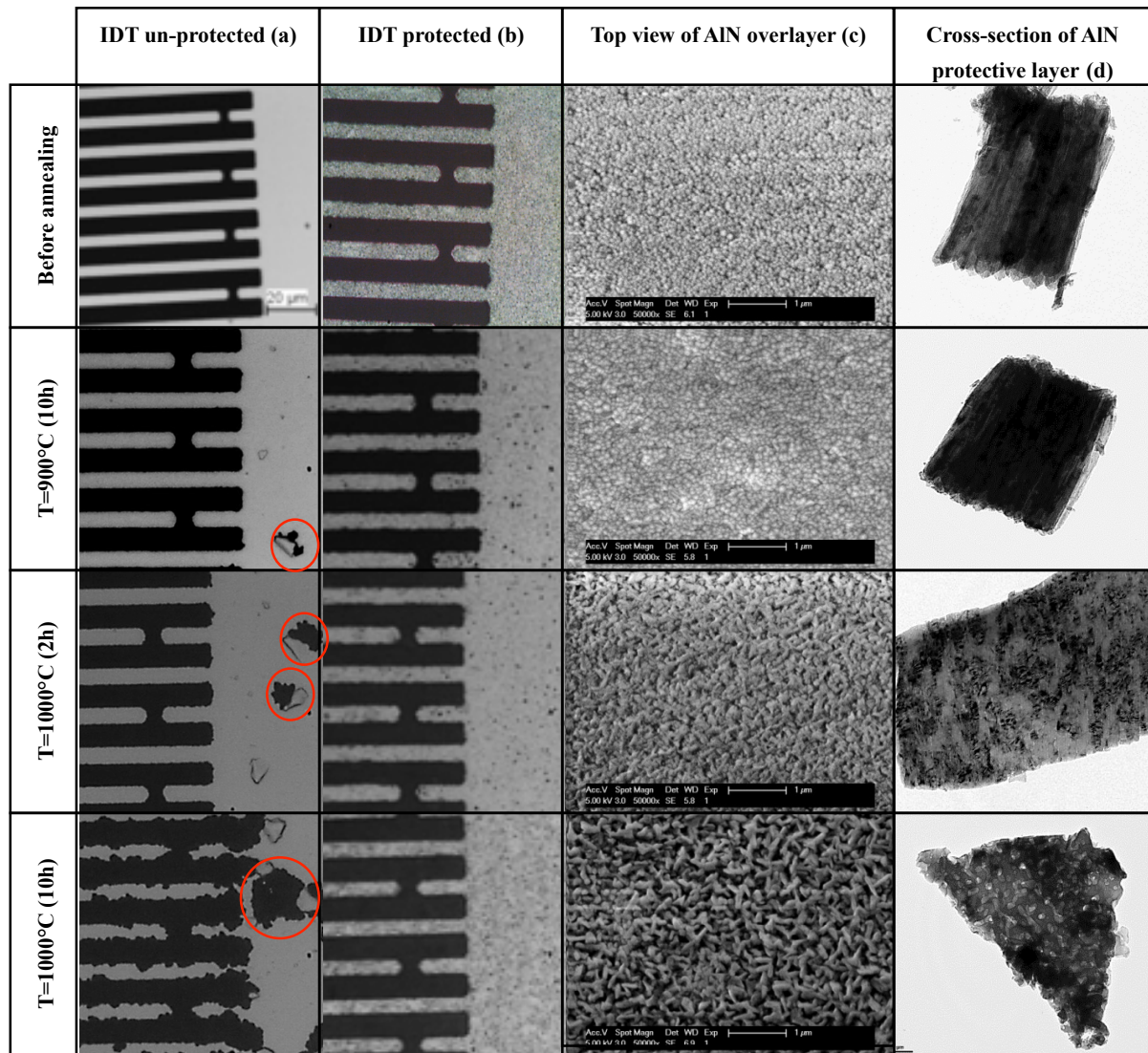


Figure 4.16 : Images au microscope optique des IDTs non-protégés (a) et protégés par la couche d'AlN surfacique (b), images MEB de la surface de l'échantillon (c), image TEM du profil de la couche d'AlN surfacique (d). Toutes ces images ont été acquises avant et après différents recuits.

Les différents profils chimiques obtenus par analyse SIMS permettent de comprendre finement l'évolution de l'échantillon au cours des différents recuits (Fig. 4.18). On distingue tout d'abord nettement les deux films d'AlN sur le profil obtenu avant recuit (Fig. 4.18(a)). En effet, le niveau d'oxygène est beaucoup plus important dans le film surfacique obtenu par pulvérisation que dans le film sous-jacent, monocristallin, épitaxié par MOCVD sur substrat de saphir. On remarque également qu'à l'interface entre ces deux films, le niveau d'oxygène augmente notablement, ce qui peut correspondre à la présence d'une couche d'oxyde native à la surface du film monocristallin (voir chapitre 3). Après les deux recuits à 800°C (ce qui représente 12h à cette température), la situation a peu changé, si ce n'est que le niveau d'oxygène semble légèrement plus élevé qu'initialement dans le film d'AlN surfacique, et ce de manière homogène (Fig. 4.18(b)). Il est possible que de l'oxygène ait diffusé dans ce film et se soit logé dans les joints de grains. Il est probable qu'une très fine couche d'oxyde d'aluminium de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur se soit formée en surface (voir chapitre 3), mais on ne la distingue pas nettement avec la résolution utilisée ici.

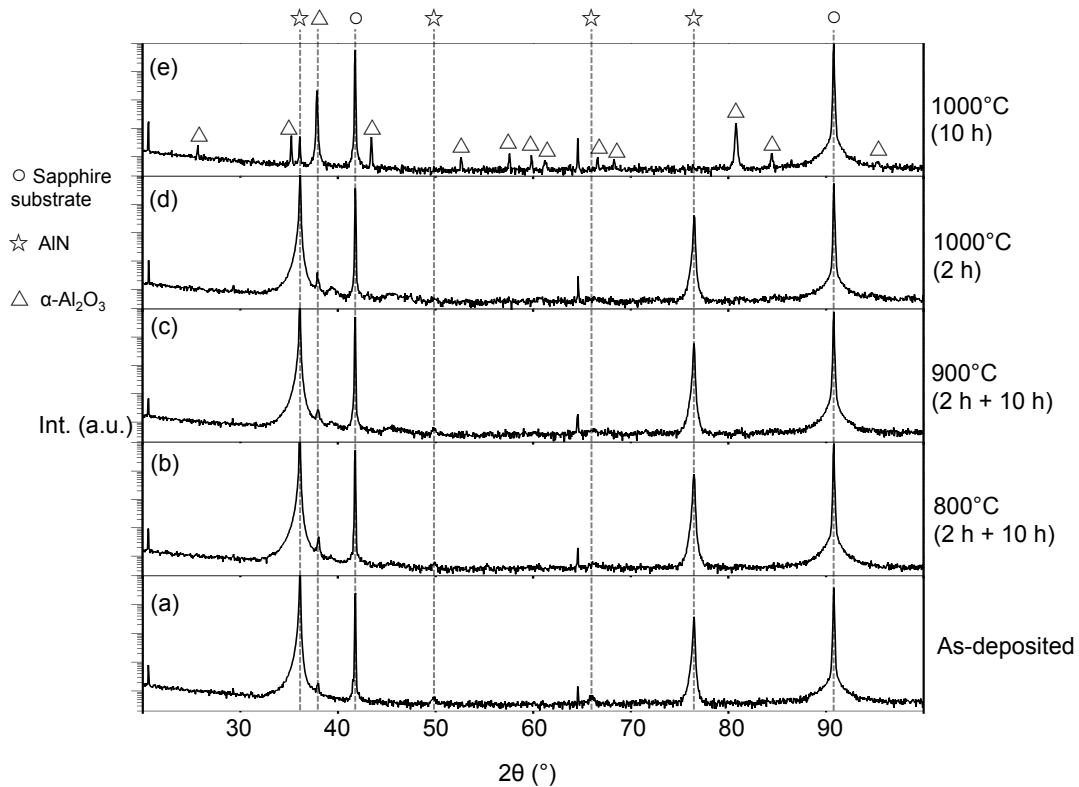


Figure 4.17 : Spectre DRX θ - 2θ de l'hétérostructure AlN/IDT/AlN/Saphir avant recuit (a) et après différents recuits (b)-(e).

A l'issue des deux recuits à 900°C (qui représentent 12h à cette température), la situation a cette fois nettement évolué (Fig. 4.18(c)). On distingue notamment clairement une zone surfacique totalement dépourvue d'azote, mais riche en oxygène et en aluminium. Il s'agit donc d'une couche d'oxyde d'aluminium amorphe résultant de l'oxydation de surface de la couche d'AlN supérieure. On peut estimer l'épaisseur de cette couche à 250 nm environ. Si on va un peu plus en profondeur, on peut remarquer que l'interface entre les deux couches d'AlN est un peu plus marquée, et que par contre, la couche d'AlN monocristalline et sous-jacente semble peu concernée par le phénomène d'oxydation. Ces différentes observations nous amènent à deux premières conclusions très importantes :

- jusqu'à 800°C, l'AlN ne semble s'oxyder que sur quelques dizaines de nanomètres, et l'impact de cette très fine couche d'oxyde sur la réponse d'un dispositif SAW dont la longueur d'onde est 3 ordres de grandeur supérieure semble insignifiante.

- une couche d'AlN surfacique peut jouer le rôle de barrière de diffusion contre l'oxygène à plus haute température (vraisemblablement jusqu'à 900°C environ). Cependant, cette fonctionnalité n'est possible que parce que la couche d'AlN se passive, par la formation d'une couche d'oxyde d'aluminium amorphe de plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur. On peut remarquer sur la figure 4.15 que la présence d'une telle couche surfacique est, cette fois, « ressentie » par une onde de surface, et provoque donc une dérive fréquentielle et une augmentation des pertes, même dans le cas de l'hétérostructure SAW AlN/IDT/AlN/Saphir. Cet effet préjudiciable ne peut être évité que par l'utilisation d'une onde guidée en subsurface, de type WLAW, objet du prochain paragraphe.

L'utilisation de l'AlN comme barrière de diffusion contre l'oxygène à 1000°C ou plus, semble plus problématique. Après le premier recuit de 2h à 1000°C, on remarque uniquement que l'épaisseur de la couche d'oxyde surfacique semble avoir légèrement augmenté, de manière logique. L'intégrité de la couche d'AlN monocristalline sous-jacente est parfaitement conservée (Fig. 4.18(d)). Par contre, à l'issue du second recuit de 10h à 1000°C, les deux couches d'AlN sont totalement oxydées, concomitamment avec la cristallisation de la couche d'oxyde formée (Fig. 4.17(e)). Les images MEB et TEM de l'échantillon suggèrent que la cristallisation de la couche d'oxyde surfacique a pour conséquence de rendre cette couche poreuse, et d'entraîner *in fine* une oxydation massive (Fig. 4.16).

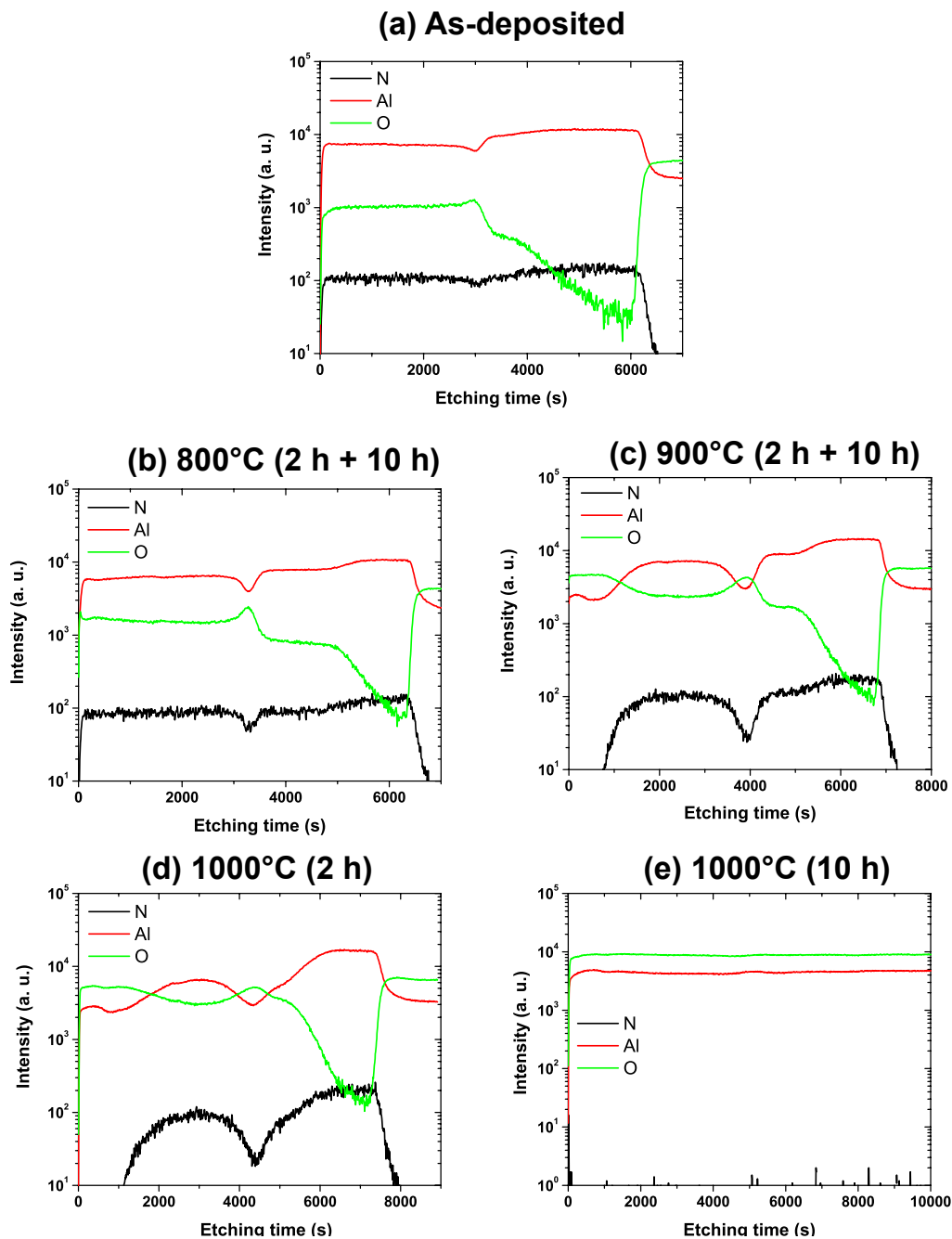


Figure 4.18 : Profil SIMS de l'hétérostructure AlN/IDT/AlN/Saphir avant recuit (a) et après différents recuits (b)-(e).

5. Hétérostructure WLAW AlN/IDT/GaN/Saphir

L'étude de l'hétérostructure SAW AlN/IDT/AlN/Saphir a montré que l'onde de surface est très sensible à toute modification d'extrême surface de la barrière de diffusion, ce qui induit des contraintes supplémentaires dans le choix de cette barrière. Comme nous l'avons expliqué dans le premier paragraphe de ce chapitre, une solution pour relâcher ces contraintes est d'utiliser, en lieu et place d'un dispositif SAW, un dispositif WLAW au sein duquel l'onde élastique est guidée en subsurface de l'échantillon. Ainsi cette onde n'est absolument plus sensible aux perturbations d'extrême surface. Les dispositifs WLAW présentent de plus l'avantage d'être potentiellement *packageless*, et pourraient donc permettre de lever le verrou actuel lié au *packaging* des capteurs SAW pour les hautes températures, situé à 600°C environ. Dans la suite de ce paragraphe, nous présenterons les résultats récents obtenus sur une hétérostructure WLAW potentiellement réalisable et utilisable à haute température, à savoir l'hétérostructure AlN/IDT/GaN/Saphir (voir 1^{er} paragraphe de ce chapitre). L'étude de cette structure est un des objectifs de la thèse de Florian Bartoli, que je codirige actuellement avec le professeur Omar Elmazria.

Un avantage important de cette structure est d'utiliser des films minces de GaN, matériau massivement utilisé dans l'industrie des semi-conducteurs pour la réalisation des diodes électroluminescentes. En conséquence, des *wafers* de GaN/Saphir d'excellente qualité (le film de GaN étant monocristallin, épitaxié sur substrat de saphir par MOCVD) sont disponibles dans le commerce. Pour réaliser la présente étude, nous avons acquis de tels échantillons auprès de la société Kyma Technologies, (Rayleigh, NC). Précisons que l'épaisseur du film de GaN était de 2 µm pour ces échantillons.

En outre, de par son importance industrielle, le GaN a fait l'objet, et fait toujours l'objet, d'intenses recherches dans de nombreux domaines. Ainsi, il est possible de trouver dans la littérature des nombreux jeux de constantes physiques pour ce matériau¹², obtenus par des méthodes expérimentales, de type spectroscopie Brillouin¹³ ou mesures SAW¹⁴, ou par des calculs *ab initio*¹⁵. Notre expérience de la structure bicouche AlN/Saphir (chapitre 3) nous avait déjà permis d'identifier des jeux de constantes fiables pour ces deux matériaux^{16,11}. Il restait à faire de même pour le GaN. Pour cela, nous avons comparé la courbe de dispersion expérimentale de la structure bicouche SAW GaN/Saphir aux courbes équivalentes calculées à partir de différents jeux de constantes (Fig. 4.19), ce qui a permis de sélectionner les constantes publiées par Shimada *et al.*¹⁵ pour réaliser les simulations de l'hétérostructure AlN/IDT/GaN/Saphir.

¹² K. Adachi *et al.*, J. Appl. Phys., **119**, art. 245111 (2016). DOI : 10.1063/1.4955046

¹³ A. Polian *et al.*, J. Appl. Phys., **79**, pp. 3343-3344 (1996). DOI : 10.1063/1.361236

¹⁴ C. Deger *et al.*, Appl. Phys. Lett., **72**, pp. 2400-2402 (1998). DOI : 10.1063/1.121368

¹⁵ K. Shimada *et al.*, J. Appl. Phys., **84**, pp. 4951-4958 (1998). DOI : 10.1063/1.368739

¹⁶ J. Bjurström *et al.*, J. Micromech. Microeng., **17**, pp. 651-658 (2007). DOI : 10.1088/0960-1317/17/3/030

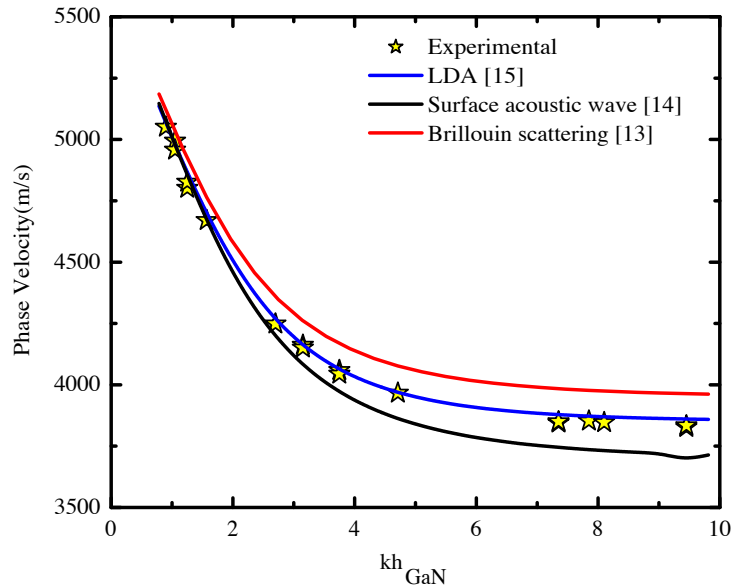


Figure 4.19 : Comparaison, pour l'onde de Rayleigh se propageant sur la structure bicouche GaN/Saphir dans la direction X du saphir, entre la courbe de dispersion expérimentale et les courbes de dispersion calculées à partir de différents jeux de constantes pour le GaN.

Cette simulation a été réalisée par la méthode des éléments finis, par le biais du logiciel Comsol Multiphysics®. Son objectif était d'identifier les épaisseurs relatives de GaN et d'AlN permettant de générer une onde de type WLAW dans la structure, de déterminer sa vitesse, et d'optimiser son K^2 .

Cette étude a bel et bien confirmé que la génération d'une onde WLAW est possible dans l'hétérostructure AlN/IDT/GaN/Saphir, sous certaines conditions (Fig. 4.20). Afin d'assurer le confinement potentiel de l'onde élastique, l'épaisseur relative d'AlN a tout d'abord été maximisée, et seule l'épaisseur relative de GaN a été modifiée en tant que paramètre. Cette première étape a permis d'obtenir les courbes de dispersion (en fonction de cette épaisseur relative de GaN) en K^2 et en vitesse de propagation pour l'onde WLAW (Fig. 4.21). Il s'avère que la valeur maximale du K^2 est de l'ordre de 0,20%, avec une vitesse proche de 5000 m/s, pour un kh_{GaN} entre 2,3 et 3,2 environ.

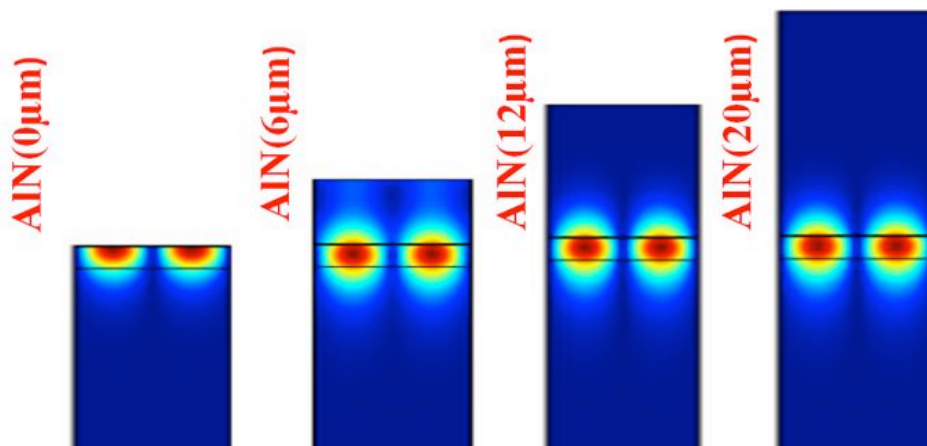


Figure 4.20 : Intensité du déplacement local lié à la génération d'une onde élastique dans l'hétérostructure AlN/IDT/GaN/Saphir, pour différentes épaisseurs d'AlN.

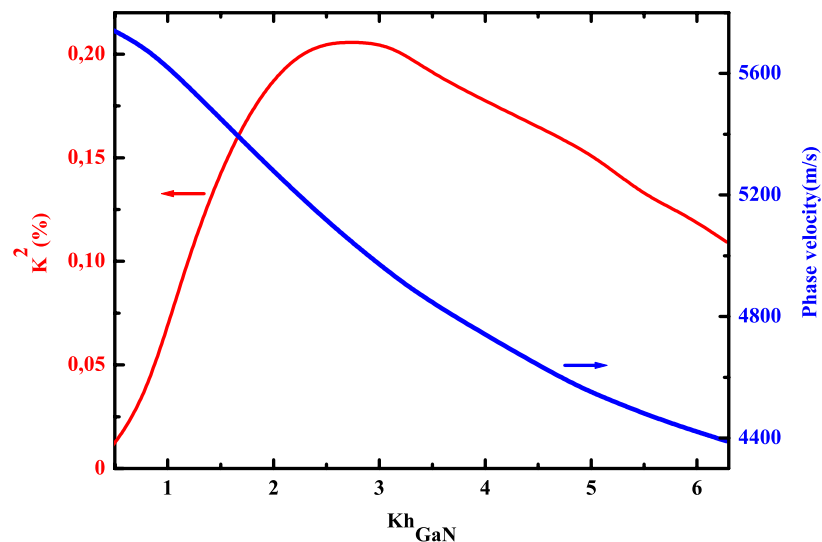


Figure 4.21 : Courbes de dispersion (calculées) en K^2 et en vitesse du mode WLAW.

Cette valeur relativement limitée du K^2 impose l'utilisation de la configuration « résonateur » pour la réalisation de capteurs WLAW. L'onde étant essentiellement confinée dans la couche monocristalline de GaN, on peut espérer, avec un design adapté, réaliser des résonateurs présentant un facteur de qualité important et compatible avec une interrogation sans-fil.

La seconde étape de la simulation a consisté à fixer l'épaisseur de GaN à $2\ \mu\text{m}$ (valeur expérimentale), la longueur d'onde à $5\ \mu\text{m}$ (ce qui correspond à $kh_{\text{GaN}} = 2,5$, valeur dans la zone de K^2 maximum), et à diminuer l'épaisseur d'AlN pour déterminer la valeur minimale permettant de confiner l'onde élastique. Cette valeur optimale a été estimée égale à $12\ \mu\text{m}$ (Fig. 4.22).

Des résonateurs avec une longueur d'onde de $5\ \mu\text{m}$ ont donc été réalisés sur les échantillons de GaN/Saphir, à partir d'un film mince d'aluminium de $200\ \text{nm}$ d'épaisseur. Les IDTs étaient orientés selon l'axe X du saphir. Un film mince d'AlN de $12\ \mu\text{m}$ a finalement été déposé à la surface des résonateurs par pulvérisation cathodique, en masquant les *pads* des résonateurs.

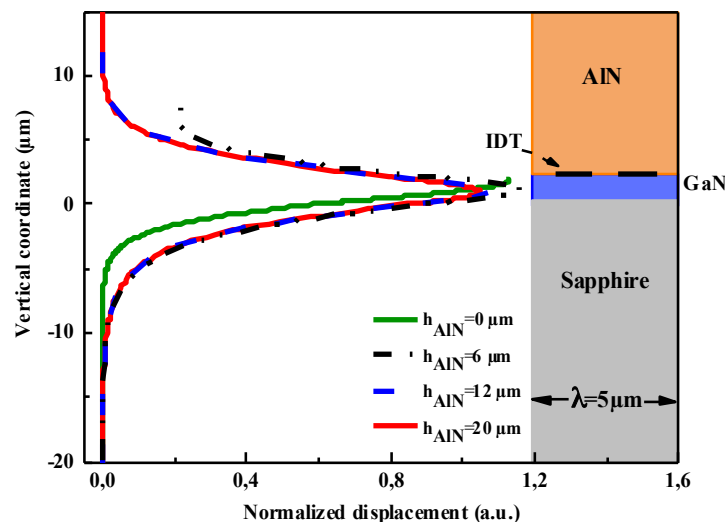


Figure 4.22 : Intensité du déplacement local lié à la propagation du mode WLAW dans l'hétérostructure AIN/IDT/GaN/Saphir en fonction de la coordonnée verticale, et pour différentes épaisseurs d'AlN.

La figure 4.23 montre le spectre DRX de l'hétérostructure. On y distingue nettement les pics intenses liés aux réflexions (0 0 6) et (0 0 12) du saphir, ainsi que (0 0 2) et (0 0 4) du GaN. On voit par ailleurs que la couche d'AlN surfacique est polycristalline.

La réponse fréquentielle des résonateurs avant et après dépôt de la couche d'AlN surfacique est présentée sur la figure 4.24. On peut voir dans le cas de la structure bicouche GaN/Saphir un signal à 860 MHz environ, soit une vitesse de phase de l'ordre de 4300 m/s, ce qui correspond bien à la vitesse de l'onde de Rayleigh sur cette structure pour $kh_{\text{GaN}} = 2,5$ (Fig. 4.19). Dans le cas de l'hétérostructure AlN/IDT/GaN/Saphir, le signal se décale vers les hautes fréquences, à 953 MHz, soit une vitesse de phase de 4800 m/s environ, ce qui est sensiblement inférieur à la vitesse attendue de 5100 m/s pour le mode WLAW pour cette épaisseur relative de GaN (Fig. 4.21).

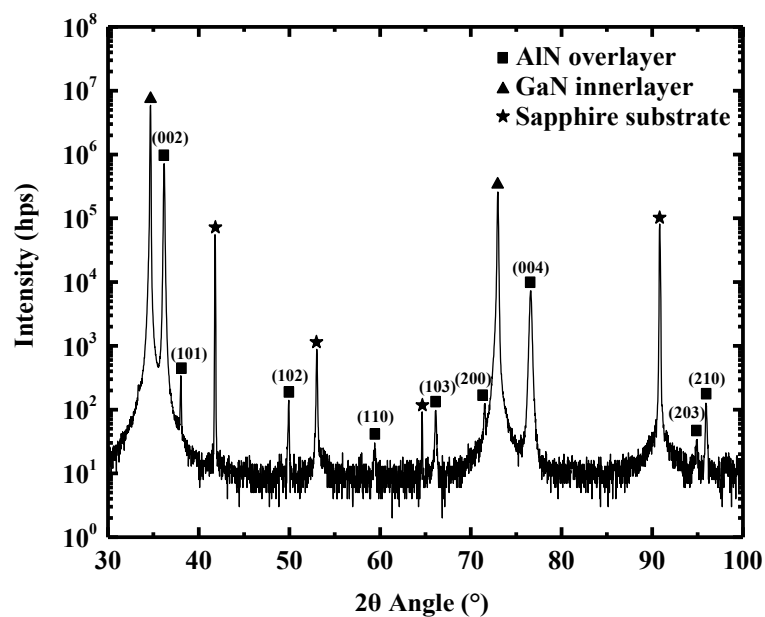


Figure 4.23 : Spectre DRX θ - 2θ de l'hétérostructure AlN/IDT/GaN/Saphir.

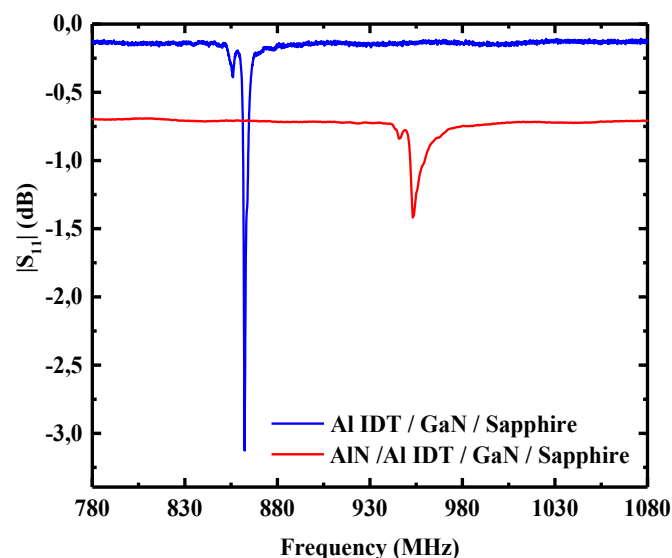


Figure 4.24 : Réponse fréquentielle (amplitude du paramètre S_{11}) des résonateurs avant (en bleu) et après (en rouge) dépôt de la couche surfacique d'AlN.

Afin de s'assurer du confinement de l'onde élastique, un test spécifique a été réalisé en déposant sur l'hétérostructure une bande d'un élastomère particulièrement souple : le Solaris® dont le module d'Young vaut 172 kPa (Fig. 4.25). Une onde de surface devrait subir des pertes visqueuses significatives en se propageant dans ce matériau¹⁷, ce qui n'est absolument pas le cas du mode visible à 953 MHz (Fig. 4.26). Ce mode correspond donc bien à une onde confinée en subsurface et donc au mode WLAW attendu. L'écart constaté entre la vitesse expérimentale de ce mode et la vitesse calculée provient probablement de la nature polycristalline du film d'AlN, et possiblement d'un taux d'oxygène significatif¹⁸, ce qui n'a pas encore été vérifié expérimentalement de manière directe. Cependant, on peut remarquer sur la figure 4.24 que le facteur de qualité Q des résonateurs diminue très fortement après le dépôt de la couche surfacique d'AlN de 12 μm d'épaisseur. Ce phénomène peut être partiellement attribué à l'apparition de pertes diélectriques (visibles à la diminution de 0,5 dB de la ligne de base de S_{11}), qui pourraient elles-mêmes être liées à un taux d'oxygène important dans la couche d'AlN.

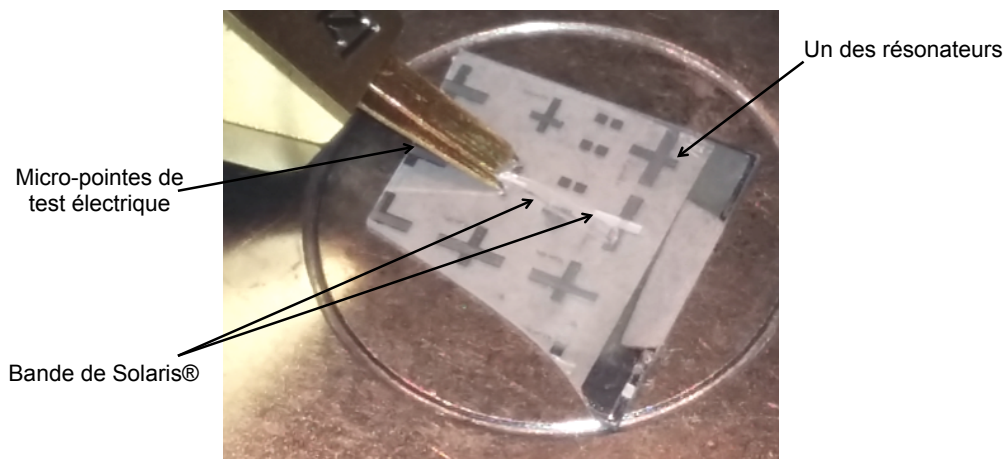


Figure 4.25 : Réalisation du « test Solaris ® »

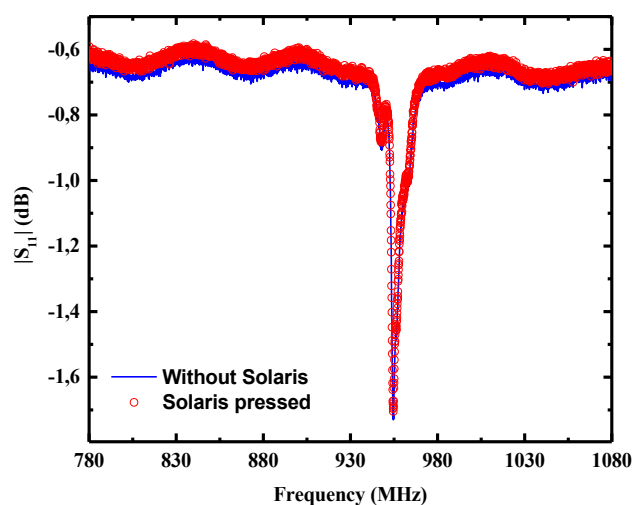


Figure 4.26 : Réponse fréquentielle du résonateur basé sur l'hétérostructure AlN/IDT/Gan/Saphir, en présence de la couche surfacique de Solaris ® (en rouge), ou en son absence (en bleu).

¹⁷ C. Floer *et al.*, Proc. IEEE Ultrasonics Intern. Symp. (2017). DOI : 10.1109/ULTSYM.2017.8091766

¹⁸ G. Carlotti *et al.*, Thin Solid Films, **310**, pp. 34-38 (1997). DOI : 10.1016/S0040-6090(97)00343-X

Cette baisse significative du facteur de qualité des résonateurs peut aussi être liée à une diminution importante du coefficient de réflexion des doigts constituant les réflecteurs des résonateurs, ce qui entraîne une baisse significative des performances du miroir acoustique. Ce phénomène est bien connu pour les résonateurs SAW recouverts par différents films afin, par exemple, d'optimiser leur TCF pour des applications de télécommunication. Une solution consiste à utiliser des électrodes plus denses, par exemple en cuivre¹⁹, ou alors en platine, ce qui serait très naturel pour des applications à haute température. L'alternative consiste à augmenter le nombre de doigts dans les réflecteurs en conséquence. Une attention spéciale devra être accordée dans le futur à ces différents phénomènes afin d'améliorer les performances des résonateurs WLAW.

Ces derniers ont ensuite été caractérisés électriquement entre l'ambiante et 500°C, à l'aide d'une station de tests sous pointes adaptée à ce genre de mesures. L'ensemble du banc de mesures RF a été calibré de manière conventionnelle avant de débiter les mesures.

Les hétérostructures WLAW AlN/IDT/GaN/Saphir étudiées démontrent une sensibilité très intéressante à la température, avec un TCF de l'ordre de -35 ppm/°C (Fig. 4.27). Après retour à l'ambiante, les dispositifs ont été caractérisés une seconde fois dans la même plage de température, et la reproductibilité de loi fréquence-température s'est montrée très bonne à cette occasion. Cependant, il est également apparu que les pertes diélectriques observées à température ambiante se renforcent à plus haute température, notamment au-delà de 400°C (Fig. 4.28). Ce phénomène pourrait cette fois être lié au film de GaN. Avec une largeur de bande interdite de 3,4 eV, la concentration intrinsèque en porteurs libres est infime à température ambiante, et de l'ordre de 10^7 cm^{-3} à 400°C, ce qui correspond à une résistivité électrique de l'ordre de $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ ²⁰. En d'autres termes, les pertes diélectriques ne devraient poser aucun problème avec le GaN à 400°C.

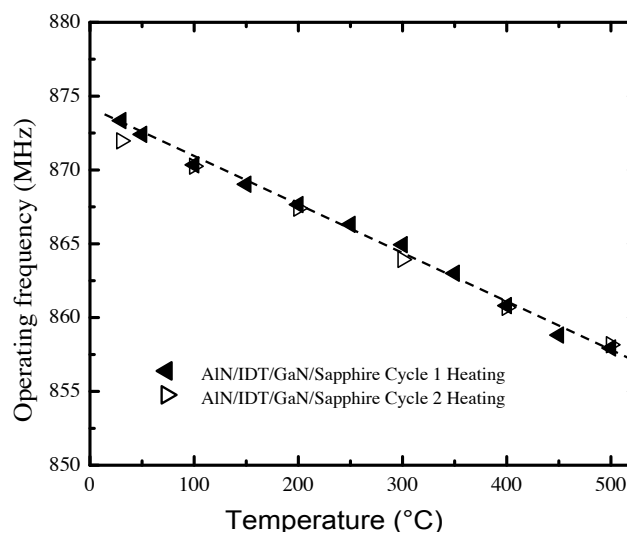


Figure 4.27 : Loi fréquence-température expérimentale des résonateurs WLAW basés sur l'hétérostructure AlN/IDT/GaN/Saphir.

¹⁹ B. Abbott *et al.*, Proc. IEEE Ultrasonics Intern. Symp. (2017). DOI : 10.1109/ULTSYM.2017.8092294

²⁰ <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/GaN/>

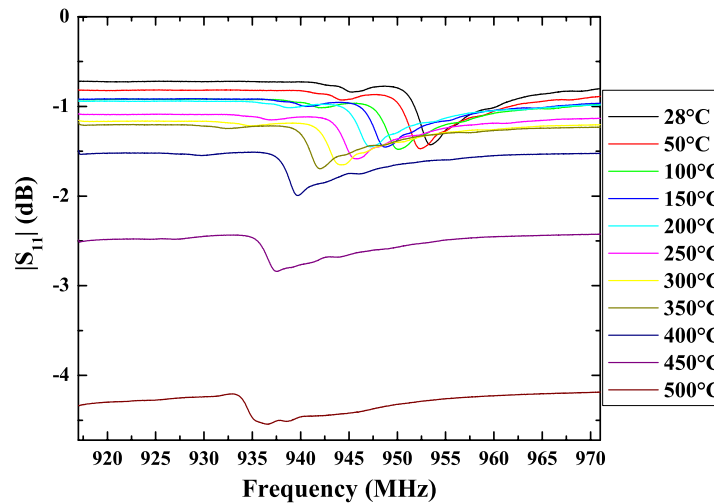


Figure 4.28 : Evolution avec la température de la réponse fréquentielle du résonateur WLAW.

Cependant, les films minces de GaN non dopés présentent en fait une concentration en électrons libres à l'ambiante de l'ordre de 10^{18} cm^{-3} , ce qui conduit à des valeurs de résistivité plutôt proches de $10^0 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$, parfaitement incompatibles avec les applications SAW²¹. L'origine de cette conductivité de type n est la présence d'impuretés résiduelles dans le cristal, et notamment d'atomes d'oxygène. Autrement dit, les cristaux de GaN sont naturellement non intentionnellement dopés. Il est possible d'obtenir des cristaux de GaN semi-isolants, présentant une résistivité de l'ordre de $10^{10} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ en compensant cette conductivité de type n par un dopage de type p, en introduisant par exemple des ions Fe^{3+} dans la maille cristalline²². C'est ce type d'échantillons que nous avons acquis auprès de la société Kyma Technologies qui garantit de son côté une résistivité supérieure à $10^6 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ à température ambiante. Cependant, la résistivité de tels échantillons baisse très rapidement avec la température, étant déjà de l'ordre de $10^5 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ à 250°C , du fait de l'énergie d'activation de 0,5 eV liée à ces pièges^{23,24}.

La réalisation d'un capteur *packageless* WLAW requiert donc l'identification d'un matériau pouvant remplacer le GaN, c'est à dire d'un matériau présentant une robustesse importante à haute température, des vitesses acoustiques significativement plus faibles que celles de l'AlN et du saphir, ainsi qu'une largeur de bande interdite de l'ordre de 3 eV au moins. Peu de matériaux peuvent répondre simultanément à ces critères. Un examen attentif de la littérature montre que le nitrure d'aluminium scandium, noté ScAlN, pourrait constituer un sérieux candidat. L'étude de ce matériau nouveau, qui suscite un intérêt grandissant pour différentes applications depuis une décennie environ²⁵, constitue un des axes de mon projet scientifique, qui fait l'objet du cinquième et dernier chapitre de ce manuscrit.

²¹ W. Seifert *et al.*, *Crystal Res. & Technol.*, **18**, pp. 383-390 (1983). DOI : 10.1002/crat.2170180314

²² S. Heikman *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, pp. 439-441 (2002). DOI : 10.1063/1.1490396

²³ R.P. Vaudo *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **200**, pp. 18-21 (2003). DOI : 10.1002/pssa.200303273

²⁴ A.Y. Polyakov *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **22**, pp. 120-125 (2004). DOI : 10.1116/1.1633776

²⁵ M. Akiyama *et al.*, *Adv. Mater.*, **21**, pp. 593-596 (2009). DOI : 10.1002/adma.200802611

Chapitre 5.

Projets scientifiques

1. Perspectives générales

Les chapitres précédents ont été consacrés à la description des activités de recherche que j'ai menées depuis 2011, à la suite de ma soutenance de thèse. Ces activités m'ont permis d'étudier différentes facettes des aspects matériaux des capteurs SAW pour les hautes températures :

- substrat piézoélectrique sous forme de cristaux massifs de LGS (chapitre 1) ;
- substrat piézoélectrique sous forme de structures bicouches AlN/Saphir (chapitre 3) ;
- IDTs à base d'iridium, et notamment de type oxyde métallique $\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x}\text{O}_2$ (chapitre 2) ;
- films minces surfaciques de protection du substrat et des IDTs (chapitre 4) ;
- hétérostructures WLAW *packageless* (chapitre 4).

Sur la base des résultats obtenus, il me semble possible et souhaitable d'aller plus avant sur l'ensemble de ces thématiques, au travers de projets dédiés, dont certains ont déjà commencé. L'aspect scientifique prévaut dans la définition de ces projets. J'accorde cependant une attention particulière à l'adéquation entre ces projets et les compétences présentes dans mon laboratoire. Le LMOPS est essentiellement un laboratoire d'optique, et possède de ce fait des savoir-faire et des équipements particulièrement utiles dans le cadre de mes activités, en particulier dans le domaine des cristaux massifs (notamment niobate de lithium et borates), de l'épitaxie de films minces III-N par MOVPE, et de la caractérisation par spectroscopie Raman. Réciproquement, j'aimerais mettre au service de mon laboratoire l'ensemble des compétences que j'ai acquises en termes d'élaboration, de caractérisation et d'intégration des films minces au sein de microcomposants, dans le cadre d'un projet structurant pour le LMOPS. Ce projet a été identifié et consiste dans le développement de cellules solaires à haut rendement et bas coût, basées sur des matériaux semi-conducteurs émergents, sous forme de films minces, eux-mêmes constitués d'éléments chimiques abondants et non-toxiques.

Je vais maintenant donner quelques éléments sur les différents projets potentiellement envisageables à court et moyen termes sur la base des résultats décrits dans chacun des chapitres précédents. Enfin les trois paragraphes suivants seront consacrés à la description plus détaillée d'autant de projets plus avancées et donc plus concrets.

Chapitre 1 : Je n'envisage actuellement plus de projets dédiés aux cristaux massifs de LGS, objet du 1^{er} chapitre de ce manuscrit, car les capteurs SAW à base de LGS sont déjà à un niveau TRL avancé, hors de mon champ de compétences. En revanche, ce 1^{er} chapitre a permis de développer une méthode inverse, basée sur l'algorithme du *recuit simulé*, permettant d'accéder aux coefficients en température de 1^{er} et de 2^{ème} ordre des constantes élastiques de la LGS, par le biais de mesures SAW menées à haute température sur différentes orientations du cristal. L'application de la méthode à d'autres cristaux piézoélectriques de la famille de la langasite constitue un projet relativement facile à mettre

en œuvre présentant un intérêt scientifique significatif. En effet, le premier de ces cristaux pourrait être la langatate $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$ (LGT), dont le groupe mené par le professeur Mauricio Pereira da Cunha a pu extraire les constantes élastiques jusqu'à 900°C , par la méthode *Resonant Ultrasound Spectroscopy* (RUS), et les valider *a posteriori* par des mesures SAW¹. La confrontation de ces constantes publiées en 2010 avec celles que nous pourrions déterminer à l'aide de notre méthode inverse constituerait une étape importante dans l'objectif de démontrer sa robustesse. Il serait ensuite intéressant d'appliquer la méthode aux cristaux de $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (CTGS)² qui présentent une résistivité supérieure de plus d'un ordre de grandeur à celle de la LGS à 600°C ³ et qui, en conséquence, pourraient permettre de réaliser des capteurs SAW sans-fil capables d'évoluer jusqu'à 900°C environ. Cette étude comblerait un vide important car il n'existe pas, à ma connaissance, de jeu de constantes élastiques fiable à haute température pour le CTGS. L'ensemble de ce projet serait bien sûr mené de concert avec le Dr. Pascal Nicolay (CTR), avec qui j'ai développé cette méthode inverse.

Par ailleurs, j'ai l'intention de continuer à travailler en profondeur sur deux autres types de cristaux massifs oxydes, en m'appuyant pleinement sur les compétences du LMOPS. Le premier d'entre eux est le niobate de lithium stœchiométrique dont les caractéristiques pourraient permettre la réalisation de lignes à retard réfléchives opérationnelles jusqu'à 600°C au moins. Ce projet, réalisé en collaboration avec ma jeune collègue Dr. Ninel Kokanyan, spécialiste des cristaux de LiNbO_3 ⁴, a déjà débuté et fait l'objet d'une première communication⁵. Les premiers résultats obtenus, très prometteurs, ont permis de répondre en début d'année 2018, à l'appel à projets ANR-DGA ASTRID, par l'intermédiaire du projet *CASSIOPÉE*. J'y reviendrai plus longuement dans le 3^{ème} paragraphe de ce chapitre.

En second lieu, j'aimerais travailler sur la famille des cristaux massifs de type borates $\text{ReCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$, et en particulier sur le $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$, qui est un cristal piézoélectrique extrêmement prometteur pour les applications à haute température, du fait de sa résistivité électrique très élevée : celle-ci est supérieure à $10^8 \Omega\cdot\text{cm}$ à 800°C , soit trois ordres de grandeur supérieure à celle de la LGS³, ce qui permet d'envisager la réalisation de capteurs SAW sans-fil opérationnels jusqu'à 1000°C ⁶ ... Cependant, ces cristaux ont été encore peu étudiés pour les applications SAW, et encore moins pour celles ayant lieu à haute température. Le projet que j'aimerais mettre en place au LMOPS sur ce type de cristaux consisterait dans une collaboration avec le Pr. Alain Maillard, spécialiste de la croissance Czochralski des cristaux borates pour les applications optiques⁷. Il s'agirait donc, dans le cadre d'un projet très structurant pour le LMOPS, d'aller de la croissance de cristaux massifs, sujet totalement nouveau pour moi, aux dispositifs SAW caractérisés jusqu'à 1000°C .

¹ P. Davulis et M. Pereira da Cunha, IEEE Transactions on UFFC, **57**, pp. 59-65 (2010). DOI : 10.1109/TUFFC.2010.1379

² A. Medvedev *et al.*, Proc. IEEE Europ. Freq. Time Forum, pp. 60-62 (2014). DOI : 10.1109/EFTF.2014.7331426

³ T. Kim *et al.*, IEEE Transactions on UFFC, **62**, pp. 1880-1887 (2015). DOI : 10.1109/TUFFC.2015.007252

⁴ N. Kokanyan, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine (2015)

⁵ T. Aubert *et al.*, Proc. IEEE Sensors (2017). DOI : 10.1109/ICSENS.2017.8234068

⁶ S. Zhang *et al.*, IEEE Transactions on UFFC, **55**, pp. 2703-2708 (2008). DOI : 10.1109/TUFFC.2008.985

⁷ K. Xu *et al.*, Optics Express, **22**, pp. 17735-17744 (2008). DOI : 10.1364/OE.16.017735

Chapitre 2 : Ce chapitre, consacré aux IDTs basés sur l'élément iridium, a permis de mettre en évidence le potentiel des oxydes $\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x}\text{O}_2$ pour les applications à haute température dans l'air. Ces oxydes présentent un caractère métallique et une résistivité théoriquement comprise entre celle de l'oxyde d'iridium (IV) IrO_2 ($40 \mu\Omega\cdot\text{cm}$) et celle de l'oxyde de rhodium (IV) RhO_2 ($80 \mu\Omega\cdot\text{cm}$). Nous les avons jusqu'ici obtenus par recuit de films multicouches Ir-Rh, si bien que leur formation s'accompagnait de celle d'une très fine couche surfacique d'oxyde de rhodium (III) Rh_2O_3 au caractère diélectrique. Ce phénomène conduisait à une légère augmentation de la résistivité des films par rapport à la valeur théorique : $100 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour $x = 0,85$ et $150 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour $x = 0,7$. Par ailleurs, la stabilité des films s'est révélée d'autant plus grande que le taux de rhodium est élevé : les films $\text{Ir}_{0,85}\text{Rh}_{0,15}\text{O}_2$ montrent leurs limites au-delà de 800°C , alors que les films $\text{Ir}_{0,7}\text{Rh}_{0,3}\text{O}_2$ se révèlent stables jusqu'à 900°C . Sur la base de ces résultats, il serait donc pertinent de développer un procédé de dépôt *ad hoc* des films minces de type $\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x}\text{O}_2$ permettant d'éviter l'étape du recuit conduisant à la formation non désirée de la couche de Rh_2O_3 . Cette étude serait particulièrement intéressante pour les compositions riches en rhodium ($x \leq 0,5$).

Mais le grand mérite de cette étude a été d'ouvrir un nouveau champ des possibles en montrant que les oxydes métalliques pouvaient permettre la réalisation d'IDTs offrant des performances remarquables à haute température. Dès lors, il convient d'examiner de très près les caractéristiques d'autres oxydes à caractère métallique. Dans ce contexte, les oxydes de type Delafossite, de formule ABO_2 (où A est un métal noble, et B un métal de transition) s'avèrent particulièrement attrayants. Ainsi, l'oxyde Delafossite à base platine PtCoO_2 affiche une résistivité extrêmement faible de $2,1 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ à température ambiante, soit une valeur inférieure à celle de l'or métallique⁸ ! Une brève recherche bibliographique semble montrer que les propriétés de ces oxydes à haute température n'ont encore pas du tout été investiguées. Il pourrait donc être tout à fait pertinent de mettre en place un projet sur ce thème.

Chapitre 3 : Le grand potentiel des films minces d'AlN pour les applications SAW à haute température, en particulier au-delà de 700°C a été mis en évidence dans le chapitre 3. L'AlN présente en effet des propriétés diélectriques exceptionnelles à haute température du fait de la largeur très importante de sa bande interdite ($6,0 \text{ eV}$) : sa résistivité à 800°C est supérieure de deux ordres de grandeur à celle du $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ ³ ! Il est donc indispensable de poursuivre des activités de recherche sur ce matériau. Cependant, du fait des contraintes mécaniques importantes subies par les films d'AlN au sein de la structure AlN/Saphir à haute température, j'ai l'intention de mener ces recherches sur des cristaux d'AlN massifs, désormais disponibles dans le commerce. Du fait de la sensibilité significative de l'AlN à l'oxydation, il faudra, pour les applications le nécessitant, déposer à la surface de ces cristaux un film faisant office de barrière de diffusion contre l'oxygène. Ce film devra idéalement présenter un coefficient de dilatation dans le plan aussi proche que possible de celui de l'AlN.

⁸ A.P. Mackenzie, Rep. Prog. Phys., **80**, art. 032501 (2017). DOI : 10.1088/1361-6633/aa50e5

Par ailleurs, l'autre principale limitation des cristaux d'AlN est liée au K^2 relativement faible de ce matériau ($\approx 0,3\%$), qui impose la configuration des capteurs SAW en résonateur, configuration ne permettant pas l'identification d'un nombre important de capteurs interrogés simultanément. Cette limitation pourrait être dépassée en substituant une fraction significative des atomes d'aluminium par des atomes de scandium. Les films minces de $Sc_xAl_{1-x}N$ présentent des propriétés piézoélectriques largement supérieures à celles de l'AlN, mais également des vitesses acoustiques nettement inférieures à celles du saphir. Au final, il devient possible dans la structure $Sc_xAl_{1-x}N/Saphir$ de générer des modes d'ordres élevés, plus couplés que le mode de Rayleigh, et d'envisager la réalisation de lignes à retard réfléchives possédant la fonctionnalité d'identification.

Chapitre 4 : Les résultats liés à la réalisation de la structure WLAW AlN/IDT/GaN/Saphir ont été présentés dans ce chapitre. Il est apparu que si cette structure présente *a priori* une grande stabilité à haute température, des pertes diélectriques importantes apparaissent dès $400^\circ C$ dans le film de GaN. Cette limitation pourrait être dépassée par le remplacement du GaN par un film de $Sc_xAl_{1-x}N$. La réalisation et l'étude d'une structure WLAW AlN/IDT/ $Sc_xAl_{1-x}N/Saphir$ constituent l'objectif final de la thèse de M. Florian Bartoli, actuellement en cours, et une solution de repli du projet ANR *SALSA*.

Ainsi, l'étude des films minces de $Sc_xAl_{1-x}N$ déposés sur substrats de saphir constitue un des axes principaux de mon projet de recherche pour les années à venir, et bénéficie déjà d'un fort soutien financier (ANR *SALSA*, thèse de Florian Baroli, soutien de la région Lorraine). Le paragraphe suivant revient plus en détail sur cette étude réalisée en collaboration avec le Pr. Omar Elmazria de l'IJL, mes attentes, et les résultats très prometteurs d'ores et déjà obtenus dans le cadre de la thèse de Florian Bartoli.

Les thématiques des différents projets de recherche potentiellement envisageables sont donc :

- 1) Application de la méthode inverse de détermination des constantes élastiques à partir de mesures SAW à haute température sur les cristaux de langatate et de CTGS.
- 2) Etude des cristaux de niobate de lithium stœchiométrique (en cours, dépôt du projet CASSIOPée).
- 3) Etude des cristaux de $YCa_4O(BO_3)_3$.
- 4) Etude des films minces de $Ir_xRh_{1-x}O_2$ riches en rhodium ($x \leq 0,5$), pour la réalisation d'IDTs, déposés directement par un procédé *ad hoc*.
- 5) Etude des films minces de $PtCoO_2$ pour la réalisation d'IDTs.
- 6) Etude des cristaux massifs d'AlN / développement d'une barrière de diffusion contre l'oxygène présentant un coefficient de dilatation dans le plan proche de celui de l'AlN.
- 7) Etude des films minces de $Sc_xAl_{1-x}N$ (en cours : projet ANR *SALSA*, thèse F. Bartoli).
- 8) Cellules solaires à base d'éléments chimiques abondants et non toxiques (en cours).

2. Etude des films minces de $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$

Les films minces de ScAlN sont intensivement étudiés depuis la publication en 2009 dans la revue *Advanced Materials* par Akiyama *et al.* d'un article intitulé « *Enhancement of Piezoelectric Response in Scandium Aluminium Nitride Alloy Thin Films Prepared by Dual Reactive Cosputtering* »⁹. Cette étude a un lien très particulier avec ma thématique de recherche car elle est motivée, selon les auteurs, par la recherche d'un matériau présentant un bon compromis entre température maximale d'utilisation et piézoélectricité importante, afin de pouvoir répondre à la demande industrielle en capteurs capables d'évoluer à très haute température. Les auteurs montrent dans cet article que la substitution d'une large fraction des atomes d'aluminium de l'AlN par des atomes de scandium conduit à une nette amélioration des propriétés piézoélectriques du film. Cette amélioration atteint son maximum aux alentours d'un taux de scandium de 43%, les films de $\text{Sc}_{0.43}\text{Al}_{0.57}\text{N}$ présentant un coefficient d_{33} de 27,6 pm/V contre 5,5 pm/V pour l'AlN. Au-delà, les films de ScAlN adoptent la structure cubique du nitrure de scandium ScN, non piézoélectrique.

L'origine de cette augmentation spectaculaire est tout d'abord de nature cristalline. En effet, l'AlN piézoélectrique cristallise dans la structure wurtzite, non centrosymétrique, qui est un cas particulier de la structure hexagonale. Dans cette structure, tous les atomes sont tétravalents, et le ratio des paramètres de maille c/a vaut 1,633 (Fig. 5.1). Par ailleurs, des calculs *ab initio* montrent que le ScN qui cristallise préférentiellement dans la structure cubique, existe également dans une phase hexagonale métastable, noté h-ScN. Dans cette phase, chaque atome est pentavalent, et le ratio c/a vaut 1,207, chaque plan (0001) contient un même nombre d'atomes de scandium et d'aluminium (Fig. 5.2(a))¹⁰. Cette phase est centrosymétrique et donc paraélectrique et non-piézoélectrique. Cependant, Ranjan *et al.* ont montré, toujours par des calculs *ab initio*, qu'en comprimant le h-ScN dans le plan (0001), il subit un changement de phase cristalline pour un taux de compression 3,4%, passant du groupe d'espace $P6_3/mmc$ à $P6_3/mc$: chaque atome d'azote se décale légèrement vers le « bas » par rapport à sa position d'origine, ce qui implique que les liaisons Sc-N perpendiculaires aux plans (0001) deviennent dissymétriques ; la liaison est plus courte quand l'atome de scandium est « en-dessous » de l'atome d'azote, et plus longue dans le cas contraire (Fig. 5.2(b))¹¹. Le ratio c/a est alors légèrement inférieur à 1,3. Une polarisation électrique spontanée résultant de ce « mouvement » apparaît, ce changement de phase cristalline est donc accompagné d'une transition de phase paraélectrique-ferroélectrique. Le h-ScN comprimé possède de faibles propriétés piézoélectriques induites par la contrainte du réseau, mais ces propriétés se renforcent énormément aux alentours de la transition de phase, le coefficient e_{33} atteignant plus de 12 C/m^2 (à titre de comparaison, celui de l'AlN ou du ZnO dépasse légèrement les 1 C/m^2 , et celui du LiNbO_3 est presque égal à 2) !

⁹ M. Akiyama *et al.*, *Adv. Mater.*, **21**, pp. 593-596 (2009). DOI : 10.1002/adma.200802611

¹⁰ N. Farrer et L. Bellaïche, *Phys. Rev. B*, **66**, art. 201203(R) (2002). DOI : 10.1103/PhysRevB.66.201203

¹¹ V. Ranjan *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, art. 257602 (2003). DOI : 10.1103/PhysRevLett.90.257602

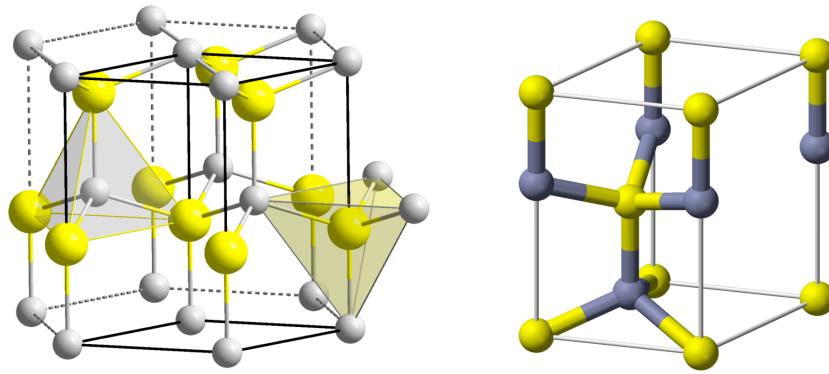


Figure 5.1 : Structure wurtzite, maille conventionnelle (à gauche) et maille élémentaire (à droite).

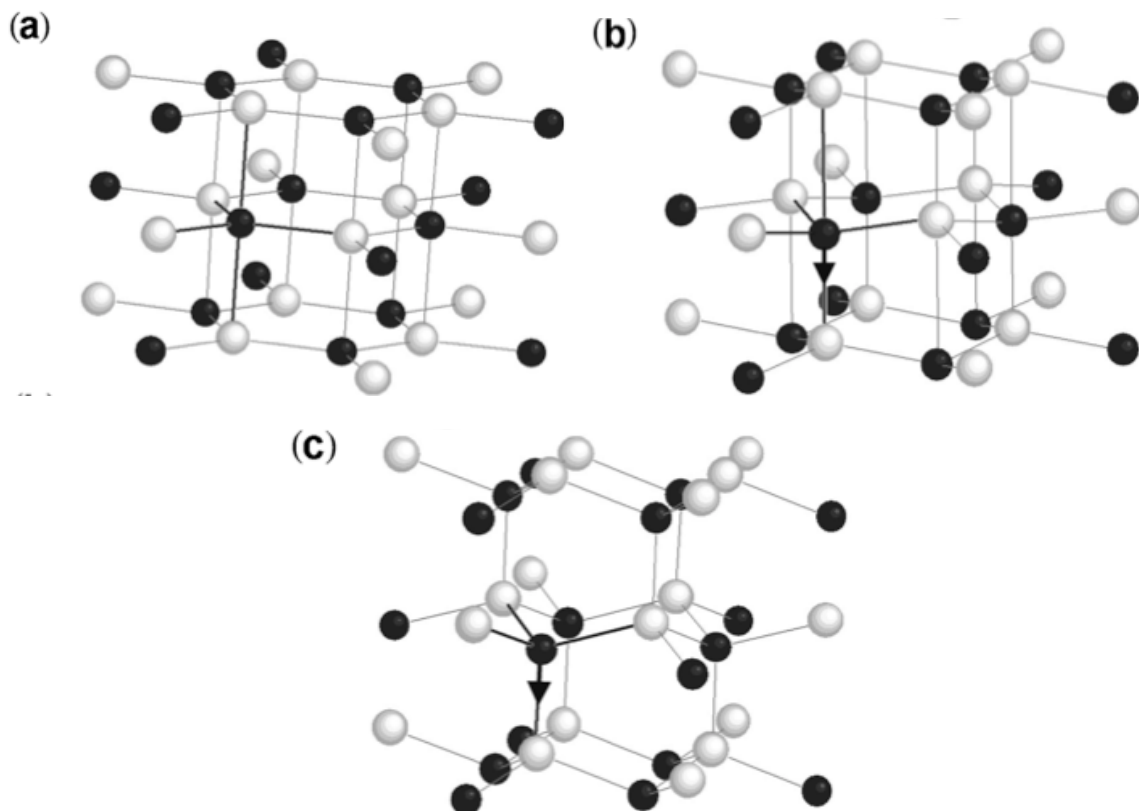


Figure 5.2 : Structure cristalline du h-ScN pour un taux de compression de 0% (a), 3,4% (b) et 6,4% (c)¹¹.

Si on augmente encore les contraintes sur le cristal, les propriétés piézoélectriques diminuent alors rapidement, puis très lentement : le coefficient e_{33} est toujours supérieur à $2,5 \text{ C/m}^2$ pour un ratio c/a de 1,52. Il est important de préciser qu'à partir d'un taux de compression de 6,4%, le ScN adopte une structure cristalline similaire à la structure wurtzite : le nombre de coordination des atomes passe de 5 à 4 : la liaison entre les atomes d'azote et les atomes de scandium situés dans le plan (0001) « au-dessus » d'eux, devenue « trop longue » est rompue (Fig. 5.2(c)). Dès lors, on comprend qu'en alliant le h-ScN avec l'AlN wurtzite, l'alliage $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ réalisé pourra suivre le chemin structural de la figure 5.2, en diminuant la valeur du paramètre x . Il devrait notamment être possible d'obtenir une réponse piézoélectrique particulièrement importante pour la valeur de x correspondant à la transition paraélectrique-ferroélectrique, c'est à dire pour $c/a \approx 1,27$.

Expérimentalement, Akiyama *et al.* observent effectivement une nette augmentation du coefficient piézoélectrique d_{33} avec l'accroissement du paramètre x , qui passe de 5,5 pm/V pour $x = 0$ à 27,6 pm/V pour $x = 0,43$, concomitamment avec une diminution du ratio c/a de 1,6 à 1,32 (Fig. 5.3). Selon l'étude théorique de Ranjan *et al.*, l'optimum piézoélectrique serait atteint pour un ratio c/a légèrement plus petit (1,27), et donc pour un paramètre x légèrement plus grand, peut-être de l'ordre de 0,5. Expérimentalement, cependant, les auteurs constatent qu'au-delà de $x = 0,43$, il devient difficile de synthétiser cette phase hexagonale : les films de $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ cristallisent alors plutôt dans la phase cubique non piézoélectrique.

Par ailleurs, l'augmentation du coefficient d_{33} avec le paramètre x peut également être appréhendé au niveau atomique. En effet, le remplacement partiel des atomes d'aluminium par des atomes de scandium moins électronégatifs conduit à augmenter le caractère ionique des liaisons avec les atomes d'azote, et donc les coefficients piézoélectriques e (en C/m^2)¹². Dans le même temps, ce changement de nature des liaisons induit une diminution des constantes élastiques c du matériau qui s'amollit du fait de liaisons interatomiques moins fortes, ce qui a été vérifié expérimentalement par Yanagitani *et al.*¹³ L'augmentation des coefficients e et la diminution des coefficients c résultant du changement de nature des liaisons atomiques est aussi à l'origine de l'augmentation des coefficients piézoélectriques d .

Cette dernière induit *in fine* un accroissement du coefficient de couplage électromécanique K^2 des dispositifs acoustiques utilisant ces films minces $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ de structure hexagonale. Ainsi, Wang *et al.* constatent une amélioration d'un facteur trois du K^2 associé à l'onde de Rayleigh se propageant à la surface de la structure $\text{Sc}_{0,27}\text{Al}_{0,73}\text{N}/\text{Si}$ par rapport à la structure AlN/Si ¹⁴. Moreira *et al.* constatent dans le cas de dispositifs FBAR un doublement du K^2 lorsque x passe de 0 à 0,15¹⁵. Ainsi, il semble raisonnable d'espérer pour l'onde de Rayleigh se propageant à la surface de la structure $\text{ScAlN}/\text{Saphir}$, *a priori* adaptée aux applications à haute température, un K^2 de l'ordre de 1%, voire 1,5% pour un paramètre x proche de 0,4.

Cependant, ces films de ScAlN disposent d'un autre atout, encore plus déterminant. Comme ils présentent des constantes élastiques inférieures à celle de l' AlN , les vitesses acoustiques associées sont également inférieures à celles de l' AlN . Ainsi, la vitesse de l'onde de Rayleigh se propageant le long de la surface parallèle aux plans (0001) du $\text{Sc}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}$ est de 3700 m/s environ contre 5600 m/s pour l' AlN . Ce « ralentissement » de l'onde permet d'envisager la réalisation de structures bicouches « *slow/fast* », en déposant les films de ScAlN sur un substrat rapide comme le saphir par exemple. L'intérêt de ce type de structure est qu'il est possible de générer des modes d'ordre élevé (ondes de

¹² A. Teshigahara *et al.*, Proc. IEEE Ultrasonics Intern. Symp.,(2012). DOI : 10.1109/ULTSYM.2012.0481

¹³ T. Yanagitani et M. Suzuki, Appl. Phys. Lett., **105**, art. 122907 (2014). DOI : 10.1063/1.4896262

¹⁴ W. Wang *et al.*, Appl. Phys. Lett., **105**, art. 133502 (2014). DOI : 10.1063/1.4896853

¹⁵ M. Moreira *et al.*, Vacuum, **86**, pp. 23-26 (2011). DOI : 10.1016/j.vacuum.2011.03.026

Sezawa) qui présentent parfois un couplage électromécanique très fort, associée à une vitesse importante. Ainsi, Hashimoto *et al.* ont calculé qu'une onde de Sezawa présentant un coefficient K^2 de l'ordre de 5% peut être générée dans la structure $\text{Sc}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{N}/6\text{H-SiC}$, puis l'ont confirmé expérimentalement¹⁶. La génération de modes de Sezawa dans la structure $\text{Sc}_{0.44}\text{Al}_{0.56}\text{N}/\text{Saphir}$ a été récemment confirmée par Kochhar *et al.*, sans qu'une valeur de K^2 n'ait été reportée. Les auteurs remarquent simplement que le mode de Sezawa présente un K^2 nettement supérieur au mode de Rayleigh¹⁷. On peut donc présumer que ce K^2 soit supérieur à 2%, ce qui permettrait d'envisager la réalisation de lignes à retard réfective sur cette structure bicouche $\text{ScAlN}/\text{Saphir}$.

Il reste à vérifier que les films de ScAlN supportent les hautes températures, ce qui dépend notamment de la température de Curie de cette famille d'alliage. Celle de l' AlN est située à 2000°C environ et celle du $\text{Sc}_{0.27}\text{Al}_{0.73}\text{N}$ est supérieure à 1000°C ¹⁸. Cette donnée n'est pour l'instant pas publiée, à ma connaissance, pour les compositions avec un paramètre x supérieur à 30%. Par ailleurs, la largeur de bande interdite de l' AlN est de 6,0 eV (directe), alors que celle du h- ScN est de 1,5 eV (indirecte)¹¹. Ce paramètre diminue donc dans les films $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ lorsque le paramètre x augmente. Expérience et simulation sont cependant actuellement en désaccord sur le rythme de cette diminution. Zhang *et al.*, sur la base de calculs *ab initio*, prédisent une diminution « lente » et une largeur de bande interdite largement supérieure à 4 eV pour le $\text{Sc}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ ¹⁹. Expérimentalement, cette diminution semble beaucoup plus rapide. Dheng *et al.* ont observé une largeur de bande interdite de 4,37 eV pour $x = 0,2$, et 2,94 eV pour $x = 0.34$ ²⁰. Cette question n'est donc pas encore tranchée et mérite qu'on s'y attarde dans le futur. Dans tous les cas, sur la base des valeurs les moins optimistes, les films de ScAlN semblent adaptés aux applications SAW à haute température ($>700^\circ\text{C}$) pour des valeurs du paramètre x allant jusqu'à 0,2 au moins.

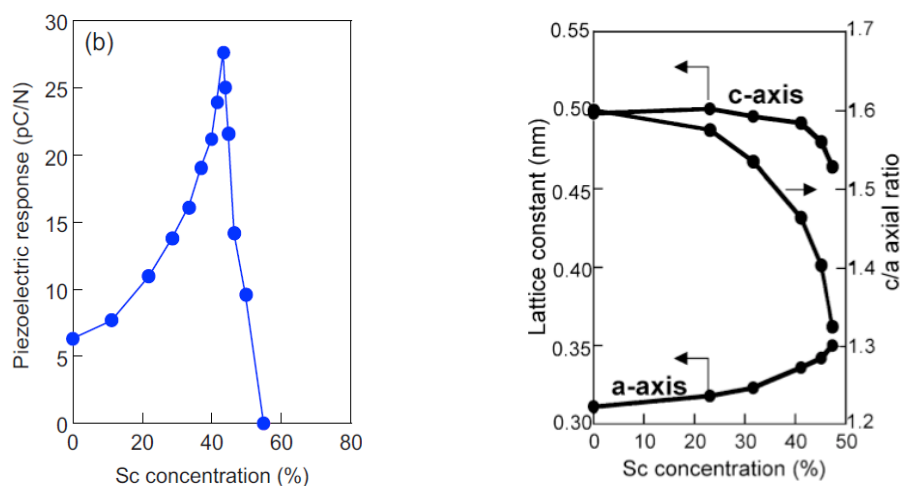


Figure 5.3 : Evolution du coefficient piézoélectrique d_{33} (à gauche) et des paramètres de maille, ainsi que du ratio c/a (à droite) en fonction du taux de scandium dans les films $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$.

¹⁶ K.Y. Hashimoto *et al.*, IEEE Transactions on UFFC, **60**, pp. 637-642 (2013). DOI : 10.1109/TUFFC.2013.2606

¹⁷ A. Kochhar *et al.*, IEEE Transactions on UFFC, **63**, pp. 953-960 (2016). DOI : 10.1109/TUFFC.2016.2539226

¹⁸ P.M. Mayrhofer *et al.*, Microsystems Technol., **22**, pp. 1679-1689 (2016). DOI : 10.1007/s00542-015-2798-7

¹⁹ S. Zhang *et al.*, J. Appl. Phys., **114**, art. 133510 (2013). DOI : 10.1063/1.4824179

²⁰ R. Deng *et al.*, Appl. Phys. Lett., **102**, art. 112103 (2013). DOI : 10.1063/1.4795784

Dans ce contexte, j'ai débuté durant l'année 2015 un projet portant sur l'étude de ces films de $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, destinés à être intégrés dans des dispositifs à ondes élastiques guidées (SAW, WLAW) pour des applications à haute température. Ce projet constitue une partie du projet ANR *SALSA*, et le cœur de la thèse de M. Florian Bartoli, qu'il soutiendra à la fin de cette année 2018. Cette thèse comporte trois objectifs :

- déposer par pulvérisation cathodique réactive magnétron des films minces de $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ orientés (002) sur substrats de saphir (0001), pour des compositions allant de $x = 0$ à $x = 0,4$ environ. Ces films doivent présenter une texture très significative (mosaïcité inférieure à 2°) afin d'optimiser leurs propriétés piézoélectriques²¹.

- étudier les propriétés SAW de l'ensemble des échantillons $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ /Saphir. A ma connaissance, ce travail, sur une plage de composition entre $x = 0$ à $x = 0,4$, avec des échantillons d'une provenance commune, n'a pas encore été réalisé.

- développer un dispositif WLAW de type $\text{AlN}/\text{IDT}/\text{GaN}/\text{Saphir}$ (voir chapitre 4), et utiliser les procédés développés pour réaliser des structures WLAW $\text{AlN}/\text{IDT}/\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}/\text{Saphir}$.

Les résultats obtenus par Florian sont très prometteurs, et ouvrent de nouvelles perspectives inattendues, mais très positives. Il est tout d'abord parvenu à déposer des films minces hautement texturés pour des compositions allant jusqu'à $x = 0.18$ (Fig. 5.4). La mosaïcité des films diminue légèrement avec le paramètre x , passant de $0,37^\circ$ pour les films d' AlN à $0,78^\circ$ et 1.2° pour ceux de $\text{Sc}_{0,09}\text{Al}_{0,91}\text{N}$ et $\text{Sc}_{0,18}\text{Al}_{0,82}\text{N}$ respectivement. Les figures de pôles confirment pour ces trois compositions l'excellente texture des films en dehors du plan, mais également dans le plan du substrat (Fig. 5.5). Au final, les images TEM et les clichés de diffraction électronique associés confirment que les films déposés sont hétéroépitaxiés sur les substrats de saphir (Fig. 5.6). Des campagnes de dépôts sont actuellement en cours pour obtenir des résultats équivalents pour des compositions plus riches en scandium, mais leur obtention s'avère d'ores et déjà plus délicate.

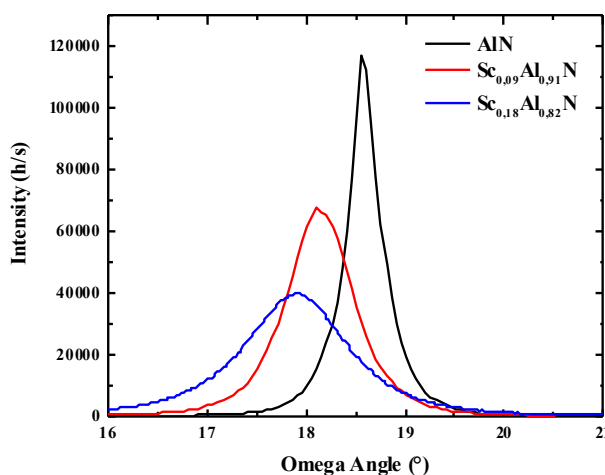


Figure 5.4 : Rocking-curve DRX des plan (002) des films de $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ déposés par F. Bartoli.

²¹ M.A. Dubois et P. Muralt, J. Appl. Phys., **89**, pp. 6389-6395 (2001). DOI : 10.1063/1.1359162

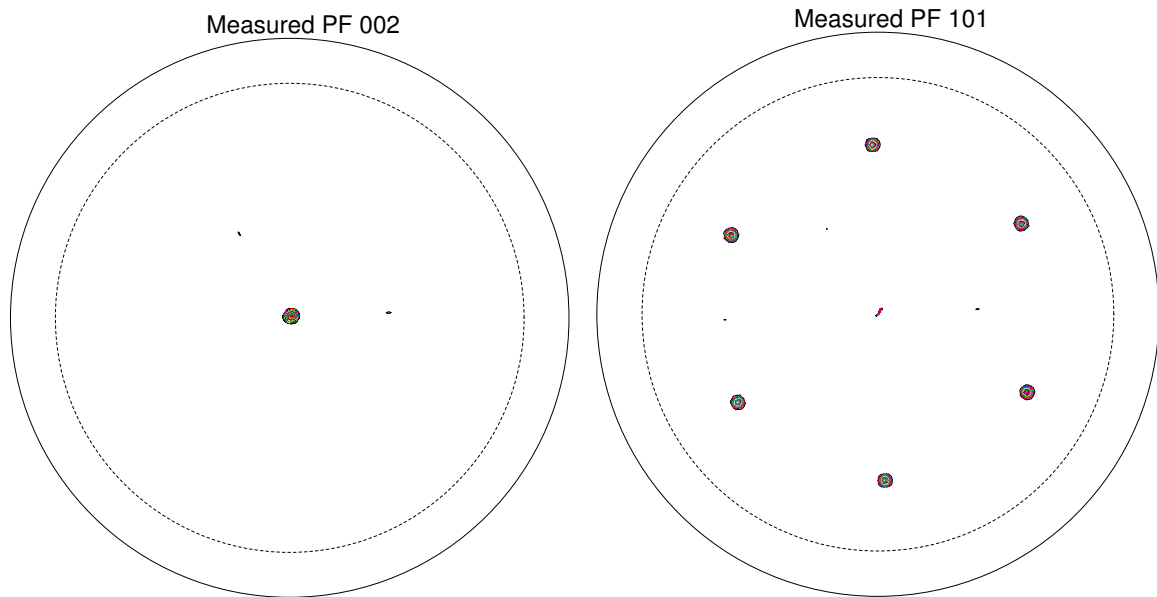


Figure 5.5 : Figures de pôles des films $\text{Sc}_{0,09}\text{Al}_{0,91}\text{N}$ associées aux réflexions (002) et (101).

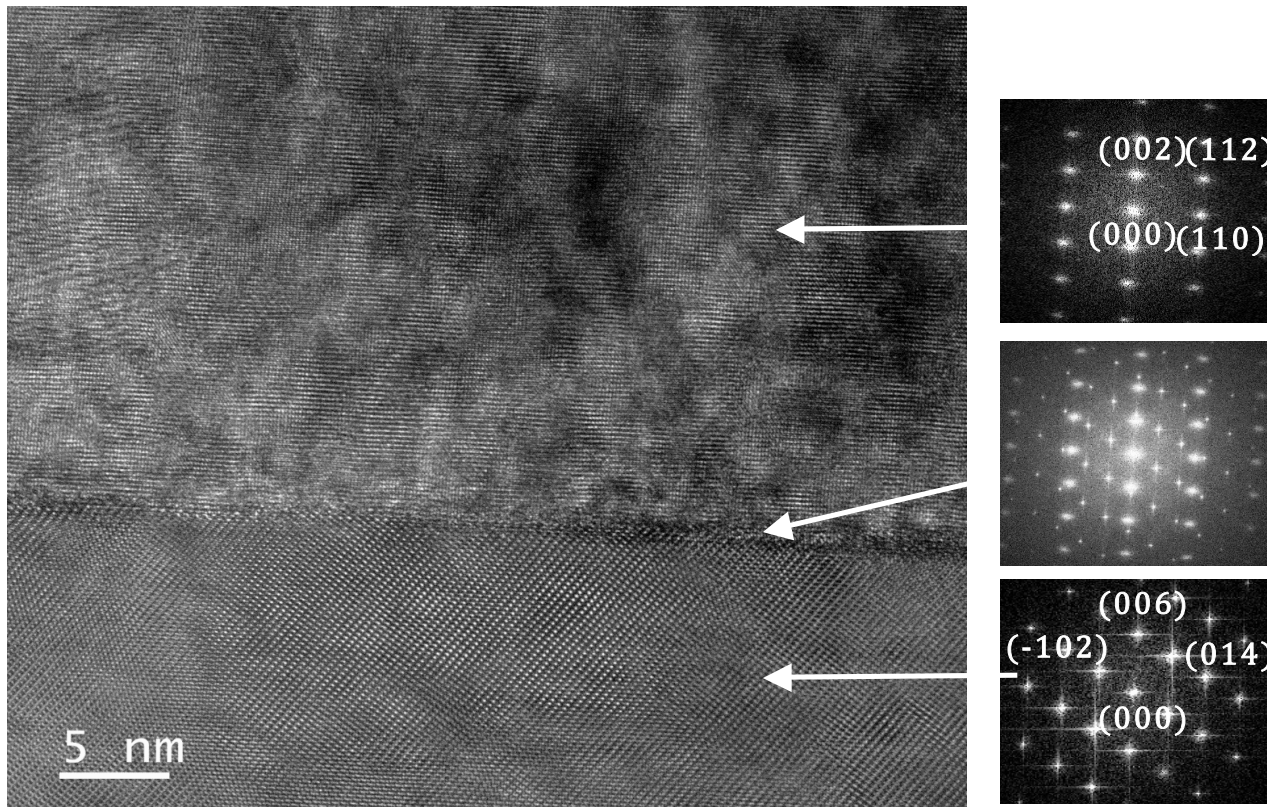


Figure 5.6 : Images TEM des échantillons $\text{Sc}_{0,18}\text{Al}_{0,82}\text{N}/\text{Saphir}$, et trois clichés de diffraction électronique associés : un réalisé dans le film (en haut), un à l'interface (au milieu) et un dans le substrat (en bas).

Seule la caractérisation SAW des structures bicouches $\text{Sc}_{0,09}\text{Al}_{0,91}\text{N}/\text{Saphir}$ a été réalisée pour l'instant. La figure 5.7 montre la réponse fréquentielle de résonateurs de $6,5 \mu\text{m}$ de longueur d'onde réalisés sur cette structure, avec un film de $2,85 \mu\text{m}$ d'épaisseur. On y observe trois modes (Tab. 5.1). Les vitesses de ces modes, et leur comparaison avec les vitesses acoustiques longitudinale (11 km/s) et transverses (7 et 6 km/s) caractéristiques du saphir permettent de faire une hypothèse sur leur nature.

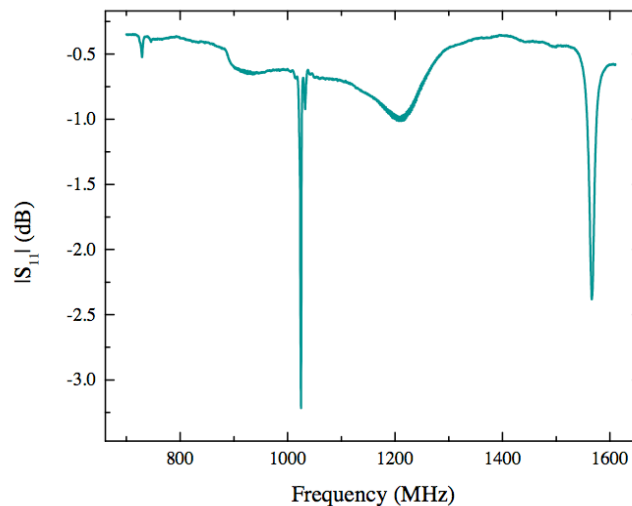


Figure 5.7 : Réponse fréquentielle (amplitude du paramètre S_{11}) des résonateurs SAW réalisés sur les échantillons $Sc_{0,09}Al_{0,91}N/Saphir$.

Tableau 5.1 : Caractéristique et nature des trois modes observés dans la réponse fréquentielle précédente. Le coefficient de couplage électromécanique K^2 du mode 0 n'a pu être déterminé avec précision.

Numéro mode	Fréquence	Vitesse (m/s)	K^2	Nature du mode
0	725 MHz	4700	?	Rayleigh
1	1,020 GHz	6630	0,5%	Sezawa
2	1,560 GHz	10150	3,0%	HVSAW

Ainsi, le mode 0 dont la vitesse est inférieure à celle de l'onde transverse lente est probablement une onde de surface de type Rayleigh. Le mode 1 dont la vitesse est comprise entre celle de l'onde transverse lente et celle de l'onde transverse rapide est probablement une onde de Sezawa.

Enfin, le mode 2, dont la vitesse est supérieure à celle de l'onde transverse rapide, mais légèrement inférieure à celle de l'onde longitudinale, est probablement une onde de surface dont la polarisation est essentiellement longitudinale, dénommée *High Velocity Surface Acoustic Wave* (HVSAW). Ce type d'onde peut effectivement exister dans les structures « *slow/fast* »²². Cette observation est très intéressante car ce mode présente également un couplage électromécanique élevé, et pourrait ainsi trouver des applications dans le domaine des télécommunications : avec une telle vitesse, des fréquences de l'ordre de 8 GHz sont atteignables en utilisant la photolithographie UV conventionnelle. Nous allons nous attacher dans les mois à venir à mieux comprendre la nature de cette onde par le biais de la simulation, mais également à identifier les conditions (composition et épaisseur relative du film) dans lesquelles ce mode peut être généré.

Ainsi, de nombreux résultats prometteurs ont déjà été obtenus pendant la thèse de Florian Bartoli, mais il reste encore de très nombreux aspects à étudier. Ce projet sur les films de $Sc_xAl_{1-x}N$ est loin d'être terminé et constitue assurément un axe majeur de mes activités de recherche futures. On pourrait notamment imaginer déposer des films de $Sc_xAl_{1-x}N$ monocristallins dans les bâtis de MOVPE disponibles au laboratoire.

²² N.F. Naumenko et I.S. Didenko, Appl. Phys. Lett., **75**, pp. 3029-3031 (1999). DOI : 10.1063/1.125223

3. Etude des cristaux de LiNbO_3 stœchiométriques

A l'heure actuelle, la technologie SAW permet la réalisation effective de capteurs sans-fil capables d'évoluer jusqu'à 600, voire 700°C (voir chapitre 1 et 3), offrant une précision équivalente à celle des thermocouples. Ces capteurs sont basés sur des substrats de langasite et des IDTs en platine^{23,24}. Cependant, du fait du couplage électromécanique limité de la LGS ($K^2 \approx 0,5\%$), ces cristaux sont basés sur la configuration résonateur, ce qui implique une sérieuse limitation à leur applicabilité : les résonateurs ne peuvent être identifiés autrement que par segmentation de fréquence, procédé restreignant en général le nombre de capteurs interrogés simultanément à quelques unités tout au plus. La fonctionnalité d'identification au sein d'un réseau de capteurs SAW sans-fil nécessite l'utilisation de la configuration en ligne à retard réflexive. La réponse impulsionnelle de tels capteurs est alors comparable à un code binaire résolu dans le temps²⁵. Cette technologie nécessite des impulsions SAW temporelles relativement courtes, ce qui n'est possible que si la largeur de bande passante de l'IDT est suffisante, ce qui dépend *in fine* de l'importance du couplage électromécanique K^2 du substrat utilisé. En pratique, cette configuration n'est utilisable que si ce K^2 atteint ou dépasse une valeur de 2-3%. Parmi les cristaux piézoélectriques adaptés aux applications SAW, seuls les cristaux ferroélectriques de niobate de lithium (LN) permettent d'atteindre de telles valeurs. De plus, il n'est pas possible de réaliser des lignes à retard réflexives fonctionnant dans la bande ISM à 434 MHz, car celle-ci est trop étroite. La bande à 2,45 GHz, avec une largeur absolue presque soixante fois plus grande, est par contre parfaitement adaptée pour ce genre d'applications, ce qui est la deuxième raison pour laquelle il n'est pas possible d'utiliser la LGS pour la réalisation de capteurs identifiables. En effet, avec une vitesse SAW typique de 2800 m/s, la LGS requiert des longueurs d'onde à peine supérieures au micron pour fonctionner dans cette bande, ce qui est hors de portée des méthodes de photolithographie standards. Ce problème ne se pose pas avec le LN, dont les vitesses SAW sont plutôt proches de 4000 m/s. Soulignons enfin que la bande ISM à 2,45 GHz présente d'autres avantages non négligeables par rapport à la bande à 434 MHz. Elle permet notamment, du fait de sa largeur relative plus importante d'un ordre de grandeur d'envisager des dérives fréquentielles thermiques plus importantes pour les capteurs, et donc une sensibilité à la température plus élevée. Enfin, cette bande requiert des antennes plus petites, conduisant à des systèmes plus compacts.

Bien que couramment notés LiNbO_3 , les cristaux de niobate de lithium peuvent présenter différentes compositions, car le diagramme de phase de cette famille de cristaux présente, au-dessus de 900°C, un domaine de type solution-solide très large allant de compositions assez pauvre en lithium (typiquement 45 mol% Li_2O) jusqu'à des compositions légèrement sur-stœchiométriques en lithium²⁶.

²³ M. Pereira da Cunha, Proc. IEEE Ultrasonics Intern. Symp., pp. 1337 (2013). DOI : 10.1109/ULTSYM.2013.0342

²⁴ B. Wall *et al.*, Proc. AMA SENSOR Conf., pp. 390-395 (2015). DOI : 10.5162/sensor2015/C3.3

²⁵ L. Reindl et W. Ruile, Proc. IEEE Ultrasonics Intern. Symp., pp. 125-130 (1993). DOI : 10.1109/ULTSYM.1993.339692

²⁶ P.F. Bordui *et al.*, J. Appl. Phys., **71**, pp. 875-879 (1992). DOI : 10.1063/1.351308

L'écrasante majorité des cristaux de LiNbO_3 , disponibles dans le commerce sont produits par croissance Czochralski et ont une composition résultant de la fusion congruente du mélange initial, c'est à dire 48,4 mol% Li_2O . Ces cristaux sont couramment dénommés « niobate de lithium congruent », et notés cLN. La température de fusion des cristaux de cLN est de 1253°C , pour une température de Curie de 1140°C , ce qui signifie qu'il est nécessaire d'appliquer un champ électrique pendant l'étape de cristallisation afin d'obtenir les propriétés ferroélectriques du cristal²⁷. Les cristaux de cLN sont donc a priori adaptés aux applications SAW à haute température, notamment celles ayant lieu dans des environnements riches en oxygène. En effet, comme beaucoup d'oxyde, les cristaux de LN subissent des pertes en oxygène à haute température dans les environnements où la pression partielle en O_2 est faible. Ce phénomène est utilisé pour obtenir les cristaux de « black » LN, qui présentent une conductivité électrique supérieure à celle des cristaux conventionnels, et donc une pyroélectricité moins sévère, ce qui permet de réduire les difficultés rencontrées pendant la fabrication des dispositifs SAW²⁸.

En conséquence, les cristaux de cLN ont été intensivement étudiés pour les applications SAW à haute température au début des années 2000, et des capteurs identifiables, basés sur ces cristaux, fonctionnant à 2,45 GHz, ont été et sont toujours commercialisés²⁹. Fachberger *et al.* ont démontré que la durée de vie de tels dispositifs est d'au moins 10 jours à 350°C , mais de quelques heures seulement à 400°C ³⁰. Ces auteurs soulignent que cette durée de vie limitée n'est pas liée aux cristaux de LN employés, mais plutôt aux IDTs en aluminium. Des IDTs en platine, beaucoup plus adaptés à de telles conditions, ne sont en effet pas souhaitables ici. De par sa densité élevée, le platine présente une impédance acoustique quatre fois plus grande que l'aluminium. L'obtention d'un pouvoir réflectif identique à celui d'un film mince d'aluminium d'une centaine de nanomètres d'épaisseur, conventionnellement utilisé à 2,45 GHz, requiert l'utilisation d'un film de platine extrêmement fin, de deux ou trois dizaines de nanomètres au maximum. Les durées de vie de films aussi fins, même en platine, sont très limités à haute température, sans parler de leur résistance électrique très élevée.

Hauser *et al.* ont obtenu des résultats similaires aux précédents, prévoyant une durée de vie pour des dispositifs SAW à base de cLN, de plusieurs années à 350°C , 10 jours à 400°C et quelques heures à 450°C ³¹. Cependant, c'est bien le substrat de cLN qui est mis en cause à travers un processus de « décomposition ». En effet, le domaine de solution-solide du diagramme de phase de la famille des LN, très large au-dessus de 900°C , devient rapidement très étroit en dessous de cette température, et centrée autour de la composition stœchiométrique (50 mol% Li_2O) : la composition congruente n'appartient pas à la zone de type solution-solide en-dessous de 900°C ³². En conséquence, un

²⁷ J.R. Carruthers *et al.*, J. Appl. Phys., **42**, pp. 1846-1851 (1971). DOI : 10.1063/1.1660455

²⁸ S. Jen et R. Bobkowski, Proc. IEEE Ultrasonics Intern. Symp., pp. 269-273 (2000). DOI : 10.1109/ULTSYM.2000.922554

²⁹ http://www.rfid-webshop.com/shop/download/SAW/CTR/TAGnology_SAW.pdf

³⁰ R. Fachberger *et al.*, Proc. IEEE Intern. Freq. Control Symp., pp. 358-367 (2006). DOI : 10.1109/FREQ.2006.275412

³¹ R. Hauser *et al.*, Proc. IEEE Ultrasonics Intern. Symp., pp. 192-195 (2003). DOI : 10.1109/ULTSYM.2003.1293386

³² L.O. Svaasand *et al.*, J. Crystal Growth, **22**, pp. 230-232 (1974). DOI : 10.1016/0022-0248(74)90099-2

phénomène de ségrégation des cristaux de cLN en LiNbO_3 et en LiNb_3O_8 est activé à haute température, au-delà de 300°C . Les cristaux de cLN sont donc métastables à température ambiante. Ainsi, Born *et al.* n'observent aucune dégradation des cristaux de cLN après 22 jours à 300°C dans l'air, mais l'apparition de cristaux microniques de LiNb_3O_8 après seulement un jour à 750°C ³³.

Ce phénomène de ségrégation ne peut exister dans les cristaux de composition stœchiométrique, notés sLN, puisque ils appartiennent au domaine de type solution-solide de l'ambiante à 1170°C , qui correspond à leur température de fusion (Fig. 5.8). Les cristaux de sLN sont moins faciles à réaliser que les cristaux de cLN, et sont donc plus onéreux et moins disponibles sur le marché. Plusieurs techniques permettent de fabriquer ces cristaux, notamment la méthode du double creuset, à partir d'un mélange riche en lithium³⁴. Signalons que la température de Curie des cristaux de sLN est de 1193°C ³⁵. Elle est donc supérieure à la température de fusion ce qui veut dire que le sLN cristallise directement dans la phase ferroélectrique.

Ainsi, les cristaux de sLN sont, d'un point de vue thermodynamique, adaptés aux applications SAW à haute température, contrairement aux cristaux de cLN métastables pour lesquels un phénomène de ségrégation existe dans ces conditions et devient préjudiciable aux alentours de $400\text{--}450^\circ\text{C}$. Mais les cristaux de sLN présentent un deuxième avantage : du fait de l'absence de lacunes en ions lithium dans le réseau cristallin, ils présentent une résistivité électrique supérieure d'un ordre de grandeur aux cristaux de cLN. Cette résistivité est de $10^6 \Omega\cdot\text{cm}$ à 600°C ³⁶, comparable à celle des cristaux de LGS à cette température³⁷. Cette différence peut expliquer les résultats obtenus par Weidenfelder *et al.* lors de la caractérisation de dispositifs BAW basés sur des cristaux de cLN et de sLN, à haute température. Ces auteurs ont observé un signal jusqu'à 880°C dans le cas du sLN, contre 600°C pour le cLN³⁸. De plus, le facteur de qualité Q des résonateurs BAW à base de sLN s'est avéré très stable jusqu'à 700°C ³⁹.

Sur la base de ces différents résultats, il semble réaliste de pouvoir réaliser des capteurs SAW identifiables (adoptant la configuration en ligne à retard réflective fonctionnant à $2,45 \text{ GHz}$) basés sur des cristaux de sLN, pouvant être interrogés à distance jusqu'à 600°C au moins. Cependant, à notre connaissance, il n'existe pas de travaux publiés allant dans cette direction.

Afin de combler ce vide, nous avons récemment mené, dans le cadre du stage de master 2 de M. Hassan Elhousseini, co-encadré avec le Dr. Ninel Kokanyan, une première étude sur le comportement à haute température de dispositifs SAW basés sur des cristaux de sLN, apportant une première réponse positive sur leur robustesse pour de telles applications.

³³ E. Born *et al.*, Phys. Stat. Sol. (a), **177**, pp. 393 (2000). DOI : 10.1002/(SICI)1521-396X(200002)177:2<393::AID-PSSA393>3.0.CO;2-F

³⁴ K. Kitamura *et al.*, J. Crystal Growth, **116**, pp. 327-332 (1992). DOI : 10.1016/0022-0248(92)90640-5

³⁵ K. Niwa *et al.*, J. Crystal Growth, **208**, pp. 493-500 (2000). DOI : 10.1016/S0022-0248(99)00450-9

³⁶ Y.Q. Li *et al.*, Proc. IEEE SPAWDA, pp. 283-286 (2014). DOI : 10.1109/SPAWDA.2014.6998581

³⁷ H. Takeda *et al.*, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., **18**, art. 092020 (2011). DOI : 10.1088/1757-899X/18/9/092020

³⁸ A. Weidenfelder *et al.*, Proc. Mater. Res. Soc. Symp., **1519**, pp. 283-286 (2013). DOI : 10.1557/opl.2012.1760

³⁹ A. Weidenfelder *et al.*, Solid State Ionics, **225**, pp. 26-29 (2012). DOI : 10.1016/j.ssi.2012.02.026

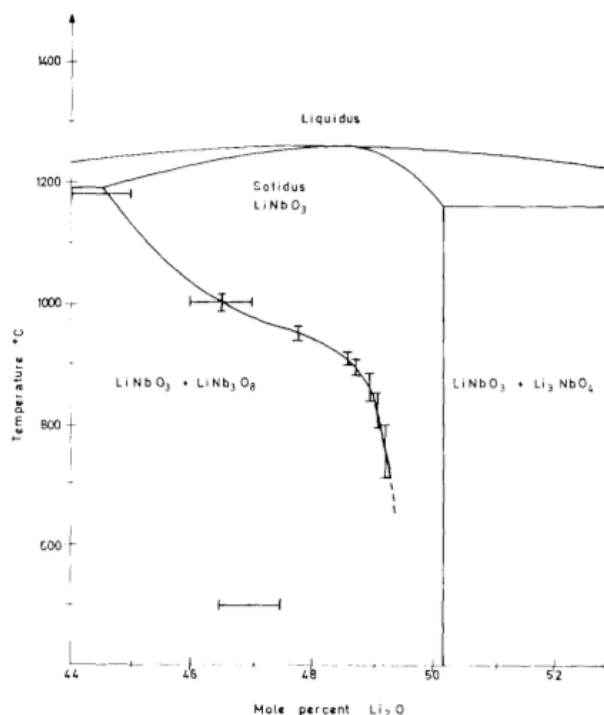


Figure 5.8 : Diagramme de phase du système $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ ³².

Les échantillons utilisés dans le cadre de cette étude étaient de type Z-cut, de composition stœchiométrique (49,8 mol% de lithium, donnée fabricant) (MTI Corp., Richmond, CA, USA). L'accès à la composition exacte des cristaux a été obtenu par spectroscopie Raman, avec une longueur d'onde d'excitation de 632.8nm (spectromètre Horiba Jobin Yvon ARAMIS - plateforme du LMOPS). La profondeur de pénétration du laser est de l'ordre de 1 μm . Les spectres mesurés, de configuration Z(XY)Z permettent d'accéder aux modes Raman E[TO], et en particulier au mode E[TO1], qui correspond à la vibration Nb/O dans le plan (X,Y)⁴⁰, ce qui permet de remonter à la composition du cristal, notée X (c'est à dire la fraction atomique de lithium par rapport à l'ensemble lithium-niobium), à partir de la largeur à mi-hauteur Γ de ce mode⁴¹ :

$$X = 51.28 - 0.232 * \Gamma$$

Les mesures Raman effectuées confirment très exactement les données « fabricant » puisque le taux de lithium calculé par cette méthode est de 49,85%.

Un échantillon de sLN a ensuite été placé pendant 12h à 700°C dans l'air, puis une nouvelle mesure Raman a été effectuée. Aucune modification de composition n'a été observée (Fig. 5.9). De la même manière, des mesures DRX *in situ* montrent que la microstructure du cristal n'est absolument pas impactée par un tel recuit (Fig. 5.10). Aucune nouvelle phase cristalline n'a été détectée. Ces mesures confirment bien la stabilité des cristaux de sLN à haute température, jusqu'à 700°C au moins.

⁴⁰ A.V. Postnikov *et al.*, J. Phys. Chem. Solids, **61**, pp. 295-299 (2000). DOI : 10.1016/S0022-3697(99)00296-6

⁴¹ Y. Zhang *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter, **18**, pp. 957-963 (2006). DOI : 10.1088/0953-8984/18/3/013

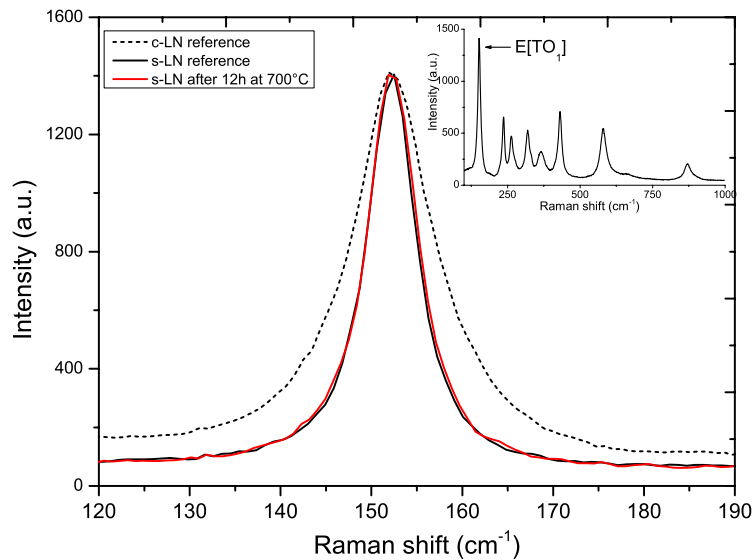


Figure 5.9 : Mode Raman E[TO1] d'échantillons de sLN Z-cut, avant et après 12h de recuit à 700°C dans l'air. La mesure effectuée sur un échantillon de cLN a été ajoutée pour comparaison.

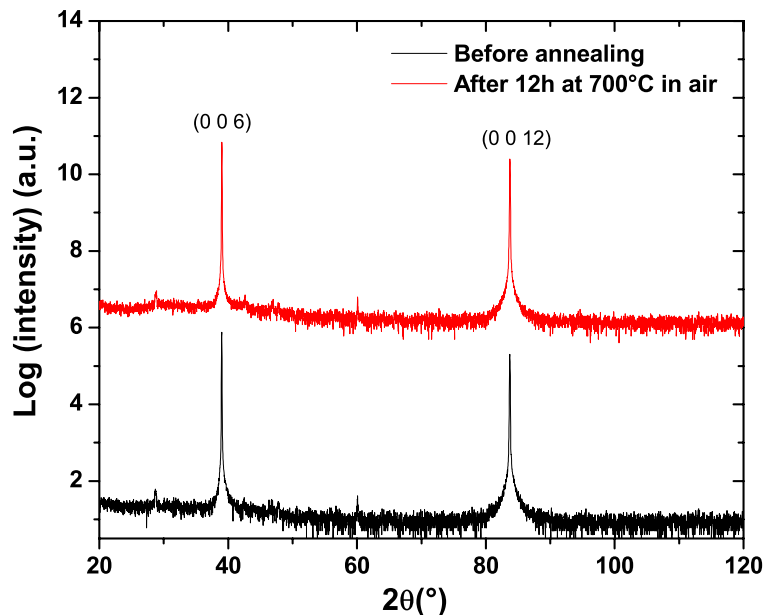


Figure 5.10 : Spectre DRX 0-20 des cristaux de sLN avant et après un recuit de 12h à 700°C.

Finalement, des résonateurs SAW ont été fabriqués sur ces cristaux de sLN, avec des IDTs en aluminium. Ces dispositifs ont été caractérisés électriquement jusqu'à 600°C dans l'air en utilisant une station de tests sous micro-pointes et un analyseur de réseaux. Les résultats obtenus sont très encourageants malgré l'inadaptation pour de telles températures des IDTs en aluminium non passivés. En effet, les signaux de type S_{11} sont très bien définis sur toute la gamme de température explorée. Des changements rapides d'impédance du dispositif en fonction de la température ont été observés sans être expliqués pour l'instant (Fig. 5.11). La loi fréquence-température obtenue présente une reproductibilité intéressante, à la montée et à la descente. La sensibilité est élevée, comme attendu avec le LN, avec une valeur de l'ordre de -80 ppm/°C (Fig. 5.12). Le couplage électromécanique K^2 reste compris entre 1,3 et 1,6% pendant toute l'expérience (Fig. 5.13).

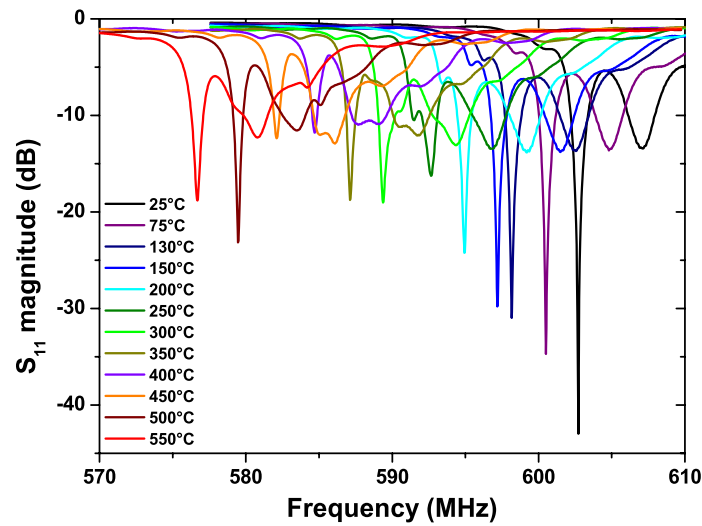


Figure 5.11 : Amplitude du signal S_{11} de résonateurs SAW basés sur des cristaux de sLN et des IDTs en aluminium, mesurée à différentes températures.

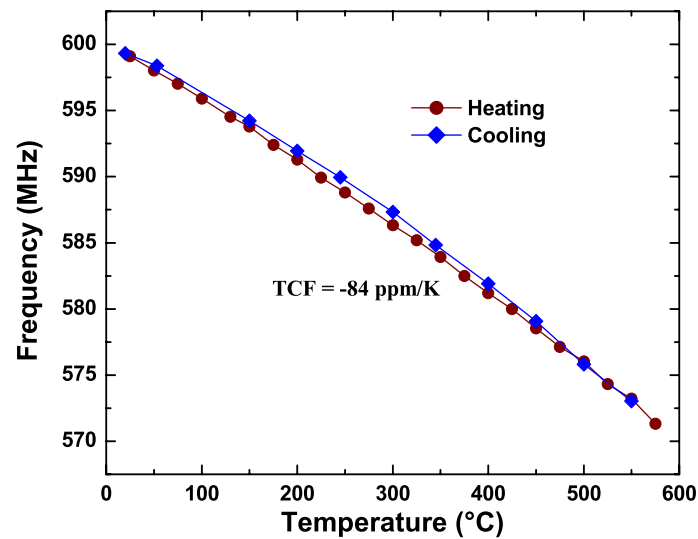


Figure 5.12 : Loi fréquence-température expérimentale des résonateurs SAW Al-sLN.

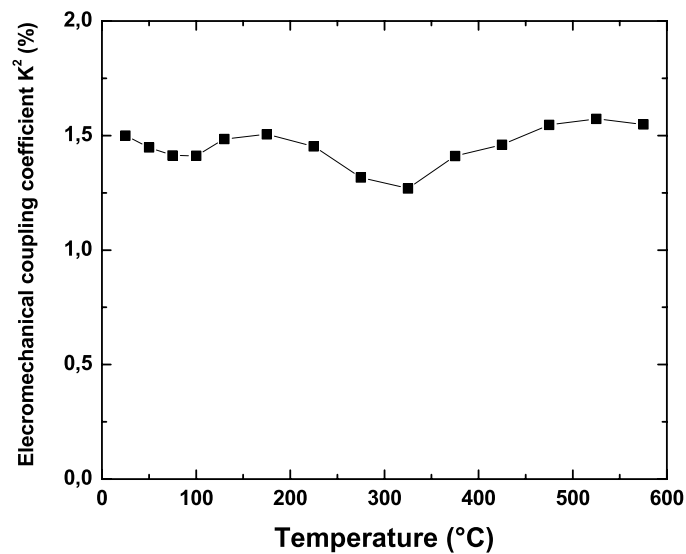


Figure 5.13 : Evolution avec la température du couplage K^2 mesuré sur les résonateurs Al-sLN.

Fort de ces résultats encourageants, nous avons pu répondre en début d'année 2018 à l'appel à projets ANR-DGA ASTRID, par l'intermédiaire du projet *CASSIOPée* (CApteurs Sans fil, Sans batterie, Identifiables à Ondes élastiques guidées pour les hautes températures), impliquant un consortium de quatre partenaires : l'IJL, le LMOPS, freq|n|sys et le LPTI (CEA Marcoule). Ce dernier laboratoire est particulièrement intéressé par le développement du multiplexage de capteurs sans-fil dans un domaine de température allant de 400°C à 600°C, qui ouvre de nouvelles perspectives dans le domaine du pilotage des procédés mis en œuvre dans le cadre de ses activités (notamment pyrolyse de matières organiques éventuellement radioactives). Ce projet nécessitera de continuer à investiguer la stabilité à haute température des cristaux de sLN, notamment sur de longues périodes (plusieurs semaines). Il sera également nécessaire de s'assurer que les pertes en propagation des SAW entre 400 et 600°C restent compatibles avec l'application visée. Enfin, afin de permettre le fonctionnement à 2,45 GHz, des IDTs présentant une faible densité seront utilisés. Les métaux ou alliages métalliques envisagés, ne possédant pas d'inertie chimique notable, seront protégés par une couche de passivation qui reste à développer. Cette couche protectrice surfacique sera bénéfique à un deuxième titre, en permettant de ralentir les phénomènes d'agglomération. Dans ce cadre, il devient même envisageable d'avoir recours, pour les températures visées dans *CASSIOPée*, à des IDTs conventionnels en aluminium ou en alliage de type Al-Cu, Al-Ti ou même Al-Si.

4. Développement de films minces semi-conducteurs à base d'éléments chimiques abondants et non toxiques pour applications photovoltaïques

Cela fait maintenant un peu plus de dix années que je travaille sur le développement des matériaux constitutifs de dispositifs à ondes élastiques guidées pour les applications à haute température. Cette activité m'a permis de développer une expertise dans l'élaboration, la caractérisation et l'intégration de matériaux fonctionnels dans des microcomposants. Ce cinquième chapitre, dédié à mes projets scientifiques, illustre le fait que de nombreux projets peuvent être envisagés dans le futur, au sein de cette thématique, et je compte bien réaliser effectivement plusieurs de ces projets potentiels.

Cependant, en tant que membre du LMOPS, et directeur-adjoint maintenant, je souhaite transférer en partie cette expertise vers un domaine à très fort enjeu sociétal, faisant pleinement partie du périmètre scientifique du laboratoire, c'est à dire l'optique au sens large, et au passage répondre à une des principales recommandations du dernier rapport HCERES (Haut Conseil de l'évaluation de la recherche et de l'enseignement supérieur) concernant le LMOPS, c'est à dire repenser les activités de l'équipe *Matériaux Fonctionnels* liées aux matériaux semi-conducteurs, suite à la mise entre parenthèses de la thématique sur le dépôt épitaxié de films III-N, consécutive au départ d'un enseignant-chercheur du laboratoire.

Ce projet résulte également de la volonté de cinq membres permanents du LMOPS de partager leurs compétences sur un sujet dont l'impact potentiel, notamment économique et sociétal, peut être très fort, à moyen et long terme. Plus concrètement, l'idée est de développer des matériaux semi-conducteurs émergents, sous forme de films minces, basés sur des éléments chimiques abondants et non-toxiques, permettant la réalisation de cellules solaires à haut rendement et bas coût.

Les cinq chercheurs concernés appartiennent à trois des quatre équipes du LMOPS. Ce projet nécessite en effet une collaboration entre l'équipe *Matériaux Fonctionnels*, pour la croissance et les caractérisations électroniques et physiques des couches, la fabrication des cellules solaires, l'équipe *Spectroscopie Raman* pour les études structurales des couches, et l'équipe *Systèmes Photovoltaïques* pour la modélisation et la caractérisation des propriétés fonctionnelles des cellules. C'est un projet de longue durée (au minimum une dizaine d'années) structurant pour le laboratoire qui répond à une deuxième recommandation de l'HCERES, à savoir la mise en place d'actions inter-équipes.

Cette thématique de recherche est aujourd'hui en pleine expansion au niveau mondial. En effet, l'énergie abondante délivrée par le soleil est une ressource incontournable pour répondre aux enjeux considérables liés à la transition énergétique. La technologie photovoltaïque (PV) a ainsi un rôle de premier plan à jouer dans la construction du futur bouquet énergétique, notamment, en ce qui concerne la France, dans la perspective du Facteur 4 à l'horizon 2050. Cependant, comme le soulignent les conclusions de la SNR (Stratégie Nationale de Recherche), seules une baisse significative des coûts et une augmentation des rendements des cellules PV permettront un déploiement massif de cette technologie.

Le marché lié aux systèmes PV est depuis son origine dominé par la technologie silicium (mono- ou polycristallin). Le silicium est un élément non toxique, abondant sur Terre, qui possède une largeur de bande interdite bien adaptée au spectre solaire. Cette technologie est maintenant mature. Le rendement des cellules à base de Si, légèrement supérieur à 25% pour une cellule mono-jonction, est proche des limites théoriques et n'évolue plus significativement depuis le début du 21^{ème} siècle. Cependant, les faibles propriétés d'absorption du silicium imposent l'utilisation de substrats de plusieurs centaines de microns d'épaisseur, ayant d'excellentes propriétés cristallines permettant la collection des porteurs sur de longues distances, obtenues par des techniques onéreuses et énergivores. De ce fait, cette technologie reste trop coûteuse et pas suffisamment intégrable pour une exploitation à grande échelle. Celle-ci nécessite l'emploi de matériaux semi-conducteurs ayant d'excellentes propriétés d'absorption, donc une bande interdite directe, permettant de les utiliser sous forme de films minces, ce qui relâche la contrainte sur la qualité cristalline des matériaux utilisés. En conséquence, ces matériaux peuvent être déposés par des techniques moins onéreuses, sur tout type de substrat, ce qui augmente considérablement leur potentiel d'intégration à différents systèmes (automobiles, bâtiments, textiles ...).

Un effort de recherche très important a été entrepris depuis plusieurs décennies pour développer cette technologie photovoltaïque à base de films minces. Les meilleures performances ont été obtenues à ce jour avec des films de tellure de cadmium CdTe et de Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS), pour lesquels des rendements supérieurs à 21% ont été atteints, ce qui a permis la commercialisation de ces technologies. Cependant, ces deux matériaux présentent un inconvénient majeur : la rareté des éléments tellure dans un cas et indium et gallium dans l'autre, qui ne les rendent pas viables à long terme dans l'optique d'une utilisation de masse. De plus, le cadmium est un élément chimique extrêmement toxique, ce qui rend la technologie à base de films de CdTe d'utilisation encore plus délicate. Il est donc nécessaire de développer des matériaux semi-conducteurs alternatifs à CdTe et CIGS, constitués d'éléments chimiques abondants sur Terre et non toxiques, pour que le PV dépasse le « challenge Terawatt » à l'horizon 2050⁴². Dans ce contexte, le candidat le plus en vue est le Cu₂ZnSn(S,Se)₄ (CZTS), qui présente actuellement les rendements les plus élevés dans cette catégorie de matériaux. Un projet européen, nommé *STARCELL*, est ainsi consacré aux cellules solaires à base de CZTS, dans le but d'amener en trois ans leur rendement à des valeurs proches des 20%, seuil critique pour passer à l'étape industrielle. Cet objectif est très ambitieux, le rendement de telles cellules ayant jusqu'alors progressé de manière relativement lente, passant de 0,7% en 1997 à 12,6% en 2014⁴³. Il est donc légitime de continuer à explorer d'autres matériaux, basés également sur des éléments chimiques abondants et non toxiques, mais encore peu étudiés et qui pourraient présenter un potentiel supérieur à CZTS et permettre d'atteindre le stade industriel plus rapidement.

Le projet du laboratoire LMOPS s'inscrit dans cette dynamique. Il ambitionne de mener une recherche amont dédiée à l'émergence de nouveaux matériaux semi-conducteurs basés sur des éléments chimiques abondants et non toxiques, à haut potentiel pour les applications PV bas coût. Plus précisément, l'objectif du projet envisagé est la synthèse par des méthodes peu énergivores et transférables à l'échelle industrielle, la caractérisation structurale, électronique, énergétique et fonctionnelle, et l'intégration de matériaux semi-conducteurs émergents, sous forme de films minces, dans des cellules solaires de laboratoire. Ces matériaux seront sélectionnés et évalués selon les critères suivants :

- Ils devront être constitués d'éléments chimiques abondants. Ainsi, ils constitueront une source d'énergie sûre, notamment en termes d'approvisionnement en matières premières. Cette abondance des éléments constitutifs participera de plus au caractère « bas coût » des matériaux développés.

- Ils devront être constitués d'éléments chimiques non toxiques. Ainsi ils constitueront une source d'énergie propre. L'utilisation d'une méthode de synthèse peu énergivore permettra également de remplir cet objectif, tout en constituant le vecteur principal de la limitation du coût de ces matériaux.

⁴² A. Polman *et al.*, *Science*, **352**, art. aad4424 (2016). DOI : 10.1126/science.aad4424

⁴³ J W. Wang *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, **4**, art.1301465 (2014). DOI : 10.1002/aenm.201301465

- Ils devront bien sûr permettre in fine la réalisation de cellules solaires présentant le meilleur rendement possible. Un critère important sera donc lié au caractère direct de la bande interdite, qui aura une largeur idéalement comprise entre 1,1 et 1,6 eV, fourchette optimale eu égard au spectre de notre étoile. Ainsi, les matériaux synthétisés constitueront une source d'énergie efficace.

Le projet envisagé, peut être découpé en cinq étapes :

1) Identifier, par le biais de la simulation (en utilisant par exemple le code *SMACT*⁴⁴), quelques matériaux présentant les caractéristiques requises pour en faire de sérieux candidats pour le projet, à l'intérieur des différentes familles présentant un potentiel important pour les applications PV, comme par exemple, de manière non exhaustive :

- les perovskites I-II-VII₃ comme CsSnI₃, et surtout leur déclinaison hybride organique-inorganique, comme le iodure de plomb méthylammonium CH₃NH₃PbI₃. Ces matériaux ont récemment retenu une attention considérable, liée à l'obtention rapide de rendements supérieurs à 22%⁴⁵. Cependant, ils connaissent d'importants problèmes de stabilité et l'utilisation du plomb rend leur utilisation à l'échelle industrielle délicate. Nous estimons que la famille des perovskites ne rentre pas dans le périmètre du projet qui est centré sur les matériaux émergents et les éléments non toxiques.

- les chalcopyrites de formule générique I-III-VI₂ (notamment CIGS) ont déjà été largement étudiés et les kesterites I₂-II-IV-VI₄ (e.g. CZTS) le sont actuellement de manière intensive. Ces familles peuvent cependant présenter un potentiel pour le projet envisagé comme le montrent par exemple les travaux récents sur Cu₂BaSn(S,Se)₄ (CBTS)⁴⁶.

- Les chalcogénures V-VI-VII (e.g. SbSeI) dont l'intérêt théorique considérable pour les applications PV vient d'être mis à jour⁴⁷, mais qui manquent pour l'instant d'investigations expérimentales. Cette famille pourrait être l'une des cibles prioritaires du projet envisagé.

2) Synthétiser ces matériaux par la technique du *spray pyrolysis*, une méthode peu énergivore, au coût limité en comparaison avec d'autres techniques de dépôt de films, transférable à l'échelle industrielle, est parfaitement adaptée au projet envisagé de par sa grande versatilité en termes de matériaux synthétisables, de type et de taille de substrats utilisables⁴⁸. La microstructure des films synthétisés pourra être optimisée par le dépôt de structures multicouches et/ou des recuits sous atmosphère contrôlée.

3) Caractériser expérimentalement les performances optoélectroniques de ces matériaux en utilisant les différents bancs expérimentaux du LMOPS disponibles à cet effet, au sein de la plateforme de caractérisation électrique CAREL.

⁴⁴ <https://github.com/WMD-group/SMACT>

⁴⁵ A. M. Ganose *et al.*, Chem. Commun., **53**, pp. 20-44 (2017). DOI : 10.1039/C6CC06475B

⁴⁶ D. Shin *et al.*, Adv. Mater., **29**, art. 1606945 (2017). DOI : 10.1002/adma.201606945

⁴⁷ K. T. Butler *et al.*, Appl. Phys. Lett., **108**, art. 112103 (2016). DOI : 10.1063/1.4943973

⁴⁸ P.S. Patil, Materials Chemistry and Physics, **59**, pp. 185-198 (1999). DOI : 10.1016/S0254-0584(99)00049-8

4) Déterminer, par la simulation et l'optimisation multivariée, les paramètres physico-géométriques optimaux des cellules solaires. La simulation est réalisée à partir de modèles empiriques basés sur les caractérisations expérimentales menées au laboratoire, et d'un moteur de calcul commercial. L'optimisation est réalisée en couplant le calcul du rendement de la cellule à un algorithme d'optimisation libre. Le code résultant pourra être libéré sous licence Creative Commons.

5) Réaliser les cellules et caractériser leurs performances, identifier les facteurs limitant leur rendement.

Il est important de souligner que l'ensemble des moyens humains et matériels nécessaires au démarrage de ce projet sont déjà présents au laboratoire LMOPS, à une exception notable près : l'équipement de synthèse des films par *spray pyrolysis*. Cet équipement est bien sûr indispensable à la réalisation du projet envisagé. C'est pourquoi la première tâche du projet, qui a commencé il y a deux ans sous l'impulsion du Dr. Sidi Hamady, a en fait consisté dans la recherche des financements nécessaires à l'acquisition de ce matériel. Ces financements sont aujourd'hui quasiment acquis et apportés conjointement par les deux tutelles du LMOPS, à savoir l'Université de Lorraine et CentraleSupélec. Quoi de plus logique pour un projet qui, pour la première fois dans l'histoire du LMOPS, impliquera des enseignants-chercheurs de ces deux établissements !

Conclusion

Pendant mes jeunes années j'étais, comme beaucoup d'enfants, profondément attiré par l'Univers et ses merveilles. J'aimais à la fois l'ordre des choses (planètes, étoiles, galaxies), mais également leur diversité (les géantes rouges, la planète aux anneaux, la planète bleue ...). J'aimais la démesure, à l'échelle humaine, des nombres en présence (des centaines de milliards de galaxies contenant des centaines de milliards d'étoiles, autour desquelles tournent presque systématiquement, on le sait maintenant, quelques exoplanètes ...), mais aussi les conditions extrêmes régnant dans l'espace (très hautes températures à proximité et au sein des étoiles, atmosphère exotique de certaines planètes, vide spatial ...) Cette passion m'a conduit à entreprendre des études de Physique, puis à essayer de transmettre aux lycéens, pendant sept années, une partie de cet émerveillement.

J'ai peu à peu compris que la transmission ne me suffisait pas. J'avais également l'envie de monter sur les épaules des Géants pour participer, humblement, à mon niveau, à l'élargissement des connaissances humaines. Le professeur Omar Elmazria m'a permis de démarrer cette aventure en 2007, en me proposant un projet doctoral. Le thème initial de ce projet doctoral était très large et centré sur les capteurs SAW sans-fil pour les hautes températures. L'équipe *micro- et nanosystèmes* du LMPIA (intégré en 2010 à l'IJL), dirigée par Omar, avait une expertise reconnue dans le domaine des SAW, mais aucune thèse n'avait été consacrée réellement aux applications à haute température. Tout était à construire. Les premiers mois ne furent pas si évidents, et puis finalement, je me suis pris au jeu en orientant ce projet, avec l'accord d'Omar, sur les aspects matériaux de la problématique haute-température. J'avais alors 32 ans et un petit garçon. Ce dont Omar ne se doutait pas, c'est que j'aurais un deuxième petit garçon pendant cette thèse, et une petite fille cinq jours après ma soutenance de thèse ! Ce dont moi, je ne me doutais pas, c'est que j'allais consacrer une grande partie des onze années suivantes à travailler sur ce même sujet !

Ce choix des matériaux était inconscient à l'époque mais me semble aujourd'hui évident. En travaillant sur les matériaux, je me suis rapproché de mes rêves d'enfance. J'y ai retrouvé un univers portant la démesure (10^{23} atomes/cm³ dans la matière condensée, soit plus ou moins le nombre d'étoiles dans l'Univers), un ordre des choses dans les structures cristallines, et également une grande diversité dans la nature des espèces considérées ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, LiNbO_3 , AlN , Al_2O_3 , puis plus tard $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, $\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$, ...), les structures cristallines (wurtzite, hexagonale, trigonale, cfc ...), les microstructures (cristalline, texturée, polycristalline, amorphe) ... Et puis, il y avait dans ce projet doctoral les hautes températures (ah ! Dépasser les 1000°C, un petit pas pour l'homme, mais un grand pas pour les SAW ...) et l'ultravide pour les dépôts et les caractérisations, qui me rapprochaient là encore de l'Univers et de mes rêves d'enfant.

Ce projet doctoral m'a permis de faire mes armes de chercheur, et d'un point de vue scientifique, de mettre en évidence la pertinence des films d'AlN pour les applications visées. J'ai ensuite eu la chance de connaître un parcours assez riche, qui m'a conduit de l'Autriche à la Haute-Savoie, puis à Metz où je suis toujours actuellement. J'ai pu y rencontrer des gens passionnés et très compétents, qui m'ont beaucoup appris. Je pense notamment au Dr. Pascal Nicolay, au professeur Marc Lomello et au professeur Nicolas Fressengeas, directeur actuel du laboratoire LMOPS, qui m'a accordé une grande confiance en me proposant la fonction de directeur adjoint voilà une année. Tout ce chemin n'aurait pu être entrepris sans le soutien de mon épouse Isabelle.

Sur la base des travaux menés pendant ces quelques onze années, j'ai aujourd'hui de nombreux projets afin de dépasser l'état de l'art actuel dans mon domaine de recherche, c'est à dire les résonateurs SAW à base de langasite, non identifiables, qui peuvent être interrogés à distance jusqu'à des températures de 600-700°C. Ces projets m'amèneront, dans les mois et les années à venir, à voyager dans des contrées scientifiques plus ou moins bien connues. Il s'agira tout d'abord de travailler sur plusieurs cristaux massifs, en commençant par l'AlN (désormais disponible sous cette forme), matériau extraordinairement bien adapté aux applications piézoélectrique à haute température notamment en environnements pauvres en oxygène. Un important travail est également à réaliser sur les cristaux de niobate de lithium stœchiométrique, qui devraient apporter la fonctionnalité d'identification pour les mêmes températures d'interrogation que la langasite. Je voudrais aussi, en collaboration avec le professeur Alain Maillard du LMOPS, commencer une activité allant de la croissance jusqu'aux applications SAW, portant sur les cristaux de $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$, qui pourraient permettre de travailler jusqu'à 1000°C dans l'air. Un autre axe de recherche très important concerne la structure bicouche $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ /Saphir qui pourrait permettre de concilier les deux mondes, c'est à dire les hautes températures au-delà de 700°C et la fonctionnalité d'identification. Cette structure bicouche pourrait également avoir une potentialité très importante dans le domaine des télécommunications futures, car elle permet la génération d'onde HVSAW présentant des vitesses supérieures à 10 000 m/s avec un couplage de l'ordre de 3%, permettant d'envisager des filtres fonctionnant à 8 GHz. Cette structure est enfin à la base de l'hétérostructure WLAW AlN/IDT/ $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ /Saphir qui pourrait permettre la réalisation de capteurs *packageless* pour la haute température. En ce qui concerne les IDTs, j'aimerais beaucoup travailler sur l'oxyde Delafossite à base platine PtCoO_2 , qui présente une résistivité à température ambiante plus faible que celle de l'or ! Son comportement à haute température n'étant pas encore connu semble-t-il, l'étude de ce matériau à l'état massif et en films minces pourrait constituer un superbe sujet de thèse.

Enfin, j'aimerais mettre mes compétences au service d'un projet structurant pour le LMOPS, réunissant quatre autres chercheurs du laboratoire, autour de films semi-conducteurs permettant une baisse des coûts de la technologie photovoltaïque, et donc une captation à grande échelle de l'énergie de notre étoile. Je crois pouvoir dire que le choix de cette thématique n'est pas le fruit du hasard !

Glossaire

AFM	...	Atomic Force Microscopy
ALD	...	Atomic Layer Deposition
BAW	...	Bulk Acoustic Waves
DRX	...	Diffraction des Rayons X
EDXS	...	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy
FIB	...	Focused Ion Beam
IBE	...	Ion Beam Etching
ISM	...	Industriel, Scientifique et Médical
MEB	...	Microscopie Electronique à Balayage
MOCVD	...	Metalorganic Chemical Vapour Deposition
MOVPE	...	Metalorganic Vapour Phase Epitaxy
SIMS	...	Secondary Ion Mass Spectroscopy
STEM	...	Scanning Transmission Electron Microscopy
TCF	...	Temperature Coefficient of Frequency
TEM	...	Transmission Electron Microscopy
TRL	...	Technology Readiness Level

Annexe 1.

Activités d'enseignement et administratives

Activités d'enseignement

J'ai été enseignant bien avant d'être chercheur. En effet, après mes études de Physique à Strasbourg (Licence en 1997 et Maîtrise en 1998), je me suis dirigé vers le métier d'enseignant du secondaire, en préparant l'Agrégation de Physique, que j'ai obtenue en 1999.

J'ai alors enseigné les Sciences Physiques en lycée pendant sept années, à hauteur d'environ 500 heures par an. Cette expérience a été extrêmement formatrice et me sert encore à chacun de mes cours d'un point de vue pédagogique.

Pendant cette période, la rencontre avec M. Gilbert Pietryk, Inspecteur Général de l'Education Nationale, a été déterminante. Ce dernier m'a fortement incité à préparer une thèse de doctorat, ce que j'ai pu réaliser entre 2007 et 2010. J'ai découvert à cette occasion l'enseignement supérieur, en tant que moniteur. Dans ce contexte, j'ai tout d'abord eu l'opportunité d'enseigner l'électronique analogique en TD (40h) et en TP (64h) de 2^{ème} année à l'ESSTIN, école d'ingénieurs sise à Nancy (aujourd'hui PolyTech Nancy). J'ai également eu la chance de donner 16 heures de cours au niveau M2, en langue anglaise (master POEM) sur la caractérisation des films minces.

J'ai ensuite été recruté en 2011 sur un poste de Maître de Conférences (MCF) à l'IUT d'Annecy, dans le département Génie Electrique et Informatique Industrielle (GEII). J'ai eu la responsabilité de tout l'enseignement de mathématiques appliquées dans le département, et je me suis également fortement investi dans l'enseignement d'électronique analogique. J'ai par ailleurs été directeur des études de la section Sport-Etudes du département GEII. Lors de cette expérience, j'ai pu transférer et adapter les méthodes pédagogiques développées dans l'enseignement secondaire vers l'enseignement supérieur, dans un contexte finalement assez proche (la structure pédagogique des IUT se rapprochant de celle rencontrée au lycée).

Enfin, j'ai été recruté en 2014 sur un poste d'enseignant-chercheur dans une grande école d'ingénieurs française, Supélec (désormais CentraleSupélec depuis la fusion avec l'Ecole Centrale de Paris le 1^{er} janvier 2015), sur le campus de Metz, position que j'occupe actuellement (je suis en disponibilité du poste de MCF à l'IUT d'Annecy).

J'y ai retrouvé, pour une part, des enseignements assez proches thématiquement de ceux que je donnais à l'IUT d'Annecy, mais à un niveau sensiblement supérieur. J'interviens en effet dans trois cours d'électronique au sens large, en tant que chargé de TD et de TP. Ces trois cours sont :

- Signaux et systèmes 1 en 1^{ère} année (i.e. cours classique d'initiation au traitement du signal) ;
- Principes et composants de l'électrotechnique en 1^{ère} année ;
- Electronique HF en 2^{ème} année.

Par ailleurs, j'interviens avec bonheur dans trois autres cours qui correspondent parfaitement à ma formation initiale de physicien. Je suis chargé de TD pour ces trois cours et responsable du cours magistral pour le dernier (Composants à semi-conducteurs). Ces trois cours, qui ont un lien très fort entre eux, sont :

- Physique quantique en 1^{ère} année ;
- Physique du solide en 1^{ère} année ;
- Composants à semi-conducteurs en 2^{ème} année.

J'interviens également en 2^{ème} année dans un cours intitulé « l'Ingénieur et la Recherche » permettant aux étudiants d'avoir un premier contact avec le monde de la Recherche. J'y présente le fonctionnement d'un laboratoire de recherche public, puis les activités du laboratoire LMOPS.

J'ai également œuvré à mon arrivée à Supélec pour qu'un enseignement électif de haut niveau en rapport avec mes activités de recherche soit ouvert. Cet enseignement intitulé « Métamatériaux acoustiques et cristaux phononiques » a vu le jour en 2016 et est assuré par Badreddine Assouar, chargé de recherche CNRS à l'IJL, qui fut mon co-directeur de thèse.

Je participe également, en tant que responsable du cours « Composants à semi-conducteurs » au jury de 2^{ème} année de cursus CentraleSupélec. Par ailleurs, je suis interrogateur du concours d'admission à CentraleSupélec depuis 2017.

Enfin, j'ai participé plusieurs fois aux jury de master 2 POM (*Photonique et Optique pour les Matériaux*), commun à l'Université de Lorraine et à CentraleSupélec, en tant qu'encadrant de stagiaires de fin d'étude du master. C'est dans ce contexte que j'ai activement participé avec mes collègues de l'Université de Lorraine à la création d'une nouvelle mention de master, *Physique Appliquée et Ingénierie Physique (PAIP)*, commun à l'Université de Lorraine et à CentraleSupélec, qui ouvrira en septembre 2018.

Mes projets d'enseignement sont très naturellement en rapport avec le nouveau cursus de CentraleSupélec, qui sera déployé en 1^{ère} année dans quelques mois, à la rentrée de septembre 2018. J'ai pour l'instant proposé deux enseignements dispensés en langue anglaise qui ont été acceptés par la direction de l'Ecole. Le premier est un « enseignement d'intégration » (EI) en 1^{ère} année, c'est à dire une période d'enseignement intensive d'une semaine en rapport avec une problématique industrielle contemporaine et basée sur la pratique expérimentale. L'enseignement d'intégration que j'ai construit avec ma collègue Ninel Kokanyan s'intitule « *In-line measurement using wave engineering* ». Le partenaire de cet EI est ArcelorMittal, et sa problématique reprend les grandes lignes du projet ANR *SALSA*. Le second enseignement proposé est un cours de 2^{ème} année de facture assez classique à ce niveau, intitulé « *From atoms to devices* ». C'est un cours de physique de l'état solide, qui va de la cristallographie à la physique des semi-conducteurs, puis à celle des composants associés.

Activités administratives

Après avoir été, pendant ma thèse, membre élu du conseil du laboratoire LPMIA, puis de celui de l'IJL, j'ai été élu membre du conseil du laboratoire LMOPS en novembre 2016, quelques mois après l'élection du professeur Nicolas Fressengeas en tant que directeur du laboratoire. Ce dernier a proposé ma nomination à la fonction de directeur adjoint en mars 2017, ce qui a été accepté à l'unanimité par le conseil de laboratoire.

Voilà maintenant une année que j'assume cette fonction passionnante de directeur adjoint. Celle-ci comporte jusqu'à présent six volets :

- le premier consiste dans une gestion au jour le jour des affaires courantes du laboratoire, en lien avec la responsable administrative du laboratoire, Mme Stéphanie Vergerio, et avec le directeur, Nicolas Fressengeas.
- le second consiste dans une réflexion permanente avec Nicolas sur la stratégie scientifique du laboratoire, et donc sur sa structuration et sur les recrutements à venir, dans un contexte où six postes de professeur sont à renouveler dans les cinq années à venir. Cette réflexion a conduit à une première réalisation significative très récemment. Il a en effet été décidé, après une concertation approfondie des membres de l'équipe 3 du laboratoire (*Spectrométrie de milieux complexes hétérogènes*), principaux utilisateurs des équipements concernés, de la création d'une plateforme de spectroscopie optique au laboratoire, bénéficiant d'un budget propre. C'est une réelle avancée pour augmenter la visibilité du laboratoire à l'échelle nationale et internationale. Nous allons maintenant effectuer les démarches nécessaires pour labelliser cette plateforme, notamment auprès du pôle de compétitivité MATERIALIA, mais aussi auprès du projet ISITE *Lorraine Université d'Excellence* (LUE), avec le label STAR-LUE, dans le cadre de l'appel à projets *INFRA+ LUE*.

Dans ce contexte, nous réfléchissons également, avec l'aide du pôle M4 de l'Université de Lorraine, sur la structuration des espaces de recherche du technopôle messin.

- je suis correspondant du LMOPS dans le cadre du projet ISITE LUE, et notamment du projet IMPACT N4S « *Nanomaterials for Sensors* », qui s'appuie sur les compétences de huit laboratoires lorrains, dont le LMOPS. Je fais notamment partie du bureau du projet N4S. C'est dans ce contexte que j'ai également activement participé au printemps 2017 à la rédaction du projet d'*Ecole Universitaire de Recherche* (EUR) « MATERIAL », porté par l'Université de Lorraine, en réponse à l'appel à projets ANR dédié, dans le cadre du PIA3. Nicolas et moi-même avons notamment œuvré, avec succès, pour que CentraleSupélec fasse partie du consortium de ce projet, afin que toutes les forces vives du LMOPS y soient représentées. Malheureusement, le projet EUR MATERIAL n'a finalement pas été retenu par l'ANR.

- je suis responsable de l'animation scientifique du laboratoire. A cette fin, j'organise régulièrement des séminaires scientifiques donnés par des chercheurs de l'extérieur, mais également du LMOPS afin que les activités développées au sein du laboratoire soient connus de tous. Huit séminaires ont ainsi été organisés en 2017 et six en 2018. J'ai également organisé une journée de rentrée du laboratoire LMOPS en octobre 2017, notamment destinée aux doctorants du laboratoire, afin de leur proposer des éléments les aidant à donner du sens à leur projet doctoral, mais également à le structurer à l'aide de services existants mais parfois mal connus. Six intervenants extérieurs ont été invités à cette occasion.
- Nicolas m'a également confié la problématique *Hygiène et Sécurité* du laboratoire, notamment pour la partie hébergée sur le campus de Metz de CentraleSupélec, en lien avec les assistants de prévention des deux tutelles du laboratoire. A cette fin, je suis invité permanent des réunions CHSCT (Comité Hygiène Sécurité et Conditions de Travail) du campus. Plusieurs actions importantes pour la sécurité des personnels ont pu être réalisées en 2017, et en ce début d'année 2018, notamment du fait de l'audit du campus par l'IGAENR (Inspection générale de l'administration de l'éducation nationale et de la recherche) en janvier 2018. Cette inspection a notamment mis en évidence la nécessité de déclaration à l'ASN (Autorité de Sûreté Nucléaire) de l'équipement de caractérisation par fluorescence X présent au laboratoire. Cette déclaration requiert la formation et la nomination d'une PCR (Personne compétente en radioprotection). Cette action est actuellement en cours.
- Enfin, les relations du laboratoire avec ses deux tutelles sont partagées entre Nicolas et moi-même, chacun auprès de son établissement. Je suis donc en charge des relations du LMOPS avec CentraleSupélec. C'est une mission très importante dans le contexte actuel de création récente du Grand Etablissement Public qu'est CentraleSupélec, où les pratiques ayant cours à l'époque de Supélec, qui était un établissement privé, n'ont plus forcément lieu d'être. Il s'agit notamment de clarifier le rôle du Délégué à la Recherche et aux Relations Industrielles (DRRI) du campus CentraleSupélec de Metz. En effet, à l'époque de Supélec, le DRRI était l'unique représentant auprès de l'Ecole des différents laboratoires du campus messin. Cette situation qui a perduré au moment de la création de CentraleSupélec en janvier 2015 posait de sérieux problèmes, notamment en termes de remontée d'information, ou de visibilité budgétaire des lignes financières gérées par l'Ecole, auxquelles la direction du laboratoire n'avait pas accès autrement que par une demande officielle au DRRI. Nicolas et moi-même avons récemment normalisé cette situation avec l'appui du Directeur de la Recherche de CentraleSupélec, le professeur Olivier Gicquel, et en concertation avec la DRRI actuelle du campus messin, Mme Patricia Bertrand. Le LMOPS possède désormais un siège à part entière aux réunions DIRLAB qui réunissent mensuellement à Gif-sur-Yvette tous les directeurs de laboratoire de CentraleSupélec.

Annexe 2.

Dossier administratif

Etat civil/Coordonnées

Thierry AUBERT, 43 ans
 Enseignant-Chercheur CentraleSupélec
 Directeur Adjoint du laboratoire LMOPS

☎ +33 (0)6 28 25 79 75 ✉ thierry.aubert@centralesupelec.fr



Position actuelle (depuis le 1^{er} septembre 2014)

Enseignant-Chercheur à CentraleSupélec, campus de Metz
 (en disponibilité du poste MCF de l'Université Savoie Mont Blanc)

Titres et Diplômes

2011 : Maître de Conférences 28^{ème} section de l'Université de Savoie

2010 : Docteur ès Physique de l'Université Henri Poincaré (UHP), Nancy I

Titre de la thèse : *Contribution à l'élaboration de capteurs sans fil, opérant à très hautes températures (500-1000°C), à base de dispositifs à ondes élastiques de surface : choix des matériaux constitutifs.*

Directeur et co-directeur de thèse : Omar Elmazria et Badreddine Assouar (Institut Jean Lamour, Nancy, équipe Micro- et nanosystèmes)

2007 : Master 2 (Plasmas, optique, opto-électronique, micro-nanosystèmes : *POEM*, habilité UHP, Supélec et Ecole des Mines de Nancy) - Mention TB, 1^{er}/18.

1999 : Agrégation de Physique

Expériences professionnelles

- Mars 2017 : Directeur adjoint du laboratoire LMOPS
- 2011-2014 : Maître de Conférences 28^{ème} section à l'Université de Savoie
- Novembre 2010 – Octobre 2011 : Post-Doc au CTR (Carinthian Tech Research - plateforme de transfert technologique située à Villach en Autriche)
- Septembre 2007 – Octobre 2010 : Doctorant à l'Institut Jean Lamour à Nancy/Moniteur
- Septembre 1999 – Août 2007 : Professeur agrégé de Sciences Physiques en lycée

Bibliométrie

Production scientifique au 23 avril 2018

- 14 articles dans des revues internationales avec comité de lecture (ACL), dont 13 publiés depuis ma soutenance de thèse, soit une moyenne de 1,9 publications/an.
- 3 conférences invités (dont une aura lieu en septembre 2018).
- 24 actes de communication dans des congrès internationaux (*proceedings*), dont 18 depuis ma soutenance de thèse, soit une moyenne de 2,4 *proceedings*/an.
- 14 communications sans acte dans des conférences internationales.

Bibliométrie au 23 avril 2018

- 387 citations référencées dans Google Scholar.
- H-index : Google Scholar → 11 ; Scopus → 10 ; WoS → 8

Projets de recherche financés au 23 avril 2018

- Appel à projet ANR PRCI : projet SALSA. Financement global accordé : **655 000 euros**, dont **99 555 euros** pour le LMOPS (j'assure la coordination scientifique du projet pour le LMOPS). Fin du projet : décembre 2018
Consortium : IJL (porteur) ; IMN Nantes ; SYMME ; LMOPS ; ArcelorMittal ; Freq |n |Sys.
- Appel à projets Université de Lorraine – CNRS – Région Lorraine 2015. Financement accordé : **20 000 euros**.
- Appel à projets Université de Savoie 2014. Financement accordé : **5 000 euros**
- Appel à projets Université de Savoie 2013. Financement accordé : **10 000 euros**

Projets doctoraux financés au 23 avril 2018

- « **Croissance de films minces piézoélectriques de $Sc_xAl_{1-x}N$ par pulvérisation cathodique pour la réalisation de dispositifs à ondes élastiques confinées, destinés à des applications haute-température** ».
Contrat doctoral (2015-2018) financé par la Région Lorraine (50%) et la Fondation Supélec (50%). Travail en cours mené depuis le 1^{er} novembre 2015 par M. Florian Bartoli.
- « **Synthèse et étude thermodynamique d'alliages Ir/Rh à l'état massif et en films minces pour la réalisation de capteurs SAW fonctionnant à haute température (800 - 1000°C) dans l'air** ».
Contrat doctoral (2013-2016) financé par l'ED SISEO (Université de Savoie).
Thèse soutenue par M. Amine Taguett le 16 novembre 2016.

Activités d'encadrement

Thèses co-encadrées

- 2015-2018 : co-directeur de la thèse de M. Florian Bartoli (Directeur : Omar Elmazria (UL))

"Croissance de films minces piézoélectriques de $Sc_xAl_{1-x}N$ par pulvérisation cathodique pour la réalisation de dispositifs à ondes élastiques confinées, destinés à des applications haute-température"

Bilan de la thèse (au 23 avril 2018) :

- 3 articles ACL soumis (un en premier auteur, 2 en co-auteur)
- 1 article ACL publié en co-auteur
- 5 actes de conférence internationale
- 6 communications sans acte dans des conférences internationales
- 1 distinction : second du trophée MC6

- 2013-2016 : co-directeur de la thèse de M. Amine Taguett (Directeur : Marc Lomello (USMB))

"Synthèse et étude thermodynamique d'alliages Ir/Rh à l'état massif et en films minces pour la réalisation de capteurs SAW fonctionnant à haute température (700°C-1000°C) dans l'air"

Bilan de la thèse :

- 1 articles ACL soumis (en co-auteur)
- 2 articles ACL publiés en premier auteur
- 1 actes de conférence internationale
- 4 communications sans acte dans des conférences internationales
- 1 distinction : Finaliste *Best Student Paper* de la conférence IEEE Int. Ultrason. Symp. 2016

Master 2

- 2017 : encadrement du stage de fin d'études de M2 *MCN* de M. Hassan Alhousseini.

"Etude du niobate de lithium congruent et stœchiométrique pour des applications à hautes températures (400 - 700°C)" → a obtenu un contrat doctoral

- 2016 : encadrement du stage de fin d'études de M2 *POM* de M. Moïse Deroh.

"Couche passivante d'alumine Al_2O_3 : synthèse, caractérisations et intégration à des dispositifs SAW et WLAW pour les hautes températures" → a obtenu un contrat doctoral

- 2015 : encadrement des stages de fin d'études de M2 *POM* de M. Florian Bartoli.

"Films minces d'AlScN : dépôts par pulvérisation, caractérisations, intégration à des dispositifs SAW" → a obtenu un contrat doctoral

- 2015 : encadrement des stages de fin d'études de M2 *POM* de M. Hamza Mersni.

"Hétérostructures SAW de type Saphir/GaN/Alumine : simulation, réalisation, caractérisation"

Participation à des jurys

- Novembre 2016 : Participation au jury de thèse de M. Amine Taguett (en tant que co-directeur).
- Juillet 2015 et 2016 : Participation au jury du Master 2 POM
- Juillet 2017-2018 : Participation au jury d'admission du concours Centrale-Supélec.
- Juillet 2016-2018 : Participation au jury de 2^{ème} année de Supélec
- 2011-2014 : Participation aux jurys du département GEII de l'IUT d'Annecy

Rayonnement scientifique

- *Reviewer* pour les journaux :

Applied Physics Letters (AIP)

Journal of Applied Physics (AIP)

AIP Advances (AIP)

Materials (MDPI)

IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control (IEEE)

Sensors & Actuators A (Elsevier).

- Conférences invités :

- "*Beyond Langasite-based high-temperature wireless SAW sensors*"

Sensors and Actuators Congress (SAC), 3-6 septembre 2018, Stockholm, Suède.

- "*Materials for high-temperature surface acoustic waves applications*"

International conference on frontiers in materials processing applications, research and technology (FIMPART), 2017, Bordeaux, France.

- "*AlN/Sapphire, a promising piezoelectric structure for high-temperature SAW applications*"

SAW Symposium, 2012, Villach, Autriche.

- Membre du comité technique et *chairman* d'une session de la conférence « Sensors and Actuators Congress (SAC) », 3-6 septembre 2018, Stockholm, Suède.
- *Reviewer* pour la conférence IEEE Sensors 2017.
- Participation aux comités de sélection :
 - 2016 : Maître de Conférences LRU 28^{ème} – 30^{ème} – 63^{ème} sections ; CentraleSupélec / LMOPS
 - 2013 : Maître de Conférences 28^{ème} section ; IUT d'Annecy / Laboratoire SYMME

Liste des publications et communications

PUBLICATIONS DANS DES REVUES INTERNATIONALES AVEC COMITE DE LECTURE

1. A. Taguett, **T. Aubert**, O. Elmazria, F. Bartoli, M. Lomello, M. Hehn, J. Ghanbaja, P. Boulet, S. Mangin and Y. Xu, "*Comparison between Ir, Ir_{0.85}Rh_{0.15} and Ir_{0.7}Rh_{0.3} thin films as electrodes for surface acoustic waves applications above 800°C in air atmosphere,*" Sensors and Actuators A, **266**, pp. 211-218, 2017.

2. O. Legrani, **T. Aubert**, O. Elmazria, A. Bartasyte, P. Nicolay, A. Talbi, P. Boulet, J. Ghanbaja and D. Mangin, "*AlN/IDT/AlN/Sapphire SAW heterostructure for high-temperature applications,*" IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control, **63**, pp. 898-906, 2016.

3. A. Taguett, **T. Aubert**, M. Lomello, O. Legrani, O. Elmazria, J. Ghanbaja and A. Talbi, "*Ir-Rh thin films as high-temperature electrodes for surface acoustic wave sensor applications,*" Sensors and Actuators A, **243**, pp. 35-42, 2016.

4. K. Aït Aïssa, O. Elmazria, P. Boulet, **T. Aubert**, O. Legrani and D. Mangin, "*Investigations of AlN thin films crystalline properties in a wide temperature range by in situ X-ray diffraction measurements: correlation with AlN/Sapphire-based SAW structures performance,*" IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control, **62**, pp. 1397-1402, 2015.

5. P. Nicolay and **T. Aubert**, "*A promising method to derive the temperature coefficients of material constants of SAW and BAW materials. First application to LGS,*" IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control, **61**, pp. 1335-1343, 2014.

6. E. Blampain, O. Elmazria, **T. Aubert**, B. Assouar and O. Legrani, "*AlN/Sapphire: a promising structure for high temperature and high frequency SAW devices,*" IEEE Sensors J., **13**, pp. 4607-4612, 2013.

7. P. Nicolay and **T. Aubert**, "*A numerical method to derive accurate temperature coefficients of material constants from high-temperature SAW measurements: application to langasite,*" IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control, **60**, pp. 2137-2141, 2013.

8. **T. Aubert**, J. Bardong, O. Legrani, O. Elmazria, M. B. Assouar, G. Bruckner and A. Talbi, "*In situ high-temperature characterization of AlN-based surface acoustic wave devices,*" J. Appl. Phys., **114**, art. no. 014505, 2013.

9. J. Bardong, T. Aubert, N. Naumenko, G. Bruckner, S. Salzmann and L. M. Reindl, "Experimental and theoretical investigations of some useful langasite cuts for high-temperature SAW applications," IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control, 60, pp. 814-823, 2013.

10. T. Aubert, O. Elmazria, B. Assouar, E. Blampain, A. Hamdan, D. Genève and S. Weber, "Investigations on AlN/Sapphire piezoelectric bilayer structure for high-temperature SAW applications," IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control, 59, pp. 999-1005, 2012.

11. T. Aubert, J. Bardong, O. Elmazria, G. Bruckner and B. Assouar, "Iridium interdigital transducers for high-temperature surface acoustic wave applications," IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control, 59, pp. 194-197, 2012.

12. T. Aubert, O. Elmazria, B. Assouar, L. Bouvot, M. Hehn, S. Weber, M. Oudich and D. Genève, "Behavior of Platinum/Tantalum as interdigital transducers for SAW devices in high-temperature environments," IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, 58, pp. 603, 2011.

13. T. Aubert, M. B. Assouar, O. Legrani, O. Elmazria, C. Tiusan and S. Robert, "Hetero-epitaxial growth of AlN films on sapphire by magnetron sputtering for high-temperature SAW applications," Journal of Vacuum Science and Technology A, 29, pp. 021010, 2011.

14. T. Aubert, O. Elmazria, B. Assouar, L. Bouvot and M. Oudich, "Surface acoustic wave devices based on AlN/Sapphire structure for high-temperature applications," Applied Physics Letters, 96, art. no. 203503, 2010.

CONFERENCES INVITE

1. T. Aubert, "Beyond Langasite-based high-temperature wireless SAW sensors "
Sensors and Actuators Congress (SAC), 3-6 septembre 2018, Stockholm, Suède.

2. T. Aubert, "Materials for high-temperature surface acoustic waves applications"
International conference on frontiers in materials processing applications, research and technology (FIMPART), 2017, Bordeaux, France.

3. T. Aubert, "AlN/Sapphire, a promising piezoelectric structure for high-temperature SAW applications"
SAW Symposium, 2012, Villach, Autriche.

COMMUNICATIONS INTERNATIONALES AVEC ACTE ET COMITE DE LECTURE

1. **T. Aubert**, N. Kokanyan, H. Alhousseini, A. Taguett, F. Bartoli, J. Streque, H. M'Jahed, P. Boulet O. Elmazria, *"First investigations on stoichiometric lithium niobate as piezoelectric substrate for high-temperature surface acoustic waves applications,"* in Proc. IEEE Sensors 2017, Glasgow, Royaume-Uni.
2. F. Bartoli, **T. Aubert**, M. Moutaouekkil, J. Streque, P. Pigeat, S. Hage-Ali, P. Boulet, H. M'Jahed, S. Zhgoon, O. Bou Matar, A. Talbi, O. Elmazria, *"Theoretical and experimental study of ScAlN/Sapphire structure based SAW sensor,"* in Proc. IEEE Sensors 2017, Glasgow, Royaume-Uni.
3. C. Floer, M. Moutaouekkil, F. Bartoli, H. Mishra, S. Mc Murty, S. Hage-Ali, D. Dekkar, B. Baudrillart, F. Bénédic, S. Zhgoon, A. Talbi, O. Bou Matar, **T. Aubert**, O. Elmazria, *"Diamond/ZnO/LiNbO₃ structure for packageless acoustic wave sensors,"* in Proc. IEEE Sensors 2017, Glasgow, Royaume-Uni.
4. C. Floer, M. Moutaouekkil, F. Bartoli, H. Mishra, S. Hage-Ali, S. Mc Murty, P. Pigeat, S. Zhgoon, O. Bou Matar, A. Talbi, **T. Aubert**, O. Elmazria, *"AlN/ZnO/LiNbO₃ packageless structure as a low-profile sensor for on-body applications,"* in IEEE International Ultrasonics Symposium 2017, Washington, USA.
5. S. Hage-Ali, O. Elmazria, G. Pierson, R. Kouitat, M. Deroh, F. Bartoli, **T. Aubert**, A. Talbi, *"Packageless acoustic wave sensors for wireless body-centric applications,"* in Proc. IEEE Sensors 2016.
6. T. Mengis, F. Genty, **T. Aubert**, *"Analysis of NO₂ absorption cross-sections at high temperature for the development of post-combustion gases optical sensor,"* in Proc. EESMS 2015, Trente, Italie, pp. 141-145.
7. S. Zhgoon, O. Legrani, O. Elmazria, **T. Aubert**, M. Elhosni, H. Mersni, L. Lefevre, S. Hage-Ali, *"Potential of Al₂O₃/GaN/Sapphire layered structure for high temperature SAW sensors,"* in Proc. SPAWDA 2015, Jinan, Chine, pp. 106-110.
8. K. Aït Aïssa, O. Elmazria, P. Boulet, **T. Aubert**, *"Correlation between structural properties of AlN/Sapphire and performances of SAW devices in wide temperature range,"* in Proc. IEEE International Ultrasonics Symposium 2014, Chicago, USA, pp. 385-387.
9. **T. Aubert**, P. Nicolay, *"Thermoelastic effects in Pt IDTs. Impact on the behavior of high-temperature LGS-based SAW devices,"* in Proc. IEEE International Ultrasonics Symposium 2013, Prague, République Tchèque, pp. 259-262.

10. P. Nicolay, **T. Aubert**, "*An optimized set of temperature coefficients for LGS*," in Proc. IEEE International Ultrasonics Symposium 2013, Prague, République Tchèque, pp. 271-274.
11. **T. Aubert**, O. Elmazria, "*Stability of langasite regarding SAW applications above 800°C in air atmosphere*," in Proc. IEEE International Ultrasonics Symposium 2012, Dresde, Allemagne, pp. 2098.
12. O. Legrani, O. Elmazria, A. Bartasyte, **T. Aubert**, A. Talbi, "*AlN/IDT/AlN/Sapphire as packageless structure for SAW applications in harsh environments*," in Proc. IEEE International Ultrasonics Symposium 2012, Dresde, Allemagne, pp. 2102-2105.
13. **T. Aubert**, O. Elmazria, J. Bardong, G. Bruckner, B. Assouar, "*Is AlN/Sapphire bilayer structure an alternative to langasite for ultra-high-temperature SAW applications?*" in Proc. IEEE International Ultrasonics Symposium 2011, Orlando, USA, pp. 2082-2085.
14. **T. Aubert**, O. Elmazria, J. Bardong, G. Bruckner, B. Assouar, "*Iridium interdigital transducers for ultra-high-temperature SAW devices*," in Proc. IEEE International Ultrasonics Symposium 2011, Orlando, USA, pp. 2065-2068.
15. **T. Aubert**, F. Sarry, O. Elmazria, B. Assouar, L. Bouvot, P. Nicolay, "*High temperature Pt/LGS SAW sensor: from theory to experiment*," in Proc. IEEE Sensors 2011, Limerick, Irlande, pp. 1632-1635.
16. E. Blampain, O. Elmazria, **T. Aubert**, B. Assouar, O. Legrani, "*Surface Acoustic Wave sensor based on AlN/Sapphire structure for high temperature and high frequency applications*," in Proc. IEEE Sensors 2011, Limerick, Irlande, pp. 610-613.
17. O. Elmazria, **T. Aubert (invited paper)**, "*Wireless SAW sensor for high temperature applications: material point of view*," in Proc. SPIE 8066, Smart Sensors, Actuators, and MEMS V 2011, Prague, République Tchèque, art. no. 806602.
18. G. Bruckner, **T. Aubert**, J. Bardong, D. Eisele, R. Fachberger, E. Mayer, S. Salzmann, "*Investigations of several langasite cuts by high temperature in situ characterizations of surface acoustic waves delay lines*," in Proc. Eurosensors XXV 2011, Athènes, Grèce, pp. 317-320.
19. **T. Aubert**, O. Elmazria, B. Assouar, A. Hamdan, D. Genève, "*Reliability of AlN/Sapphire bilayer structure for high-temperature SAW applications*," in Proc. IEEE International Ultrasonics Symposium 2010, San Diego, USA, pp. 1490-1493. [**Finaliste "Best Student Paper"**](#)
20. B. Vincent, **T. Aubert**, M. Seifaddini, O. Elmazria, D. Rouxel, J. K. Krüger, "*Brillouin spectroscopy applied to the characterization of SAW propagation losses in langasite*," in Proc. IEEE International Ultrasonics Symposium 2010, San Diego, USA, pp. 539-542.
21. **T. Aubert**, O. Elmazria, M. B. Assouar, L. Bouvot, Z. Bournebe, M. Hehn, S. Weber, M. Oudich, P. Alnot, "*Study of tantalum and iridium as adhesion layers for Pt/LGS high-temperature SAW devices*," in Proc. IEEE International Ultrasonics Symposium 2009, Rome, Italie, pp. 1672-1675.

22. T. Aubert, O. Elmazria, M. B. Assouar (invited paper), "Wireless and batteryless surface acoustic wave sensors for high-temperature environments," in Proc. International Conf. Electron. Measur. Instrum. (ICEMI) 2009, Pékin, Chine, pp. 890-898.

23. T. Aubert, F. Sarry, O. Elmazria, L. Bouvot, M. B. Assouar, P. Nicolay, "Extraction of COM parameters on Pt/LGS for high-temperature SAW sensor," in Proc. IEEE International Ultrasonics Symposium 2008, Pékin, Chine, pp. 820-823

24. P. Nicolay, O. Elmazria, F. Sarry, T. Aubert, L. Bouvot, M. Hehn, "New measurement method to characterize piezoelectric SAW substrates at very high temperature," in Proc. IEEE International Ultrasonics Symposium 2008, Pékin, Chine, pp. 1877-1880.

COMMUNICATIONS INTERNATIONALES SANS ACTE AVEC COMITE DE LECTURE

1. F. Bartoli, T. Aubert, M. Moutaouekkil, S. Hage-Ali, S. Zhgoon, A. Talbi, O. Elmazria, "AlN/GaN/sapphire as promising structure for wireless, batteryless and packageless acoustic wave sensors for high temperature applications," IEEE International Ultrasonics Symposium 2017, Washington, USA.

2. F. Bartoli, P. Pigeat, J. Streque, T. Aubert, O. Elmazria, P. Boulet, S. Robert, "Highly-textured sputtered $Sc_xAl_{1-x}N$ thin films for surface acoustic wave applications," EMRS Spring meeting 2017, Strasbourg, France.

3. A. Taguett, T. Aubert, M. Lomello, O. Elmazria, J. Ghanbaja, P. Boulet, A. Talbi, "High-temperature SAW electrodes based on Ir-Rh thin films," IEEE International Ultrasonics Symposium 2016, Tours, France. **Finaliste "Best Student Paper"**

4. F. Bartoli, S. Zhgoon, T. Aubert, A. Talbi, P. Pigeat, O. Elmazria, "Packageless WLAW devices based on $Al_2O_3/Pt/GaN/Sapphire$ structure for high-temperature applications," IEEE International Ultrasonics Symposium 2016, Tours, France.

5. F. Bartoli, P. Pigeat, T. Aubert, O. Elmazria, F. Genty, P. Boulet, J. Ghanbaja, "Highly-textured sputtered AlN and $Sc_xAl_{1-x}N$ thin films for surface acoustic wave devices," EMRS Fall meeting 2016, Varsovie, Pologne.

6. F. Bartoli, S. Zhgoon, T. Aubert, A. Talbi, P. Pigeat, O. Elmazria, "Packageless WLAW devices based on $Al_2O_3/Pt/GaN/Sapphire$ structure for high-temperature applications," SAW Symposium 2016, Dresde, Allemagne.

7. A. Taguett, T. Aubert, M. Lomello, O. Legrani, O. Elmazria, A. Talbi, J. Ghanbaja, "Ir-Rh thin films for high-temperature sensor applications," Eurosensors XXIX, 2015, Fribourg-en-Brisgau, Allemagne.

8. A. Taguett, **T. Aubert**, M. Lomello, O. Legrani, O. Elmazria, J. Ghanbaja, A. Talbi, "*High-temperature behaviour of Ir-Rh thin films*," International Conference on Innovation in Thin Film Processing and Characterisation (ITFPC) 2015, Nancy, France.
9. F. Bartoli, **T. Aubert**, P. Pigeat, O. Legrani, O. Elmazria, P. Boulet, J. Ghanbaja, "*ScAlN thin films grown by sputtering method for high-temperature SAW sensors*," International Conference on Innovation in Thin Film Processing and Characterisation (ITFPC) 2015, Nancy, France.
10. O. Legrani, O. Elmazria, A. Bartasyc, **T. Aubert**, P. Nicolay, A. Talbi, P. Boulet, J. Ghanbaja, D. Mangin, "*Investigation of heterostructures for IDTs protection at high temperature conditions up to 850°C*," International Conference on Ultrasonics 2015, Metz, France.
11. O. Legrani, O. Elmazria, A. Bartasyc, P. Pigeat, S. Zhgoon, **T. Aubert**, "*Packageless and CMOS compatibility of SAW devices: theoretical and experimental investigations*," International Conference on Ultrasonics 2015, Metz, France.
12. A. Taguett, **T. Aubert**, M. Lomello-Tafin, A. Janghorban, C. Antion, O. Legrani, O. Elmazria, "*First investigations on Ir-Rh alloys thin films as electrodes for high-temperature SAW applications*," SAW Symposium 2014, Vienne, Autriche.
13. **T. Aubert**, M. B. Assouar, O. Legrani, O. Elmazria and S. Robert, "*Hetero-epitaxial growth of AlN films on sapphire by magnetron sputtering for high-temperature SAW applications*," IEEE International Ultrasonics Symposium 2010, San Diego, USA.
14. **T. Aubert**, O. Elmazria, M. B. Assouar, "*Thin metal electrodes for SAW sensors operating at high temperature*," International Conference on Innovation in Thin Film Processing and Characterisation (ITFPC) 2009, Nancy, France.

Annexe 3.

**Copie des cinq
publications les plus
significatives**

Investigations on AlN/Sapphire Piezoelectric Bilayer Structure for High-Temperature SAW Applications

Thierry Aubert, Omar Elmazria, Badreddine Assouar, Eloi Blampain, Ahmad Hamdan, Damien Genève, and Sylvain Weber

Abstract—This paper explores the possibility of using AlN/sapphire piezoelectric bilayer structures for high-temperature SAW applications. To determine the temperature stability of AlN, homemade AlN/sapphire samples are annealed in air atmosphere for 2 to 20 h at temperatures from 700 to 1000°C. *Ex situ* X-ray diffraction measurements reveal that the microstructure of the thin film is not affected by temperatures below 1000°C. Ellipsometry and secondary ion mass spectroscopy investigations attest that AlN/sapphire is reliable up to 700°C. Beyond this temperature, both methods indicate ongoing surface oxidation of AlN. Additionally, Pt/Ta and Al interdigital transducers are patterned on the surface of the AlN film. The resulting SAW devices are characterized up to 500°C and 300°C, respectively, showing reliable frequency response and a large, quasi-constant temperature sensitivity, with a first-order temperature coefficient of frequency around -75 ppm/°C. Between room temperature and 300°C, both electromechanical coupling coefficient K^2 and propagation losses increase, so the evolution of delay lines' insertion losses with temperature strongly depends on the length of the propagation path.

I. INTRODUCTION

FOR more than thirty years, SAW devices have been key components of telecommunication systems. They also constitute a very promising solution for sensor applications, because they are very sensitive to the external environment, while being passive. This last property is particularly interesting in harsh environments, such as high temperatures up to 1000°C, where this technology offers the possibility of achieving wireless sensors [1].

The choice of the piezoelectric substrate, which is an essential part of SAW devices, is critical to realize such sensors. Indeed, there are very few piezoelectric materials capable of withstanding high temperatures above 500°C [2]. The most promising results have been obtained so far with langasite ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ or LGS). In particular, Pereira da Cunha *et al.* have successfully tested this material for 5 1/2 months at 800°C [3]. Moreover, Aubert *et al.* have recently measured a SAW signal on an LGS-based device at temperatures up to 1140°C [4]. Finally, good-quality LGS-wafers are commercially available. However, LGS also has some drawbacks. In particular, its acoustic propagation losses increase drastically with frequency and

temperature, which restricts its use in ISM-band wireless mode to the 434-MHz band, excluding the more promising 2.45-GHz one [1]. Furthermore, several authors have observed a significant increase in the surface roughness of LGS substrates at high temperature, the onset temperature of which depends on the gas environment [5]–[7]. This phenomenon is related to chemical transformations happening in the vicinity of the surface of LGS crystals. Thus, Bardong *et al.* observed Ga losses from 650°C under light vacuum environment (pressure = 40 Pa), using energy dispersive X-ray spectroscopy [5]. With the help of secondary ion mass spectroscopy (SIMS) measurements, Shulz *et al.* have quantified those losses in air atmosphere. The quantity of Ga atoms that would leave the crystal through its surface during a period of 100 days at 750°C is in the order of $10^{16}/\text{cm}^2$ [7]. These results show that it is mandatory to find new piezoelectric materials which could overcome the limitations of langasite for ultra-high temperature (over 800°C) and ultra-high frequency (over 1 GHz) SAW applications.

AlN thin films could be one of these materials. They were identified as potential candidates for high-temperature SAW applications more than 10 years ago [4], [8]. Indeed, this material is chemically stable up to 1040°C under ultra-high-vacuum conditions [9], 1200°C in N_2/H_2 mixture [10], and is expected to oxidize in air atmosphere at temperatures in the 800°C range [11]. Furthermore, showing the highest SAW velocity among the piezoelectric materials, it is particularly well suited for devices operating at high frequencies, such as 2.45 GHz [12]. Some high-quality AlN films show acoustic propagation losses much lower than those of LGS (Table I).

Despite all these potential benefits, AlN has rarely been experimentally studied as a piezoelectric material for high-temperature SAW applications. We have recently demonstrated that IDT(Pt/Ta)/AlN/sapphire SAW structures withstand temperatures as high as 900°C for short-term exposure of 30 min [13]. The goal of the present study is to investigate the reliability of the AlN/sapphire bilayer structure for longer times under such an environment.

II. EXPERIMENTAL

1.3- μm -thick (002) AlN thin films were epitaxially grown by reactive magnetron sputtering onto 3-in (76.2 mm; 0001) sapphire wafers [14]. X-ray diffraction

Manuscript received September 27, 2011; accepted February 3, 2012.

The authors are with Institut Jean Lamour, UMR 7198, Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS)–Nancy University, Vandœuvre-lès-Nancy, France (e-mail: thierry.aubert@univ-savoie.fr).

DOI <http://dx.doi.org/10.1109/TUFFC.2012.2285>

TABLE I. COMPARISON BETWEEN SAW PROPERTIES OF LANGASITE AND ALN/SAPPHIRE BILAYER STRUCTURE [2].

Material	SAW velocity (m/s)	Electromechanical coupling coefficient K^2 (%)	Acoustic propagation losses at 1 GHz (m-dB/ λ)
Langasite (0° , 138.5° , 26.6°)	2700	0.4	4
(002)AlN/(0001)Sapphire ($kh_{\text{AlN}} = 2$)	5600	0.3	0.7

(XRD) measurements and transmission electron microscopy revealed that the (002) AlN films are stress-free and highly-textured out of the plane, with a full-width at half-maximum (FWHM) of the (002) rocking-curve (RC) as low as 0.26° . Both methods also indicated that these films are textured in the plane as well. The value of the grain size, deduced from XRD measurements and atomic force microscopy, is close to 40 nm. The latter method also gave access to the surface roughness of the films, equal to 8 Å (root mean square), which is suitable for SAW applications.

To study the temperature stability of the AlN/sapphire structure in air atmosphere, the 3-in wafers were cut into small pieces (20×20 mm). The resulting samples were annealed at temperatures between 700 and 1000°C, for periods from 2 to 20 h in a tubular furnace with open ends. The effects of high-temperature exposure were studied by doing XRD (θ - 2θ and rocking-curve scan modes; X'Pert Pro MRD, PANalytical B.V., Almelo, The Netherlands), ellipsometry (Uvisel, Horiba Jobin Yvon SA, Longjumeau, France) and SIMS (primary ions: Cs⁺; IMS 7F, Cameca SAS, Gennevilliers, France) measurements.

To create interdigital transducers (IDTs) withstanding high-temperature conditions, 10-nm-thick tantalum as adhesion layer and 100-nm-thick platinum films as electrodes, were deposited by sputtering method on some AlN/sapphire substrates [15]. SAW delay lines were then fabricated by photolithography and ion beam etching. The devices were composed of two identical IDTs, with 50 pairs of fingers and a wavelength λ fixed at 16 μm . The IDT center spacing, acoustic aperture, and finger width-to-space ratio were 175λ , 70λ , and 1:2, respectively. The SAW propagation path was along the sapphire X-direction. These devices were electrically characterized up to 500°C in air atmosphere using a network analyzer (PNA 5230A, Agilent Technologies Inc., Santa Clara, CA) and RF prober station (S-1160, Signatone Corp., Gilroy, CA) equipped with an S-1060 series Signatone thermal probing system so that it can withstand temperatures up to 600°C. However, we restricted our characterization to 500°C because of the limitation imposed by the use of cooled RF probes (Z-Probe, Suss Microtech AG, Garching, Germany). Finally, to obtain the evolution of the electromechanical properties of the AlN/sapphire bilayer structure with temperature, conventional 100-nm-thick Al IDTs were used to minimize the influence of the electrodes on the devices response. These measurements were conducted up to 300°C, considering the electromigration phenomena that aluminum undergoes from this temperature [16]. Namely,

the propagation losses behavior was studied from delay lines with the same design as the one described previously, except that the IDT center spacing was varied between 55λ and 110λ in that case. Some synchronous resonators were also fabricated to access the electromechanical coupling coefficient K^2 of the structure using the equation [17]

$$K^2 = \frac{G_0}{8 \cdot f_0 \cdot C \cdot N},$$

where G_0 is the conductance value at the central frequency f_0 , C is the capacitance between an IDT finger pair, and N is the number of finger pairs in the IDT. To do so, the wavelength was reduced to 6 μm so that the SAW is more confined in the piezoelectric film, leading to a higher value of K^2 , and therefore a better accuracy in the determination of its evolution.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Temperature Stability of AlN in Air Atmosphere

In Figs. 1 and 2, the RC of the XRD (002) AlN peak and the c-lattice parameter of the AlN films, respectively, are plotted as functions of the annealing duration for temperatures from 700°C to 1000°C. The c-lattice parameter was deduced using XRD measurements, from the Bragg angle θ of the (002) AlN peak, using the Bragg formula [18]. Its evolution is related to one of the stresses in the film. One can see from these two figures that neither the texture nor the stress of the AlN layer is modified by high-temperature exposure, provided the temperature is lower than 1000°C. These results show the physical stability of the AlN/sapphire bilayer structure under such environments. On the contrary, the intensity of the XRD (002) AlN peak decreases throughout the annealing process. Fig. 3 illustrates this phenomenon in the case of a 2h-long annealing at 1000°C. Because this cannot be related to a decline of the film's crystalline quality (texture or grain size), its origin must be found in the decrease in the amount of AlN, related to its progressive oxidation from the surface [11].

However, XRD does not allow detection of the formation of an aluminum oxide overlayer below 1000°C, likely because this layer is amorphous if the annealing temperature is too low [19]. Fig. 4 summarizes the evolution of the intensity of the (002) AlN peak with time for temperatures going from 700°C to 1000°C. As expected, the kinetics of

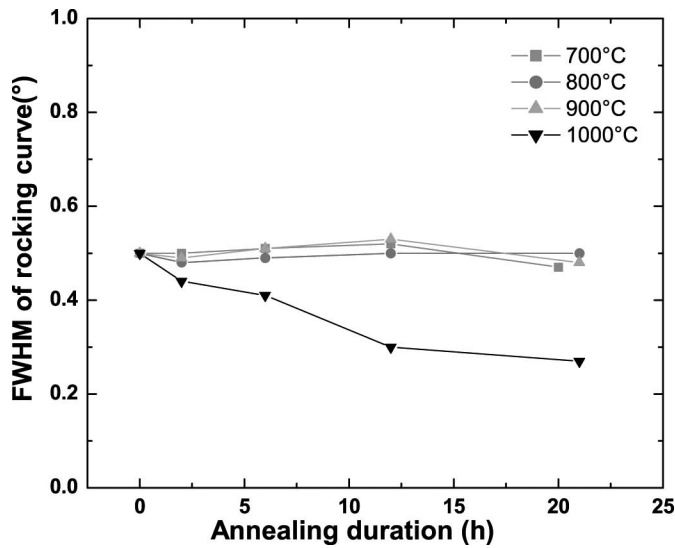


Fig. 1. Full-width at half-maximum (FWHM) of the rocking-curve of AlN (002) as a function of the annealing duration.

this oxidation reaction strongly depend on the annealing temperature. It follows an exponential law which leads to an asymptotic regime in a matter of hours. This kind of behavior is related to the fact that the diffusion of the oxygen molecules through the oxide overlayer, responsible for further oxidation, becomes more and more difficult as the thickness of the latter increases [20]. After 20 h of annealing, the asymptotic regime is reached except for the highest temperature in this test, i.e., 1000°C. One can observe that after such duration, the intensity of the (002) AlN peak is less than 10% of its initial value at 1000°C, around 50% at 900°C, and more than 90% at 800°C and 700°C. Because this intensity is directly related to the amount of AlN [21], it means that the oxide overlayer thickness is, respectively, of the order of magnitude of 1 μm, 500 nm, and some tens of nanometers. Thus, for the

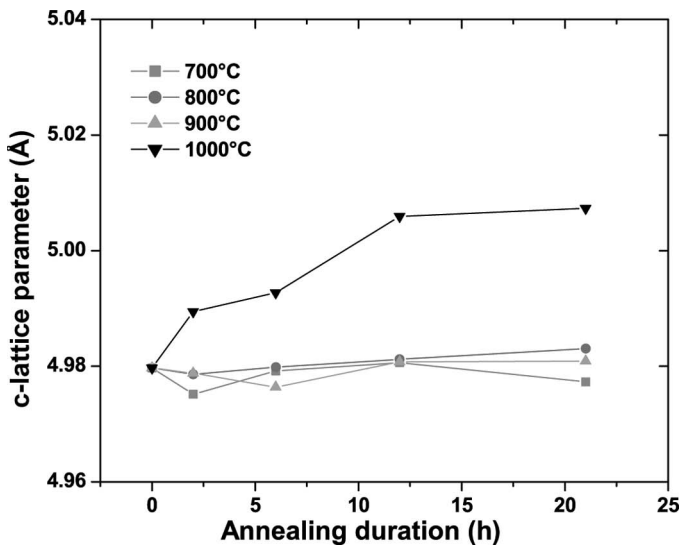


Fig. 2. c-Lattice parameter of the AlN film as a function of the annealing duration.

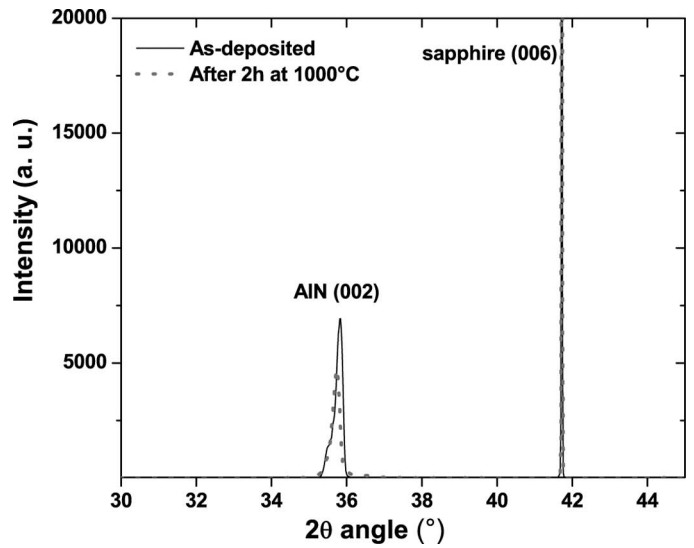


Fig. 3. θ - 2θ X-ray diffraction scan mode of as-prepared and 2-h-annealed AlN/sapphire samples.

lower temperatures, the variations in thickness of the oxide overlayer are likely too small to be correctly quantified by *ex situ* XRD measurements, as shown by the dispersion of the results at 700°C visible in Fig. 4.

Therefore, more sensitive methods, SIMS and ellipsometry, were used to overcome this limitation. Because AlN and sapphire are both excellent insulators, to perform SIMS measurements, it was necessary after annealing to deposit an additional 50-nm-thick conductive Pt layer at the surface to minimize charging effects. The intensity of the signals related to Pt⁺ and CsO⁻ secondary ions are plotted versus etching time on Fig. 5, in the case of a sample annealed for 2 h at 700°C. This graph clearly indicates the presence of an oxide layer just below the conductive Pt film. In Fig. 6, the CsO⁻ signal for several samples can be seen. (Pt⁺ signals have been removed for better clarity.)

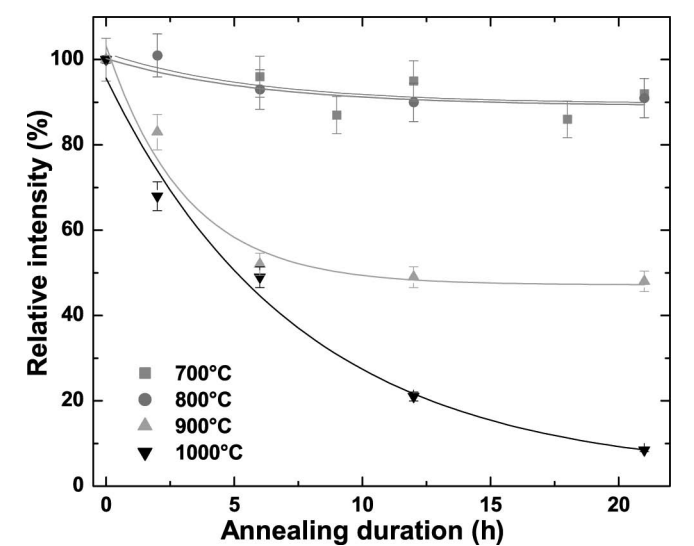


Fig. 4. Relative intensity of the (002) X-ray diffraction AlN peak as a function of the annealing duration.

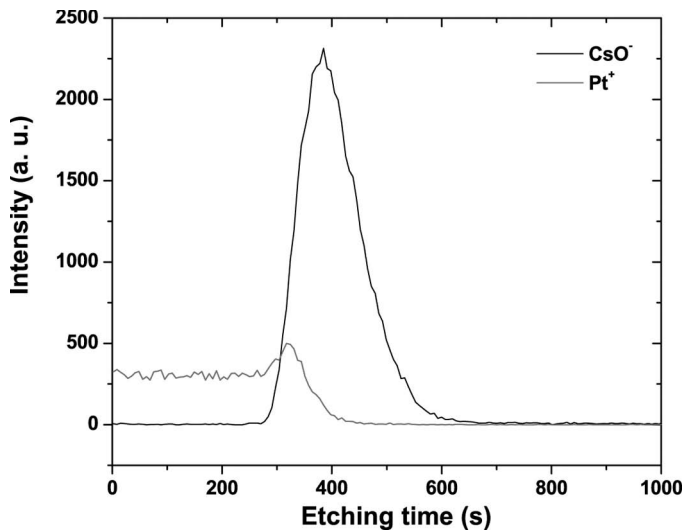


Fig. 5. Secondary ion mass spectroscopy depth profile signal of an AlN/sapphire sample after a 2-h-long annealing process. A thin conductive Pt layer was sputtered at the surface to reduce charging effects.

It is possible to deduce the qualitative evolution of the oxide layer thickness from that of the FWHM of this SIMS peak [22]. One can observe the presence of a thin native oxide layer at the surface of the as-deposited AlN films. Its thickness slightly increases after 2 h of annealing at 700 and 800°C but remains close to that of the native one, which is not the case at higher temperatures, thereby confirming XRD measurements. The most important result appears after 20 h of annealing. Although the thickness of the oxide layer continues to slightly increase at 800°C, it seems that the initial minor oxidation passivates AlN films from further aggression at 700°C.

A more quantitative estimation of the oxide layer thickness was obtained by performing ellipsometric measurements. To do so, one must fit experimental optical parameters to calculated parameters from dedicated software (in

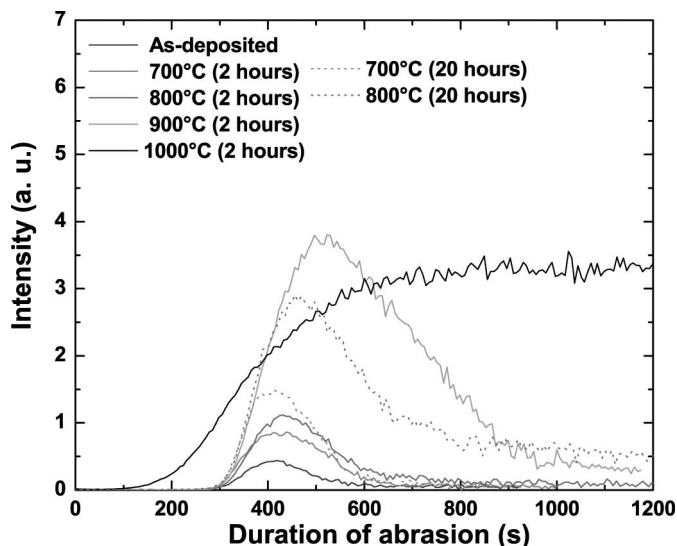


Fig. 6. Comparison of secondary ion mass spectroscopy depth profile signals related to oxygen coming from different samples.

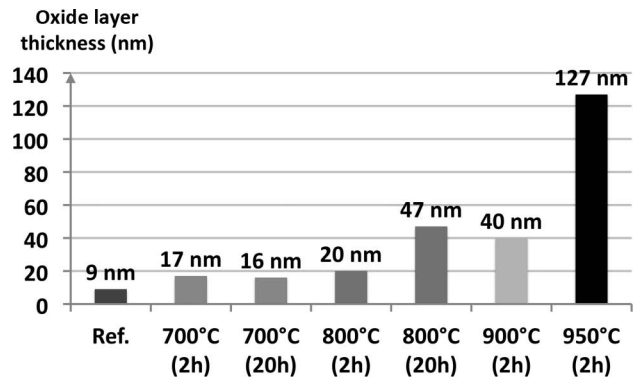


Fig. 7. Thickness (± 2 nm) of the oxide overlayer determined by ellipsometry for different samples.

our case, DeltaPsi2, Horiba Jobin Yvon). The accuracy of the method depends mainly on the correct modeling of the sample structure. In our case, reliable results with high correlation coefficients were obtained by simply describing annealed samples as composed of 3 layers, one above the other: amorphous Al_2O_3 /AlN/sapphire. The oxide layer thickness deduced using this method for the samples investigated by SIMS can be seen in Fig. 7. The correlation between the results given by both methods is very good. In particular, the main information provided by SIMS method is fully confirmed by ellipsometry: the 10-nm-thick native oxide layer grows by 7 to 8 nm during the first 2 h of annealing at 700°C, and then is stable during longer annealing processes at this temperature. Because this stability is not observed at higher temperatures, 700°C seems the upper limit for the stability of AlN/sapphire at high temperature in air atmosphere.

B. SAW Measurements

The experimental frequency-temperature law of the Pt/Ta/AlN/sapphire SAW delay lines is plotted in Fig. 8. The investigated structure is characterized by a large and quasi-constant sensitivity to temperature, with first-order temperature coefficient of frequency (TCF) values going from -68 ppm/°C at 20°C to -80 ppm/°C at 500°C, making it well suited for temperature sensor applications. Note that because the relative thickness h/λ of the AlN layer (where h is the thickness of the AlN film) is quite limited here, with a value smaller than 0.1, the SAW is mainly located in the sapphire substrate. Thus, this thermal behavior can be mainly attributed to the latter. Fig. 9 shows the time-gated frequency response (S_{21} magnitude) of the same delay line at different temperatures between the ambient and 500°C. The main observation is the quasi-constant increase in the insertion losses at a rate close to 1 dB/100°C.

As expected, SAW devices with Al IDTs helped us to clarify the origin of this slight deterioration. The evolution with temperature of the K^2 of the structure, deduced from the characterization of the synchronous resonators, is plotted in Fig. 10. K^2 increases from 0.2% at room temperature to 0.26% at 300°C, an increase of 30%.

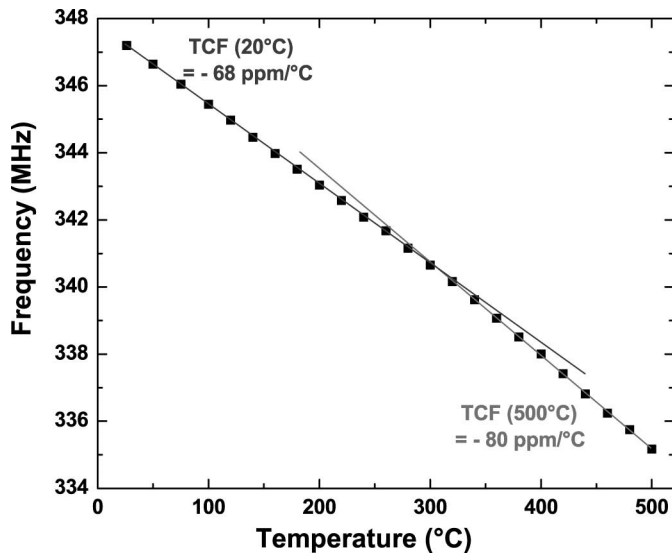


Fig. 8. Temperature dependence of the synchronous frequency of the delay line.

Regarding delay lines, such an improvement should result in a decrease of insertion losses with temperature. However, as can be seen in Fig. 11, the evolution of insertion losses strongly depends on the length of the propagation path. In fact, although a significant improvement (decrease of insertion losses) can be seen for the shortest delay line between room temperature and 300°C, one can observe a relative stability for intermediate ones and a slight deterioration in the case of the longer one. This means that the propagation losses also increase when the temperature is rising and that this phenomenon can counteract the expansion of K^2 if the delay line is long enough. In the case of the Pt/Ta/AlN/sapphire delay line investigated up to 500°C, the propagation length was even more important with a value of 125λ , which explains this

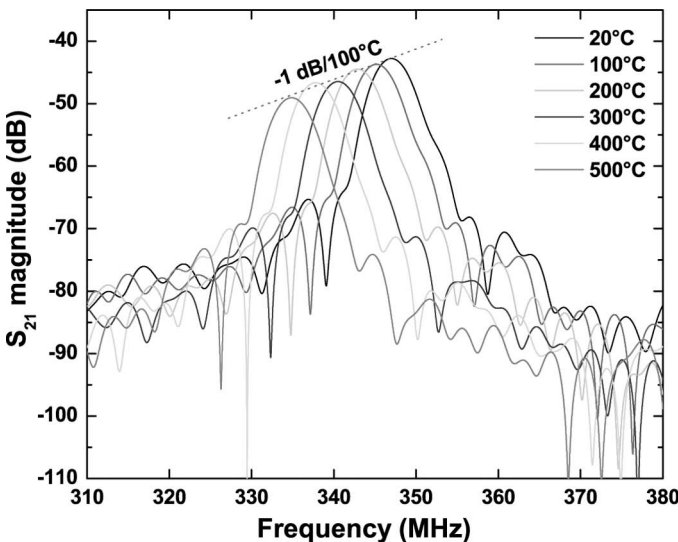


Fig. 9. $|S_{21}|$ signal of interdigital transducer (Pt/Ta)/AlN/sapphire SAW delay line from 20°C to 500°C.

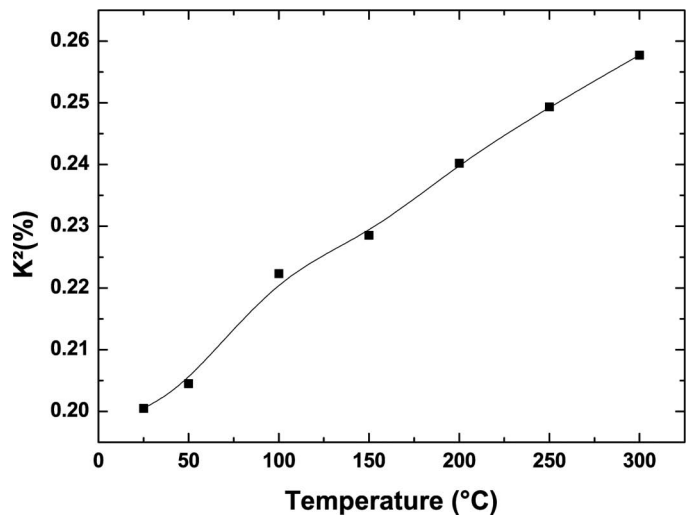


Fig. 10. Evolution of K^2 of AlN/sapphire structure with temperature.

increase of the insertion losses at a non-negligible rate of 1 dB/100°C.

IV. CONCLUSION AND OUTLOOK

The results obtained in the first part of this study suggest that the AlN/sapphire bilayer structure can be used as piezoelectric material for SAW sensors operating in air atmosphere up to 700°C, because the oxidation process seems quite limited, which is not the case at higher temperatures. This statement must be confirmed by *in situ* SAW measurements conducted up to this temperature, to determine the impact of this very thin additional oxide overlayer. Better stability of AlN is expected in environments less aggressive than air, such as those containing small amounts of oxygen, where temperatures as high as 1000°C could be likely reached [10]. Moreover, the AlN/sapphire bilayer structure could have an enormous hidden

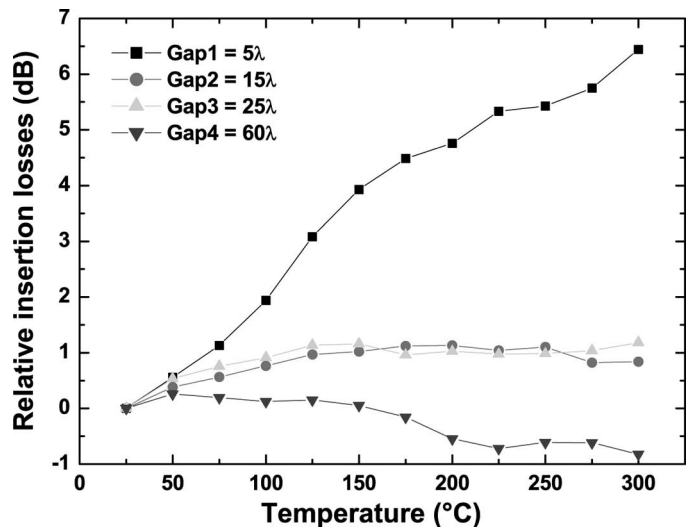


Fig. 11. Influence of delay line length on the evolution of insertion losses with temperature.

potential for high-temperature SAW applications, because the IDTs could be placed below the AlN film. Thus, AlN/IDT/AlN/sapphire or AlN/IDT/sapphire configurations are both promising solutions to protect both IDTs from agglomeration phenomena and the active piezoelectric area of AlN from oxidation, or other chemical aggression, not to mention that this would significantly improve the electromechanical coupling coefficient K^2 of the structure [12].

The results presented in the second part of this paper, dedicated to SAW measurements on devices working around 350 MHz, show that the AlN/sapphire structure is particularly well suited for temperature sensor applications because it shows a large, quasi-constant, temperature sensitivity up to at least 500°C. We also observed that both K^2 and propagation losses increase with temperature, so the evolution of the insertion losses of delay lines based on this structure depends mainly on their length. Finally, although this study was conducted at relatively low frequency (around 350 MHz), these results are also encouraging for high-frequency applications (i.e., mainly in the ISM band at 2.45 GHz), for which the AlN/sapphire structure shows great potential over LGS. In that case, if the AlN thickness was kept around 1.3 μm , its relative value of h/λ would reach 0.6, leading to a wave more confined in the piezoelectric film and, thus, to an electromechanical coupling coefficient K^2 likely not too far from the maximum value for this structure, i.e., 0.3%. Concerning the TCF, such an increase in the relative thickness of AlN should result in a reduction of its value to 20 to 30 ppm/°C at room temperature [23], which is still suitable for temperature sensor applications. On the other side, it is not possible to predict if, in that case, the frequency-temperature law will still show a quasi-linear behavior in the 20 to 500°C range because the thermal behavior of pure AlN is not known. Finally, a larger operating frequency means, as usual, more propagation losses. But, as Uehara *et al.* showed, if the AlN film is of high quality with very low roughness (a few angstroms) and low dislocation density, then the AlN/sapphire structure could show well-contained propagation losses, even lower than those of lithium niobate [24]. The only remaining question will then be the quantitative evolution of these propagation losses with temperature.

REFERENCES

- [1] R. Fachberger, G. Bruckner, R. Hauser, C. Ruppel, J. Biniash, and L. Reindl, "Properties of radio frequency Rayleigh waves on langasite at elevated temperature," in *Proc. IEEE Ultrasonics Symp.*, 2004, pp. 1223–1226.
- [2] T. Aubert, O. Elmazria, and B. Assouar, "Wireless and batteryless surface acoustic wave sensors for high temperature environments," in *Proc. 9th Int. Conf. Electronic Measurement and Instruments*, 2009, pp. 2-890–2-898.
- [3] M. Peireira da Cunha, R. J. Lad, T. Moonlight, G. Bernhardt, and D. J. Frankel, "High temperature stability of langasite surface acoustic wave devices," in *Proc. IEEE Ultrasonics Symp.*, 2008, pp. 205–208.
- [4] T. Aubert, J. Bardong, O. Elmazria, G. Bruckner, and B. Assouar, "Iridium interdigital transducers for high-temperature surface acoustic wave applications," *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, vol. 59, no. 2, pp. 194–197, Feb. 2012.
- [5] J. Bardong, G. Bruckner, G. Franz, R. Fachberger, and A. Erlacher, "Influence of packaging atmosphere on the durability of high-temperature SAW sensors," in *Proc. IEEE Ultrasonics Symp.*, 2009, pp. 1680–1683.
- [6] S. Sakharov, S. Kondratiev, A. Zabelin, N. Naumenko, A. Azarov, S. Zhgoon, and A. Shvetsov, "Theoretical and experimental investigation of langasite as material for wireless high temperature SAW sensors," in *Proc. IEEE Ultrasonics Symp.*, 2010, pp. 535–538.
- [7] M. Schulz, H. Fritze, H. L. Tuller, and H. Seh, "Diffusion-related implications for langasite resonator operation," *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, vol. 51, no. 11, pp. 1381–1387, Nov. 2004.
- [8] D. Damjanovic, "Materials for high temperature piezoelectric transducers," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 3, no. 5, pp. 469–473, 1998.
- [9] O. Ambacher, M. S. Brandt, R. Dimitrov, T. Metzger, M. Stutzmann, R. A. Fisher, A. Miehler, A. Bergmaier, and G. Dollinger, "Thermal stability and desorption of Group III nitrides prepared by metal organic chemical vapor deposition," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 14, no. 6, pp. 3532–3542, 1996.
- [10] C.-Y. Lin and F.-H. Lu, "Oxidation behavior of AlN films at high temperature under controlled atmosphere," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 3, pp. 691–698, 2008.
- [11] J. Chaudhuri, L. Nyakiti, R. G. Lee, Z. Gu, J. H. Edgar, and J. G. Wen, "Thermal oxidation of single crystalline aluminum nitride," *Mater. Charact.*, vol. 58, no. 8–9, pp. 672–679, 2007.
- [12] C. Caliendo, "Theoretical and experimental investigation of gigahertz-band, temperature-compensated electromechanical coupling configurations based on AlN films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 3, art. no. 033505, 2008.
- [13] T. Aubert, O. Elmazria, B. Assouar, L. Bouvot, and M. Oudich, "Surface acoustic wave devices based on AlN/sapphire structure for high temperature applications," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 20, art. no. 203503, 2010.
- [14] T. Aubert, M. B. Assouar, O. Legrani, O. Elmazria, C. Tiusan, and S. Robert, "Highly textured growth of AlN films on sapphire by magnetron sputtering for high temperature surface acoustic wave applications," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 29, no. 2, art. no. 021010, 2011.
- [15] T. Aubert, O. Elmazria, B. Assouar, L. Bouvot, M. Hehn, S. Weber, M. Oudich, and D. Geneve, "Behavior of platinum/tantalum as interdigital transducers for SAW devices in high-temperature environments," *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, vol. 58, no. 3, pp. 603–610, Mar. 2011.
- [16] J. A. Thiele and M. Pereira da Cunha, "Platinum and palladium high-temperature transducers on langasite," *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, vol. 52, no. 4, pp. 545–549, Apr. 2005.
- [17] J. H. Hines and D. C. Malocha, "A simple transducer equivalent circuit parameter extraction technique," in *Proc. IEEE Ultrasonics Symp.*, 1993, pp. 173–177.
- [18] R. M. Tiggelaar, R. G. P. Sanders, A. W. Groenland, and J. G. E. Gardeniers, "Stability of thin platinum films implemented in high-temperature microdevices," *Sens. Actuators A Phys.*, vol. 152, no. 1, pp. 39–47, 2009.
- [19] R. Yue, Ya. Wang, Yo. Wang, and C. Chen, "SIMS study on the initial oxidation process of AlN ceramic substrate in the air," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 148, pp. 73–78, Jun. 1999.
- [20] H. C. Kang, S. H. Seo, J. W. Kim, and D. Y. Noh, "Periodic oxide breakdown during oxidation of AlN/sapphire(0001) films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 8, pp. 1364–1366, 2002.
- [21] T. Kingetsu, K. Ito, and M. Takehara, "In situ diffractometry of cristobalite formation during high-temperature oxidation of SiC films," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 37, no. 7, pp. 4160–4161, Jul. 1998.
- [22] A. Benninghoven, F. G. Rudenauer, and H. W. Werner, *Secondary Ion Mass Spectrometry*. New York, NY: Wiley, 1987.
- [23] K. Tsubouchi and N. Mikoshiba, "Zero-temperature-coefficient SAW devices on AlN epitaxial films," *IEEE Trans. Sonics Ultrason.*, vol. SU-32, no. 5, pp. 634–644, Sep. 1985.
- [24] K. Uehara, C.-M. Yang, T. Shibata, S.-K. Kim, S. Kameda, H. Nakase, and K. Tsubouchi, "Fabrication of 5-GHz-band SAW filter with atomically-flat-surface AlN on sapphire," in *Proc. IEEE Ultrasonics Symp.*, 2004, pp. 203–206.



Thierry Aubert was born in Epinal, France, in 1975. He studied physics at the University of Strasbourg. He obtained the Agrégation de Physique in 1999. From 1999 to 2006, he worked as a high school teacher. From 2006 to 2010, he worked towards his Ph.D. degree in the Microsystems team of the Institut Jean Lamour in Nancy, France. His research was focused on the choice of materials for high-temperature SAW applications. He studied in particular the possibility of using

AlN/sapphire bilayer structures for such applications. Between November 2010 and July 2011, he was with the CTR team (Villach, Austria) as a postdoctoral researcher. There, he completed his former results by realizing *in situ* electrical characterization of LGS and AlN-based SAW devices in high-temperature environments, up to 1140°C. Since then, he has been with the University of Savoie in Annecy, France, where he has been recruited as an associate professor.



Omar Elmazria received the M.S. degree in industrial computer science and optoelectronics conjointly from the Universities of Metz, Nancy I, France, and the National Polytechnic Institute of Lorraine, France, in 1993, and the Ph.D. degree in electronics from Metz University, France, in 1996. In 1997, he joined the University of Nancy I as Associate Professor of electronics and communication systems and as Professor in 2003. Currently, he is the Head of the Micro and Nanosystems Group within the Institut Jean Lamour, Nancy,

France. His research includes thin films for micro electromechanical systems applications, surface acoustic wave devices for sensing applications, and high-frequency filter resonators based on layered structures, including diamond, AlN, and ZnO; microfluidic systems; wireless sensors, etc. He is the author and co-author of many papers in refereed international journals and more than 100 communications in international conferences.

Prof. Elmazria is a member of the Technical Program Committee of the IEEE International Ultrasonics Symposium, Co-Chairman and member of the scientific committee of the International Conference on Electronic and Measurement Instrumentation (ICEMI), and a member of the Institut Universitaire de France (IUF).



Badreddine M. Assouar was born in Morocco in 1974. He received his master's degree in physics from Nancy University in France in 1998, and his Ph.D. degree in materials physics in 2001 from the same university. In 2002, he became a permanent researcher in le Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS). He obtained his accreditation to supervise research (HDR) in 2007. He joined the Georgia Institute of Technology in 2010. He is currently interested in phononic band gap materials, acoustic metamaterials, and SAW devices.



Eloi Blampain was born in Libreville, Gabon, in 1969. He studied physics at the University of Metz and obtained the D.E.A (Diploma depth study) in plasma-optoelectronics conjointly from the Universities of Metz, Nancy I, France, and the National Polytechnic Institute of Lorraine, France, in 1993, and the Ph.D. degree in electronics from Metz University, France, in 1997.

In 1998, he joined the Masuku University of Science and Technology, in Gabon, as Associate Professor of physics and electronics. Recently, he

has worked in collaboration with the Microsystems team of the Institut Jean Lamour as Research Associate. His work is focused on high-temperature SAW applications and includes high-frequency filters and resonator devices on layered structures for sensing applications.



Ahmad Hamdan was born in Harf Syad, Lebanon, in 1987. He studied physics and received his master's degree in physics and materials (speciality plasma) from the University of Lorraine in Nancy (France) in 2010. Since October 2010, he has been a Ph.D. student at the Jean Lamour Institute, in the department of Chemistry and Physics of Solids and Surfaces (CP2S), team ESPRITS. He studies the physics of micro-plasma created in dielectric liquid: application for the local treatment of surfaces. During his traineeship, he studied the behavior of AlN thin films in high-temperature conditions.



Damien Genève was born in Annecy, France, in 1968. He studied material science at the Nancy University, Nancy, France. He received his doctorate in science and engineering of materials from the Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL) in 1996. Since 2002, he has been employed by the National Scientific Research Center (CNRS) to work in the Jean Lamour Institute of Nancy (IJL). He is responsible for the surface analysis center within the department of Surface and Solid-State Chemistry and Physics (CP2S).

Subjects of his work are the plasma enhanced deposition and etching of thin films.



Sylvain Weber was born in Phalsbourg, France, in 1948. He studied Metallurgy at the Conservatoire National des Arts et Métiers (CNAM) in Paris and received his Engineer diploma in 1978. He is responsible for the Competence Center in Electron Microscopy and Microprobe (CC-MEM) of the Institut Jean Lamour in Nancy, France. His research interest is secondary ion mass spectrometry (SIMS), he works with an IMS 7F instrument from CAMECA company, France.

In situ high-temperature characterization of AlN-based surface acoustic wave devices

Thierry Aubert, Jochen Bardong, Ouarda Legrani, Omar Elmazria, M. Badreddine Assouar et al.

Citation: *J. Appl. Phys.* **114**, 014505 (2013); doi: 10.1063/1.4812565

View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4812565>

View Table of Contents: <http://jap.aip.org/resource/1/JAPIAU/v114/i1>

Published by the [AIP Publishing LLC](#).

Additional information on *J. Appl. Phys.*

Journal Homepage: <http://jap.aip.org/>

Journal Information: http://jap.aip.org/about/about_the_journal

Top downloads: http://jap.aip.org/features/most_downloaded

Information for Authors: <http://jap.aip.org/authors>

ADVERTISEMENT



AIPAdvances

Now Indexed in Thomson Reuters Databases

Explore AIP's open access journal:

- Rapid publication
- Article-level metrics
- Post-publication rating and commenting

In situ high-temperature characterization of AlN-based surface acoustic wave devices

Thierry Aubert,¹ Jochen Bardong,² Ouarda Legrani,³ Omar Elmazria,³
 M. Badreddine Assouar,^{3,4} Gudrun Bruckner,² and Abdelkrim Talbi⁵

¹Université de Savoie, Laboratoire Symme, Annecy-le-Vieux, France

²Carinthian Tech Research (CTR), Villach/St. Magdalen, Austria

³Institut Jean Lamour (IJL), UMR 7198 CNRS-Nancy Université, Vandoeuvre-lès-Nancy, France

⁴International Joint Laboratory (UMI 2958) CNRS-GIT, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia 30332-0605, USA

⁵Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN), Lille, France

(Received 27 March 2013; accepted 13 June 2013; published online 3 July 2013)

We report on *in situ* electrical measurements of surface acoustic wave delay lines based on AlN/sapphire structure and iridium interdigital transducers between 20 °C and 1050 °C under vacuum conditions. The devices show a great potential for temperature sensing applications. Burnout is only observed after 60 h at 1050 °C and is mainly attributed to the agglomeration phenomena undergone by the Ir transducers. However, despite the vacuum conditions, a significant oxidation of the AlN film is observed, pointing out the limitation of the considered structure at least at such extreme temperatures. Original structures overcoming this limitation are then proposed and discussed. © 2013 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4812565>]

I. INTRODUCTION

Surface acoustic waves (SAW) technology constitutes a promising way to achieve passive wireless sensors able to operate at high temperatures ranging from 200 °C to estimated 1000 °C.¹ The choice of the constitutive materials is then critical. Few piezoelectric media can be considered for applications above 500 °C. Currently, langasite (LGS) is considered as the best-suited substrate for harsh environments. Pereira da Cunha *et al.* have demonstrated that LGS-based SAW devices can be operated for at least 5¹/₂ months at 800 °C,² and in our previous work we have recorded a SAW signal up to 1140 °C on such devices.³ However, LGS suffers from some drawbacks such as rapidly increasing propagation losses with frequency and temperature. This confines the operating frequency of high-temperature wireless LGS-devices to the couple hundred MHz range.^{4,5} LGS also undergoes, as many oxides, strong O losses accompanied by Ga ones under high-temperature low-oxygen conditions.³ Thus, it would be valuable to find some alternative piezoelectric materials able to advantageously replace LGS for some specific purposes. In this perspective, aluminium nitride (AlN) thin films were identified as such many years ago.^{6,7} Indeed, AlN retains its piezoelectricity up to at least 1150 °C⁸ and is chemically stable up to 1040 °C under ultra-high vacuum conditions.⁹ Its main drawback concerns its sensitivity to oxidation in air atmosphere from 700 °C.¹⁰ Moreover, showing the highest SAW velocity among the piezoelectric materials, AlN is particularly suited to perform high-frequency devices, when combined with fast substrates such as sapphire or diamond.^{11,12} Several recent studies have experimentally confirmed the potential of AlN for high-temperature SAW applications. Lin *et al.* successfully operated AlN Lamb wave resonators up to 700 °C.¹³ Bruckner *et al.* studied between room temperature and 625 °C SAW

delay lines based on AlN/sapphire bilayer structure, with an AlN relative thickness of about 10%. The devices are described as well suited for temperature sensor applications with a large first-order temperature coefficient of delay (TCD) of +67 ppm/°C and a rather weak second-order one (+18 ppb/°C²). Besides, stable frequency and time responses were observed all along a 45-h-long period at 625 °C.¹⁴ We also provided the same conclusions about very similar devices examined up to 500 °C.¹⁰ Again, a large and quasi-constant sensitivity to the temperature was observed, with a first-order temperature coefficient of frequency (TCF) equal to −68 ppm/°C at 20 °C and −80 ppm/°C at 500 °C. On the other hand, this study evidenced a constant increase of insertion losses (IL) of 1 dB per 100 °C. This phenomenon was attributed to the prevalence of the propagation losses increase with temperature over the observed amelioration of the electromechanical coupling K² of the structure.¹⁰

The aim of the present study is to determine the potential of AlN/sapphire bilayer structure for SAW applications beyond 700 °C. To do so, SAW delay lines are characterized by *in situ* RF electrical measurements between the ambient and temperatures above 1000 °C. The impact of the exposure to such high temperatures on the morphology and the chemical composition of the devices is then analyzed and discussed. Based on these results, original structures that could overcome the observed limitations are suggested.

II. EXPERIMENTAL

1.3 μm-thick (002) AlN thin films were grown on c-cut sapphire substrates by sputtering method. An optimization of the deposition parameters was conducted to obtain high-quality AlN films regarding SAW applications, i.e., films with low stress, high (002) orientation, and surface roughness in the order of few nanometers. The microstructure of

the as-deposited films was investigated by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM), while atomic force microscopy (AFM) gave access to the morphology.

To perform interdigital transducers (IDTs) circumventing the limitations of platinum, 10 nm-thick titanium as an adhesion layer and 100 nm-thick iridium films as electrodes were deposited by e-beam evaporation.^{3,15} SAW delay lines were then fabricated by photolithography and ion beam etching. The devices were constituted of two identical IDTs with 50 pairs of fingers and a wavelength λ fixed to 14 μm , resulting in a relative AlN layer thickness of 9%. The IDT center spacing, acoustic aperture, and finger width to space ratio are 65λ , 27λ , and 1:1, respectively. The SAW propagation path was along the X direction of the sapphire substrate. These SAW devices were first characterized at room temperature on a wafer prober. Then, they were investigated at higher temperatures using a specific setup. To do so, the SAW devices are first bonded with 25 μm Pt wires to platinum foil strips that are attached on a chip carrier made from a machinable RescorTM ceramic platelet (Fig. 1(a)). This chip carrier is clamped to an RF signal cables pair able to withstand high temperatures, whose end is fixed to a niobium block. Clamping is ensured via a main flat spring, several small molybdenum springs, and a lid that allows electrical contact between the RF cables and the chip carrier platinum strips with mechanical pressure only (Figs. 1(b)–1(d)). The setup finally consists of four different sets of such semirigid coaxial RF cables pairs ended with a niobium hull containing the chip carrier (Figs. 1(e) and 1(f)), which are inserted inside a tubular furnace (Fig. 1(g)). Thus, this setup allows

the RF high-temperature characterization of 4–8 SAW test structures at once (4 if S_{21} parameters are required and 8 if S_{11} ones are enough). A more complete description of this setup can be found in Ref. 16. In a first stage, the devices were gradually heated from room temperature to 1050 °C in 15 h. The second step of the experiment consisted in a plateau at this last temperature until reaching the device burnout. Vacuum conditions (pressure: $2 \cdot 10^{-4}$ mbar) were chosen as both AlN and Ir oxidize above 700 °C in air atmosphere.^{10,17} The morphology and chemical composition of the investigated devices surface were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) coupled to energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDXS). Slices of the devices were obtained by focused ion beam etching (FIB) to perform cross-sectional TEM micrographs.

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

A. As-deposited AlN films

XRD measurements revealed that the optimized (002) AlN films are stress-free while being highly textured out of plane, with a full width at half-maximum (FWHM) of the (002) rocking curve as low as 0.26° (Fig. 2(a)). The films are also textured in the plane as shown by TEM diffraction pattern (Fig. 2(b)). The grain size, obtained by AFM, is close to 30 nm (Fig. 2(c)). The surface roughness of the films with an rms value of 8 Å is suitable for SAW applications. The optimization process of the deposition parameters is fully described in Ref. 18. The operating frequency of the SAW devices based on these films and iridium IDTs, as described

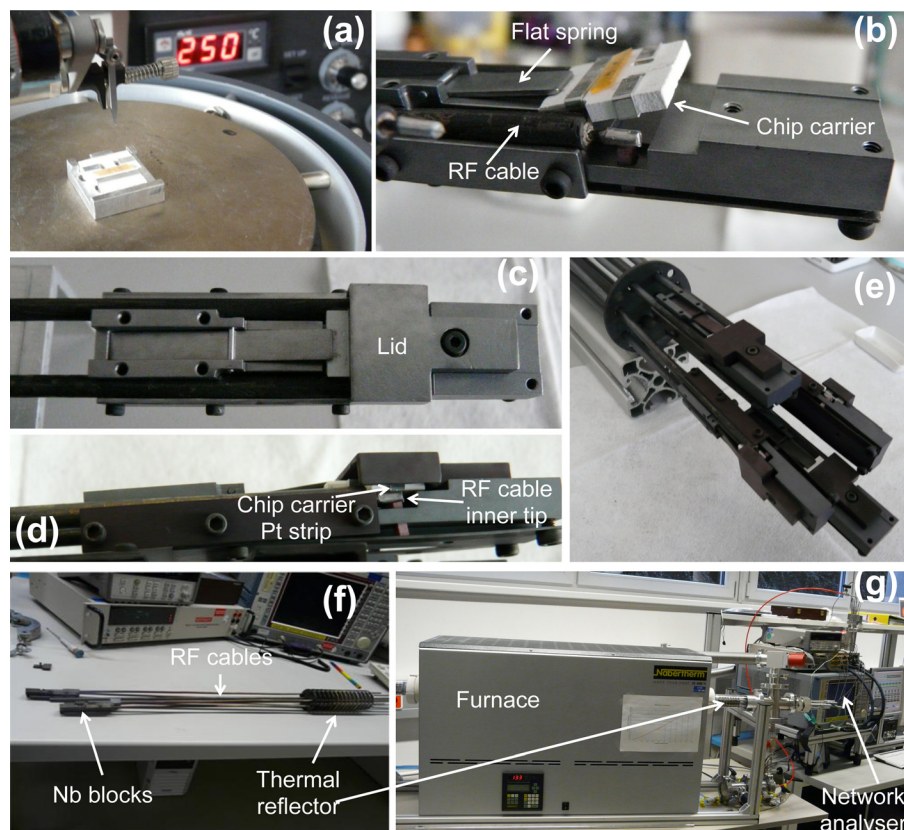


FIG. 1. Description of the high-temperature RF characterization setup. (a) An orange colored langasite device about to be bounded to the chip carrier. (b) A chip carrier just placed inside the Nb block. The flat spring on the left bends it slightly upwards. The orange colored langasite device can be seen on top of the carrier, as the platinum foil strips around the carrier and the platinum plated inner tip of the RF cable. (c), (d) Respectively, top and cross-section views of one set of RF cables pair ended with a Nb hull containing the chip carrier. The lid is now closed, pushing the chip carrier down to ensure electrical contact with the RF cables. (e), (f) Views of the setup showing the four sets of RF cables pair ended with a Nb hull. (g) An overview of the complete high-temperature RF characterization setup.

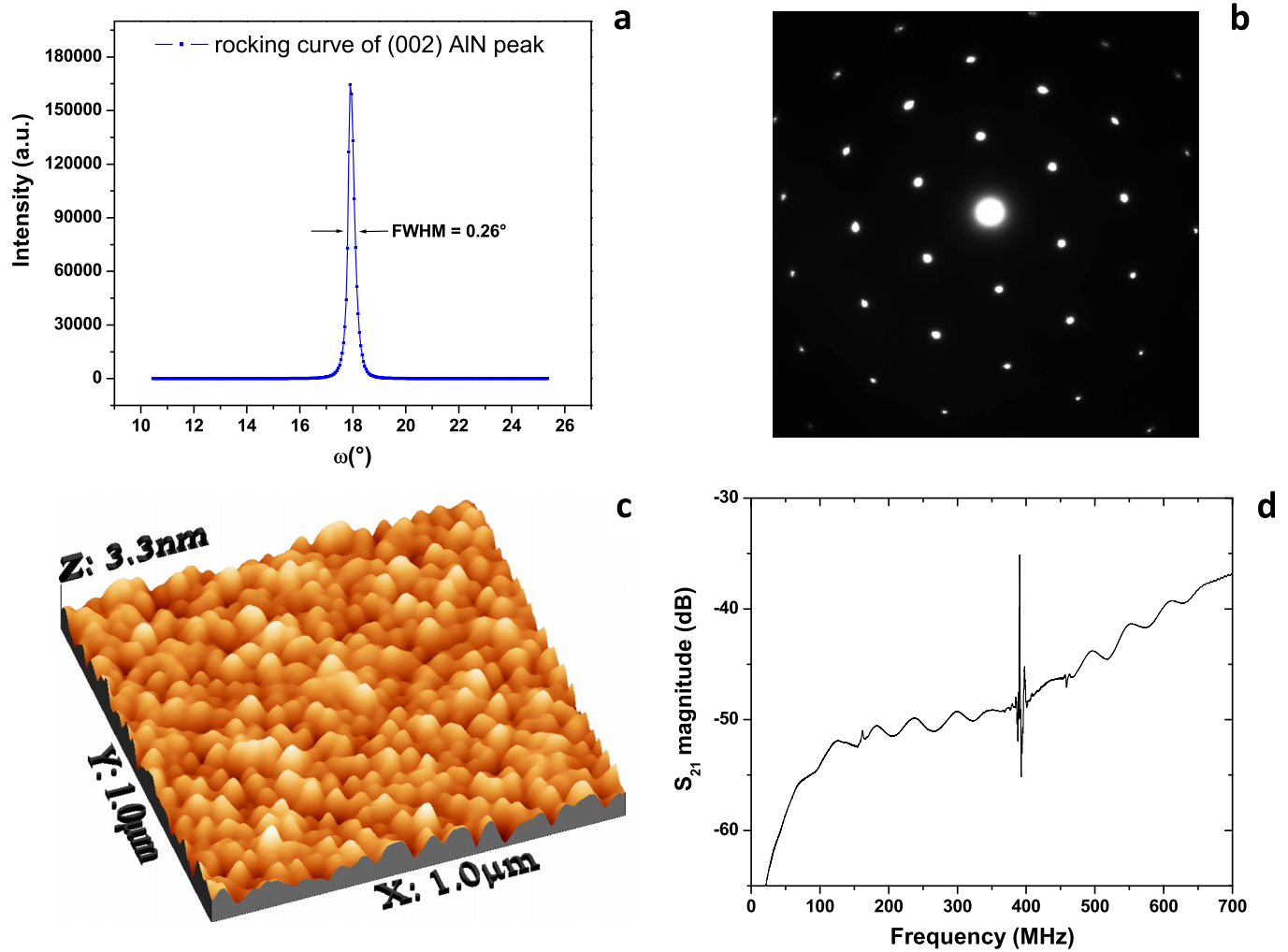


FIG. 2. (a) Rocking curve for the (002) planes in the optimized AlN films. (b) Selected area electronic diffraction (SAED) pattern of the optimized AlN films. (c) 3D AFM image of the optimized AlN films. (d) Frequency response (S_{21} magnitude) of a SAW delay line based on optimized AlN/sapphire structure and IR IDTs with $14 \mu\text{m}$ periodicity.

in Sec. II, is closed to 392 MHz, with insertion losses equal to -35 dB and a rejection value of 13 dB (Fig. 2(d)).

B. High-temperature RF characterization of AlN/sapphire devices

This study fully confirms the results reported in literature about the behavior of AlN/sapphire-based SAW devices up to 700°C (Refs. 10 and 14) and extends them to temperatures as high as 1000°C . Indeed, as shown in Fig. 3, the investigated delay lines exhibit a large and quasi-linear sensitivity to the temperature in the whole considered temperature range, with TCF values equal to $-71 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ and $-12 \text{ ppb}/^\circ\text{C}^2$ for the first and second order, respectively, the reference temperature being 20°C . Moreover, the potential of AlN/sapphire bilayer structure for SAW temperature sensing applications is strengthened by the fact that in the same time, IL are fairly constant with variations below 3 dB (Figs. 3 and 4). The initial increase of IL between room temperature and 500°C is consistent with the results presented in Ref. 10. It is followed by an unforeseen diminution: IL practically recover the initial value between 750°C and 850°C . One can assume that this phenomenon is related to

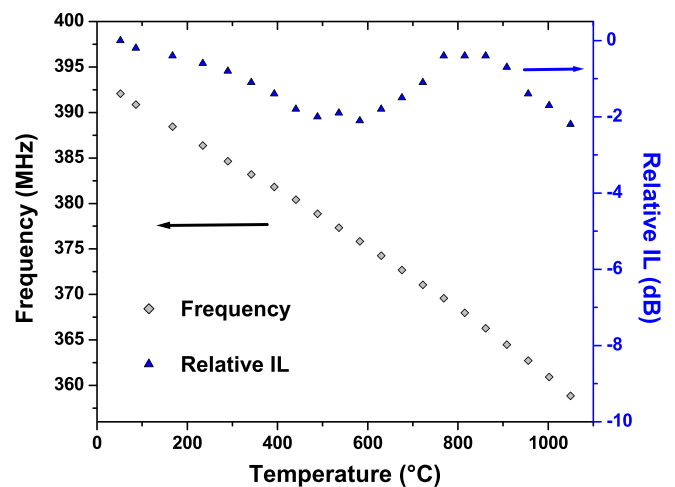


FIG. 3. Frequency-temperature law (grey diamonds) and IL evolution (blue triangles) of Ir/AlN/sapphire SAW delay lines during the 15 h-long heating between 20°C and 1050°C . IL values are given relatively to their level at room temperature. Operating frequencies and IL values were obtained from time-gated S_{21} measurements.

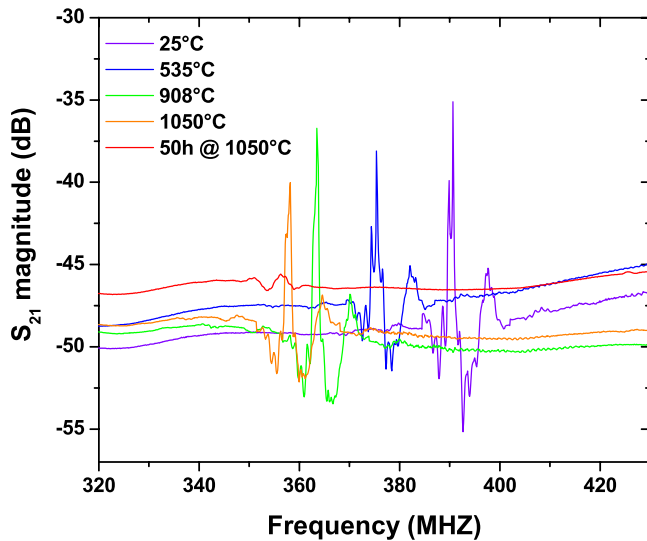


FIG. 4. Raw frequency responses (S_{21} magnitude) of an Ir/AlN/sapphire SAW delay line obtained at different temperatures: 25 °C, 535 °C, 908 °C, 1050 °C and after 50 h at this last temperature.

the fact that the continuous increase of K^2 with temperature described in Ref. 10 certainly goes on above 500 °C and maybe even accelerates. This improvement of K^2 with temperature can be explained, on one hand, by steady softening of AlN/sapphire bilayer structure—as evidenced by the quasi-constant negative TCF value. On the other hand, the significant difference between the expansion coefficients of AlN and sapphire causes an increasing stress in the AlN film when the temperature rises. Consequently, the piezoelectric coefficients of AlN thin films should increase with temperature, which was experimentally demonstrated up to 300 °C.¹⁹ At higher temperatures, in particular during the final plateau at 1050 °C, a permanent increase of IL can be observed, leading to the signal loss after 60 h at this extreme temperature. This phenomenon indicates a progressive deterioration of the device, which is confirmed by the frequency drift occurring during this temperature plateau (Fig. 5).

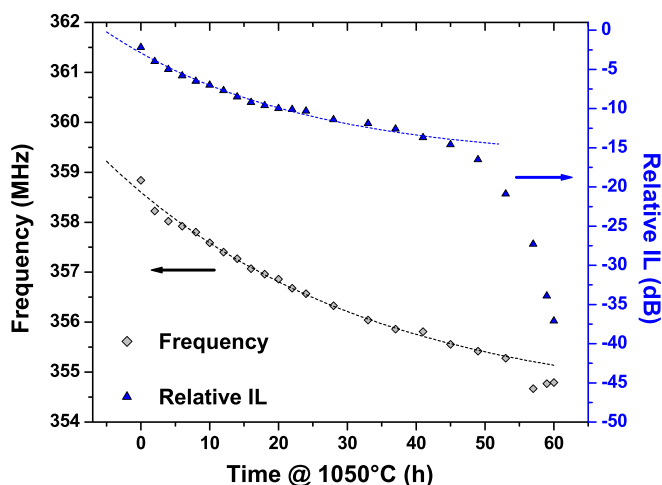


FIG. 5. Evolution with time of operating frequency (grey diamonds) as well as IL (blue triangles) during the final plateau at 1050 °C. Black and blue dashed curves are exponential decay fitting curves of the operating frequency and IL evolution, respectively. Operating frequencies and IL values were obtained from time-gated S_{21} measurements.

C. Material analyses

One clear reason of the final device failure can be directly seen on post-experiment SEM images. The Ir IDTs underwent agglomeration phenomena during the high-temperature exposure, which broke the electrical continuity of the transducers (Fig. 6(a)). This was expected as the temperature of the 60-h-long plateau, i.e., 1050 °C, is very close to the Tamman temperature of Ir, equal to 1080 °C. Tamman temperature gives a rough estimation of the onset temperature of volume diffusion phenomena in metals, which lead in a couple of hours to such agglomeration phenomena in thin films.²⁰ One can also note on SEM images the apparition of nanostructures on the surface of the substrate, especially close to the IDTs. Thus, surfaces located between two neighboring electrode fingers are fully covered by these nanostructures. Aloof from the IDTs, the surface of the substrate is formed of regular nanograins (Fig. 6(b)).

These results suggest the existence of an additional device degradation mechanism, consisting in an alteration of the AlN layer. EDXS analyses confirm this assumption, showing that the O-content in the AlN film dramatically increased during the experiment while the amount of nitrogen dropped (Fig. 7). With low-energy incident electrons (5 keV), the post-experiment N-content is even found to be null. If the energy is augmented to 20 keV, allowing the

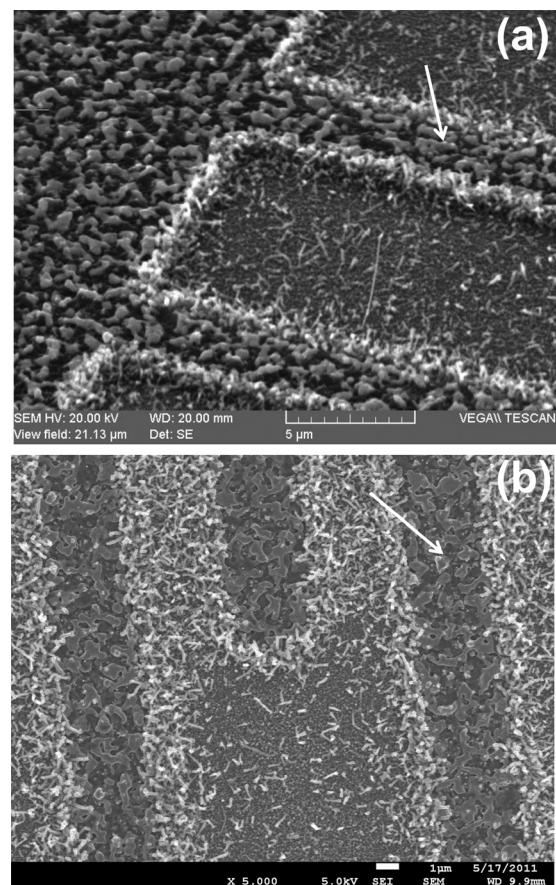


FIG. 6. Secondary electron SEM images of an Ir/AlN/Sapphire SAW device after the experiment: (a) tilted view, (b) plan view. The white arrows indicate the position of one finger electrode on each image for a better understanding.

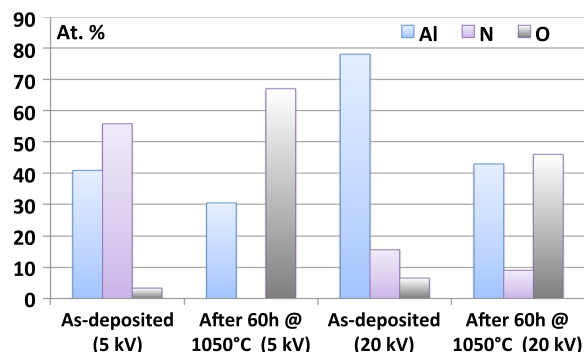


FIG. 7. Relative atomic compositions of the substrate before and after the experiment, determined by EDXS with 5 keV-electrons and 20 keV-electrons.

analysis of a deeper region, in exchange for a poorer accuracy in the determination of the quantities of light elements like O or N, then the N-content is close to 9%, to be compared with the initial measured level of about 15%. Note that these results are independent from the location of the examined areas—close or far away from the electrode fingers. Therefore, even under such low-O conditions (total pressure was 2.10^{-4} mbar), the AlN film surface underwent severe oxidation. Consequently, the nanostructures and nanograins visible on Fig. 6 are likely aluminum oxide of different microstructures.

A more accurate determination of the thickness and the microstructure of the oxide overlayer can be deduced from cross-sectional TEM images (Fig. 8). In zones located between neighboring electrode fingers, a 350 nm-thick oxide layer lying on the AlN film is clearly visible (Fig. 8(a)). It seems constituted of at least two parts (Fig. 8(b)). The upper part is identified as mainly amorphous Al_2O_3 (Fig. 8(c)). It corresponds to the nanostructures observed on SEM images (Fig. 6). The reason of the large concentration of these amorphous structures close to the electrode fingers is not clearly determined. The inner part, whose thickness is about 100 nm, is essentially textured $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fig. 8(d)). The electronic diffraction pattern of the highly textured AlN layer is also visible on this last figure. The nanograins visible in Fig. 6 aloof from the electrode fingers likely corresponds to this crystallized oxide layer.

D. Deterioration mechanisms during the plateau at 1050 °C

Based on these material analyses and the evolution of electrical parameters (IL and operating frequency) during the final plateau at 1050 °C (Fig. 5), a scenario leading to the device failure can be proposed. In particular, the IL evolution curve suggests that the device degradation takes place in two steps. Indeed, during the first 45 h at 1050 °C, IL evolution follows an exponential decay law, which means a progressive decrease of the degradation phenomena kinetics. Consequently, we assume that this first stage of the degradation is mainly related to the oxidation process underwent by the AlN layer. Actually, such kinetics is typical of oxidation processes, which are steadily hindered as the diffusion of O

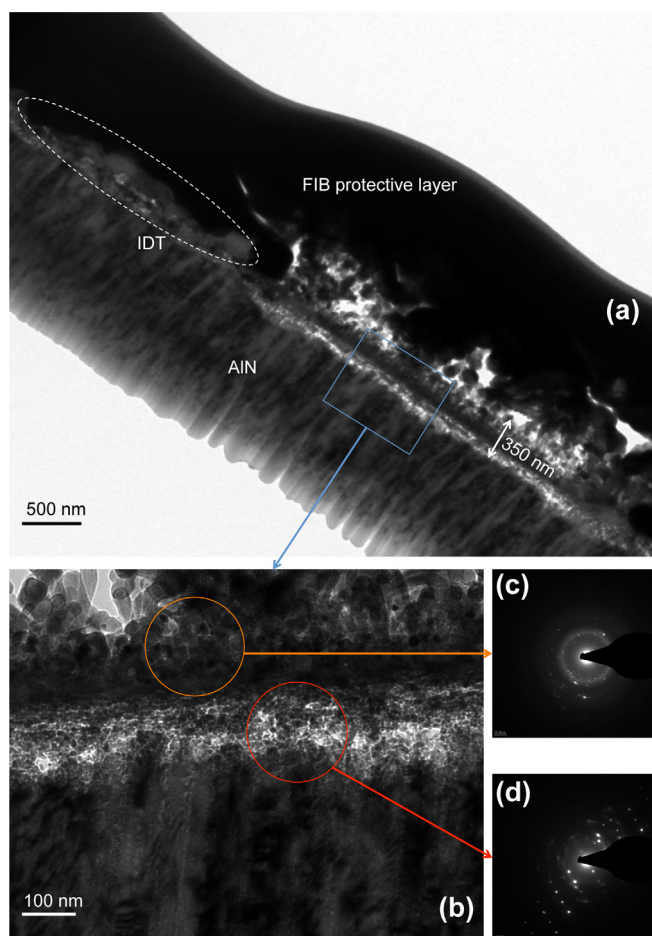


FIG. 8. (a) and (b) Cross-sectional TEM images of the device after the experiment. On top of the sample is visible the protective layer used to perform FIB cutting. (c) Electronic diffraction pattern of the upper part of the formed oxide overlayer. (d) Electronic diffraction pattern of the inner part of the formed oxide overlayer and the highly textured AlN layer.

atoms throughout the oxide overlayer becomes harder and harder with the increase of the oxide thickness.²¹ The drift towards lower operating frequencies, which follows an exponential decay law as well, with a similar time constant close to 40 h, is a confirmation of the prevalence of the oxidation process during the first stage of the degradation (Fig. 5). Obtaining lower operating frequencies means that the formed oxide layer is softer than both AlN and sapphire, which is consistent with its partly amorphous nature. The second part of IL evolution, occurring after 45 h at 1050 °C, with a brutal acceleration of the degradation leading to the signal loss 15 h later (Fig. 5), would be then mainly driven by the agglomeration phenomena taking place in the Ir IDTs. Note that agglomeration phenomena should not have a major impact on the operating frequency, the mass loading effect being unchanged. Thus, the exponential decay of the operating frequency, related to the ongoing oxidation process, continues during this second stage, except at the very end of the experiment, after 55 h at 1050 °C (Fig. 5). At this time, the signal magnitude was close to the noise level, preventing an accurate determination of the operating frequency.

According to this scenario, the oxidation process is not responsible of the device failure but precludes the aimed

sensor applications, at least at such extreme temperatures. In that case, AlN-based devices could only be considered if the AlN layer was protected from oxygen. In this context, Al₂O₃/IDT/AlN/sapphire or Al₂O₃/AlN/IDT/AlN/sapphire configurations are promising solutions to protect concurrently IDTs from agglomeration phenomena and the active piezoelectric area from any chemical aggression.^{22,23} Moreover, using such buried IDTs structures would significantly improve the electromechanical coupling coefficient.²⁴ For applications at lower temperatures, i.e., below 1000 °C, conventional IDT/AlN/Sapphire structures could be used for sensors applications, depending on the oxygen partial pressure and the aimed temperature range.

IV. CONCLUSION

In summary, AlN/sapphire SAW delay lines have been characterized at high temperatures under vacuum conditions. They showed a large and quasi-linear sensitivity to the temperature, as well as stable signals with variations below 3 dB during the 15-h-long heating from room temperature to 1050 °C. This combination makes AlN/sapphire bilayer structure a promising candidate for wireless SAW temperature sensing applications in harsh environments. However, despite the low-O conditions, a significant oxidation of the AlN film was evidenced by SEM, TEM, and EDXS. This phenomenon occurred during the 60-h-long plateau at 1050 °C and implied a regular increase of IL as well as operating frequency drift. AlN-based SAW devices can only be considered for the aimed applications if the targeted temperature range is lower than 1000 °C (depending on the O partial pressure) or if the active piezoelectric AlN layer is protected from oxygen, using buried electrodes configurations.

ACKNOWLEDGMENT

This work has been supported by the “Region Lorraine, CONTRAT DE PROJET ETAT-REGION 2007–2013; Pôle de Recherche Scientifique et Technologique. Matériaux, Energie, Procédés, Produits: Matériaux fonctionnels micro-et nanostructurés pour la réalisation de micro-et nano-systèmes.”

- ¹R. Fachberger, G. Bruckner, R. Hauser, and L. Reindl, in *Proceedings of IEEE International Frequency Control Symposium* (2006), p. 358.
- ²M. P. da Cunha, R. J. Lad, T. Moonlight, G. Bernhardt, and D. J. Frankel, *Proc.-IEEE Ultrason. Symp.* **2008**, 205.
- ³T. Aubert, J. Bardong, O. Elmazria, G. Bruckner, and B. Assouar, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* **59**, 194 (2012).
- ⁴R. Fachberger, G. Bruckner, R. Hauser, C. Ruppel, J. Biniash, and L. Reindl, *Proc.-IEEE Ultrason. Symp.* **2**, 1223 (2008).
- ⁵M. P. da Cunha, R. J. Lad, T. Moonlight, S. Moulzolf, A. Canabal, R. Behanan, P. M. Davulis, D. Frankel, G. Bernhardt, T. Pollard, and D. F. McCann, *Proc. IEEE Sens.* **2011**, 614.
- ⁶J. Hornsteiner, E. Born, G. Fischerauer, and E. Riha, in *Proceedings of IEEE International Frequency Control Symposium* (1998), p. 615.
- ⁷D. Damjanovic, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **3**, 469 (1998).
- ⁸N. D. Patel and P. S. Nicholson, *NDT Int.* **23**, 262 (1990).
- ⁹O. Ambacher, M. S. Brandt, R. Dimitrov, T. Metzger, M. Stutzmann, R. A. Fisher, A. Miehler, A. Bergmaier, and G. Dollinger, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 3532 (1996).
- ¹⁰T. Aubert, O. Elmazria, B. Assouar, E. Blampain, A. Hamdan, D. Genève, and S. Weber, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* **59**, 999 (2012).
- ¹¹C. Caliendo, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4851 (2003).
- ¹²M. B. Assouar, O. Elmazria, P. Kirsch, P. Alnot, V. Mortet, and C. Tiusan, *J. Appl. Phys.* **101**, 114507 (2007).
- ¹³C. M. Lin, T. T. Yen, V. V. Felmetzger, M. A. Hopcroft, J. H. Kuypers, and A. P. Pisano, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 083501 (2010).
- ¹⁴G. Bruckner, J. Bardong, R. Fachberger, E. Forsén, and D. Eisele, in *Proceedings of IEEE International Frequency Control Symposium* (2010), p. 499.
- ¹⁵T. Aubert, O. Elmazria, B. Assouar, L. Bouvot, M. Hehn, S. Weber, M. Oudich, and D. Geneve, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* **58**, 603 (2011).
- ¹⁶J. Bardong, G. Bruckner, G. Franz, R. Fachberger, and A. Erlacher, in *Proceedings of IEEE International Frequency Control Symposium* (2009), p. 28.
- ¹⁷M. Lisker, T. Hur'yeva, Y. Ritterhaus, and E. P. Burte, *Surf. Coat. Technol.* **201**, 9294 (2007).
- ¹⁸T. Aubert, M. B. Assouar, O. Legrani, O. Elmazria, C. Tiusan, and S. Robert, *J. Vac. Sci. Technol. A* **29**, 021010 (2011).
- ¹⁹R. Farrell, V. R. Pagán, A. Kabulski, S. Kuchibhatla, J. Harman, K. R. Kasarla, L. E. Rodak, J. Hensel, P. Famouri, and D. Korakakis, *High Temperature Annealing Studies on the Piezoelectric Properties of Thin Aluminum Nitride Films* (Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 2007), Paper No. 1052-DD06-18.
- ²⁰R. M. Tiggelaar, R. G. P. Sanders, A. W. Groenland, and J. G. E. Gardeniers, *Sens. Actuators, A* **152**, 39 (2009).
- ²¹H. C. Kang, S. H. Seo, J. W. Kim, and D. Y. Noh, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1364 (2002).
- ²²O. Legrani, O. Elmazria, A. Bartaszyte, T. Aubert, and A. Talbi, *Proc.-IEEE Ultrason. Symp.* 2102 (2012).
- ²³T. Aubert, O. Elmazria, B. Assouar, L. Bouvot, and M. Oudich, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 203503 (2010).
- ²⁴C. Caliendo, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 033505 (2008).

A Numerical Method to Derive Accurate Temperature Coefficients of Material Constants From High-Temperature SAW Measurements: Application to Langasite

Pascal Nicolay and Thierry Aubert

Abstract—The design of wireless SAW sensors for high-temperature applications requires accurate knowledge of the constitutive materials' physical properties in the desired temperature range. In particular, it is crucial to use reliable temperature coefficients of the stiffness, piezoelectric, dielectric, and expansion constants of the propagation medium to achieve correct simulations of the considered devices. Currently, the best-suited piezoelectric material for high-temperature SAW applications is langasite (LGS). Unfortunately, the available coefficients do not allow for precise prediction of the temperature dependence of LGS-based SAW devices above 300°C. A novel method, based on a simulated annealing algorithm coupled with a Rayleigh wave simulation program, was developed to find optimal LGS temperature coefficients. This approach has proven to yield accurate results up to at least 800°C.

I. INTRODUCTION

THE need for passive wireless sensors able to operate at very high temperature is steadily growing. SAW technology constitutes a promising way to meet this need. The best results so far have been obtained with sensors based on langasite ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$; LGS). Recently, a SAW signal was recorded up to 1140°C [1] and a first commercial sensor able to operate above 800°C for long-time periods was developed [2]. Accurate simulations at high temperatures are now needed to enable the design of even better SAW sensors. Unfortunately, such simulations are currently impossible to perform because the first- and second-order temperature coefficients of the material constants (stiffness, piezoelectric, dielectric, and expansion constants) of LGS are not precisely known. Several groups worldwide have engaged in efforts to measure the first- [3] and second-order [4]–[6] temperature coefficients of LGS. It is also possible to extract third-order coefficients from the data published in [7]. However, none of the published sets of coefficients (which significantly differ from each other) allow for a precise prediction of the behavior of SAWs on LGS at temperatures higher than 300°C [8]–[10].

Manuscript received March 2, 2013; accepted June 19, 2013. This work was partly funded within the COMET program, coordinated by the Austrian Research Promotion Agency (FFG).

P. Nicolay is with Carinthian Tech Research AG, Villach/St. Magdalen, Austria.

T. Aubert is with Université de Savoie, Laboratoire SYMME, Annecy-le-Vieux, France.

DOI <http://dx.doi.org/10.1109/TUFFC.2013.2804>

To overcome this current limitation, we developed a new computer-assisted method to derive optimized temperature coefficients of LGS material constants. This method yielded excellent results up to at least 800°C and is described in the following section.

II. PRINCIPLES OF THE METHOD

The basic idea of the method is to start from the best set of available temperature coefficients and to then tune it to optimally fit the available experimental data (i.e., to reduce the distance or error between simulated and experimental data). For this purpose, simulated annealing (SA) was chosen as an algorithm to optimize the set of temperature coefficients because of its ability to avoid local minimums and converge efficiently toward the optimum of a given multivariable function in a large search space [11]. In our case, a SA function readily available in the Matlab environment (The MathWorks Inc., Natick, MA) was used [12]. The function was only slightly modified to comply with our needs. The number of variables was changed, as was the calculation formula for the initial guess. The latter was modified in order for the calculation to start from a chosen set of values. The SA function generated new sets of test-coefficients to be used by a specific calculation program (SCP) to compute the corresponding simulated data and the resulting global error. The error was fed back into the SA function, thus enabling the optimization process to run adequately. The SCP was also developed in Matlab environment (R2011b). Once provided with the stiffness, piezoelectric, dielectric, and expansion constants, as well as the respective temperature coefficients, the SCP allowed for calculating the temperature coefficient of delay (TCD) and the fractional frequency change (FFC) for Rayleigh modes whatever the cut, propagation direction, and temperature. The SCP was based on the well-known Campbell and Jones method [13]. A full description of the calculation steps can also be found elsewhere [14].

To ensure good convergence toward the global minimum, it is important to use relevant experimental data. These data must be accurate and diverse. Ideally, they are measurements of various physical quantities, each of them dependent on the coefficients to be optimized. For instance, SAW velocities (or the associated FFC) can be measured on different crystal cuts. Accordingly, we used the FFCs

measured in a wide temperature range for five different LGS crystal cuts [8], [15], [16]. The Euler angles of the cuts were (0, 22, 31), (0, 90, 0), (0, 138.5, 26.6), (0, 144, 24), and (0, 22, 90). The FFC was provided for Rayleigh modes on the first four cuts, and for shear horizontal (SH) mode on the fifth cut. It was decided to use the first three cuts as targets for the optimizer and the two remaining cuts to subsequently test and validate the optimized set of coefficients. Note that the selected experimental data were obtained using low-thickness transducers ($h/\lambda \sim 0.6\%$). Consequently, the electrodes had a negligible influence on the temperature behavior of the considered devices. In our case, this was an important point for proper derivation of accurate temperature coefficients of LGS material constants. Indeed, the electrodes were not simulated in the SCP.

To define the optimization starting point, the SCP was used to test all available sets as well as combinations of them. The best results were obtained using the combination of stiffness, piezoelectric, and dielectric constants (and temperature coefficients) from Bungo *et al.* [5] with the expansion coefficients from Krausslich *et al.* [6] (see Fig. 1). As mentioned before, the SCP was used to 1) compute the FFC of the three target cuts in the 20°C to 800°C range for each new set of coefficients, 2) compare the simulated and experimental results, and 3) compute the error. To reduce computation time, the following special property of the TCD on LGS cuts was used: it was experimentally observed that the TCD evolution with temperature is linear on LGS cuts. As a consequence, the FFC is parabolic. It is therefore possible to compute the whole FFC plot in a desired temperature range by calculating only a very limited number of TCD values in the range of interest, then linearly fitting the results and properly integrating the obtained linear equation. In our case, one point was calculated every 100°C, from -50°C to +850°C. The computation was made on a standard commercial Fujitsu desktop computer (Fujitsu Ltd., Tokyo, Japan), equipped with an Intel Core i5-2500 CPU (Intel Corp., Santa Clara, CA), clocked at 3.3 GHz. About 30 s were needed per iteration (i.e., to calculate the three cuts in the whole temperature range for each new set of test coefficients). At the end of each iteration, a mean squared error (MSE) was calculated for each of the three cuts. The total error to be minimized was simply taken as the sum of the three MSE(s). The error was steadily and quickly reduced over the first 500 iterations (see thick black line in Fig. 2). The algorithm managed to further reduce the error over the next 2000 iterations. It finally reached a plateau after 3000 iterations.

In addition, a first useful step before running the optimization was to slightly change the different coefficients and then use the SCP to evaluate the effect on the simulated results. This helped to select the coefficients with the greatest impact for optimization and thus further reduce the computing effort. If needed, the coefficients with less impact might be optimized in a second step to fine-tune

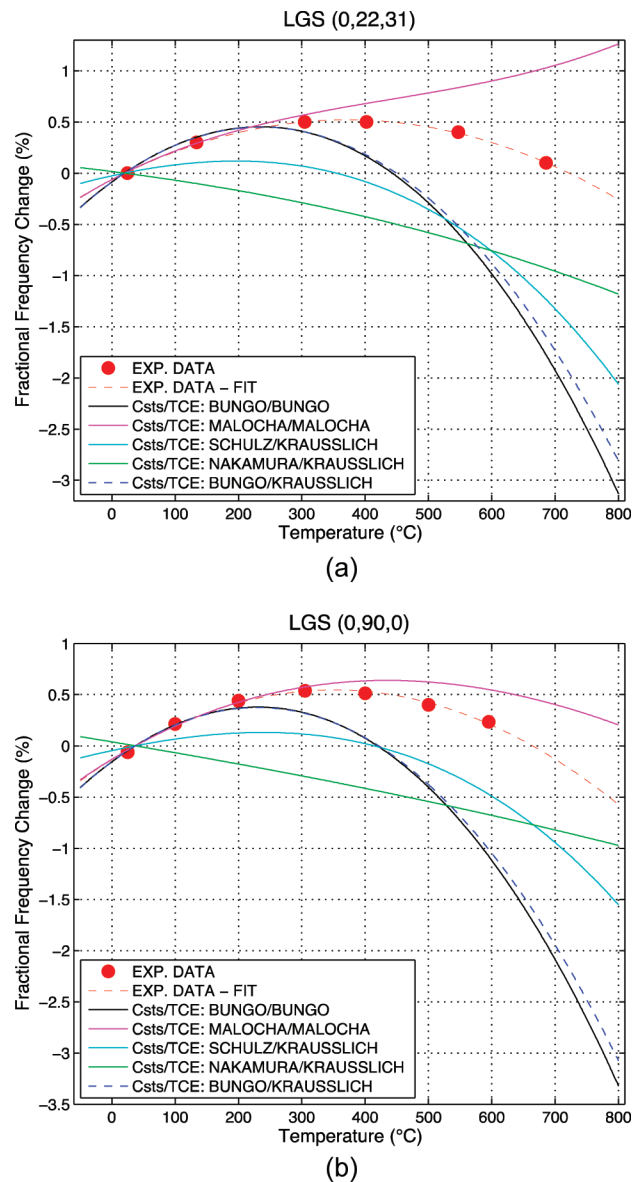


Fig. 1. Simulated results for langasite (LGS) cuts (a) (0, 22, 31) and (b) (0, 90, 0), obtained with different sets of published material constants (Csts) and temperature coefficients of expansion (TCEs).

the results. Practically, the optimization was performed on the first- and second-order temperature coefficients of the independent stiffness constants (TCS) only— c_{11} , c_{13} , c_{14} , c_{33} , c_{44} , and c_{66} in the case of LGS. Indeed, it was observed that the temperature coefficients of the piezoelectric and dielectric constants do not significantly alter the FFC in the 20°C to 800°C temperature range. It was also observed that an optimization conducted on both the stiffness constants and expansion coefficients did not yield significantly better results than the ones conducted on the stiffness coefficients alone, although the convergence is a bit faster (see thin red line in Fig. 2). Because it is not necessary to modify the expansion coefficients to obtain a good reduction of the error, it was decided not to alter the expansion coefficients at all.

TABLE I. OPTIMIZED SET OF LANGASITE MATERIAL CONSTANTS.

	Material constants @ 20°C	First order (ppm/°C)		Second order (ppb/°C ²)	
		This study	Bungo <i>et al.</i>	This study	Bungo <i>et al.</i>
c_{11} ($\times 10^{10}$ N/m ²)	18.89	-65	-57.54	-39	-82.65
c_{13} ($\times 10^{10}$ N/m ²)	10.15	-84	-81.61	-86	-68.1
c_{14} ($\times 10^{10}$ N/m ²)	1.442	-304	-307.5	88	95.34
c_{33} ($\times 10^{10}$ N/m ²)	26.83	-105	-104.0	-55	-89.61
c_{44} ($\times 10^{10}$ N/m ²)	5.33	-63	-57.39	-80	-130.5
c_{66} ($\times 10^{10}$ N/m ²)	4.237	-29	-7.576	-23	-119.4
e_{11} (C/m ²)	-0.4371	469.8		-428.5	
e_{14} (C/m ²)	0.1039	-713.8		1594	
$\varepsilon_{11}/\varepsilon_0$	19.05	134.5		118	
$\varepsilon_{33}/\varepsilon_0$	51.81	-787.0		658.6	
α_{11}	—	5.20		6.7	
α_{33}	—	3.72		1.1	
ρ (kg/m ³)	5764				

Stiffness, piezoelectric, permittivity, and density constants are from Bungo *et al.* [5], as were temperature coefficients for piezoelectric and permittivity parameters. Temperature coefficients of stiffness were determined within this study. Temperature coefficients of expansion are from Krausslich *et al.* [6].

III. RESULTS AND DISCUSSION

The obtained coefficients are presented in Table I. They are optimized temperature coefficients of the Bungo *et al.* stiffness constants [5]. They must be used in conjunction with the Bungo *et al.* values for the piezoelectric and permittivity parameters (constants and temperature coefficients), as well as the Krausslich *et al.* values for the temperature coefficients of expansion [6]. All of these coefficients are also presented in Table I.

Note that the only significant discrepancy between the optimized first-order coefficients and the original ones from Bungo *et al.* is for c_{66} . However, for the second-order coefficients, the difference is much higher. Because the constants and higher-order coefficients constitute a coherent whole, it is possible that in Bungo *et al.*, a significant

measurement error on c_{66} has generated a cascade of errors in the second-order coefficients. This will be analyzed further in future work.

As can be seen in Fig. 3, there is an excellent agreement between the experimental data and the simulated results obtained with the new set of coefficients for the cuts (0, 22, 31) and (0, 138.5, 26.6). This certainly can be seen as a direct consequence of the optimization procedure. Indeed, both presented cuts were used as targets for the optimizer.

The results presented in Fig. 4 for the cuts (0, 144, 24) and (0, 22, 90) definitely confirm the quality of the obtained constants. Both plots were indeed calculated *a posteriori* for cuts that were not considered in the optimization process.

Because no Rayleigh wave can propagate along the (0, 22, 90) direction, another software package (COM/FEMSDA) developed by Hashimoto [17] was slightly modified and used to compute the SH-SAW characteristics in the desired temperature range. Again, simulations fitted the experimental results almost perfectly.

However, the agreement between experimental and simulated results is not as good in the (0, 90, 0) case, although this cut was also taken as an optimization target (see Fig. 5). This cut was actually the limiting factor that prevented the optimizer from further reducing the error toward zero. It is suggested that the lack of perfect convergence might be linked to the imperfection of the experimental data themselves. This will be verified in future work. A confirmation of the latter hypothesis would indicate that the optimization procedure could also be used to check *a posteriori* the quality of experimental data obtained for new cuts.

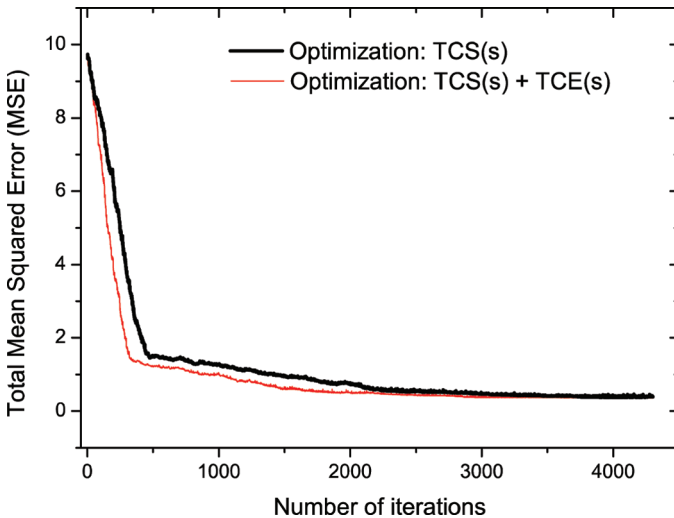


Fig. 2. Error reduction versus number of iterations – thick black line: optimization of the temperature coefficients of stiffness (TCSs) only; thin red line: simultaneous optimization of the TCSs and temperature coefficients of expansion (TCEs).

IV. CONCLUSION

A new set of temperature coefficients of LGS material constants was numerically derived. To do so, an SA

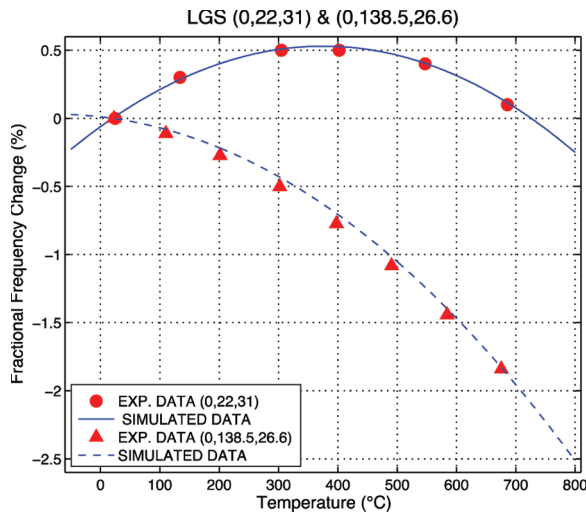


Fig. 3. Experimental results versus simulated results obtained with the optimized set of the temperature coefficients of stiffness (TCSs), for the cuts (0, 22, 31) and (0, 138.5, 26.6). Both cuts were used as targets for the optimizer.

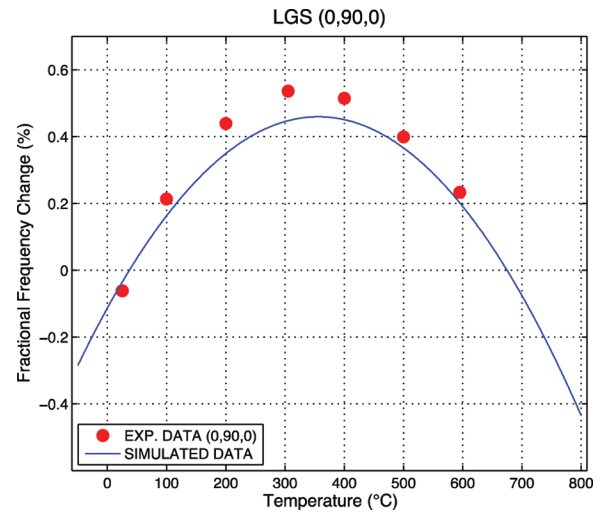


Fig. 5. Experimental results versus simulated results obtained with the optimized set of the temperature coefficients of stiffness (TCSs) for the cut (0,90,0).

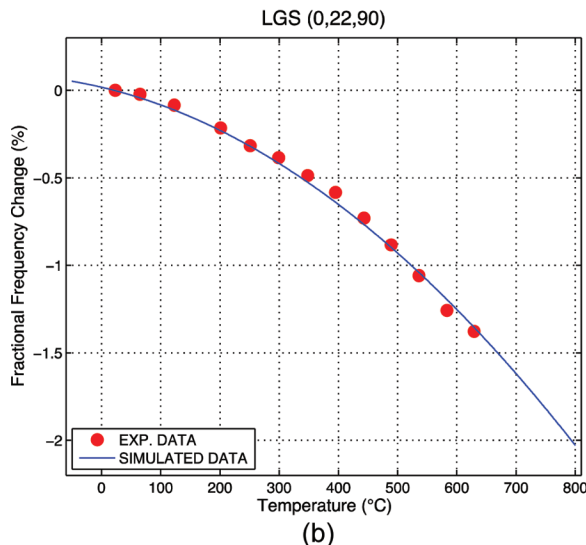
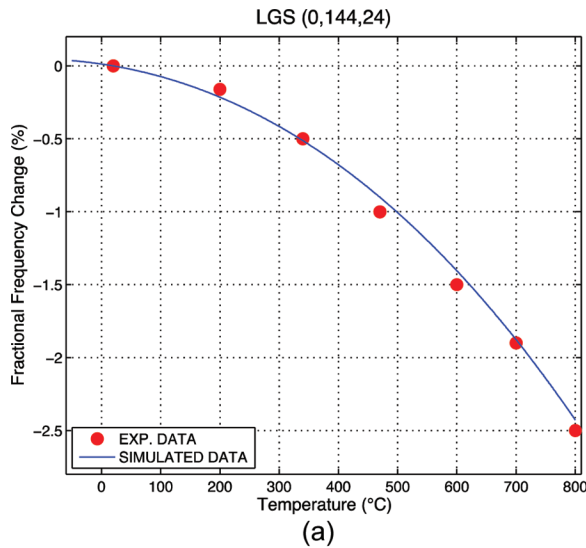


Fig. 4. Experimental results versus simulated results obtained *a posteriori* with the optimized set of the temperature coefficients of stiffness (TCSs), for the cuts (a) (0, 144, 24) and (b) (0, 22, 90).

function, generating new sets of test-coefficients, was coupled to an SCP that enables the calculation of Rayleigh modes' characteristics throughout any temperature range. The final set resulting from the SA optimization procedure yielded excellent results. Accurate simulations of the temperature dependence of various Rayleigh and SH-SAW LGS cuts were performed between the ambient and 800°C.

In addition, the scope of the method used to derive this new set of temperature coefficients can be much larger. It basically makes it possible to easily derive accurate temperature coefficients from imperfect measurements, once the measurements are numerous and diverse enough. This might be of great interest for other scientific communities having to deal with high-temperature materials and applications.

Future work will include the search of optimized parameters for other SAW crystal materials as well as multilayered SAW substrates. The convergence process will also be thoroughly studied. Among other studies, it will be verified whether the optimizer converges toward the same global minimum when starting from another set of initial parameters.

REFERENCES

- [1] T. Aubert, J. Bardong, O. Elmazria, G. Bruckner, and B. Assouar, "Iridium interdigital transducers for high-temperature surface acoustic wave applications," *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, vol. 59, no. 2, pp. 194–197, Feb. 2012.
- [2] Environetix Technology Corp. (2013, Feb.) EVHT-100 wireless temperature sensor system. [Online]. Available: <http://www.envionetix.com/products-solutions/evht-100-wireless-temperature-sensor-system/>
- [3] N. Nakamura, M. Sakamoto, H. Ogi, and M. Hirao, "Elastic constants of langasite and alpha quartz at high temperatures measured by antenna transmission acoustic resonance," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 83, no. 7, art. no. 073901, 2012.
- [4] D. C. Malocha, M. P. Da Cunha, E. Adler, R. C. Smythe, S. Frederick, M. Chou, R. Helmbold, and Y. S. Zhou, "Recent measurements of material constants versus temperature for langatate, langanite

- and langasite,” in *Proc. IEEE Int. Frequency Control Symp.*, 2000, pp. 200–205.
- [5] A. Bungo, C. Jian, K. Yamaguchi, Y. Sawada, R. Kimura, and S. Uda, “Experimental and theoretical analysis of SAW properties of the langasite substrate with Euler angle $(0^\circ, 140^\circ, \theta)$,” in *Proc. IEEE Ultrasonics Symp.*, 1999, pp. 231–234.
- [6] J. Kräusslich, S. Höfer, U. Zastrau, N. Jeutter, and C. Baetz, “Temperature dependence of lattice parameters of langasite single crystals,” *Cryst. Res. Technol.*, vol. 45, no. 5, pp. 490–492, 2010.
- [7] M. Schulz and H. Fritze, “Electromechanical properties of langasite resonators at elevated temperatures,” *Renew. Energy*, vol. 33, no. 2, pp. 336–341, 2008.
- [8] T. Aubert, F. Sarry, O. Elmazria, L. Bouvot, B. Assouar, P. Nicolay, and M. Hehn, “Extraction of COM parameters on Pt/LGS for high-temperature SAW sensor,” in *Proc. IEEE Ultrasonics Symp.*, 2008, pp. 820–823.
- [9] S. Sakharov, N. Naumenko, A. Zabelin, and S. Zhgoon, “Characterization of langasite for application in high temperature SAW sensors,” in *Proc. IEEE Ultrasonics Symp.*, 2011, pp. 2289–2292.
- [10] M. Weihnacht, A. Sotnikov, H. Schmidt, B. Wall, and R. Grünwald, “Langasite: High temperature properties and SAW simulations,” in *Proc. IEEE Ultrasonics Symp.*, 2012, pp. 1549–1552.
- [11] D. Bertsimas and J. Tsitsiklis, “Simulated annealing,” *Stat. Sci.*, vol. 8, no. 1, pp. 10–15, 1993.
- [12] X. S. Yang, (2013, Feb.) Simulated annealing for constrained optimization. [Online]. Available: http://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/29739-simulated-annealing-for-constrained-optimization/content/sa_demo.m
- [13] J. J. Campbell and W. R. Jones, “A method for estimating optimal crystal cuts and propagation directions for excitation of piezoelectric surface waves,” *IEEE Trans. Sonics Ultrason.*, vol. SU-15, no. 4, pp. 209–217, 1968.
- [14] D. Royer and E. Dieulesaint, *Elastic Waves in Solids*, vol. 1, Berlin, Germany: Springer, 2010.
- [15] J. Bardong, T. Aubert, N. Naumenko, G. Bruckner, S. Salzmann, and L. M. Reindl, “Experimental and theoretical investigations of some useful langasite cuts for high-temperature SAW applications,” *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, vol. 60, no. 4, pp. 814–823, Apr. 2013.
- [16] M. Pereira da Cunha, R. J. Lad, T. Moonlight, S. Moulzolf, A. Canabal, R. Behanan, P. M. Davulis, D. Frankel, G. Bernhardt, T. Pollard, and D. F. McCann, “Recent advances in harsh environment acoustic wave sensors for contemporary applications,” in *Proc. IEEE Sensors*, 2011, pp. 614–617.
- [17] K. Hashimoto, *Surface Acoustic Wave Devices in Telecommunications*. Berlin, Germany: Springer, 2000.



Pascal Nicolay was born in Metz, France, in 1977. He received an Engineering Diploma in 2001 from the Ecole Supérieure en Génie des Systèmes Industriels (INPL, Nancy, France). In 2004 and 2007, respectively, he received an M.Sc. degree and a Ph.D. degree in physics from Nancy I University. His Ph.D. work was dedicated to the development of various SAW sensors, with a focus on low-pressure monitoring and high-temperature applications. Before joining the Laboratoire de Physique des Milieux Ionisés et Applications (now

part of the Institut Jean Lamour) in 2005, he worked for three years as a Chargé d'affaires for the French Innovation Agency (ANVAR/OSEO). After receiving his Ph.D. degree, he worked for three years as a Product Designer for TDK-EPCOS before joining Carinthian Tech Research (CTR, Villach, Austria) as an R&D project manager. He is currently in charge of the development of various industrial sensors based mostly on SAW technology.



Thierry Aubert was born in Epinal, France in 1975. He studied physics at the University of Strasbourg, where he received the M.Sc. degree in 1998. In 1999, he passed the Agrégation de Physique, a highly competitive French national exam. He then worked for 7 years as a high school teacher in physics and chemistry. Starting in 2007, he was with the Institut Jean Lamour, Nancy, France, where he received the Ph.D. degree in 2010. His research work was focused on the choice of materials for high-temperature SAW applica-

tions. He studied, in particular, the possibility of using AlN/sapphire bilayer structures for such applications. Between November 2010 and July 2011, he was with CTR, Villach, Austria, where he obtained new results by achieving *in situ* electrical characterization of langasite and AlN-based SAW devices in high-temperature environments, up to temperatures above 1100°C. Since then, he has been with the Université de Savoie, Annecy, France, where he was recruited as an associate professor. His current research activities concern the determination of relevant langasite properties for high-temperature SAW applications, surface degradation of langasite in high-temperature air environment, thermoelastic effects in Pt IDTs, and the use of Ir/Rh alloys as thin films to make high-temperature IDTs.

AlN/IDT/AlN/Sapphire SAW Heterostructure for High-Temperature Applications

Ouarda Legrani, Thierry Aubert, Omar Elmazria, Ausrine Bartasyte, Pascal Nicolay, Abdelkrim Talbi, Pascal Boulet, Jaafar Ghanbaja, and Denis Mangin

Abstract—Recent studies have evidenced that Pt/AlN/Sapphire surface acoustic wave (SAW) devices are promising for high-temperature high-frequency applications. However, they cannot be used above 700 °C in air atmosphere as the Pt interdigital transducers (IDTs) agglomerate and the AlN layer oxidizes in such conditions. In this paper, we explore the possibility to use an AlN protective overlayer to concurrently hinder these phenomena. To do so, AlN/IDT/AlN/Sapphire heterostructures undergo successive annealing steps from 800 °C to 1000 °C in air atmosphere. The impact of each step on the morphology, microstructure, and phase composition of AlN and Pt films is evaluated using optical microscopy, scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM), X-ray diffraction (XRD), and secondary ion mass spectroscopy (SIMS). Finally, acoustical performance at room temperature of both protected and unprotected SAW devices are compared, as well as the effects of annealing on these performance. These investigations show that the use of an overlayer is one possible solution to strongly hinder the Pt IDTs agglomeration up to 1000 °C. Moreover, AlN/IDT/AlN/Sapphire SAW heterostructures show promising performances in terms of stability up to 800 °C. At higher temperatures, the oxidation of AlN is more intense and makes it inappropriate to be used as a protective layer.

Index Terms—AlN, high temperature, platinum interdigital transducers (IDTs), protective layer, surface acoustic wave (SAW).

I. INTRODUCTION

BECAUSE they can be remotely interrogated while being passive, surface acoustic wave (SAW) devices have been intensively studied in the last 15 years to achieve wireless SAW sensors for a variety of industrial applications taking place between 200 °C and 1000 °C that cannot be addressed by wired sensors. In this context, one of the main challenges to overcome concerns the choice of the constitutive materials. Regarding

the piezoelectric substrate, the most promising results were obtained so far with langasite [$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (LGS)]. In particular, Pereira da Cunha *et al.* operated an LGS-based SAW device for more than 5 months at 800 °C [1], while Aubert *et al.* measured a signal coming from a similar device up to 1140 °C [2]. However, LGS is limited by relatively high propagation losses, especially at high frequencies, which confines the operating frequency of high-temperature wireless LGS-devices to the several hundreds of megahertz range [3], [4]. Moreover, as many oxides, LGS suffers from O losses (accompanied by Ga ones) when placed at high temperature in low-oxygen environment [2], [5]. Finally, LGS even shows weaknesses in air atmosphere when the temperature comes close to 1000 °C. In such conditions, local defects appear on the substrate surface, notably modifying the performance of SAW devices [6]. Thus, it is necessary to find alternatives to LGS for specific applications. Recent studies have shown that AlN/Sapphire is a promising piezoelectric structure for high-temperature SAW applications [7]–[12], even in the gigahertz range [13], [14]. However, the oxidation of AlN prohibits the use of this structure above 700 °C in air [11]. Atmospheres containing much lower levels of oxygen can also be a problem at higher temperatures [12]. Consequently, AlN-based devices may only be considered for such applications if the AlN layer is protected from oxygen.

Concerning interdigital transducers (IDTs), Pt-based electrodes are commonly used for high-temperature SAW applications because of the noble character of Pt. However, 100-nm-thick Pt thin films agglomerate at temperatures higher than 700 °C [1], [15]. Pereira da Cunha *et al.* significantly increased the performance of Pt-based IDTs by the use of Pt–Rh alloys and Pt–Rh–ZrO₂ nanocomposites [1]. This strategy consists in adding impurities in the Pt film to hinder diffusion phenomena that drive agglomeration. The lifetime of pure Pt electrodes can also be increased by the use of a protective overlayer. Firebaugh *et al.* found that the lifetime of Pt electrodes at 900 °C is multiplied by a factor 6 when protected by a 300-nm-thick alumina overlayer [16]. Pereira da Cunha *et al.* observed a significant decrease of the agglomeration kinetics of Pt-based IDTs using an ultra-thin SiAlON protective layer [1]. The protective overlayer plays at least two roles. First, it helps to mechanically fasten the Pt nanocrystallites constituting the IDTs. Second, it acts as a useful barrier against oxygen, as it was shown that oxygen plays a major role in the agglomeration mechanisms [15], [16].

Consequently, the use of a protective overlayer in the case of Pt/AlN/Sapphire SAW devices would have two benefits: on the

Manuscript received February 15, 2015; accepted March 21, 2016. Date of publication April 4, 2016; date of current version June 1, 2016.

O. Legrani is with the Institut Jean Lamour (IJL), UMR 7198, Université de Lorraine-CNRS, Vandoeuvre-lès-Nancy 54506, France, and with the LMOPS, CentraleSupélec, Université de Paris-Saclay, Metz 57070, France, and also with the LMOPS, CentraleSupélec, Université de Lorraine, Metz 57070, France (e-mail: ouarda.legrani@supelec.fr).

T. Aubert is with the LMOPS, CentraleSupélec, Université de Paris-Saclay, Metz 57070, France, and with the LMOPS, CentraleSupélec, Université de Lorraine, Metz 57070, France, and also with the Laboratoire SYMME, Université Savoie Mont Blanc, Annecy-le-Vieux 74944, France.

O. Elmazria, A. Bartasyte, P. Boulet, J. Ghanbaja, and D. Mangin are with the Institut Jean Lamour (IJL), UMR 7198, Université de Lorraine-CNRS, Vandoeuvre-lès-Nancy 54506, France.

P. Nicolay is with Carinthian Tech Research (CTR AG), Villach/St. Magdalen 9524, Austria.

A. Talbi is with the LIA LEMAC/LICS—IEMN, UMR 8520, EC Lille-CNRS, Villeneuve d'Ascq 59652, France.

Digital Object Identifier 10.1109/TUFFC.2016.2547188

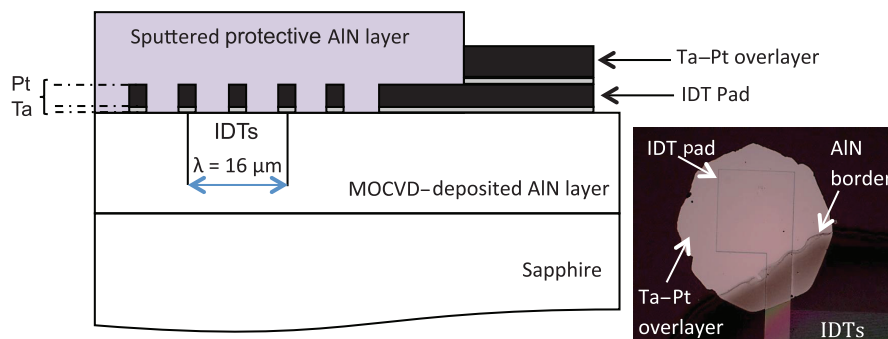


Fig. 1. (Left) Profile schematics of the AlN/IDT/AlN/Sapphire heterostructure and (right) plan optical image of the IDT pad area.

one hand, protect the AlN layer from oxidation, and hinder Pt IDTs agglomeration on the other hand.

The aim of the present study is to determine the potential of AlN itself as a protective layer. To do so, AlN/IDT/AlN/Sapphire heterostructures underwent a high-temperature cycle made of successive annealing steps at temperatures ranging from 800 °C to 1000 °C in air atmosphere. The effects of high temperature exposure on the morphology, microstructure, phase composition, and acoustical performance of the samples are then studied and discussed.

II. EXPERIMENTAL PROCEDURE

The initial bilayer structure was composed by a 1- μm -thick smooth (002) AlN film ($R_{\text{rms}} = 8\text{\AA}$), heteroepitaxial on C-plane Sapphire substrate by metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) technique (supplied by MTI Corp., Richmond, CA). We then deposited 10-nm-thick tantalum as an adhesion layer and 120-nm-thick platinum films as electrodes by sputtering method. IDTs were structured by a standard photolithography process and ion beam etching. The spatial period of the IDTs was 16 μm ($kh_{\text{AlN}} = 0.39$). The IDTs center spacing, acoustic aperture, and finger width to space ratio were 65λ , 27λ , and 1:1, respectively. The SAW propagation path was along the X -direction of the Sapphire substrate. A 1- μm -thick AlN protective overlayer was finally deposited by RF magnetron sputtering. The pressure in the chamber was $2 \times 10^{-1}\text{Pa}$ (1:4 of N_2 :Ar) and the power injected in the plasma was 170 W. The distance target substrate was fixed at 80 mm and the temperature substrate was 400 °C. These parameters were used to obtain a crystallized c-oriented AlN protective layer. Such a microstructure was aimed for two reasons. First, crystallized protective layers are preferred to amorphous ones as the latter could contain porosity that makes the oxygen diffusion easier. Second, the use of a c-oriented overlayer results in the increase of the piezoelectric AlN relative thickness (h/λ), and thus in a potential reinforcement of the heterostructure piezoelectric properties. During sputtering, the pads of IDTs were masked to keep an access for electrical measurements thereafter. Thus, as illustrated in Fig. 1, the pads were not protected by the AlN overlayer. To increase the lifetime of the connection pads regarding agglomeration phenomena, the thickness of the IDTs was increased in these areas by a second deposition of Ta (10 nm)–Pt (120 nm) layer [16].

Some protected and unprotected devices were electrically characterized up to 600 °C in air atmosphere using a network analyzer (PNA 5230a, Agilent Technologies Inc., Santa Clara, CA, USA) and an RF prober station (S-1160, Signatone Corp., Gilroy, CA, USA) equipped with an S-1060 series Signatone thermal chuck to control temperature between 20 °C and 600 °C. To withstand high temperature, the used RF probes (Z Probe SussMicrotech) were modified by adding a water-cooling system.

The protected and unprotected devices were annealed in air in six successive steps: 2 h at 800 °C (first step), 10 h at 800 °C (second step), 2 h at 900 °C (third step), 10 h at 900 °C (fourth step), 2 h at 1000 °C (fifth step), and finally 10 h at 1000 °C (sixth step). After each annealing step, the samples were cooled down to room temperature and the frequency response S_{21} of the devices was measured with a network analyzer. The morphology of the Pt IDTs and the AlN overlayer were observed by optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM-FEI XL30 S-FEG), respectively. Phase composition and microstructures were obtained by X-ray diffraction (XRD) in Bragg–Brentano geometry (Bruker D8 advance— $\text{CuK}\alpha_1$: $\lambda = 1.54056\text{\AA}$) and transmission electronic microscopy (TEM-FEI CM200). Chemical elements' depth profiles were obtained using secondary ion mass spectroscopy (SIMS-Cameca IMS-7F equipment).

III. RESULTS AND DISCUSSION

One of the main results of this study is related to the capability of the AlN overlayer to hinder IDTs agglomeration. First signs of IDTs degradation are clearly visible after the fourth annealing step (12 h at 800 °C + 12 h at 900 °C) on unprotected devices [Fig. 2(a)]. The density and size of delaminated areas grow up during the two last annealing steps at 1000 °C, while electrode fingers steadily agglomerates, so that the electrodes are totally damaged at the end of the whole annealing cycle. Regarding the protected AlN/IDT/AlN/Sapphire heterostructures, no IDTs deterioration was observed after a complete cycle of high-temperature annealing (12 h at 800 °C + 12 h at 900 °C + 12 h at 1000 °C): no delamination and no agglomeration phenomena of platinum film occurred [Fig. 2(b)]. This result highlights the effectiveness of AlN used as an overlayer to enlarge the lifetime of pure Pt IDTs at high temperatures up to 1000 °C.

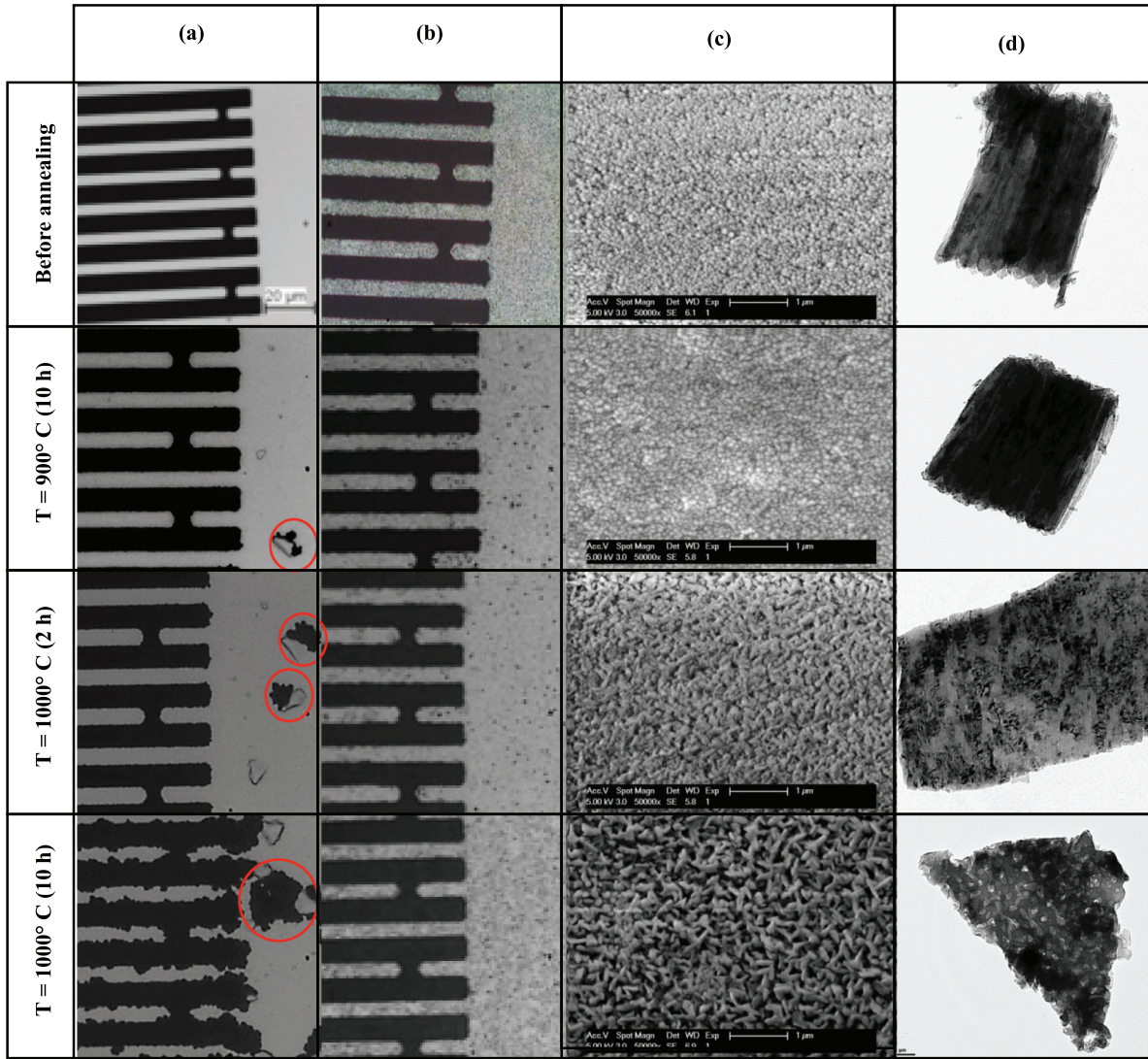


Fig. 2. Optical images of (a) unprotected IDTs and (b) AlN-protected ones, (c) SEM images of the AlN overlayer surface, and (d) cross-sectional TEM images of the AlN protective layer. Before annealing, after the fourth (10 h at 900 °C), fifth (2 h at 1000 °C), and sixth (10 h at 1000 °C) annealing steps.

The evolution of the AlN overlayer morphology throughout the successive annealing steps can be observed in Fig. 2(c). The top AlN surface of the as-deposited samples shows well-defined nanograins. Except from blurrier grain boundaries, no major change in the morphology can be observed after the annealing steps at 800 and 900 °C. This granular morphology disappears during the 2-h-long annealing step at 1000 °C. Regular grains are replaced by larger oblong structures and pores in between. The size of these structures and pores increases during the last annealing step at 1000 °C. The cross-sectional TEM images confirm these results, indicating that the microstructure of the AlN overlayer remains columnar after the four first annealing steps, to transform into the porous one during annealing at 1000 °C [Fig. 2(d)].

The $\theta/2\theta$ XRD spectrum of the nonannealed AlN/IDT/AlN/Sapphire points out that both AlN layers are highly (002)-textured (Fig. 3). One can also note the presence of a small peak at $2\theta = 37.8^\circ$ corresponding to the (110) α -Al₂O₃ (Sapphire) reflection, related to the presence of a native (crystallized) oxide

layer at the surface of the AlN inner layer as observed with SIMS as well (see further). Note that, the native oxide layers are generally amorphous [17]. However, in our case, it is likely that it crystallized during the AlN overlayer sputtering deposition thanks to the energy provided by this process to the surface atoms. No significant change in the XRD spectrum can be observed until the end of the fifth annealing step (2 h at 1000 °C). The intensity of the (002) and (004) AlN reflections decreases then dramatically during the last 10-h-long annealing step at 1000 °C, while a couple of α -Al₂O₃ peaks appear or get much stronger in the case of the (110) reflection. This result, together with the morphological and microstructural changes depicted in Fig. 2, indicates that the AlN overlayer oxidizes deeply at 1000 °C, the oblong structures revealed by SEM likely being α -Al₂O₃ grains.

Clarifications about the oxidation process undergone by each AlN layer were then obtained by SIMS (Fig. 4). Indeed, the over and inner AlN layers can be easily distinguished on SIMS depth profiles for two reasons. First, a native aluminum oxide

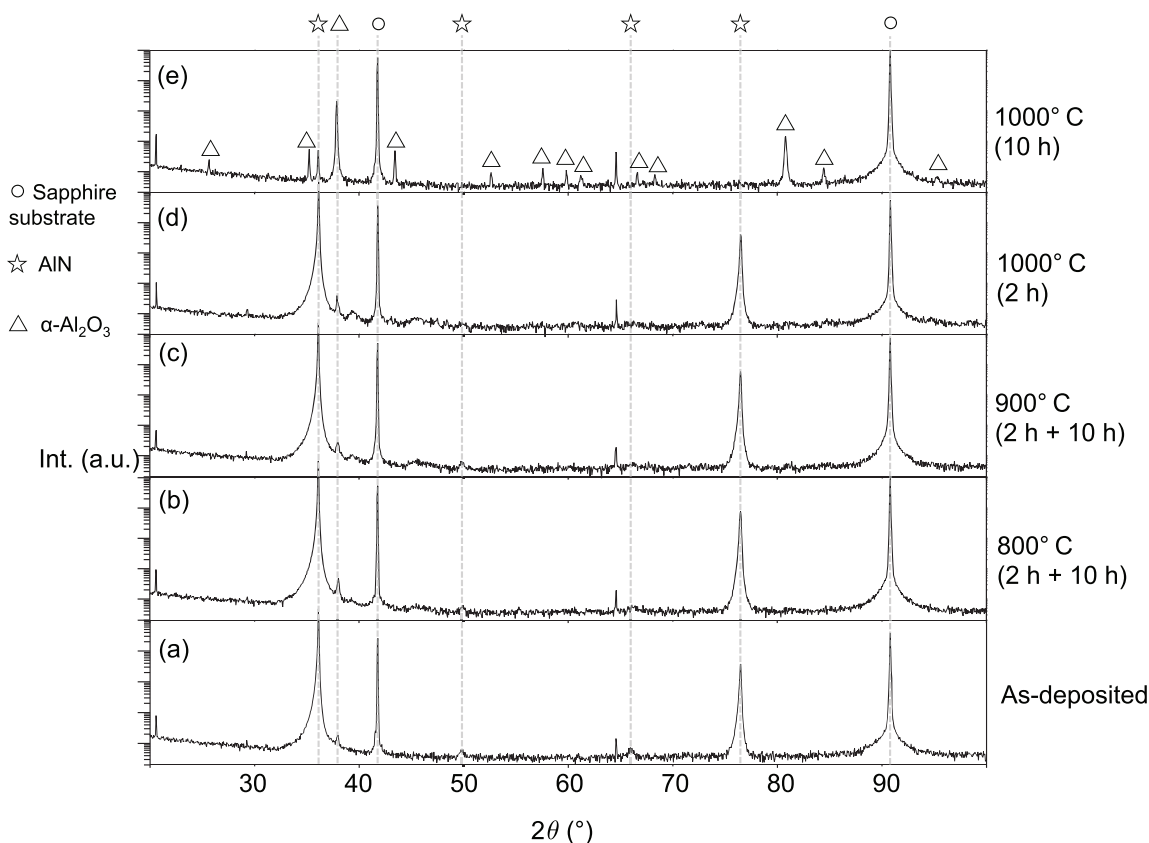


Fig. 3. $\theta/2\theta$ XRD spectra of the AlN/IDT/AlN/Sapphire heterostructure: (a) before annealing; (b) after the annealing steps at 800 °C; (c) after the annealing steps at 900 °C; (d) after the 2-h-long annealing step at 1000 °C; and (e) after the final 10-h-long annealing step at 1000 °C.

film is present at the interface in between them. Moreover, the O level is higher in the sputtered top layer than in the inner layer deposited by MOCVD [Fig. 4(a)].

At first sight, no major change can be observed in the chemical depth profiles obtained after the annealing steps at 800 °C [Fig. 4(b)]. However, it is known that an oxide overlayer with a thickness of some tens of nanometers should form in these conditions [11]. The SIMS analysis performed in the frame of this study aimed at comparing the respective behavior regarding oxidation of both AlN layers throughout the whole annealing process. Thus, it was necessary to conduct this analysis from the surface to the substrate (which means a thickness of at least 2 μm). Consequently, the profiles obtained during the first seconds of the analysis, corresponding to the samples extreme surface, are not so accurate. However, a deeper inspection of the onset of the SIMS analysis conducted on the reference sample [Fig. 4(a)] and the one annealed for 12 h at 800 °C [Fig. 4(b)] shows that the O-signal increases faster (compared to Al- and N-signals) in the second case. We assume that this phenomenon is related to the presence of this very thin oxide overlayer.

Subsequent SIMS analyses reveal that the oxidation process of the AlN top layer becomes significant after the fourth annealing step (10 h at 900 °C): the thickness of the oxide layer formed onto the surface of the AlN protective layer is roughly estimated to be about 200 nm, which is consistent with the literature [Fig. 4(c)] [11]. After the next annealing step (1000 °C for 2 h), this thickness has increased by 100 nm [Fig. 4(d)]. Finally,

when the annealing time at 1000 °C was increased to 10 h, the oxidation process accelerates dramatically, so that both AlN layers were almost completely oxidized, as expected regarding the XRD results [Fig. 4(e)].

According to the overall previous results, it seems that the oxidation mechanisms change when the temperature reaches 1000 °C. Up to 900 °C, a thin amorphous aluminum oxide layer forms on top of the AlN surface. The kinetics of this kind of oxidation is well known: the formed oxide overlayer acts as a diffusion barrier for the O_2 molecules coming from the atmosphere, so that the oxidation kinetics slows down gradually as the oxide layer gets thicker [18]. A major change occurs at 1000 °C with the apparition of pores inside the AlN layer. These pores make it easier for the atmospheric oxygen to diffuse and create new pores deeper inside the layer. This mechanism leads *in fine* to the complete oxidation of both AlN layers in a few hours. The apparition of pores is likely related to the successive heating-cooling steps undergone by the samples. Indeed, the mismatch between the thermal expansion coefficients (TCEs) of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (7.3 $\text{ppm} \cdot \text{K}^{-1}$) and AlN (5.3 $\text{ppm} \cdot \text{K}^{-1}$) results in tensile stress forming in the oxide layer during each cooling down that leads to the formation of cracks and then pores [19].

Regarding the experimental SAW measurements, the deposition of the AlN protective overlayer significantly decreased the room temperature performance of the devices. Indeed, one can observe that the insertion losses increased by 14 dB, while the passband became significantly narrower (Fig. 5).

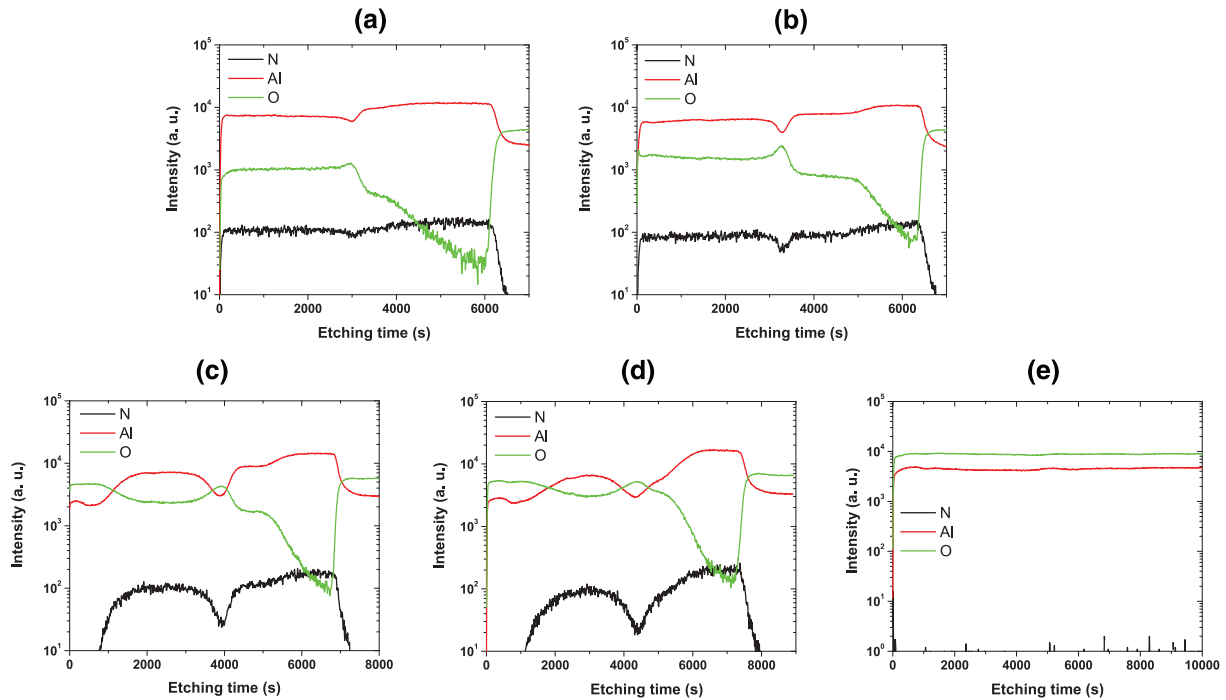


Fig. 4. SIMS chemical depth profiles of the AlN/IDT/AlN/Sapphire heterostructure: (a) before annealing; (b) after the annealing steps at 800 °C; (c) after the annealing steps at 900 °C; (d) after the 2-h-long annealing step at 1000 °C; and (e) after the final 10-h-long annealing step at 1000 °C.

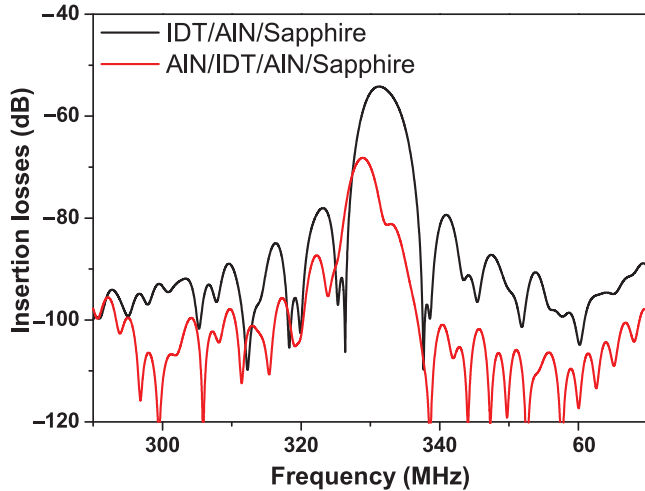


Fig. 5. Experimental S_{21} frequency responses of unprotected and AlN-protected SAW devices at 25 °C.

To understand this phenomenon, the evolution of the electromechanical coupling coefficient K^2 of the structure with the thickness of the AlN overlayer was computed using the well-known Campbell and Jones method [20] and the material constants found in [21]. K^2 initial value ($kh = 0.4$; without AlN overlayer) was found to be 0.06%, which is in excellent agreement with the former results from Tsubouchi and Mikoshiba [21] and Caliendo [22]. Then, K^2 steadily decreases to a minimum value of 0.03% when the AlN overlayer thickness reaches 1 μm ($kh_{\text{total}} = 0.8$), corresponding to the actual experimental value used in this study (Fig. 6). This result could explain the observed narrowing of the passband (Fig. 5). Beyond this thickness, K^2 increases to retrieve the initial value

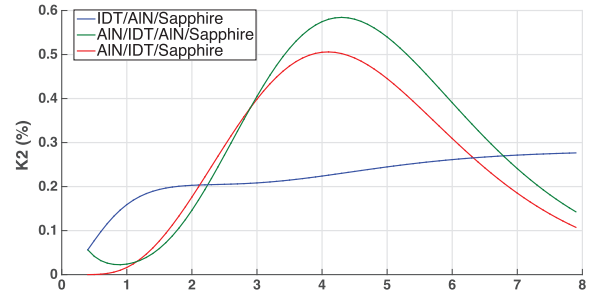


Fig. 6. Computed K^2 evolution with the total (AlN overlayer + AlN inner layer) AlN relative thickness (kh). Calculations were performed using the Campbell and Jones method and the Tsubouchi's material constants set [21]. Calculations start from a kh value of 0.4, corresponding to the initial situation (without AlN overlayer). Three configurations are taken into consideration depending on the IDTs position: IDTs above the AlN layers (blue), IDTs between the AlN layers and the Sapphire substrate (red), IDTs in between the AlN inner layer and overlayer (green) as in the actual heterostructure.

when the AlN overlayer thickness reaches 3 μm ($kh_{\text{total}} = 1.5$). Based on these calculations, it appears that the choice of the protective layer thickness was not appropriate from an electromechanical point of view. Note that this configuration (IDTs sandwiched between both AlN layers) gives higher K^2 values (up to 0.58%) for large overall AlN relative thicknesses, compared with the configurations where the IDTs are above the AlN layers or in between the AlN layers and the Sapphire substrate (Fig. 6).

Moreover, the experimental operating frequency shifted toward lower frequencies by 2.3 MHz after the AlN overlayer growth (Fig. 5). Calculations using the Tsubouchi AlN material constants [21] cannot explain this decrease in the SAW velocity (Fig. 7). Obviously, the use of identical material constants

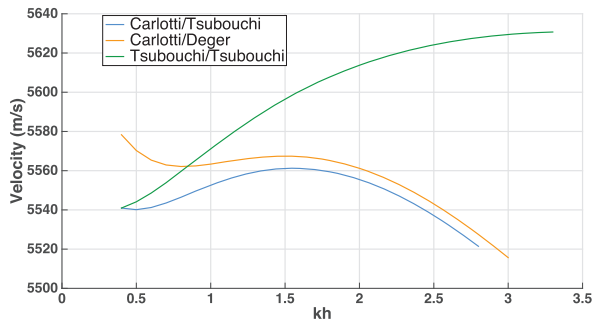


Fig. 7. Computed SAW velocity evolution with the total (AlN overlayer + AlN inner layer) AlN relative thickness (kh) in the AlN/IDT/AlN/Sapphire heterostructure. Calculations were performed using the Campbell and Jones method. Calculations start from a kh value of 0.4, corresponding to the initial situation (without AlN overlayer). First calculations were made using Tsubouchi's material constants' set [21] only. Then, Carlotti's material constants' set [23] was used for the sputtered AlN overlayer and Deger's one [24] for the epitaxial inner layer.

set for both AlN layers is not relevant regarding the different growth methods. This is confirmed by the SIMS measurements, which reveal that the sputtered AlN layer contains much more oxygen than the layer deposited by MOCVD [Fig. 4(a)]. Carlotti *et al.* measured the elastic constants' sets of sputtered AlN films containing different amounts of oxygen, showing that such AlN films become softer and softer when the oxygen content increases [23]. Regarding the epitaxial AlN inner layer, different elastic constants' sets can be found in the literature. We performed the simulations using two of these sets, from Tsubouchi and Mikoshiba [21] and Deger *et al.* [24] (the latter being very close to AlN single crystals' set [25]). Carlotti's and Deger's elastic constants' sets were completed with the AlN piezoelectric and dielectric constants coming from [21]. The calculations show that the observed qualitative behavior after the AlN overlayer deposition (i.e., a decrease in SAW velocity) can be retrieved using Carlotti's and Deger's constants' sets (Fig. 7). Quantitatively, the computed evolution in velocity is -16 m/s, whereas the observed experimental value is -37 m/s. Note that, the evolution of K^2 (described hereinabove) is unchanged when Tsubouchi's elastic constants are replaced by Carlotti's and Deger's ones (not shown here).

Both structures, with and without overlayer, exhibited a large and quasi-constant first-order temperature coefficient of frequency (TCF) close to -80 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ in the temperature range from 20 $^{\circ}\text{C}$ to 600 $^{\circ}\text{C}$ (Fig. 8). The evolution of the S_{21} parameter of the protected structure throughout the annealing cycle is shown in Fig. 9. The first annealing step induced a slight decrease in the insertion losses (not shown) that can be related to the recrystallization of the Pt IDTs [15].

One can observe that the frequency response of the protected device hardly changed after the second annealing step (10 h more at 800 $^{\circ}\text{C}$). This result is very promising. It shows that the use of an AlN protective layer could extend the stability range of AlN-based SAW devices up to 800 $^{\circ}\text{C}$ in air atmosphere. This improvement is obviously related to the stabilization of the pure Pt IDTs, regarding agglomeration phenomena. It is also related to the fact that the SAW properties are not significantly affected by the very thin oxide overlayer forming at the surface

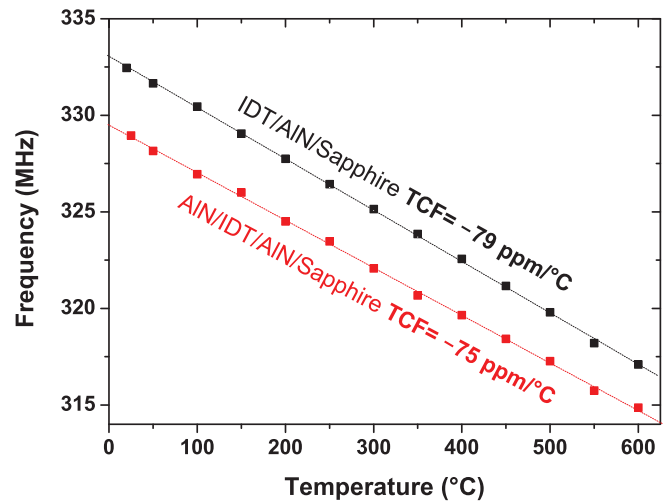


Fig. 8. Frequency-temperature dependencies of the unprotected and AlN-protected SAW devices. Dashed lines correspond to the linear fit of this experimental data.

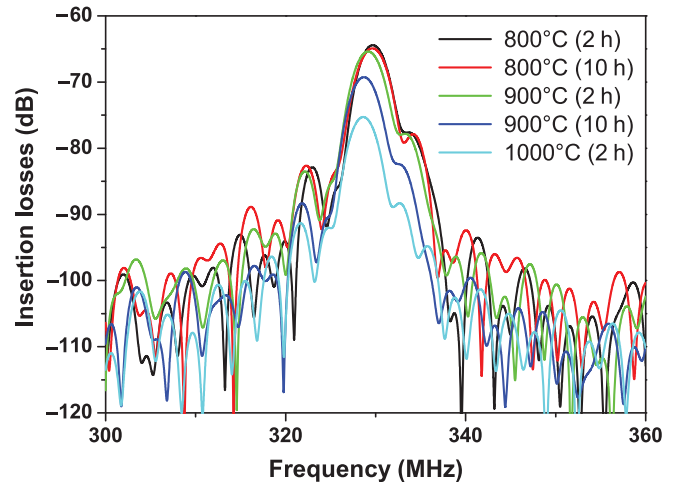


Fig. 9. S_{21} frequency response at room temperature of the heterostructure after different annealing steps.

of the AlN protective layer during the oxidation at 800 $^{\circ}\text{C}$. It will be necessary to check this result over long-term annealing periods.

After the next annealing steps at 900 $^{\circ}\text{C}$, the operating frequency shifts gradually toward lower frequencies, while insertion losses (IL) increases by 5 dB. These phenomena are likely related to the significant increase of the oxide overlayer thickness, as shown by the SIMS measurements. Finally, as expected regarding the material analyzes presented hereinabove, the deterioration of the device performance accelerates at 1000 $^{\circ}\text{C}$ leading to the signal loss after the final annealing treatment of 10 h at 1000 $^{\circ}\text{C}$. It has to be noted that the SAW measurements confirm that the unprotected structures deteriorate much quicker than the protected ones (Fig. 10). As an illustration, after the fifth annealing step (1000 $^{\circ}\text{C}$ for 2 h), the IL increase was only 10 dB in the case of AlN/IDT/AlN/Sapphire heterostructures compared to 17 dB in the case of the conventional IDT/AlN/Sapphire structure.

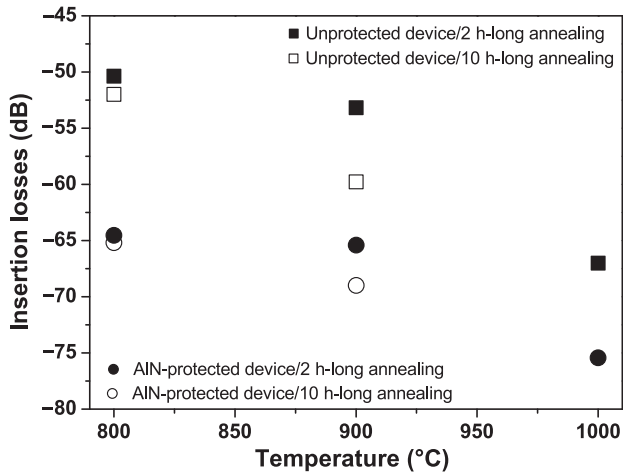


Fig. 10. Insertion losses values at room temperature of the unprotected and AlN-protected SAW devices after different annealing steps.

IV. CONCLUSION

The stability of AlN/IDT/AlN/Sapphire SAW heterostructures in air at high temperatures (800 °C – 1000 °C) has been investigated. It was demonstrated that the AlN protective layer inhibits the agglomeration phenomena of pure platinum electrodes even at 1000 °C. The SAW devices show a promising stability after 12 h at 800 °C. Longer annealing periods are ongoing to characterize more deeply the devices stability up to 800 °C. At higher temperatures, the SAW device performances are deteriorated by the gradual oxidation of the AlN top layer. The oxidation process dramatically accelerates at 1000 °C as pores appear inside the AlN overlayer. These pores could be related to the tensile stress undergone by the α -Al₂O₃ overlayer at each cooling sequence because of the TCE mismatch between α -Al₂O₃ and AlN. In summary, the AlN/IDT/AlN/Sapphire SAW heterostructures are very promising for high-temperature applications up to 800 °C. For applications at higher temperatures, it would be advantageous to replace the AlN overlayer by an oxide protective layer that would act as an efficient diffusion barrier against oxygen. This oxide layer should be chosen meticulously. Especially, its TCE should be close to the one of AlN.

REFERENCES

- [1] M. Pereira da Cunha, R. J. Lad, T. Moonlight, G. Bernhardt, and D. J. Frankel, "High temperature stability of langasite surface acoustic wave devices," in *Proc. IEEE Ultrason. Symp. (IUS'08)*, 2008, pp. 205–208.
- [2] T. Aubert, J. Bardong, O. Elmazria, G. Bruckner, and B. Assouar, "Iridium interdigital transducers for high-temperature surface acoustic wave applications," *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr., Freq. Control*, vol. 59, no. 2, pp. 194–197, Feb. 2012.
- [3] R. Fachberger, G. Bruckner, G. Knoll, R. Hauser, J. Biniash, and L. Reindl, "Applicability of LiNbO₃, langasite and GaPO₄ in high temperature SAW sensors operating at radio frequencies," *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr., Freq. Control*, vol. 51, no. 11, pp. 1427–1431, Nov. 2004.
- [4] M. Peireira da Cunha *et al.*, "Recent advances in harsh environment acoustic wave sensors for contemporary applications," in *Proc. IEEE Sensors Symp.*, 2011, pp. 614–617.
- [5] H. Seh and H. L. Tuller, "Defects and transport in langasite I: acceptor-doped (La₃Ga₅SiO₁₄)," *J. Electroceram.*, vol. 16, no. 2, pp. 115–125, 2006.
- [6] T. Aubert and O. Elmazria, "Stability of langasite regarding SAW applications above 800 °C in air atmosphere," in *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 2012, pp. 2098–2101.
- [7] T. Aubert, O. Elmazria, B. Assouar, L. Bouvot, and M. Oudich, "Surface acoustic wave devices based on AlN/Sapphire structure for high temperature applications," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, 2010, Art. no. 203503.
- [8] C.-M. Lin, T.-T. Yen, V. V. Felmetzger, M. A. Hopcroft, J. H. Kuypers, and A. P. Pisano, "Thermally compensated aluminium nitride Lamb wave resonators for high temperature applications," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, 2010, Art. no. 083501.
- [9] G. Bruckner, J. Bardong, R. Fachberger, E. Forsen, and D. Eisele, "Investigations of SAW delay lines on c-plane AlN/Sapphire at elevated temperatures," in *Proc. IEEE Int. Freq. Control Symp. (FCS'10)*, 2010, pp. 499–502.
- [10] C. Caliendo and P. M. Latino, "Characterization of Pt/AlN/Pt-based structures for high temperature, microwave electroacoustic devices applications," *Thin Solid Films*, vol. 519, pp. 6326–6329, 2011.
- [11] T. Aubert *et al.*, "Investigations on AlN/Sapphire piezoelectric bilayer structure for high-temperature SAW applications," *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr., Freq. Control*, vol. 59, no. 5, pp. 999–1005, May 2012.
- [12] T. Aubert *et al.*, "In situ high-temperature characterization of AlN-based surface acoustic wave devices," *J. Appl. Phys.*, vol. 114, 2013, Art. no. 014505.
- [13] E. Blampain, O. Elmazria, T. Aubert, B. Assouar, and O. Legrani, "AlN/Sapphire: A promising structure for high temperature and high frequency SAW devices," *IEEE Sensors J.*, vol. 13, no. 12, pp. 4607–4612, 2013.
- [14] R. Salut, A. Claudel, G. Martin, W. Daniau, D. Pique, and S. Ballandras, "Fabrication of a 4.4 GHz oscillator using SAW excited on epitaxial AlN grown on a Sapphire substrate," in *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 2013, pp. 267–270.
- [15] T. Aubert *et al.*, "Behavior of platinum/tantalum as interdigital transducers for SAW devices in high-temperature environments," *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr., Freq. Control*, vol. 58, no. 3, pp. 603–611, Mar. 2011.
- [16] S. L. Firebaugh, K. F. Jensen, and M. A. Schmidt, "Investigation of high-temperature degradation of platinum thin films with an in situ resistance measurement apparatus," *J. Microelectromech. Syst.*, vol. 7, no. 1, pp. 128–135, 1998.
- [17] J. Chaudhuri, L. Nyakiti, R. G. Lee, Z. Gu, J. H. Edgar, and J. G. Wen, "Thermal oxidation of single crystalline aluminum nitride," *Mater. Charact.*, vol. 58, nos. 8–9, pp. 672–679, 2007.
- [18] A. D. Katnani and K. I. Papatthomas, "Kinetics and initial stages of oxidation of aluminum nitride: thermogravimetric analysis and X-ray photoelectron spectroscopy study," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 5, pp. 1335–1340, 1987.
- [19] J. W. Lee, I. Radu, and M. Alexe, "Oxidation behavior of AlN substrate at low temperature," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 13, no. 3, pp. 131–137, 2002.
- [20] J. J. Campbell and W. R. Jones, "A method for estimating optimal crystal cuts and propagation directions for excitation of piezoelectric surface waves," *IEEE Trans. Sonics Ultrason.*, vol. SU-15, no. 4, pp. 209–217, 1968.
- [21] K. Tsubouchi and N. Mikoshiba, "Zero-temperature-coefficient SAW devices on AlN epitaxial films," *IEEE Trans. Sonics Ultrason.*, vol. SU-32, no. 5, pp. 634–644, Sep. 1985.
- [22] C. Caliendo, "Theoretical and experimental investigation of gigahertz-band, temperature-compensated electromechanical coupling configurations based on AlN films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 3, 2008, Art. no. 033505.
- [23] G. Carlotti, G. Gubbiotti, F. S. Hickernell, H. M. Liaw, and G. Socino, "Comparative study of the elastic properties of polycrystalline aluminium nitride films on silicon by Brillouin light scattering," *Thin Solid Films*, vol. 310, pp. 34–38, 1997.
- [24] C. Deger *et al.*, "Sound velocity of Al_xGa_{1-x}N thin films obtained by surface acoustic wave measurements," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, no. 19, pp. 2400–2402, 1998.
- [25] A. V. Sotnikov, H. Schmidt, M. Weihnacht, E. P. Smirnova, T. Y. Chemekova, and Y. N. Makarov, "Elastic and piezoelectric properties of AlN and LiAlO₂ single crystals," *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr., Freq. Control*, vol. 57, no. 4, pp. 808–811, Apr. 2010.



Ouarda Legrani was born in France. She received M.Sc degree in physics and materials science with the University Henri Poincaré of Nancy, Nancy, France and the Ph.D. degree in physics from the University of Lorraine, Nancy, France, in 2012 for her work on the heterostructure for isolated acoustic waves and potential application in harsh environments.

She was a Postdoctoral Fellow with the Institut Jean Lamour of Nancy, Nancy, France. Since September 2013, she has been an Associate Professor of Materials Processing with the Engineering School CentraleSupélec (one of France's leading engineering universities). Her research interests include growth of AlN:Sc material for high-temperature applications.



Thierry Aubert was born in Epinal, France, in 1975. He received the M.Sc. degree in physics from the University of Strasbourg, Strasbourg, France, in 1998, and the Ph.D. degree from the Institut Jean Lamour, Nancy, France, in 2010.

In 1999, he passed the Agrégation de Physique, a French national highly competitive exam. Then, he worked for seven years as a High School Teacher in physics and chemistry. His research work was focused on the choice of materials for high-temperature SAW applications. He studied in particular

the possibility to use AlN/Sapphire bilayer structure for such aim. Between November 2010 and July 2011, he was with the CTR, Villach, Austria, where he obtained new results by achieving *in situ* electrical characterization of langasite and AlN-based SAW devices in high-temperature environment, up to temperatures above 1100 °C. Since then, he has been an Associate Professor with the Université de Savoie, Annecy, France. His research interests include choice of materials for high-temperature SAW applications, determination of relevant langasite properties for high-temperature SAW applications, surface degradation of langasite in high-temperature air environment, thermoelastic effects in Pt IDTs, and the use of Ir/Rh alloys as thin films to make high-temperature IDTs.



Omar Elmazria was born in Casablanca in 1968. He received the M.S. degree in industrial computer science and optoelectronic conjointly from the University of Metz, Metz, France, University of Nancy I, Nancy, France, and the National Polytechnic Institute of Lorraine, Nancy, France, in 1993, and the Ph.D. degree in electronics from the University of Metz, in 1996.

In 1997, he joined the University of Nancy I, as an Associate Professor of Electronic and Communication Systems and as Professor in 2003.

He was the Head of the Micro and Nanosystems Group within the Institut Jean Lamour, Nancy, France. He has authored 120 papers published in refereed international journals and conference proceedings. His research interests include thin films for microelectromechanical system applications, surface-acoustic-wave devices for sensing applications, and high-frequency filter resonators based on layered structures, including diamond, AlN, and ZnO, microfluidic systems, wireless sensors, and so on.

Dr. Elmazria is a member of the Technical Program Committee of the IEEE International Ultrasonics Symposium, Co-Chairman and member of the Scientific Committee of the IEEE International Conference on Electronic and Measurement Instrumentation (ICEMI), and a member of the Institut Universitaire de France (IUF).



Ausrine Bartasyte was born in Lithuania in 1980. She received the bachelor's degree in chemistry from Vilnius University, Vilnius, Lithuania, and the Ph.D. degree in 2007.

She was with Grenoble INP, Grenoble, France, working on residual stresses and phase transition in epitaxial ferroelectric films of PbTiO₃. From 2008 to 2009, she was a Postdoctoral Research Assistant with the University of Oxford, Oxford, U.K., working on the crystal growth of LiNbO₃ – LiTaO₃ solid solutions. From 2009 to 2014, she was an Associate

Professor with the University of Lorraine, Nancy, France, and with the Institut Jean Lamour, working on synthesis and characterization of piezoelectric films. She spent her sabbatical leave with Harvard University, Cambridge, MA, USA. Since 2014, she has been Chair of Excellence of Labex ACTION with the Institute FEMTO-ST, Besançon, France. Her research interests include metal-organic CVD, films and crystals of alkaline niobates and their applications in acoustics and optics.



Pascal Nicolay was born in Metz, France, in 1977. He received the Engineering Diploma from the Ecole Supérieure en Génie des Systèmes Industriels (INPL), Nancy, France, in 2001, and the M.Sc. and Ph.D. degrees in physics from the University of Nancy I, Nancy, France, in 2004 and 2007, respectively.

Before joining the Laboratoire de Physique des Milieux Ionisés et Applications, Nancy, France (now part of the Institut Jean Lamour) in 2005, he worked for three years as a Chargé d'affaires with the French

Innovation Agency (ANVAR/OSEO). He worked for three years as a Product Designer with TDK-EPCOS before joining the Carinthian Tech Research (CTR), Villach, Austria, as an R&D Project Manager. He is currently in charge of the development of various industrial sensors based mostly on the SAW technology. His research interests include the development of various SAW sensors with a focus on low-pressure monitoring and high-temperature applications.



Abdelkrim Talbi received the M.S. degree in plasma, optics, electronics, and microsystems from the University of Metz, Metz, France, University of Nancy I, Nancy, France, and SupElec Metz, Metz, France, in 2000, and the Ph.D. degree from the University of Nancy I, Nancy, France, in 2003.

He is an Associate Professor with the Centrale Lille, Villeneuve-d'Ascq, France. He is a member of the International Laboratory LICS on Critical and Supercritical Phenomena in Functional Electronics, Acoustics, and Fluidics (formerly LIA LEMAC),

Villeneuve-d'Ascq, France. He has authored or coauthored more than 60 refereed publications and he is listed as coinventor of four patents. His research interests include invention, design, fabrication, characterization, and optimization of micro- and nanoelectromechanical system (MEMS/NEMS): microactuators (active materials); microacoustic waves and resonant MEMS physical and bio sensors; microacoustic phononic crystals for sensors; and microwave applications.



Pascal Boulet was born near Rennes, France, in 1967. He received the Ph.D. degree in solid-state chemistry (in the frame of the European program “Human Capability and Mobility”).

He performed his thesis work in the network composed of four different labs: Institute for Physical Chemistry, Vienna, Austria; the Department of Chemistry, Genova, Italy; the National Centre for Scientific Research of Demokritos, Athens, Greece; and the Institut des Sciences Chimiques de Rennes, Rennes, France. In 1998, he was with the University of Vienna, Vienna, Austria, for one year as a Postdoctorate, then he joined the Joint Research Center, European Commission–Institut for Transuranium Elements, Karlsruhe, Germany, for six years. He then spent six months with the Synchrotron ANKA, Institute for Nuclear Waste Disposal (INE) Beamline, Karlsruhe, Germany, and with the CNRS, Institut Jean Lamour, Nancy, France, in 2006. He is in charge of a platform called “centre de compétences XGamma” dealing for all X-ray and Mossbauer spectroscopy facilities for the institute. He has coauthored more than 100 papers published in refereed international journals and conference proceedings. His research interests include to look for new intermetallic phases showing interesting properties like magnetic ordering or superconductivity; to look for new quasicrystalline and approximant phases with rare earth; and characterization of thin film by XRD.



Jaafar Ghanbaja received the Ph.D. degree in science and materials engineering in 1988.

Since 1990, he has been providing material characterization studies by transmission electron microscopy (images: TEM, HRTEM, EELS, EFTEM, EDS, and electron diffraction) with the Institut Jean Lamour (IJL), Nancy, France.



Denis Mangin was born in Thionville, France, in 1960. He received the B.S. degree in computer science from the University of Nancy I, Nancy, France.

From 1990 to 2012, he was working on secondary ion mass spectroscopy (SIMS) with the “Centre de Recherches Petrographiques et Géochimiques,” Vandoeuvre, France. In 2012, he joined the Institut Jean Lamour, Nancy, France, as SIMS Manager.



Comparison between Ir, Ir_{0.85}Rh_{0.15} and Ir_{0.7}Rh_{0.3} thin films as electrodes for surface acoustic waves applications above 800 °C in air atmosphere



Amine Taguett^{a,*}, Thierry Aubert^{a,b}, Omar Elmazria^c, Florian Bartoli^a, Marc Lomello^b, Michel Hehn^c, Jaafar Ghanbaja^c, Pascal Boulet^c, Stéphane Mangin^c, Yong Xu^c

^a Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes (LMOPS), CentraleSupélec-Université de Lorraine, 57070 Metz, France

^b Laboratoire SYMME, Université Savoie Mont Blanc, 74944 Annecy-le-Vieux, France

^c Institut Jean Lamour (IJL), UMR 7198 Université de Lorraine-CNRS, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 June 2017

Received in revised form 30 August 2017

Accepted 18 September 2017

Keywords:

High-temperature

SAW

Ir-Rh electrodes

Multilayers film

ABSTRACT

In this paper, we investigate the suitability of Ir, Ir_{0.85}Rh_{0.15} and Ir_{0.7}Rh_{0.3} thin films as electrodes for surface acoustic waves (SAW devices) applications taking place above 800 °C in air atmosphere. As expected, all films oxidize from 800 °C in IrO₂ or Ir_xRh_{1-x}O₂ phase. The electrical properties of the latter remain compatible with the design of SAW devices, with a specific electrical resistance of 151 and 100 μΩ·cm for x = 0.7 and x = 0.85 respectively. Moreover, we observe that the Ir_xRh_{1-x}O₂ phase is much more stable regarding sublimation effect than the IrO₂ phase, highlighting the interest of alloying Ir with Rh for high-temperature applications. SAW devices based on langasite substrate and Ir_{0.85}Rh_{0.15} electrodes show a very good stability for at least several days at 800 °C in air. In the case of Ir_{0.7}Rh_{0.3} electrodes, this stability is extended to temperatures up to 900 °C.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Surface acoustic wave (SAW) sensors have a high innovation potential for use in high-temperature environments, owing to their large sensitivity to environmental conditions (temperature, pressure, strain or gas concentration), small size, and above all, the possibility to be wirelessly requested without battery or embedded electronics [1–4]. To develop such sensors, one of the main challenges to overcome is to grow highly conductive thin film electrodes, typically some hundred nanometers thick, able to withstand these harsh conditions and avoid any degradation related to agglomeration or oxidation phenomena.

In this context, various metallization structures have been previously considered and characterized. First studies were naturally made on platinum electrodes as this material shows an exceptional noble character, preventing oxidation phenomena. Moreover, the melting temperature of Pt, being equal to 1773 °C, seems high enough for SAW applications taking place below 1000 °C. However, 100 nm-thick Pt thin films undergo agglomeration phenomena from 700 °C, resulting in a final state consisting in a collection of

separate Pt beads [5]. Agglomeration phenomena are specific of thin films and are driven by atomic diffusion. Therefore, the smaller are the diffusion coefficients, the slower are agglomeration phenomena. Consequently, one relevant strategy, developed by Pereira da Cunha et al. consisted in using Pt-10%Rh alloys instead of pure Pt thin films, and then Pt-10%Rh/ZrO₂ nanocomposites. A spectacular increase in stability was observed. Thus, an LGS-based SAW device with Pt-10%Rh/ZrO₂ nanocomposites electrodes was operated for more than 5 months at 800 °C in air atmosphere [6]. In order to reach higher temperatures, Frankel et al. have developed new nanocomposite films based on Pt [7]. The best performances were obtained by the Pt-Al₂O₃ and Pt-Ni/Pt-Zr compositions which show a specific electrical resistance in the order of 200 μΩ·cm after annealing in air for 4 h in the temperature range from 1050 to 1150 °C. However, the long-term stability of these films was not studied. Another relevant work concerns Al-Ru alloys thin films [8]. The Al-Ru films were annealed between 600 °C and 900 °C under high vacuum conditions or under air atmosphere. The authors show that heat treatment under high vacuum conditions results in a strong reduction in the specific electrical resistance, which is in agreement with the films recrystallization observed by XRD measurements. The situation is different for the samples annealed in air. Indeed, except for the samples annealed at 600 °C for which a

* Corresponding author.

E-mail address: amine.taguett@supelec.fr (A. Taguett).

reduction in the specific resistance was noticed as well, the samples annealed at higher temperatures are not conductive at all anymore.

Another strategy that can be employed to thwart agglomeration phenomena consists in replacing Pt by another noble metal with a higher melting point, and thus lower diffusion coefficients. In this context, iridium, whose melting point is as high as 2440 °C, is an appropriate candidate. Indeed, pure Ir electrodes show a far better resistance to agglomeration phenomena than Pt electrodes under vacuum conditions [5,9]. The use of Ir electrodes is more problematic under air atmosphere as Ir oxidizes in IrO₂ in the vicinity of 800 °C. Nonetheless, IrO₂ remains yet a good electrical conductor, with a specific electrical resistance of 47 μΩ·cm [10], i.e. only one order of magnitude above that of conventional conductors such as Al or Cu, and still significantly lower than those of some Pt-based alloys or nanocomposite thin films. A more serious issue consists in the transformation of IrO₂ into volatile IrO₃ at higher temperatures. This phenomenon occurs between 800 and 900 °C [11]. However, Osamura et al. demonstrated that Ir-Rh alloys, used to make spark plugs with superior performance, show a far better resistance to sublimation caused by oxidation phenomena than pure Ir spark plug electrodes [12]. Consequently, Ir-Rh thin film electrodes could have a great potential for SAW applications taking place above 800 °C in oxidizing atmosphere. To check this assumption, we have conducted first investigations on Ir_xRh_{1-x} thin films ($x \leq 0.5$) at high temperatures [13]. This study reveals that after an annealing of four days at 800 °C under air atmosphere, these films oxidize to form Ir_xRh_{1-x}O₂ films. However, this phase exhibits a reasonable resistivity suitable for the targeted application, especially as the Ir rate is high ($\rho \approx 180 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ for $x = 0.5$).

In this context, the goal of the present study is to examine the behavior of the most promising Ir-rich compositions ($0.7 \leq x \leq 1$) above 800 °C in air atmosphere. In particular, we inspect carefully the interest of alloying Ir with Rh regarding the sublimation effect described hereinabove. In a second time, we investigate the reliability of SAW devices based on Ir_{0.7}Rh_{0.3} or Ir_{0.85}Rh_{0.15} electrodes and langasite (LGS) substrate during a 20 days-annealing period between 800 and 950 °C in air.

2. Experimental

Pure Ir thin films, as well as Ir_{0.85}Rh_{0.15} and Ir_{0.7}Rh_{0.3} multilayers thin films were deposited on (0°, 140°, 25°) LGS substrates by sputtering method. LGS was chosen for this study, focusing on electrode composition, as this piezoelectric material is known for its stability under high-temperature air atmosphere [14]. Moreover, the knowledge of the high-temperature physical constants set of LGS is currently rather good, allowing the design of efficient SAW devices [15]. A 10-nm thick tantalum adhesion layer was firstly deposited on these substrates. Concerning the multilayers films, the respective thickness of the pure Ir and Rh nanolayers alternatively sputtered was calculated in order to control the overall stoichiometry of the films. The thickness of all considered films was fixed to 120 nm. Thus, to obtain Ir_{0.85}Rh_{0.15} films, three 34 nm-thick Ir films were alternatively sputtered with three 6 nm-thick Rh layers. In the case of the Ir_{0.7}Rh_{0.3} films, six 14 nm-thick Ir films were alternatively sputtered with six 6 nm-thick Rh layers. The resistivity of all the as-deposited samples measured using four points method is about 14 μΩ·cm, and is independent from their composition.

Some samples then underwent three successive annealing periods at 800 °C: the first one lasted for 4 days and the next ones 7 days each. Some other samples underwent a 7 days-annealing period at 900 °C after the first 4 days-annealing process at 800 °C. After each annealing period, the morphology, the microstructure, the chemical composition associated to the nanostructure, and the electrical properties of the thin films were investi-

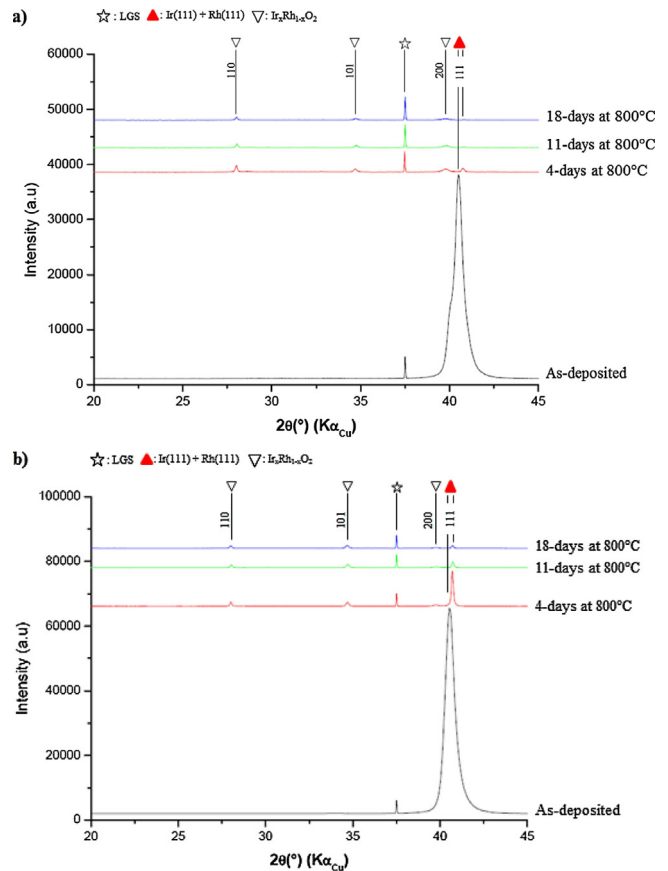


Fig. 1. XRD patterns of as-deposited and annealed Ir_{0.7}Rh_{0.3} (a) and Ir_{0.85}Rh_{0.15} (b) films.

gated by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) in Bragg-Brentano geometry, scanning transmission electron microscopy-energy dispersive X-Ray spectroscopy (STEM-EDS) and 4-points probe resistance measurements respectively.

Some other samples were processed using conventional photolithography and ion beam etching to carry out SAW delay lines with a wavelength of 24 μm. The devices underwent different annealing periods at temperatures ranging from 800 to 950 °C. The more severe annealing process consisted in twenty successive 24 h long annealing periods at four rising temperatures: 800 °C (day 1–5), 850 °C (day 6–10), 900 °C (day 11–15) and finally 950 °C (day 16–20). After each 1 day-annealing period, the morphology of the electrodes was observed by optical microscopy while the S₂₁ frequency response of the SAW devices was measured at room temperature using a network analyzer (PNA 5230a, Agilent Technologies Inc., Santa Clara, CA) and an RF probe station (PM5 Suss-Microtech).

3. Results and discussion

3.1. Impact of annealing on Ir_{0.7}Rh_{0.3} and Ir_{0.85}Rh_{0.15} thin films

θ-2θ XRD patterns of the Ir_{0.7}Rh_{0.3} and Ir_{0.85}Rh_{0.15} multilayers thin films obtained before and after the successive annealing periods at 800 °C are visible on Fig. 1. As-deposited samples are constituted by (111)-oriented nanograins as indicated by the broad peak at $2\theta = 40.5^\circ$. It is clearly visible in the case of the Ir_{0.7}Rh_{0.3} multilayers films that this signal is actually the sum of two close peaks, namely (111) Ir and (111) Rh reflexes. One can assume that in the case of Ir_{0.85}Rh_{0.15} multilayers thin films, the amount of Rh is so weak that the peak at 40.5° seems related to (111) Ir reflex

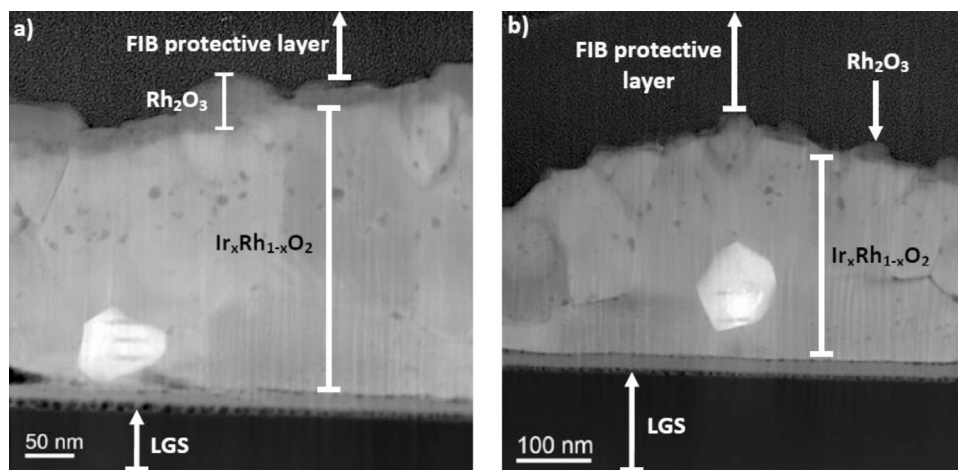


Fig. 2. Cross-section dark-field TEM image of the $\text{Ir}_{0.7}\text{Rh}_{0.3}$ (a) and $\text{Ir}_{0.85}\text{Rh}_{0.15}$ (b) films after a 4 days-annealing period at 800°C in air.

only. After the first 4 days-annealing period at 800°C , the $\text{Ir}_{0.7}\text{Rh}_{0.3}$ and $\text{Ir}_{0.85}\text{Rh}_{0.15}$ multilayers thin films are almost completely oxidized. Indeed, the peak corresponding to (111)-oriented Ir and Rh nanograins has almost totally vanished (and slightly moved to 41°) while new peaks have appeared. The latter can be identified as either IrO_2 or RhO_2 reflexes. It has to be noted that this oxidation process seems slightly more intense in the case of $\text{Ir}_{0.7}\text{Rh}_{0.3}$ films than for $\text{Ir}_{0.85}\text{Rh}_{0.15}$ ones. Thus, whereas the metallic phase has totally disappeared after 11 days at 800°C in the case of the $\text{Ir}_{0.7}\text{Rh}_{0.3}$ films, a weak peak corresponding to this phase subsists even after 18 days at this temperature in the $\text{Ir}_{0.85}\text{Rh}_{0.15}$ spectrum. This difference is currently unexplained.

Some additional information about the nanostructure of the oxidized films can be deduced from the TEM cross-section images (Fig. 2) and the associated X-mapping measurements (Fig. 3) obtained after the first 4 days-annealing period at 800°C . One can observe that the initial multilayers structure was completely lost during the annealing process. Instead, the new nanostructure is constituted by large grains whose typical length is 100 nm or more, overlooked by a very thin surface layer. Based on EDS measurements, it seems that these large grains contain Ir, Rh and O elements at the same time. Consequently, the new peaks appearing in the XRD spectrum after annealing process cannot likely be attributed to pure IrO_2 or RhO_2 phases. This result is confirmed by XRD measurements: by using the XRD data collected during this study and the one obtained during our previous study about $\text{Ir}_{0.1}\text{Rh}_{0.9}$, $\text{Ir}_{0.3}\text{Rh}_{0.7}$ and $\text{Ir}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}$ thin films [13], it appears that the lattice parameters of the oxidized phase follow well the Vegard law (Fig. 4). Consequently, we assume that this new phase can be identified as tetragonal $\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x}\text{O}_2$. The very thin layer at the surface of the film is completely Ir-depleted. Quantitative EDS measurements reveal the Rh_2O_3 nature of this layer. Such Rh_2O_3 surface layer was also observed on the annealed $\text{Ir}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}$ samples [13]. Its thickness seems to depend on the initial composition of the films: the larger the Rh initial rate, the thicker the Rh_2O_3 surface layer. Indeed, this thickness was 30 nm in the case of the $\text{Ir}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}$ films, whereas it is about 15 nm and 5 nm for the $\text{Ir}_{0.7}\text{Rh}_{0.3}$ and $\text{Ir}_{0.85}\text{Rh}_{0.15}$ samples respectively.

Besides, it can be observed on both $\text{Ir}_{0.7}\text{Rh}_{0.3}$ and $\text{Ir}_{0.85}\text{Rh}_{0.15}$ films dark-field TEM images (Fig. 2) the presence of one single grain with a different shape, dimensions and contrast. In one word, this grain seems to correspond to a different phase compared to the majority of the grains. In the case of the $\text{Ir}_{0.7}\text{Rh}_{0.3}$ film, the identification of this phase is not trivial. Indeed, EDS measurements only show that both the Ir and Rh rates are slightly larger in this grain than in the neighborhood (Fig. 3a). The O rate seems the same as in

the other grains. In the case of the $\text{Ir}_{0.85}\text{Rh}_{0.15}$ films, this identification is obvious. Indeed, it appears from EDS measurements that this zone is very rich in iridium, and is depleted of oxygen, especially at the heart of the grain. Thus, we assume that this grain belongs to the metallic $\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x}$ phase, and that the weak peak close to 41° subsisting in the $\text{Ir}_{0.85}\text{Rh}_{0.15}$ XRD spectrum comes from the presence of such metallic grains in the film. Actually, it seems that this grain is protected from oxidation by the surrounding $\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x}\text{O}_2$ grains, which would act as a diffusion barrier. Indeed, even after 18 days at 800°C , such metallic grains still subsist as attested by the XRD spectrum of the $\text{Ir}_{0.85}\text{Rh}_{0.15}$ film. It is not currently understood why this protecting effect is more intense in the case of $\text{Ir}_{0.85}\text{Rh}_{0.15}$ than for $\text{Ir}_{0.7}\text{Rh}_{0.3}$ samples.

Finally, based on the determination of the post-annealing film thickness by TEM imaging and 4-points probe electrical measurements, the specific electrical resistance of the $\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x}\text{O}_2$ phase was determined. It was found to be equal to 151 and $100\ \mu\Omega\text{cm}$ for $x=0.7$ and $x=0.85$ respectively. Thus, despite the oxide nature of the films, these values are very low and remain compatible with the fabrication of SAW devices. Note that this result confirms that the specific resistance of the $\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x}\text{O}_2$ phase decreases when the Ir rate increases [13].

3.2. Interest of alloying Ir films with Rh regarding high-temperature stability

The interest of adding Rh into Ir thin films regarding sublimation effect appears at temperatures as low as 800°C if the annealing period is long enough (namely ten days or more), as shown by the electrical resistance measurements depicted in Fig. 5. After the first 4 days-annealing at 800°C in air, the resistance of the three samples increases significantly, as the Rh content is high. Indeed, the resistance of the Ir, $\text{Ir}_{0.85}\text{Rh}_{0.15}$ and $\text{Ir}_{0.7}\text{Rh}_{0.3}$ films is approximately multiplied by 2, 3 and 4.5 respectively during this annealing treatment, which can be attributed in the case of the $\text{Ir}_{0.85}\text{Rh}_{0.15}$ and $\text{Ir}_{0.7}\text{Rh}_{0.3}$ compositions to the oxidation process described in the previous section.

Nevertheless, whereas the two next 7 days-annealing periods at 800°C have no effect on the $\text{Ir}_{0.7}\text{Rh}_{0.3}$ thin films and a very limited one on the $\text{Ir}_{0.85}\text{Rh}_{0.15}$ films, the electrical resistance of the sample initially consisting in pure Ir film continues increasing with time. Consequently, after 11 days at 800°C , the resistance of the $\text{Ir}_{0.85}\text{Rh}_{0.15}$ films is slightly smaller than that of Ir films. This new hierarchy is reinforced after 18 days at 800°C , while the resistance of $\text{Ir}_{0.7}\text{Rh}_{0.3}$ films is hardly larger than that of Ir films.

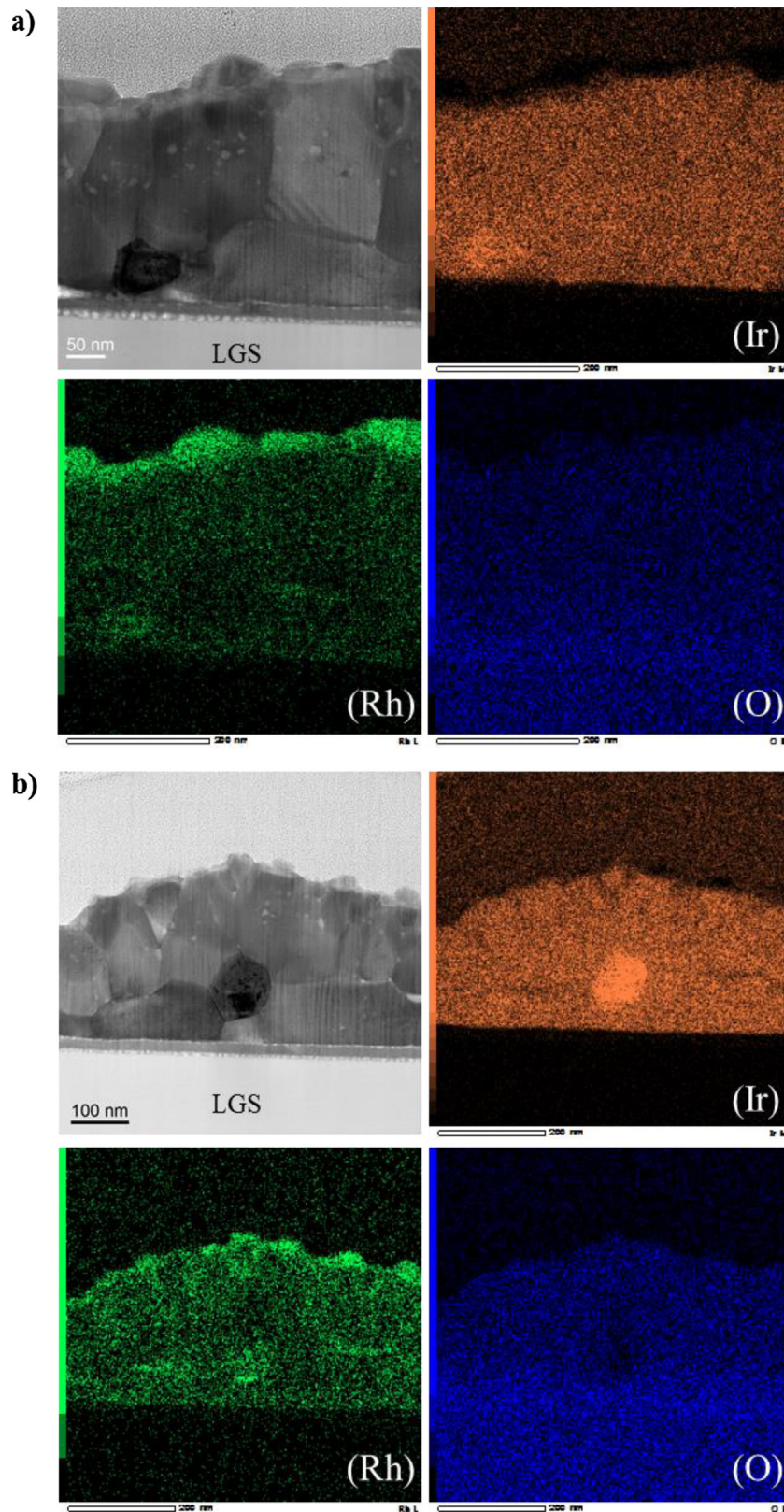


Fig. 3. X-mapping of the $\text{Ir}_{0.7}\text{Rh}_{0.3}$ (a) and $\text{Ir}_{0.85}\text{Rh}_{0.15}$ (b) films after a 4 days-annealing period at 800°C in air: Ir (orange), Rh (green) and O (blue). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

These phenomena can be understood thanks to θ - 2θ XRD measurements carried out on the pure Ir films (Fig. 6). As-deposited films consist in (111)-oriented nanograins as shown by the large peak centered at 40.3° . Two observations can be made from the

XRD spectrum obtained after the 4 days-annealing period at 800°C . Firstly, the (111) Ir peak sharpens which is synonymous with the recrystallization of the film. However, this recrystallization process does not lead to an increase of the peak intensity. This phenomenon

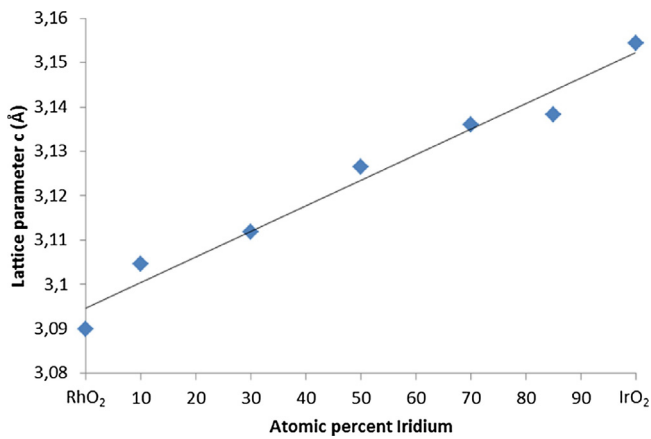


Fig. 4. Variation with composition of the c-lattice parameter of the Ir_xRh_{1-x}O₂ phase.

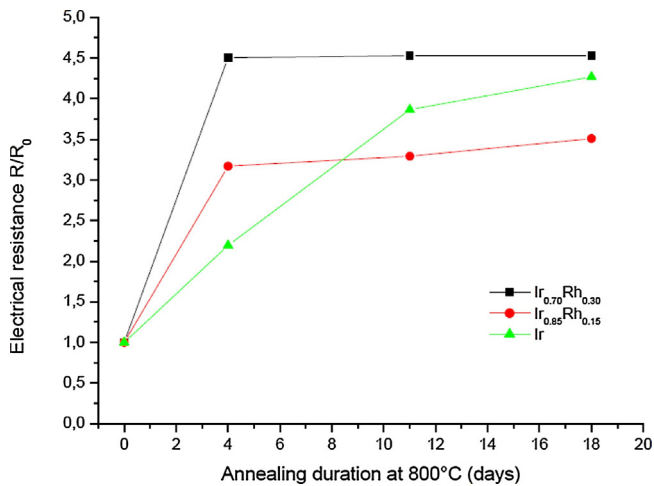


Fig. 5. Relative evolution of the electrical resistance of the Ir, Ir_{0.85}Rh_{0.15} and Ir_{0.7}Rh_{0.3} films during annealing at 800 °C (R₀ being the resistance of the as-deposited films).

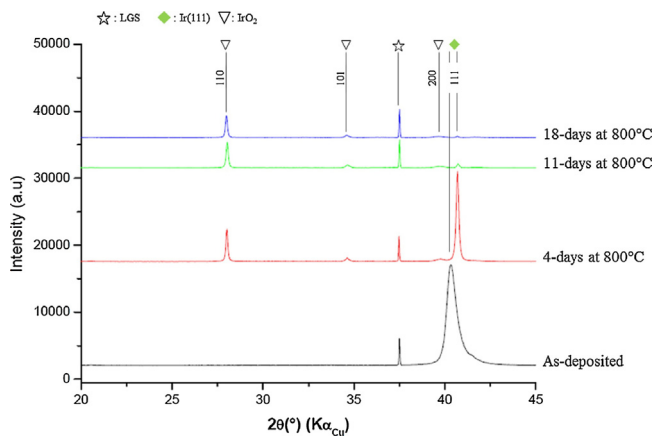


Fig. 6. As-deposited and post-annealing XRD patterns of Ir thin film.

is related to a partial concomitant oxidation of the Ir films, as shown by the appearance of new peaks which are identified as IrO₂ reflexes. The increase in the resistance of the film observed during this annealing treatment is a consequence of this oxidation process.

At the end of the next annealing step (7 days at 800 °C), the (111) Ir peak has almost totally disappeared, indicating the complete oxidation of the Ir film. However, in the same time, the intensity of the IrO₂ peaks has slightly decreased. Thus despite

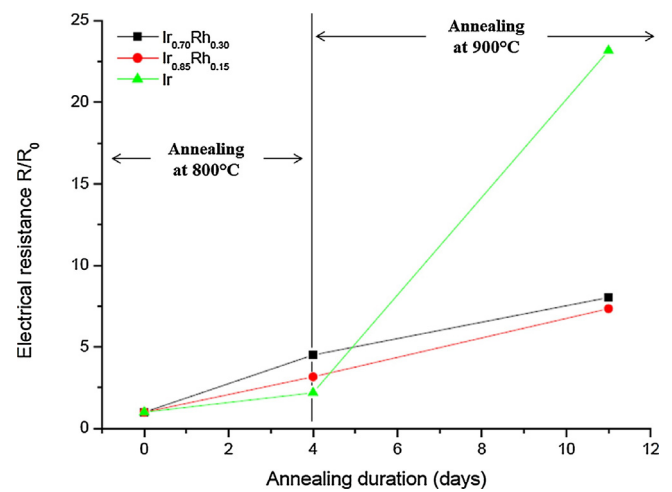


Fig. 7. Relative evolution of the electrical resistance of the Ir, Ir_{0.85}Rh_{0.15} and Ir_{0.7}Rh_{0.3} films during annealing process consisting of 4 days at 800 °C, followed by 7 days at 900 °C.

this steady oxidation process, the IrO₂ quantity has not increased during this annealing period. This result suggests that the transformation of the IrO₂ phase into the volatile IrO₃ already occurs at 800 °C. This assumption is confirmed by the electrical measurements performed at the end of the last 7 days-annealing period. Indeed, whereas the film is already totally oxidized, the electrical resistance continues increasing, suggesting that the film thickness steadily decreases (Fig. 5).

In summary, at 800 °C the Ir, Ir_{0.85}Rh_{0.15} and Ir_{0.7}Rh_{0.3} thin films oxidize completely (or almost completely in the case of the Ir_{0.85}Rh_{0.15} samples) in a matter of days, but only the pure Ir film seems to undergo a slow destructive sublimation process. Thus, it appears that adding some Rh into Ir films leads to a significant improvement of the film resistance regarding the sublimation degradation process. The mechanism leading to this protection effect is not clear. One can just assume that the Ir_xRh_{1-x}O₂ phase is much more stable under oxygen than the IrO₂ phase, even if x is close to one.

The Rh protecting effect is even more remarkable at 900 °C (Fig. 7). Indeed, the electrical resistance of the Ir_{0.85}Rh_{0.15} and Ir_{0.7}Rh_{0.3} samples is approximately doubled after the 7 days-annealing period at 900 °C (compared to the values measured after the first 4 days-annealing period at 800 °C). In the same time, Ir films are much more impacted, as the resistance gains one order of magnitude. This spectacular increase can be surely attributed to the formation of the volatile IrO₃, which occurrence is well established at 900 °C, as described by several authors [11,16]. Consequently, at the end of the annealing process (4 days at 800 °C + 7 days at 900 °C) the electrical resistance of Ir films is approximately three times higher than those of Ir_{0.85}Rh_{0.15} and Ir_{0.7}Rh_{0.3} films, both being actually very close. SEM images confirm that a surface degradation effect occurs on pure Ir films during the annealing period at 900 °C, as a porous structure can be observed on these samples (Fig. 8). On the contrary, the morphology of Ir_{0.7}Rh_{0.3} films seems unchanged, and that of Ir_{0.85}Rh_{0.15} hardly altered.

3.3. High temperature stability tests of SAW devices

Based on the results presented in the previous sections, it appears that Ir_{0.85}Rh_{0.15} and Ir_{0.7}Rh_{0.3} thin films have a great potential to be used as electrodes for long-term SAW applications taking place above 800 °C in air atmosphere. In order to explore this potential, SAW devices based on LGS substrate and Ir_{0.85}Rh_{0.15} and Ir_{0.7}Rh_{0.3} thin film electrodes were placed for a period of 4 days at

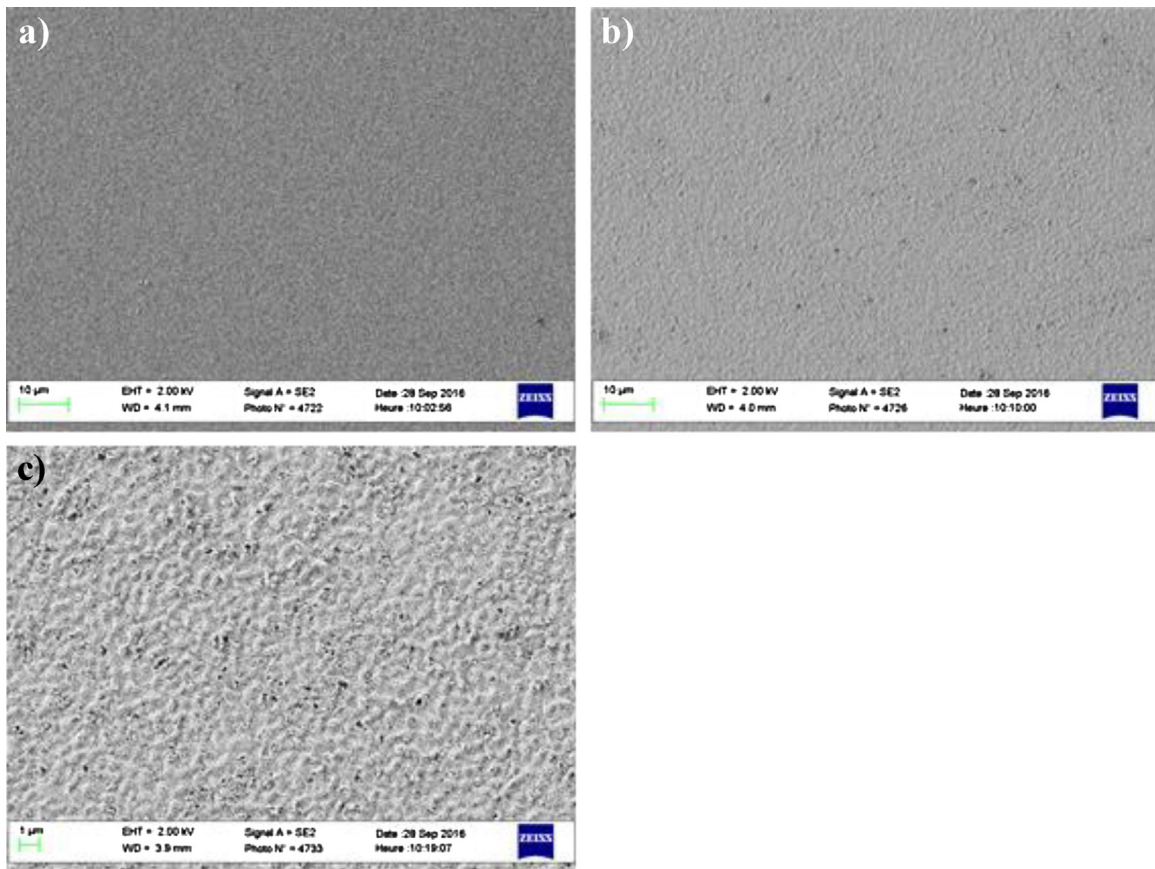


Fig. 8. SEM images showing the surface morphology after a 7 days-annealing period at 900 °C in air: Ir_{0.7}Rh_{0.3} a) Ir_{0.85}Rh_{0.15} b) and Ir c) thin films.

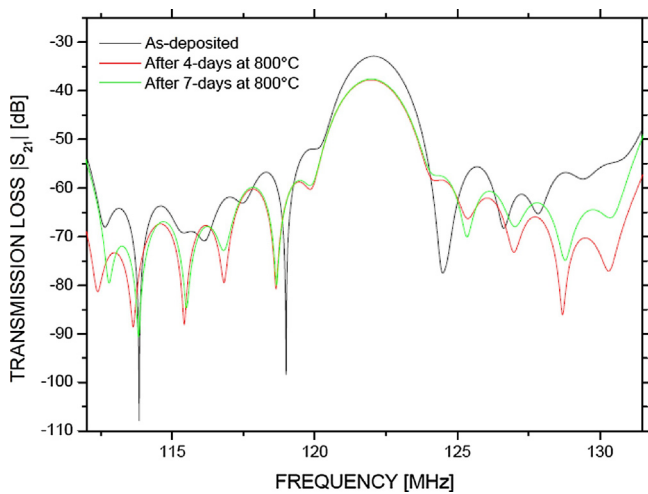


Fig. 9. Frequency response (S_{21} magnitude) of a SAW delay line based on LGS substrate and 120 nm-thick Ir_{0.7}Rh_{0.30} thin films before and after different annealing periods at 800 °C in air.

800 °C and then electrically measured at room temperature. The devices were then placed in the oven for an additional period of 7 days at 800 °C and measured again at the ambient. The results are presented for the devices with Ir_{0.7}Rh_{0.3} thin film electrodes on Fig. 9. Devices with Ir_{0.85}Rh_{0.15} thin film electrodes show a similar behavior. One can observe that the insertion losses increased by 4.9 dB during the first annealing, which is certainly related to the fourfold increase in the electrical resistance value of the electrodes, as shown on Fig. 5. On the contrary, no additional loss was



Fig. 10. Optical microscopy image of Ir_{0.7}Rh_{0.3} electrodes taken after the fifth 1 day-annealing process at 900 °C.

observed during the second annealing period, and the central frequency remained mostly unchanged. This result was expected as no change in the electrode resistance was measured during this second annealing treatment (Fig. 5). This result confirms that a first annealing is required to oxidize and thus stabilize the Ir-Rh films.

In order to explore the potential of Ir_{0.85}Rh_{0.15} and Ir_{0.7}Rh_{0.3} thin film electrodes at higher temperatures, new samples underwent the annealing process consisting in five successive 1 day-annealing periods at 800 °C, then at 850 °C, 900 °C and finally at 950 °C, as described in the experimental section. Optical microscopy shows that the electrodes morphology is not altered at all during this process (Fig. 10): no sign of agglomeration is visible.

Fig. 11 shows the evolution of the transmission losses of both kinds of devices all along the procedure (measurements were done

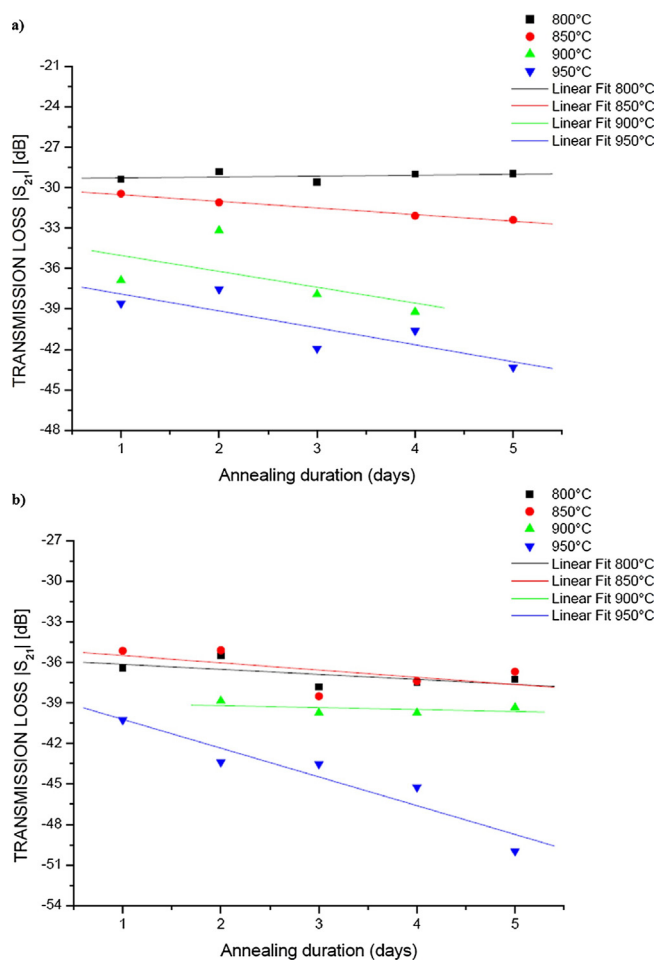


Fig. 11. Transmission losses as function of the annealing duration at different temperatures for the SAW devices based on $\text{Ir}_{0.85}\text{Rh}_{0.15}$ (a) and $\text{Ir}_{0.7}\text{Rh}_{0.3}$ (b) thin film electrodes.

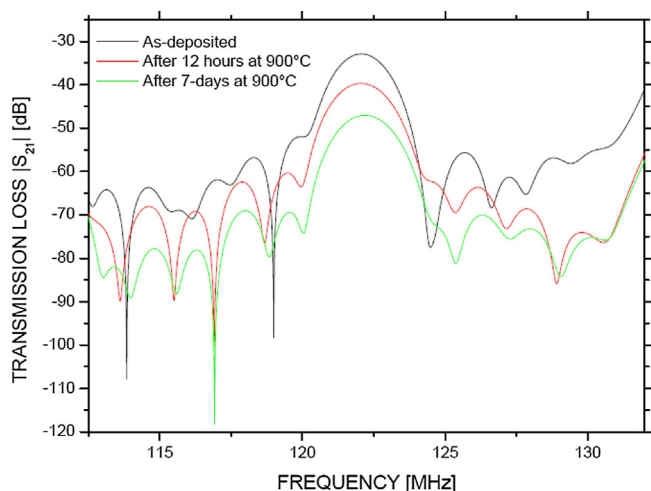


Fig. 12. Frequency response (S_{21} magnitude) of a SAW delay line based on LGS substrate and 120 nm-thick $\text{Ir}_{70}\text{Rh}_{30}$ thin films before and after annealing period at 900 °C in air.

at the ambient after each 1 day-annealing period). One can observe that the device based on $\text{Ir}_{0.85}\text{Rh}_{0.15}$ electrodes show an excellent stability at 800 °C, but steadily degrades at 850 °C, and more intensively at 900 °C and 950 °C. On the other side, the device based on $\text{Ir}_{0.7}\text{Rh}_{0.3}$ electrodes is very stable at 800 °C and 850 °C (thus the

insertion losses level is exactly the same after the first annealing day at 800 °C, as after 4 supplementary days at 800 °C and 5 days at 850 °C). The behavior is still very good at 900 °C. The insertion losses increase by 2 dB after the first annealing at this temperature and then remain stable at this temperature. At 950 °C, the degradation process accelerates even if after 5 days at this temperature, the signal is still clearly visible.

It has to be noticed that the stability observed at 900 °C requires some ageing process at 800 and 850 °C. Indeed, some other new devices underwent two successive annealing periods at 900 °C, the first being twelve hours long, and the second one week long. In that case, we did not observe any signal stabilization: between the first and the second annealing periods, the insertion losses increased by 6.8 dB (Fig. 12). The mechanisms leading to the film stabilization consequently to some ageing process at lower temperatures are currently not understood.

4. Conclusion

The potential of $\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x}$ thin films as electrodes for SAW applications above 800 °C in air has been evidenced in previous studies. This work is focused on the most promising Ir-rich compositions. Namely, 120-nm thick $\text{Ir}_{0.7}\text{Rh}_{0.3}$ and $\text{Ir}_{0.85}\text{Rh}_{0.15}$ multilayers thin films were sputtered on LGS substrates. Pure Ir thin films were also considered as reference samples. The samples underwent different annealing periods at 800 and 900 °C for several days. The multilayer structure was completely lost during this heating process. Moreover, as expected, the samples oxidized to form the $\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x}\text{O}_2$ phase. The electrical conductivity of the oxidized samples improves with the initial Ir rate. Thus, the specific electrical resistance of the $\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x}\text{O}_2$ phase was estimated to be 151 and 100 $\mu\Omega\text{ cm}$ for $x=0.7$ and $x=0.85$ respectively, whereas it is of some tens of $\mu\Omega\text{ cm}$ for IrO_2 . These values are all compatible with the achievement of operable SAW devices. They are also slightly lower than the ones reported for the state-of-the-art Pt-based nanocomposite films. However, as described in the literature, the most conductive IrO_2 phase sublimates into volatile IrO_3 . We observed that this prohibitive phenomenon for the targeted applications already occurs at 800 °C, with a slow kinetics. On the contrary, the $\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x}\text{O}_2$ phase is much more stable, even at temperatures as high as 900 °C, for several days. This result highlights the protective effect brought to Ir thin films by Rh alloying.

SAW measurements show that a first annealing cycle is necessary to oxidize and thus stabilize the Ir-based electrodes. After this stabilization process, the $\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x}\text{O}_2$ electrodes show a great stability up to 900 °C for $x=0.7$ and 800 °C for $x=0.85$. Thus, to determine the optimal Rh rate for a given application, a trade-off has to be found between the electrical properties (which degrade with the Rh rate) and the high-temperature stability of the films (which improves with the Rh rate).

Acknowledgments

This work was financially supported by the Lorraine Regional Council and the French National Research Agency (project “SALSA”, reference ANR-15-CE08-0015-05). It was also supported partly by the French PIA project “Lorraine Université d’Excellence”, reference ANR-15-IDEX-04-LUE. Experiments were carried out on equipments part of IJL-TUBE Davm funded by FEDER(EU), PIA, region Grand Est, Metropole Grand Nancy and ICEEL.

References

- [1] J. Hornsteiner, E. Born, G. Fischerauer, E. Riha, Surface acoustic wave sensors for high temperature applications, Proc. IEEE Int. Freq. Contr. Symp. (1998), pp. 615–620.

- [2] L. Reindl, C.C.W. Ruppel, A. Kirmayr, N. Stockhausen, M.A. Hillhorst, Passive radio requestable SAW water content sensor, *Proc. IEEE Ultrasonics Symp.* (1999), pp. 461–466.
- [3] O. Elmazria, T. Aubert, Wireless SAW sensor for high temperature applications: material point of view, in *Smart Sensors, Actuators, and MEMS V*, in: SPIE Proceedings; SPIE, Bellingham, WA, USA, 2011 (Volume 806602).
- [4] M.P. Da Cunha, Wireless sensing in hostile environments, *Proc. IEEE Ultrasonics Symp.* (2013), pp. 1337–1346.
- [5] T. Aubert, O. Elmazria, B. Assouar, L. Bouvot, M. Hehn, S. Weber, M. Oudich, D. Geneve, Behavior of Platinum/Tantalum as interdigital transducers for SAW devices in high-temperature environments, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* 58 (2011) 603–611.
- [6] M. Pereira da Cunha, T. Moonlight, R. Lad, D. Frankel, G. Bernhardt, High temperature sensing technology for applications up to 1000 °C, *Proc. IEEE Sensors Symp.* (2008) 752–755.
- [7] D.J. Frankel, S.C. Moulzolf, M.P. Da Cunha, R.J. Lad, Influence of composition and multilayer architecture on electrical conductivity of high temperature Pt-alloy films, *Surf. Coat. Technol.* 284 (2015) 215–221.
- [8] M. Seifert, G.K. Rane, S. Oswald, S.B. Menzel, T. Gemming, The influence of the composition of $Ru_{100-x}Al_x$ ($x = 50, 55, 60, 67$) thin films on their thermal stability, *Materials* 10 (3) (2017) 277.
- [9] T. Aubert, J. Bardong, O. Elmazria, G. Bruckner, B. Assouar, Iridium interdigital transducers for high-temperature surface acoustic wave applications, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* 59 (2012) 94–197.
- [10] M. Lisker, T. Hur'yeva, Y. Ritterhaus, E.P. Burte, Effect of annealing in oxygen atmosphere on morphological and electrical properties of iridium and ruthenium thin films prepared by liquid delivery MOCVD, *Surf. Coat. Technol.* 201 (22–23) (2007) 9294–9298.
- [11] D. Richter, S. Sakharov, E. Forsén, E. Mayer, L. Reindl, H. Fritze, Thin film electrodes for high temperature surface acoustic wave devices, *Procedia Eng.* 25 (2011) 168–171.
- [12] H. Osamura, N. Abe, Development of new iridium alloy for spark plug electrodes, *SAE Trans.* 108 (3) (1999) 1063–1074.
- [13] A. Taguett, T. Aubert, M. Lomello, O. Legrani, O. Elmazria, J. Ghanbaja, A. Talbi, Ir-Rh thin films as high-temperature electrodes for surface acoustic wave sensor applications, *Sens. Actuators A* 243 (2016) 35–42.
- [14] T. Aubert, O. Elmazria, Stability of langasite regarding SAW applications above 800°C in air atmosphere, *Proc. IEEE Ultrasonics Symp.* (2012) 2098–2101.
- [15] P. Nicolay, T. Aubert, A numerical method to derive accurate temperature coefficients of material constants from high-temperature SAW measurements: application to Langasite, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* 10 (2013) 2137–2141.
- [16] Z.B. Bao, H. Murakami, Y. Yamabe-Mitarai, Effects of thermal exposure on Ir-based alloys with and without Pt coating, *Corros. Sci.* 53 (2011) 1224–1229.

Biographies

Dr. Amine Taguett was born in Alger, Algeria in 1985. He received two M.Sc degrees: one in Material Sciences from the Université des Sciences et de la Technologie of Alger in 2012, and the second in nanomaterials from the Université Paris 07—Denis Diderot in 2013. He received the Ph.D. degree from the University of Grenoble Alpes, France, in 2016 for his work on development of novel electrode structures to achieve SAW sensors able to operate at high temperatures and under oxidizing atmospheres. He studied in particular the possibility of using Ir / Rh based alloys for such aims. He is currently a postdoc in LMPOS laboratory (CentraleSupélec, France).

Thierry Aubert was born in Epinal, France, in 1975. He studied physics at the University of Strasbourg where he received a M.Sc. degree in 1998. In 1999, he passed the Agregation de Physique, a French national highly competitive exam. Then he worked for seven years as a high school teacher in physics and chemistry. From 2007, he was with the Institut Jean Lamour (Nancy, France) where he received a Ph.D. degree in 2010. His research work was focused on the choice of materials for high-temperature SAW applications. He studied in particular the possibility of using AlN/Sapphire bilayer structure for such aims. Between November 2010 and July 2011, he was with the CTR (Villach, Austria) where he obtained new results by achieving in situ electrical characterization of langasite and AlN-based SAW devices in a high-temperature environment, to temperatures above 1100 °C. Between 2011 and 2014, he was with the Université de Savoie (Annecy, France) where he has been recruited as an associate professor. Since September 2014, he has been with CentraleSupélec, in the LMOPS laboratory (Metz, France) as an associate professor. He is now the author or co-author of 30 papers in the field of high-temperature SAW devices. His current research activities concern the determination of relevant langasite properties for high-temperature SAW applications, surface degradation of langasite in high-temperature air environment, thermoelastic effects in Pt IDTs, and the use of Ir/Rh alloys as thin films to make high-temperature IDTs.

Omar Elmazria is a Full Professor at Université de Lorraine (UL) within Institut Jean Lamour (IJL) for research and Ecole Supérieure de Sciences et Technologies de l'Ingénieur de Nancy (ESSTIN - Polytech Nancy) for teaching. Born in 1968 at casablanca, he received his M.S. degree in Industrial computer science and optoelectronic conjointly from Universities of Metz, Nancy I, and the National Polytechnic

Institute of Lorraine, in 1993 and his Ph.D degree in Electronic (evaluation and prediction of irradiation effects on semiconductors devices) in 1996 from Metz University, France. In 1997, he joined Henri Poincaré University (now Université de Lorraine) as Associate Professor of Electronic and communication systems and as full Professor respectively in 1997 and 2003. He is also a member of the IUF (Institut Universitaire de France) and was guest Professor at Simon Fraser University (British Columbia, Canada), at Institute of Acoustic of the Chinese Academy of Sciences, and at University of Central Florida respectively in 2009, 2011 and 2013. He was the head of Micro and Nansystems group and leader of Callot Project (Federator and interdisciplinary project in the field of nanosciences and nanodevices) within the Institut Jean Lamour. His current research focus on Surface acoustic waves (SAW) devices for communication systems and sensing applications. SAW filters and resonators based on layered structures including diamond, AlN, ZnO, were developed for high frequency applications (3–10 GHz range) and original SAW sensors for temperature, pressure, magnetic field, and showing the advantage to be passive (batteryless) wireless and/or packageless are demonstrated. Those promising sensors present a solution of choice in various fields such as monitoring in harsh environments or in biomedical applications. Prof. Elmazria is currently the coordinator of ANR SALSA project aimed at the development of passive and wireless sensors for steel industry and operating up to 1000 °C. He also manages several projects funded by ANR, DGA, ISITE (Lorraine Université d'Excellence), SATT GE for the development of wireless sensors for biomedical applications. He is the author and co-author of more than 160 international scientific articles, 4 international patents issued, and more than 120 communications in international conferences. He is a co-chair of Technical Program Committee (TPC) group 4 of IEEE International Ultrasonics Symposium and was co-chair of IEEE IECMI (Internat. Conf. on Electronic and Measurement Instrum) and member of technical or organization committees of several other international conferences. In 201, he receive the medal of URSI-France (International Union of Radio Science).

Marc Lomello completed his Ph.D. in Materials Science at the University of Lausanne, Switzerland in 1998. His Ph.D. research involved the determination of the phase equilibria in zirconium-gold and hafnium-gold systems and the crystalline structure study of intermetallic compounds. In 2000, he was engaged as an Associate Professor at the Instrumentation and Applied Physics Department—University Institute of Technology of Annecy, France where he is teaching Phase diagrams, Thermodynamics, Thermal analysis and Heat treatments of steels and aluminum alloys. His research topic at the SYMME laboratory, Université de Savoie, focus on the determination of thermodynamic quantities and on the experimental determination of phase diagrams.

Prof. Michel Hehn was born in 1971. He received the Ph.D. degree from the University of Strasbourg, Strasbourg, France, in 1997 for his work on the structural and magnetic properties of mesoscopic magnetic systems. His pioneer paper on domain walls in nanodots published in Science has been cited more than 300 times. He became a specialist in mesoscopic magnetism. He performed postdoctoral fellowships at the University of Orsay in Albert Fert's group (Nobel Prize of Physics 2007), France, the University of Strasbourg, and Siemens AG, Erlangen, Germany, to extend his competence to spin electronics. He was the first in France to get TMR using Al₂O₃ and in the first using MgO tunnel barriers. In 1998, he joined the French National Center of Scientific Research where his main topics were magnetic tunnel junctions, magnetic nanostructures and couplings appearing into or in between those structures. Since 2006, he became professor at University de Lorraine and Institut Universitaire de France. During his career, he won the Yves Rocard 2010 Prize of the French Society of Physics for the invention and the technological development of a new generation of magnetic sensors for ASB" for the SNR society. He is co-author of over 185 reviewed publications and has an h index of 27.

Jaafar Ghanbaja completed his Ph.D. in Science and Materials Engineering in 1988. Since 1990, he provides materials characterization studies by transmission electron microscopy (images TEM, HRTEM, EELS, EFTEM, EDS and electron diffraction) at Institut Jean Lamour (IJL).

Pascal Boulet was born near Rennes (France) in 1967. He completed his Ph.D. degree in solid state chemistry, in the frame of the European program "Human Capability and Mobility." Then he performed his thesis work in a network composed of 4 different laboratories: the Institute for Physical Chemistry in Vienna (Austria), the Chemistry Department in Genova (Italy), the National Centre for Scientific Research of Demokritos in Athens (Greece), and the Institut des Sciences Chimiques de Rennes (France). In 1998, he came back to the University of Vienna (A) for one year in a post-doctoral position, and then joined, for six years, the joint research center from the European Commission—Institut für Transuranelemente in Karlsruhe (Germany). He then spent six months at the synchrotron Angstromquelle Karlsruhe (ANKA) in Karlsruhe on the Institute for Nuclear Waste Disposal beamline, and got a permanent position in the Centre National de Recherche Scientifique (CNRS) at the Institut Jean Lamour in Nancy, France, in 2006. He is in charge of a platform called the Centre de Compétences XGamma dealing with all X-ray and Mossbauer spectroscopy facilities for the institute. His research involves 3 different fields: 1) looking for new intermetallic phases showing interesting properties like magnetic ordering or superconductivity, 2) looking for new quasicrystalline and approximant phases with rare earth, and 3) and characterization of thin film by XRD. He is co-author of more than 100 papers in refereed international journals and in proceedings of international conferences.