

PROJET DE THESE

Présentée à

L'U.F.R. des Sciences et Techniques de L'Université de FRANCHE- COMTE

Par
Mariam AKIL

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE FRANCHE-COMTE

Spécialité : Sciences pour l'ingénieur

**Contribution à l'étude de l'attaque chimique du cristal de
Langasite**

Soutenue le 28 septembre 2007 devant la commission d'examen

Président : Emmanuel Bigler Professeur à l'ENSMM

Rapporteur : Bernard Capelle Directeur de recherche CNRS à l'Université de Paris VI
Rapporteur : Olivier Cambon Maître de conférences à l'université de Montpellier II

Examineur : Stéphane Durand Maître de conférences à l'Université du Maine
Examineur : Thérèse Leblois Maître de conférences à l'Université de Franche- Comté
Directeur de Thèse : C. Tellier Professeur à l'Université de Franche-Comté

Remerciements :

Ce travail représente l'aboutissement de trois années de formation au métier de la recherche, effectuées à l'institut FEMTO-ST, UMR 6174, et plus précisément au Département Chronométrie Electronique et Piézoélectricité de L'ENSM.

On ne peut pas passer à la page suivante sans remercier toutes les personnes qui m'ont aidé au cours de mon travail de thèse.

Je tiens à remercier :

Mon infinie gratitude à Colette TELLIER, Directeur de Thèse et Professeur à l'Université de Franche-Comté, Thérèse LEBLOIS, co-directeur de Thèse et Maître de conférences à l'Université de Franche-Comté, pour m'avoir donné un encadrement efficace, sans oublier leurs conseils judicieux, leur patience et le temps qu'elles m'ont consacré pendant toute ma thèse : encore merci.

Mes vifs remerciements à Monsieur Bernard CAPELLE, Directeur de recherche CNRS au Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de l'Université de Paris VI, ainsi que Monsieur Olivier CAMBON, Maître de conférences à l'Université de Montpellier II, qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de ce travail. Je leur suis reconnaissante pour l'attention et le temps qu'ils ont consacré à la lecture de mon manuscrit ainsi que pour la qualité de leurs remarques et suggestions.

Je tiens aussi à remercier tous particulièrement Monsieur Stéphane DURAND, Maître de conférences, à l'Université du Maine et Monsieur Emmanuel BIGLETR, Professeur à l'ENSM, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes vifs remerciements, à Monsieur Roger BOURQUIN, Directeur du DCEP, pour m'avoir accueilli dans ce laboratoire.

Mes remerciements vont à tous les membres du Laboratoire DCEP, chercheurs permanents ou non, techniciens et secrétaires pour leurs aides et leurs gentilleses, en particulier Monsieur Jean-Pierre Romand à qui j'adresse toute ma reconnaissance et ma profonde gratitude pour m'avoir fourni toutes les lames nécessaires à ce travail au cours de ces années.

J'adresse aussi mes remerciements à Monsieur BLIND Ingénieur de recherche au CTMN, Besançon, pour l'aide précieuse dont il a fait preuve, pour les dépôts d'oxyde de silicium et aussi à tous le personnel de la salle blanche de l'Institut des LPMO de Franche-Comté pour les formations dispensées et leur encadrement efficace.

A tous ceux qui ont contribué à enrichir mon travail de thèse, par leurs travaux, leurs idées, leurs conseils. Enfin, à tous ceux qui d'une façon ou d'une autre m'ont aidé à la réalisation de cette thèse. ...

Merci

A Dieu

A Mes parents, Mes frères et Ma sœur. ...

A Mes amis

Pour leur soutien moral et pour leur présence pendant cette période marquée de ma vie.

Pour finir, un grand merci à la personne qui m'a tant encouragé et qui m'a donné la plus belle bénédiction de la vie.

Le savoir est plus précieux que les biens !

Le savoir te protège alors que c'est toi

Qui protèges les biens !

Imam Ali

*A celle qui a attendu avec patience les fruits de sa
bonne éducation,...*

A ma mère

*A celui qui m'a indiqué la bonne voie en me rappelant
que la volonté fait toujours les grands hommes,...*

A mon Père

*A mes frères et ma soeur,
A mes chers Halla et Hanan,
A mes amis.*

SOMMAIRE

SOMMAIRE

CHAPITRE I	1
GENERALITES ET ETAT DE L'ART SUR LA LANGASITE.....	1
I. Introduction.....	1
II. Propriétés des cristaux de la famille de langasite.....	1
III. Structure cristallographique	3
IV. Etat de l'art de l'attaque chimique des cristaux LGS	6
V. Repère et coupes cristallines.....	8
VI. Déroulement de l'Etude.....	10
Bibliographie.....	11
CHAPITRE II.....	15
ETAT DE L'ART DE L'ATTAQUE CHIMIQUE ANISOTROPE.....	15
I. Introduction.....	15
II. Modèle cinématique	15
1. <i>Modèle bi-dimensionnel</i>	15
2. <i>Modèle tri-dimensionnel</i>	20
III. Critères de dissolution et constructions géométriques	21
IV. Equation de la surface représentative de la lenteur	24
Bibliographie.....	28
CHAPITRE III	30
METHODES EXPERIMENTALES DE MESURE.....	30
I. Introduction.....	30
II. Coupes et préparation des lames	30
III. Préparation des surfaces	33
1. <i>Préparation mécanique</i>	33
2. <i>Processus de nettoyage des lames de Langasite</i>	35
IV. Les paramètres de l'usinage chimique.....	36
1. <i>Choix des bains d'attaque</i>	36
2. <i>Montage expérimental</i>	37
V. Méthodes expérimentales de mesure	38
1. <i>Mesure de l'épaisseur usinée</i>	339
2. <i>Etude des états géométriques de surface</i>	40
2.1. <i>Microscopie électronique à balayage</i>	40
2.2. <i>Profilométrie 2D</i>	42
3. <i>Mesure de la forme de sections usinées (circularométrie)</i>	44
Bibliographie.....	46

CHAPITRE IV	48
RESULTATS EXPERIMENTAUX DE L'ATTAQUE CHIMIQUE ANISOTROPE DE LA LANGASITE.....	48
I. Introduction.....	48
II. La dissolution dans un bain de H₃PO₄	449
1. <i>La lenteur de dissolution.....</i>	<i>449</i>
2. <i>Les états géométriques des surfaces usinées</i>	<i>51</i>
2.1. <i>Etude par Microscopie Electronique à Balayage.....</i>	<i>51</i>
2.2. <i>Profilométrie 2D.....</i>	<i>55</i>
2.2.1. <i>Étude typologique</i>	<i>55</i>
2.2.2. <i>Critères de rugosité.....</i>	<i>60</i>
2.3. <i>Les formes usinées des sections initialement circulaires.....</i>	<i>67</i>
III. La dissolution dans un bain de HCl.....	71
1. <i>La lenteur de dissolution.....</i>	<i>71</i>
2. <i>Les états géométriques de surfaces usinées</i>	<i>73</i>
2.1. <i>Etude par Microscopie Electronique à Balayage.....</i>	<i>73</i>
2.2. <i>Etude profilométrique</i>	<i>75</i>
2.2.1. <i>Stabilité "temporelle" des formes usinées</i>	<i>75</i>
2.2.2. <i>Etude typologique</i>	<i>76</i>
2.2.3. <i>Critères de rugosité.....</i>	<i>80</i>
3. <i>Les profils de non- circularité.....</i>	<i>83</i>
IV. La dissolution anisotrope dans un bain de H₂SO₄	85
1. <i>La lenteur de dissolution.....</i>	<i>85</i>
2. <i>Les états géométriques des surfaces usinées</i>	<i>86</i>
2.1. <i>Etude par Microscopie Electronique à Balayage.....</i>	<i>86</i>
2.2. <i>Profilométrie 2D.....</i>	<i>88</i>
2.2.1. <i>Étude typologique.....</i>	<i>88</i>
2.2.2. <i>Critères de rugosité.....</i>	<i>91</i>
2.2.3. <i>les formes usinées des sections initialement circulaires.....</i>	<i>92</i>
V. Analyse des résultats expérimentaux.....	96
1. <i>Analyse comparative.....</i>	<i>96</i>
1.1. <i>Forme des profils de non-circularité</i>	<i>95</i>
1.2. <i>Motifs de dissolution</i>	<i>97</i>
2. <i>Le point de vue théorique.....</i>	<i>97</i>
2.1. <i>Les principes d'analyse</i>	<i>97</i>
2.1.1. <i>Analyse des PNC</i>	<i>97</i>
2.1.2. <i>Analyse des profils de surface.....</i>	<i>98</i>
2.1.3. <i>Corrélation entre forme des profils de surface et forme des PNC.....</i>	<i>101</i>
2.2. <i>Analyse des profils de non circularité et lenteur de dissolution.....</i>	<i>102</i>
2.3. <i>Analyse combinée des PNC et des profils de surface.....</i>	<i>103</i>
2.3.1. <i>Analyse des profils X.....</i>	<i>103</i>
2.3.2. <i>Analyse des profils Z'</i>	<i>104</i>
VI. Conclusion	106

Bibliographie.....	107
CHAPITRE V	109
SURFACE REPRESENTATIVE DE LA LENTEUR ET SIMULATIONS DES FORMES USINEES 2D.....	109
I. Méthodologie suivie	109
II. Surface de la lenteur de dissolution pour le bain H₃PO₄ et simulation	112
1. Surface de la lenteur	112
2. Simulations	112
2.1 Simulation des PNC	112
2.2. Simulation des formes usinées des profils de surface.....	116
III. Surface représentative de la lenteur de dissolution de la langasite pour le bain H₂SO₄ et simulation.....	124
1. Diagrammes polaires de la lenteur	124
2. Simulation des profils de non-circularité	125
3. Simulation des formes usinées des profils de surface.....	126
IV. Conclusion	130
Bibliographie.....	132

CHAPITRE I
GENERALITES ET ETAT DE L'ART SUR LA
LANGASITE

SOMMAIRE

CHAPITRE I	1
GENERALITES ET ETAT DE L'ART SUR LA LANGASITE.....	1
I. Introduction.....	1
II. Propriétés des cristaux de la famille de langasite.....	1
III. Structure cristallographique	3
IV. Etat de l'art de l'attaque chimique des cristaux LGS et LGT.....	6
V. Repère et coupes cristallines.....	8
VI. Déroulement de l'étude	10
Bibliographie.....	11

I. Introduction

Les recherches fondamentales sur les matériaux piézoélectriques sont depuis longtemps motivées par les besoins technologiques et industriels [12, 17, 24]. Actuellement, les bases de temps dont la fréquence doit être de plus en plus élevée, et les capteurs à sortie de fréquence sont en pleine évolution. Pour réaliser de tels dispositifs, les matériaux piézoélectriques actuellement utilisés sont: le quartz, le niobate de lithium, le tantalate de lithium et plus récemment le phosphate de gallium, la langasite LGS ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) et ses dérivés LGT ($\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$), LGN ($\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$). Vu ses propriétés, cette dernière famille de cristaux offre des perspectives intéressantes aussi bien dans le domaine Temps-Fréquence [13] que dans le domaine des MEMS [1], microcapteurs résonateurs en particulier. C'est pourquoi le Laboratoire de Chronométrie, Electrique et Piézoélectricité (LCEP) ont proposé un sujet sur le thème'' Contribution à l'étude de l'attaque chimique du cristal de langasite''.

Nous limiterons notre étude aux cristaux de langasite (LGS). Dans ce chapitre nous commençons d'abord par rappeler les propriétés de ce matériau, en particulier les symétries cristallines puis nous effectuerons un état de l'art du procédé de dissolution contrôlée des cristaux de la famille de la langasite.

II. Propriétés des cristaux de la famille de la langasite

Les progrès récents de l'électronique et la miniaturisation des dispositifs nécessitent des études sur un nouveau matériau piézoélectrique qui possède des propriétés intermédiaires entre le quartz, le niobate et le tantalate de lithium [10, 21, 26]. Ces composés monocristallins de la famille de la langasite constituent depuis plusieurs années déjà une des voies de recherche puisque ces propriétés devraient permettre :

- De travailler à des températures plus élevées que dans le cas du quartz. En effet, le cristal de quartz présente une transition de phase α vers β autour de 573°C , la phase β n'étant pas piézoélectrique. Au contraire, les cristaux de la famille de la langasite conservent leurs propriétés piézo-électriques jusqu'à la température de fusion qui est supérieure à 1200°C [23].
- D'obtenir des dispositifs résonants à fort coefficients de couplage électromécaniques. Les coefficients piézo-électriques d_{11} et d_{14} sont respectivement 3 et 10 fois plus

élevés que dans le cas de quartz [11]. Les constantes diélectriques sont elles aussi plus élevées [2] comme l'indique la **Table 1**.

Désignation	LGS	LGT	LGN	Quartz
d_{11} (10^{-12} CN $^{-1}$)	6.15	7.06	7.41	2.91
d_{14} (10^{-12} CN $^{-1}$)	-6.01	-4.32	-6.16	-0.73
ϵ_{11}/ϵ_0	19.2	19.6	20.7	4.53
ϵ_{33}/ϵ_0	50.7	76.5	79.0	4.68
ρ (kg.m $^{-3}$)	6126	5743	5908	2650

Table 1: Coefficients piézoélectriques et permittivité diélectrique relative pour le LGS, LGT, et LGN [3] et le quartz [11].

- D'obtenir des résonateurs compensés en température (Coupe Y) à haut coefficient de qualité et pouvant fonctionner à haute fréquence ce qui est essentiel pour les applications Temps – Fréquence. On sait que le quartz est limité dans ces applications en haute fréquence donc en télécommunication en raison de ses pertes acoustiques intrinsèques.

Ce matériau cristallin a été développé pour des applications laser en Russie à partir des années 1980 [17, 18, 21]. De part ses caractéristiques acoustiques des études ont démarré pour des applications piézoélectriques : dispositifs à ondes de volume (BAW), et à ondes de surface (SAW) [9, 13, 24]. Ce sont des oxydes mixtes de lanthane, de gallium et silicium, appelés selon une terminologie russe "Langasite", ou LGS. Une famille dérivée, très intéressante également, est celle des "Langatate" ou LGT. La famille de la langasite compte une centaine de composés synthétisés à ce jour, ils peuvent être classés en 13 groupes [22]. Les cristaux de langasite (LGS), Langatate (LGT) et Langanite (LGN) sont actuellement ceux qui suscitent le plus grand intérêt, tant ils semblent en effet combiner au mieux les qualités acoustiques et piézoélectriques.

La croissance de ces cristaux est obtenue par la méthode de Czochralski [3, 7, 8, 29, 30]. Les conditions de croissance sont décrites par l'équation chimique suivante :



Dans le cas de la croissance de LGT, SiO_2 est remplacé par Ta_2O_3 . La vitesse de tirage varie entre 1 et 3mm/h [27]. Les cristaux obtenus (**Fig.1**) peuvent être de grandes dimensions (4 ‘‘

de diamètre) et peuvent être synthétisé à l'échelle industrielle. Néanmoins, actuellement la croissance de ces cristaux de synthèse n'est pas totalement maîtrisée puisque de nombreux défauts ont pu être mis en évidence [25].

- Défauts ponctuels (lacune, impureté en substitution ou interstitielle)
- Dislocation
- Défaut d'empilement, macles.
- Inclusions solides, liquides ou gazeuses
- Fissures.



(a)



(b)

Figure 1: Cristal de Langasite (a), et de Langatate (b) obtenu par tirage Czochralski.

III. Structure cristallographique

L'ensemble des propriétés d'un cristal (morphologie, propriétés mécaniques, électriques, optiques...) dépend étroitement de l'organisation de la matière qui constitue et des symétries qui en résultent. L'étude de cette organisation est indispensable pour la compréhension des phénomènes physiques dont les cristaux sont le siège et de l'influence des défauts (inclusions, impuretés chimiques, dislocations...) sur ces mêmes propriétés.

Les structures cristallines des composés inorganiques peuvent être décrites en terme de cations entourés par des anions (de l'oxygène dans le cas des oxydes). Le groupe formé par ce cation entouré de ces anions représente une forme polyédrique régulière dans laquelle les anions se placent aux différents sommets de structures tétraédriques, octaédriques ou encore plus simplement cubiques [10]. La représentation de ces groupes ioniques en tant que polyèdres simplifie grandement la description de cristaux complexes comme les Langasite. L'organisation et la position des atomes, difficiles normalement à décrire, sont ainsi réduites à

des formes géométriques simples, liées entre elle par les sommets. Par cette méthode chaque type de polyèdre peut être considéré comme indépendant du point de vue de son comportement en fonction d'une sollicitation (pression, température,...), ce qui permet d'anticiper le comportement de chacun des polyèdres et de prédire la déformation du cristal. En réalité, cette hypothèse est sujette aux types et aux forces des liaisons interpolyèdres. En général, les polyèdres sont liés entre eux par leurs sommets (un anion en commun), leurs arêtes (deux anions en commun) ou encore par leurs faces (plusieurs anions en commun). Néanmoins, la force des liaisons interpolyèdres est faible dans de nombreux cas.

La composition chimique de la maille des langasites est constituée de quatre genres d'emplacements de cations (A, B, C, D) avec la formule chimique $A_3BC_3DO_{14}$ dans laquelle A représente le site décaédrique entouré par 8 atomes d'oxygène et B le site octaédrique entouré par 6 atomes d'oxygène. C et D représentent les sites tétraédriques coordonnés par 4 atomes d'oxygène, la taille de l'emplacement de D étant légèrement plus petite que celle de l'emplacement de C [6] (**Fig. 2 et Fig. 4**).

- (A) 3La : site décaédrique
- (B) 1Ga : site octaédrique
- (C) 3Ga : site tétraédrique
- (D) 1Ga/1Si : site tétraédrique

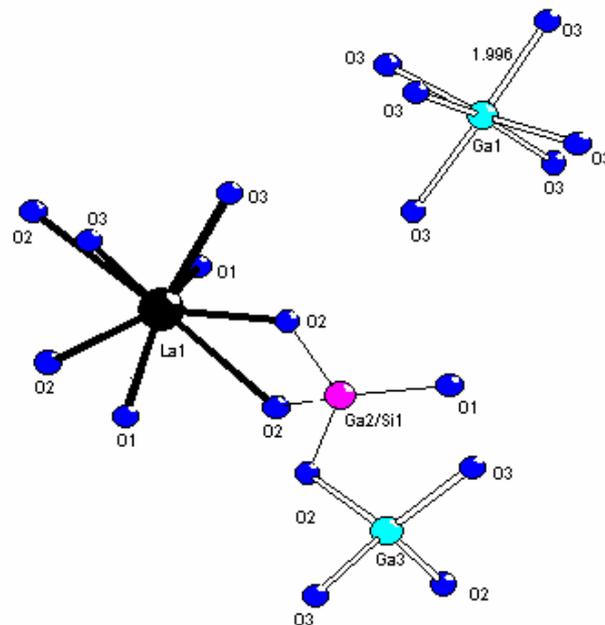


Figure 2: la structure de $La_3Ga_5SiO_{14}$

Dans la structure de $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14} = \text{La}_3\text{Ga} (1) \text{Ga}_3 (2)(\text{GaSi})(3)\text{O}_{14}$, A_3 représente les lanthanes La_3 , B les atomes de gallium Ga, C_3 sont occupés par Ga_3 et D sont occupés par les atomes de $(\text{Ga}+\text{Si})$.

La langasite ne cristallise pas dans la même structure que le quartz. C'est une structure lamellaire compliquée (**Fig.3**), avec des couches de $(\text{Ga}, \text{Si})\text{O}_4$ tétraédrique perpendiculaires à l'axe cristallographique c [3], les tétraèdres étant reliés par les sommets comme le montre la figure 4b.

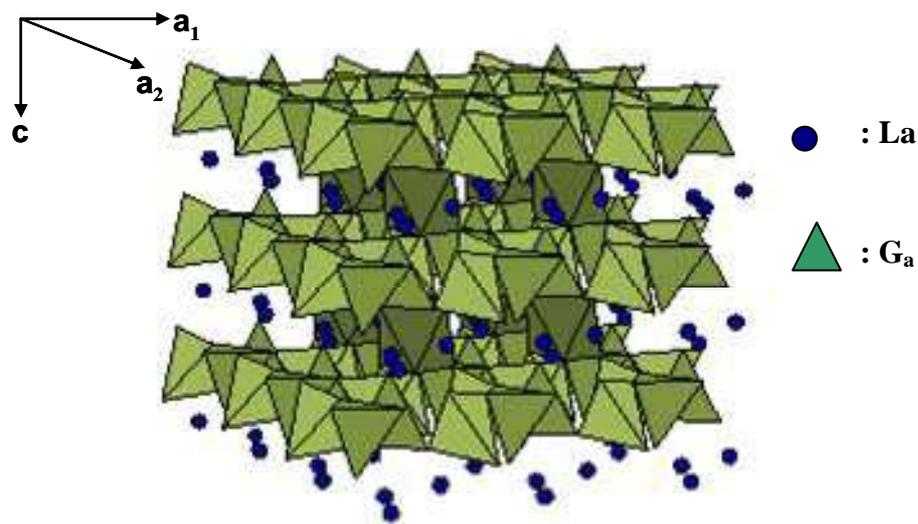


Figure 3. Projection de la structure de $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$

La figure ci-dessous (**Fig.4**) représente les deux projections de la structure de LGS suivant les trois directions orthogonales.

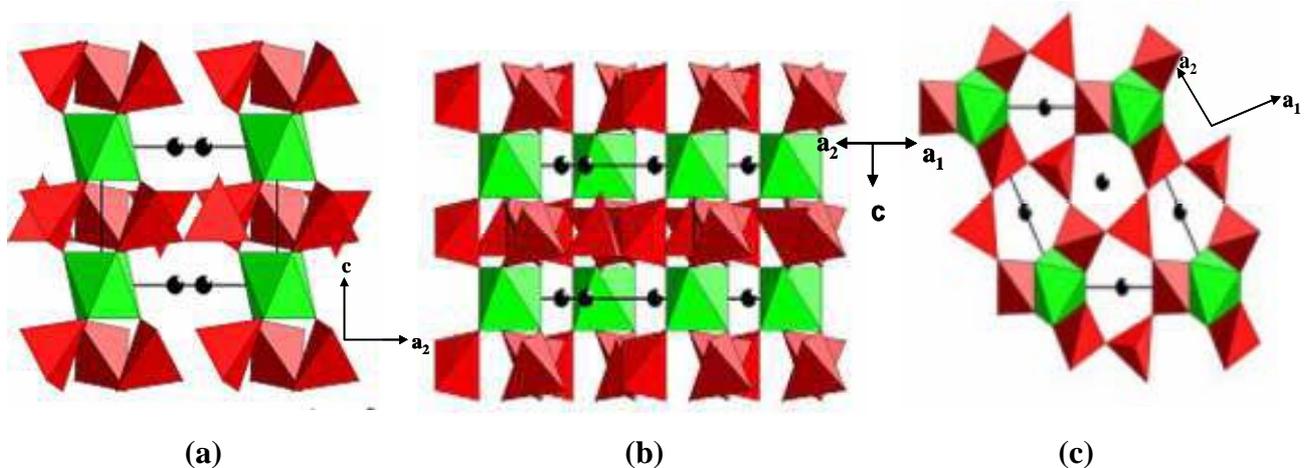


Figure 4 : Projection de la structure du LGS, (a) : selon la direction a_1 (coupe X), (b) : selon la direction perpendiculaire à a_1 et à c (coupe Y) et (c) : selon la direction c (coupe Z)

La langasite et ses dérivés appartiennent au réseau cristallin trigonal et à la classe cristalline 32, ils appartiennent au groupe d'espace P321 ce qui est similaire au quartz (P3₁21 ou P3₂21) sans le mouvement hélicoïdal le long de l'axe optique *c*.

La langasite possède un réseau hexagonal pour lequel nous avons $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$, $a = b \neq c$, appartenant à la classe cristalline 32:

- un axe de symétrie ternaire noté Z. il s'agit de l'axe optique *c*
- un axe de symétrie binaire noté X. il s'agit de l'axe électrique *a*₁.

Le **Table 2** regroupe les données cristallographiques de la famille de langasite. Pour toutes les langasites, le paramètre de maille *a* est plus grand que *c*.

Cristal	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	Références
La ₃ Ga ₅ SiO ₁₄	8.1632 (5)	5.0968 (4)	[40]
La ₃ Ga _{5.5} Ta _{0.5} O ₁₄	8.228(2)	5.124(2)	[22]
La ₃ Ga _{5.5} Nb _{0.5} O ₁₄	8.2274	5.1261	[22]

Table 2 : Paramètres de maille des cristaux LGS, LGT et LGN

Pour LGT, La occupe l'emplacement de A, Ga occupe entièrement les emplacements C et D et Ta occupe l'emplacement B, contrairement à LGS où Ga occupe le B, le C et la moitié des emplacements D, et Si occupe la moitié de l'emplacement D.

IV. Etat de l'art de l'attaque chimique des cristaux LGS et LGT

Les premières études concernant l'attaque chimique anisotrope des cristaux datent du début de 19^{ème} siècle [15]. Il s'agissait alors de contrôler les formes et les symétries des figures de dissolution qui se développaient à la surface, afin de vérifier l'orientation de la surface du cristal et révéler des défauts de la structure cristalline ou la présence d'atomes d'impuretés.

Le procédé d'attaque chimique anisotrope possède de nombreux avantages par rapport aux autres méthodes d'usinage (usinage ionique par exemple). On peut citer :

- La reproductibilité des résultats.
- Le faible coût lié au fait qu'il s'agit d'un procédé collectif

- Le fait que le procédé est atraumatique et n'engendre donc pas de contrainte dans le matériau.

Il permet d'amincir les échantillons [14], de les polir [4, 5] et peut compléter ainsi efficacement les procédés de rodage ou de polissage mécanique. Il est par ailleurs utilisé couramment pour supprimer la couche "perturbée" générée par le rodage et polissage mécanique. L'usinage chimique anisotrope est aussi un procédé utilisé pour la réalisation de microstructures [1] par gravure et découpe. De nombreuses études en vue de la caractérisation de l'usinage anisotrope ont été menées au LCEP sur le quartz [31-33, 36,37], le Si [38] et l'AsGa [39] dans différents bain d'attaque. Notre savoir faire dans ce domaine est donc utilisé pour caractériser l'usinage chimique anisotrope de la langasite. A notre connaissance, pour le LGS peu de travaux ont été consacrés à l'usinage chimique [3, 16, 19, 28]. Les études publiées portent sur les bains d'attaque suivant : HF, HCL, H₃PO₄, HNO₃, H₂SO₄. Bohm et al [3] ont utilisé l'acide ortho phosphorique pour compter la densité de figures de dissolution selon les paramètres utilisés pour la croissance du matériau, ces figures de dissolution étant liées aux dislocations [15, 19]. L'essentiel de l'étude porte sur la possibilité de polir ou non des échantillons, en particulier la surface de la coupe Y. Les études sont menées à température fixée et sur une direction privilégié, voire deux orientations seulement dans les bains cités ci-dessus. Par exemple, Laffey [19] a montré qu'une solution constituée d'un mélange de HCl-HF permet d'obtenir un poli optique sur une surface Y. Jung a montré [16] que l'acide H₃PO₄ révèle les défauts de la surface orientée Z. Le bain constitué d'un mélange HF+HCL permet d'obtenir un excellent poli chimique de la face Z selon Laffey et Jung [16, 28]. Certains bains tels que NH₄F, HF, génèrent par réaction chimique la formation d'un film LaF₃ en surface. Takeda en 2002 [28] a effectué un travail expérimental plus complet en mesurant pour les 3 orientations X, Y et Z le taux de dissolution, en évaluant la rugosité de surface et en fournissant la forme des états géométriques de surface. Néanmoins il est nécessaire de compléter ces études afin de caractériser l'usinage chimique anisotrope de la langasite en travaillant :

- avec différentes orientations cristallines astucieusement choisies
- avec différents bains d'attaque
- à différentes températures.

Ce travail est indispensable pour pouvoir utiliser le procédé de microusinage chimique anisotrope lors de la micro fabrication de structures.

V. Repère et coupes cristallines

Pour décrire les propriétés physiques de ce cristal, il est nécessaire de définir un repère cartésien (X, Y, Z) ou (x_1, x_2, x_3) . Un axe d'ordre 2 faisant un angle de 90° avec l'axe optique le repère de référence est tel que (**Fig.5**) :

- L'axe Z est confondu avec l'axe d'ordre 3 ;
- L'axe X coïncide avec un axe binaire;
- L'axe Y est perpendiculaire à Z et X pour former un trièdre direct (X, Y, Z) . Il forme ainsi un angle de 30° avec l'axe cristallographique a_2 .

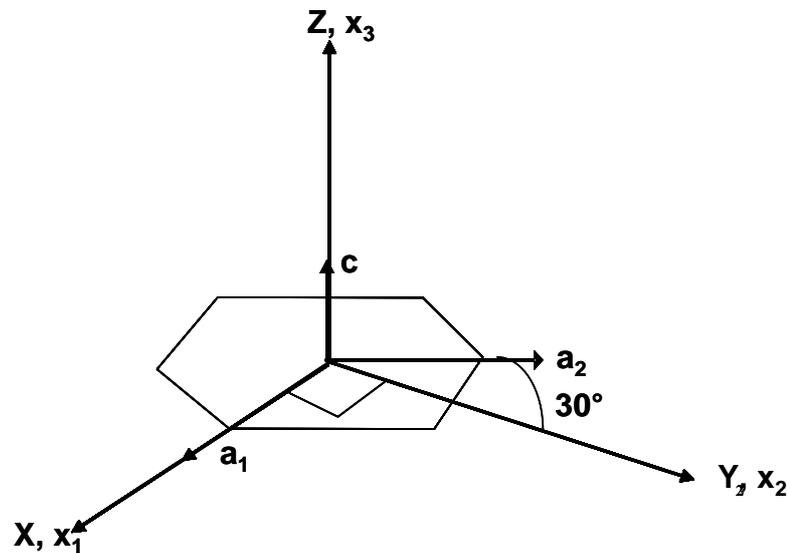


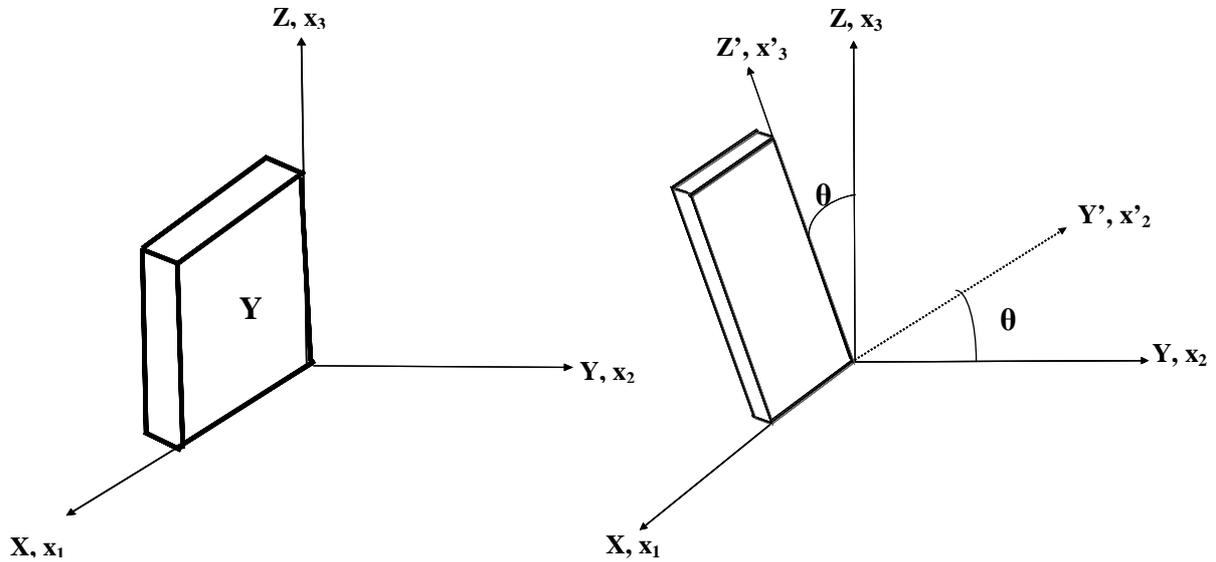
Figure 5: Repère cristallographique (a_1, a_2, c) et repère cartésien (X, Y, Z) ou (x_1, x_2, x_3) .

La langasite est un matériau anisotrope dont les propriétés physiques changent avec l'orientation. Il est donc nécessaire de définir l'orientation d'une lame à l'aide de deux angles de coupes. Pour les matériaux piézoélectriques, il est usuel d'adopter les conventions spécifiées dans l'IEEE Standard on piezoelectricity [41]. Une lame d'angles de coupes φ et θ est obtenue par deux rotations successives.

- Une première rotation d'angle φ autour de l'axe X . La lame de coupe ($\varphi = 0^\circ, \theta = 0^\circ$) est une lame perpendiculaire à l'axe Y , dite lame Y . Une lame d'angle de coupe ($\varphi = \pm \varphi_0^\circ, \theta = 0^\circ$) est dite lame $Y \pm \varphi_0$ (**Fig.6**).
- Une deuxième rotation d'angle θ autour de l'axe tourné X' (ou x'_1).

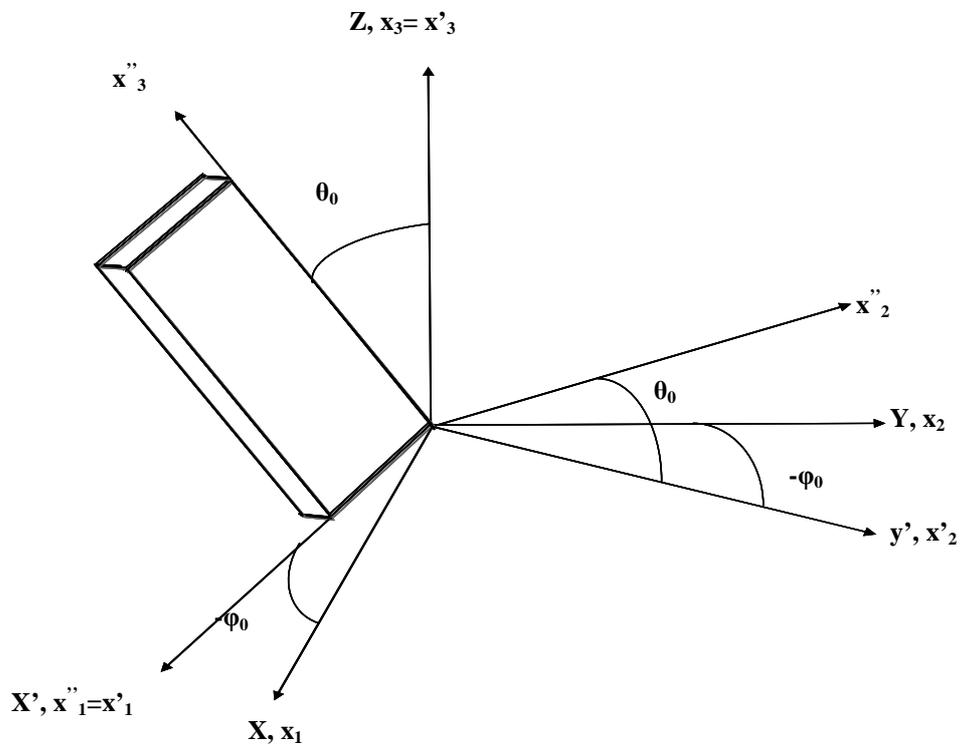
Les coupes d'angles ($\varphi = 0^\circ, \theta = \theta_0^\circ$) sont dites coupes à simple rotation $Y \pm \theta_0$.

Les coupes d'angles ($\varphi = 0^\circ, \theta = \theta_0^\circ$) correspondent à une seule rotation d'angle $\theta = \theta_0^\circ$ autour de l'axe Y. La coupe ($\varphi = 90^\circ, \theta = 0^\circ$) est une coupe perpendiculaire à l'axe X (coupe X) et les lames avec ($\varphi = 90^\circ$ et $\theta = \pm\theta_0^\circ$) sont appelées par la suite $X \pm \theta_0$.



lame Y ou lame ($\varphi = 0^\circ, \theta = 0^\circ$)

lames ($Y \pm \theta_0$)



Lames ($\varphi = -\varphi_0, \theta = \theta_0$)

Figure 6 : Définition des lames à double rotation.

VI. Déroulement de l'étude

Cette étude porte sur l'attaque chimique des lames de Langasite (LGS) ou de langatate (LGT). L'attaque chimique de monocristaux se traduit pour de nombreux bains d'attaque par une anisotropie des formes usinées. Des exemples connus de comportements anisotropes sont ceux du silicium dans le bain d'attaque NaOH 35% [38] ou du cristal de quartz dans une solution de $\text{NH}_4\text{F.HF}$ [31, 33]. L'anisotropie des formes usinées est souvent analysée à l'aide de modèles cinématiques [34-37] pour la dissolution anisotrope des cristaux. Ces modèles font l'objet du chapitre 2. Le chapitre 3 est consacré à la présentation des méthodes expérimentales de mesure. Une large place est faite aux conditions de préparation des lames et aux procédures d'attaque chimique. Les méthodes de caractérisation des formes usinées notamment des états géométriques des surfaces usinées et des modifications de formes de contours (initialement circulaires) des lames sont présentées.

Le chapitre 4 traite des résultats expérimentaux avec notamment une mesure des taux de dissolution, une étude des états géométriques des surfaces usinées (examen au microscope électronique à balayage, relevés des profils de surface, mesure de rugosité) et un suivi des formes des contours des lames au cours de l'usinage. Une analyse de l'anisotropie de formes usinées à l'aide des modèles cinématiques et des critères de dissolution met fin à ce chapitre. Cette analyse est volontairement limitée au cristal de langasite et aux bains d'attaque H_2SO_4 et H_3PO_4 , pour lesquels des simulations des forme usinées sont présentées dans le chapitre 5.

Bibliographies

1. Ansorge E., Schimpf S., Hirsch S., Sauerwald J., Fritze H and Schmidt B., (2006), ‘Evaluation of langasite as a material for high temperature microsystems’, *Sensors and Actuators A* 130-131, pp 393-396.
2. Bohm J., E.C., Flannery C., Fröhlich H.J., Hauke T., Heimann R.B., Hengst M., Straube U., (2000), ‘ Czochralski growth and characterization of piezoelectric single crystals with Langasite structure $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (LGS), $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ (LGN), and $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ (LGT): Part II’, *Journal of crystal growth*, vol 216, pp 293-298.
3. Bohm J., Heimann R. B., Hengst M., Roewer R., Schindler J., (1999), ‘ Czochralski growth and characterization of piezoelectric single crystals with Langasite structure $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (LGS), $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ (LGN), and $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ (LGT): Part I’. *Journal of Crystal Growth*, vol 204 (1-2), pp 128-136.
4. Brandmayr R. J. and Vig J. R., (1985), ‘ chemical polishing in etching solutions that contain surfactants’, *Proceeding of the Annual Symposium on frequency Control* (39th), pp 276-281.
5. Brandmayr R. J. and Vig J. R., (1986), ‘ Futher results on the use of surfactants in chemically polishing quartz crystals’, *Proceeding of the Annual Symposium on frequency Control* (40th), pp 86-90.
6. Chai B.H.T., Bustamante A.N.P., Chou M.C., (2000), ‘ A new class of ordered langasite structure compounds’, *IEEE International Frequency Control Symposium*, (54th), pp 163-168.
7. Chai B., Lefaucheur J.L., Ji Y.Y., Qiu H., (1998), ‘ Growth and evaluation of large size LGS ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) LGN ($\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$) and LGT ($\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$) single crystals’, *Proceedings of the IEEE International Frequency Control Symposium* (52th), pp 748-760
8. Cochet-Muchy D., (1994), ‘Growth of piezoelectric crystals by Czocralski method’, *Journal de physique IV*, vol 4, pp 33-45.
9. Detaint J., Schwartzel J., Zarka A., Capelle B., Denis J.P., Philippot E., (1994), ‘Bulk wave propagation and energy trapping in the new thermally compensated materials with trigonal symmetry’, *Proceedings IEEE of the International Frequency Control Symposium* (48th), p 58-71.

10. Dubovik M.F., Andreyev I.A., Shmaly Yu.S., (1994), "Langasite ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) an optical piezoelectric: growth and properties", IEEE International Frequency Control Symposium (48th), pp 43-47.
11. Dieulesaint E., Royer D., (1996), "Ondes élastiques dans les solides", Tome 1 : propagation libre et guidée, édition Masson.
12. Gotalskaya A.N, Drezin D.I., Bezdelkin V.V and Stassevich V.N., (1993), " Peculiarities of technology, physical properties and applications of new piezoelectric material langasite ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$)", Proceedings of the IEEE Frequency Control Symposium (47th), pp 339-347.
13. Grouzinenko V. B., Bezdelkin V. V., (1992), " Piezoelectric Resonators from $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (Langasite) - Single Crystals", Proceedings of the IEEE International Frequency Control Symposium (46th), pp 707-712.
14. Hunt J. R. and Smythe R. C., (1985), " chemically milled VHF and UHF AT-cut resonators", Proceeding of the Annual Symposium on frequency Control (39th), p 292- 300
15. Honess A.P., (1927), " The nature, Origin and Interpretation of Etch Figures on Crystals", Willey, (New-York) Chap.III and IV.
16. Jung H, Shim K. B., Auh K. H., Fukuda T., (2000)," The defect distribution and chemical etching of Langasite crystals grown by the Czochralski method", Materials letters, vol 46, pp 354-357.
17. Kaminskyii A. A., Mill B. V., Khodzhabagyan G.G., Konstatinova A. F., Okorochkov A. I. and Silvestrova I. M., (1983), " $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ single-crystal Q switch used as an electro-optic device", Phys. Status Solid (A), vol 80, pp 607-620.
18. Kaminskyii A. A., Mill B. V., Khodzhabagyan G. G., Konstatinova A. F., Okorochkov A. I. and Silvestrova I. M., (1983), " Investigation of trigonal ($\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x$)/ $\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ crystals. I. Growth and optical properties", Phys. Status Solid (A), vol 80, pp 387-398.
19. Laffey S., Hendrickson M., Vig J. R., (1994), " Polishing and etching langasite and quartz crystals", Proceeding of the IEEE Frequency Control Symposium (48th), pp 245-250.
20. Malocha D. C., François-Saint-Cyr H., Richardson K., and Helmbold R., (2002), "Measurement of LGS, LGN, and LGT thermal coefficients of expansion and density", IEEE transactions on ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, (49th), pp 350-355.

21. Mill B.V., Butashin A. V., Khodzhabagyan G. G., Belokoneva E. L and Belov N. V., (1982), ‘‘ Luminescence properties of piezoelectric single crystals with langasite structure’’, Dokl. Nauk SSSR 264, pp 1385-1387.
22. Mill B.V., Pisaresvsky Y.V., (2000), ‘‘ Langasite-type materials: from discovery to present state’’, Proceedings of the IEEE International Frequency Control Symposium (54th), pp 133-143.
23. Sakharov S., P.A.S., Medvedev A and Pisarevsky Y.V., (1995), ‘‘ New data on temperature stability and acoustical losses of Langasite’’, Proceeding of the IEEE International Frequency Control Symposium (49th), pp 409-412.
24. Sato M., Moroishi, K.I., Ishigami, S., Sakharov S.A., Medvedev A.V., (1996), ‘‘ Filter and resonator using langasite ‘‘, Proceeding of the IEEE International Frequency control Symposium, (50th), pp 379-383.
25. Ser A., J.C., Zarka A., (1980), ‘‘Etude des défauts de croissance dans les monocristaux naturels de quartz’’, journal application crystal, vol 13, p. 50-57.
26. Silvestrova I.M., Bezdelkin V.V., Senyshenkov P.A and Pisarevsky Yu.V., (1993), ‘‘ Present stage of $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ – research’’, Proceeding of the IEEE International Frequency Control Symposium (47th), pp 348-350.
27. Shimamura K., Takeda H., Kohno T., Fukuda T., (1996), ‘‘ growth and characterization of lanthanum gallium silicate $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ single crystals for piezoelectric applications’’, vol 163, pp 388-392.
28. Takeda H., Okamura S., Shiosaki T., (2002), ‘‘chemical etching of lanthanum gallium silicate single crystals’’, Journal of Material Science, vol 21, pp 1117-1119.
29. Takeda H., Shimamura K., Kohno T., Fukuda T., (1996), ‘‘Growth and characterization of $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ single crystals’’, Journal of Crystal Growth, vol 169, pp 503-508.
30. Takeda H., Sugiyama K., Inaba K., Shimamura K et Fukuda T., (1997), ‘‘Crystal growth and structural characterization of new piezoelectric material $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ’’, Japanese journal of Applied physics, vol 36 (7B), pp 919-921.
31. Tellier C. R. and Jouffroy F., (1983), ‘‘ Orientation effects in chemically etching of quartz plates’’, Journal of Materials Science, vol 18 (12), pp 3621-3632.
32. Tellier C. R. and Vaterkowski J. L., (1985), ‘‘ Influence of initial surface damage on the final texture of chemically etched quartz plates’’, Surface Technology, vol 26 (3), pp 275-285.

- 33.** Tellier C. R., (1984), " Etch figures and etch rates in AT, BT, X and Y cut quartz plates", Proceeding of the Annual Symposium on frequency Control (38th), pp 105-113.
- 34.** Tellier C. R., Leblois T. G., (1993), " Bi-and three-dimensional prediction of etching shapes in quartz micromachined structures", Proceeding of the Annual Symposium on frequency Control Lake City, USA.
- 35.** Tellier C. R., Vaterkowski J. L., (1989), " A tensorial representation of the dissolution slowness: Application to etched singly rotated quartz plates", Journal of Material science, vol 24, pp 1077-1088.
- 36.** Tellier C. R., (1984), " Surface texture of chemically etched AT-cut quartz plate", Surface Technology, vol 21 (1), pp 83-89.
- 37.** Tellier C. R., (1985), " Effect of crystal orientation on the surface texture of chemically etched quartz plates, the case of cuts close to the AT-cut", Proceeding of the Annual Symposium on Frequency Control (39th), p 282-291.
- 38.** Tellier C.R., Hodebourg C., and Leblois T.G., (2003), "Some investigation on the anisotropy of the chemical etching of (hk0) and (hhl) silicon plates in a NaOH 35% solution. Part III: determination of the database for the simulator TENSOSIM and prediction of 2D etching shapes", Active and Passive Electronic Components, vol 26 (2), pp 95-109
- 39.** Tellier C.R., Huve G., and Leblois T.G., (2004), "Anisotropic Chemical Etching of III-V crystals. Dissolution slowness surface and application to GaAs", Active and Passive Electronic components, vol 27, pp 133-154.
- 40.** Werner S., Maximov B., Schulz H., Molchanov V., Vigdorichik A. and Pisarevsky Yu., (2002), " Lattice parameters of $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ as a function of hydrostatic pressure", Zeitschrift fur crystallographic, Vol 217, pp 460-463.
- 41.** IEEE Standards on Piezoelectricity, IEEE, New York, (1978), pp15-27.

CHAPITRE II
ETAT DE L'ART DE L'ATTAQUE CHIMIQUE
ANISOTROPE

SOMMAIRE

CHAPITRE II.....	15
ETAT DE L'ART DE L'ATTAQUE CHIMIQUE ANISOTROPE.....	15
I. Introduction.....	15
II. Modèle cinématique	15
<i>1. Modèle bi-dimensionnel.....</i>	<i>15</i>
<i>2. Modèle tri-dimensionnel</i>	<i>20</i>
III. Critères de dissolution et constructions géométriques	21
IV. Equation de la surface représentative de la lenteur	24
Bibliographie.....	28

I. Introduction

La dissolution chimique anisotrope a longtemps été utilisée, soit pour vérifier l'orientation d'une surface cristalline lors de la découpe des cristaux, soit pour révéler la présence de défauts de structure, notamment de dislocations, lors d'un diagnostic de qualité du cristal [1, 5, 6]. Puis, le procédé d'attaque chimique a pris un essor plus important avec le développement de la microélectronique. Les premiers essais de modélisation de ce processus sont apparus dès 1957 avec les travaux de Batterman [1] qui a établi les critères de stabilité pour la formation des figures de dissolution. Ces travaux ont été suivis en 1958 par un modèle cinématique bidimensionnel plus connu sous le modèle de Frank [4, 5, 6, 10]. Ce modèle anisotrope qui permet de suivre le déplacement des éléments du profil de surface à l'intérieur d'un cristal au cours de la dissolution a donné naissance à des modèles de construction géométrique des formes usinées. On peut citer les critères de stabilités des intersections convexes et concaves proposés par Irving [7], puis les diagrammes de Wulf proposés par Jacodine [8].

En 1986 [11, 16, 17, 19] C. R. Tellier reprend le modèle bi-dimensionnel de Frank et l'étend aux structures usinées 3D en proposant un modèle tridimensionnel, qui fait appel à une analyse tensorielle de la lenteur de dissolution. Ce modèle qui est basé sur la connaissance de l'équation de la courbe polaire d'un vecteur \vec{L} , qualifié de vecteur lenteur de dissolution, permet dans un premier temps de prédire la forme des profils de dissolution, grâce à un logiciel de simulation numérique [14-17, 19]. Les méthodes de simulation sont peu à peu appliquées à diverses structures usinées 3D [11-14].

Les différents modèles développés au Laboratoire par C. R. Tellier ont été appliqués au quartz [14-17, 19], au silicium [2, 11-13] et à l'arséniure de gallium. Cependant, le principe est réutilisable pour tout monocristal comme un monocristal de la famille de la langasite.

II. Modèle cinématique

1. Modèle bi-dimensionnel

Les modèles cinématiques [4, 10, 17] ont été utilisés pour résoudre le problème de la formation de figures de dissolution caractéristiques de l'orientation de la surface de tous type

de cristaux. Frank est le premier [4] à proposer un modèle bidimensionnel cinématique des formes usinées qui a ouvert la voie aux méthodes de construction géométrique basées sur la connaissance de "trajectoires de dissolution". Pour décrire l'attaque chimique anisotrope des cristaux, Frank s'est inspiré du travail de Lighthill et Whitman [9] consacré à l'étude des flux de véhicules automobiles sur des axes autoroutiers.

Dans l'étude originale de F. C. Frank, les surfaces sont constituées d'une succession de marches de hauteur élémentaire h , de largeur y_0 . La surface moyenne de référence correspond à un plan X_1X_2 (Fig.1). On considère le flux de marches traversant un point M de la surface dans une direction de la normale intérieure \vec{n}_0 à la surface de référence, pour déterminer le taux de dissolution R.

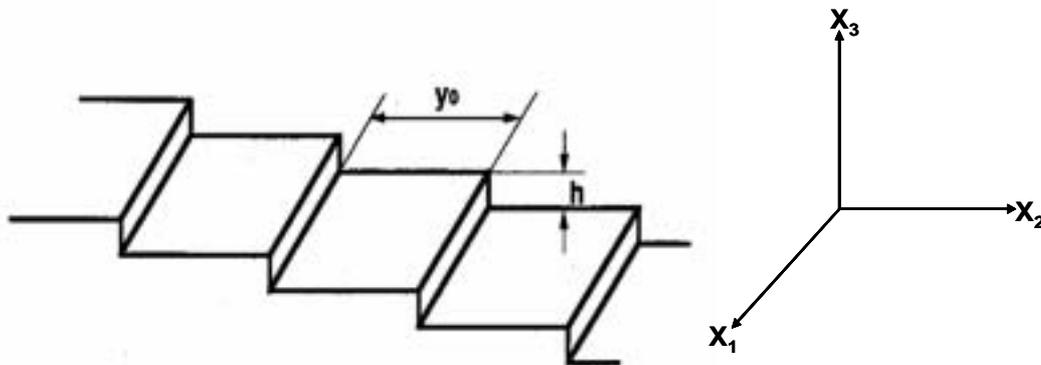


Figure 1: Représentation de la surface suivant le modèle de Frank

C. Tellier [15, 17] a repris et modifié le modèle de F. C. Frank. Un profil de surface est remplacé par une succession de profils élémentaires. Considérons le plan (X_2, X_3) dans lequel un profil de surface est décrit par une succession d'éléments Δr_i (Fig. 2) inclinés d'un angle α_i par rapport à une surface de référence de normale intérieure \vec{n}_0 .

Dans ce modèle dit modèle C.T (pour cinématique et tensoriel), nous admettons que la variable d'espace X_3 est fonction de l'abscisse X_2 d'un point M du profil et du temps d'usinage t , tous deux étant des variables indépendantes. On peut écrire que :

$$X_3 = F(X_2, t)$$

et que dX_3 est une différentielle totale :

$$dX_3 = \left. \frac{\partial X_3}{\partial t} \right)_{X_2} dt + \left. \frac{\partial X_3}{\partial X_2} \right)_t dX_2 \quad (2.1)$$

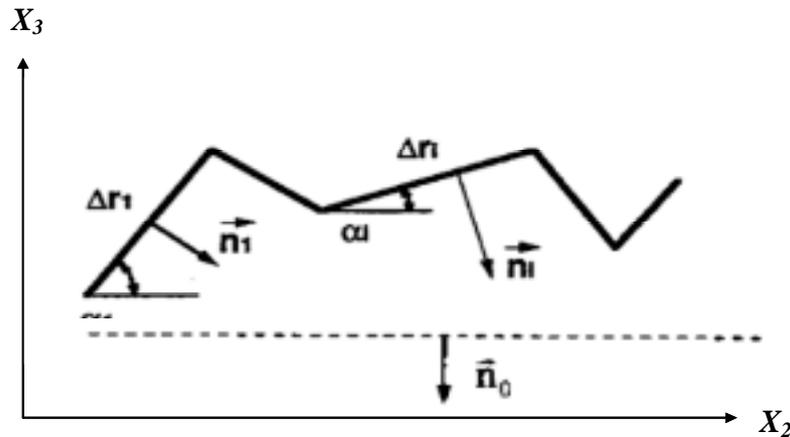


Figure 2 : Surface décrite par une succession d'éléments linéaires dans le modèle de C. R. Tellier [17].

Dans l'équation (2.1), $V_3(X_2, t)$ est la vitesse scalaire avec laquelle l'élément de profil Δr_1 se déplace dans le cristal suivant la direction \vec{n}_0 :

$$V_3 = - \left. \frac{\partial X_3}{\partial t} \right)_{X_2} \quad (2.2)$$

et $p(\alpha)$ la pente que fait cet élément de profil, soit :

$$p(\alpha) = \left. \frac{\partial X_3}{\partial X_2} \right)_t \quad (2.3)$$

Il vient :

$$dX_3 = -V_3 dt + p dX_2 \quad (2.4)$$

Or dX_3 est une différentielle totale donc :

$$- \left. \frac{\partial V_3}{\partial X_2} \right)_t = \left. \frac{\partial p}{\partial t} \right)_{X_2} \quad (2.5)$$

D'autre part si la « vitesse » V_3 ne dépend que de l'orientation (c'est-à-dire de la pente p), nous pouvons montrer que les éléments de surface se déplacent sur une trajectoire rectiligne [17-18]. Donc, pour une attaque de courte durée dt , on peut associer à l'élément de profil Δr_1 un vecteur \vec{P} dit vecteur déplacement, correspondant au déplacement $\overline{MM'}$ de cet élément de

profil au cours de l'attaque chimique de durée dt (**Fig. 3**). Le vecteur déplacement a pour composantes cartésiennes dX_2 et dX_3 .

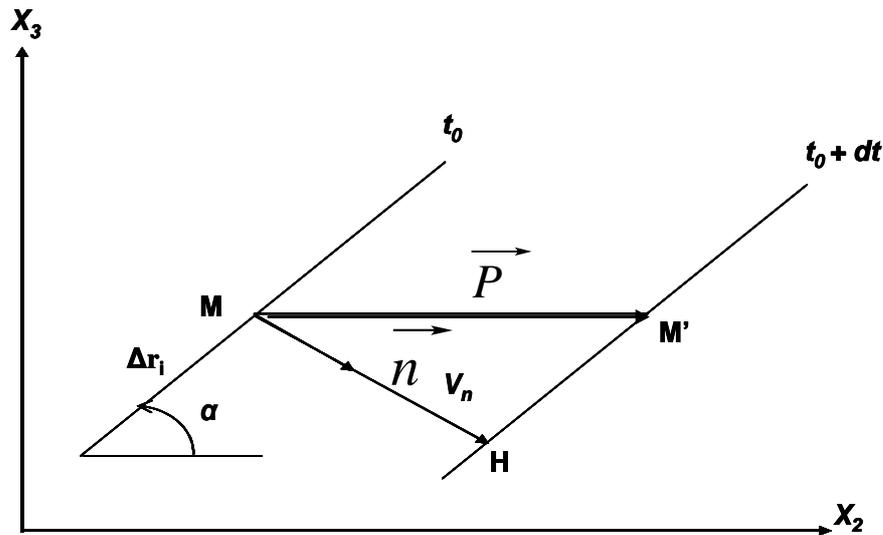


Figure 3: Définition du vecteur déplacement \vec{P} .

Le long d'une trajectoire V_3 est constant. Or V_3 dépend des variables X_2 et t . On peut donc écrire que la différentielle totale est nulle.

$$\left. \frac{\partial V_3}{\partial X_2} \right)_t dX_2 + \left. \frac{\partial V_3}{\partial t} \right)_{X_2} dt = 0 \quad (2.6)$$

Si nous développons l'équation (2.6), nous obtenons en tenant compte de (2.5)

$$\frac{dX_2}{dt} = - \frac{\left. \frac{\partial V_3}{\partial t} \right)_{X_2}}{\left. \frac{\partial V_3}{\partial X_2} \right)_t} = + \frac{\left. \frac{\partial V_3}{\partial t} \right)_{X_2}}{\left. \frac{\partial p(\alpha)}{\partial t} \right)_{X_2}}$$

Ainsi si nous faisons l'hypothèse que la vitesse V_3 ne dépend que de la pente de l'élément de profil, nous avons :

$$\frac{dX_3}{dX_2} = p - \frac{V_3}{\frac{\partial V_3}{\partial p}} = F(p) \quad (2.7)$$

Cette relation permet de suivre à chaque instant t la propagation d'un élément de profil lors du processus de dissolution et elle montre que la trajectoire d'un élément de profil de pente p est

une droite. Mais si la trajectoire d'un élément Δr_i est rectiligne elle n'est pas nécessairement colinéaire à la normale intérieure \vec{n} .

D'autre part nous constatons (**Fig.3**) que si le vecteur "vitesse normale" est défini par : $\vec{V}_n = V_n \vec{n}$ alors la vitesse V_3 n'est pas la composante suivant l'axe X_3 de \vec{V}_n . C'est la raison pour laquelle, C.R. Tellier a introduit le vecteur lenteur de dissolution \vec{L} [17] qui est une grandeur physique liée à des paramètres expérimentalement mesurables. Ce vecteur a pour direction celle de la normale intérieure \vec{n} à l'élément profil et a pour norme L , l'inverse du taux de dissolution V_n . Les composantes cartésiennes du vecteur \vec{L} dans le repère (X_2, X_3) sont [17] :

$$L_2 = -\frac{p}{V_3} \quad \text{et} \quad L_3 = \frac{1}{V_3} \quad (2.8)$$

On peut remarquer que lorsque la pente p c'est-à-dire, l'angle α d'un élément de profil varie, \vec{L} décrit une courbe polaire dans le plan (X_2, X_3) dit diagramme polaire de la lenteur.

C. R. Tellier a montré [19] que l'on pouvait déterminer les composantes du vecteur déplacement \vec{P} à partir du vecteur de la lenteur de dissolution \vec{L} . Considérons le diagramme polaire d'équation $f(\beta)$ où β est l'angle polaire (**Fig. 4**) du vecteur \vec{L} tel que $\beta = \alpha - \pi/2$. Le vecteur $\vec{\Gamma}$ ayant pour coordonnées cartésiennes Γ_2 et Γ_3 qui est défini par :

$$\vec{\Gamma} = \frac{d\vec{L}(\beta)}{d\beta} \quad (2.9)$$

est donc le vecteur dérivé de \vec{L} par rapport à l'angle polaire.

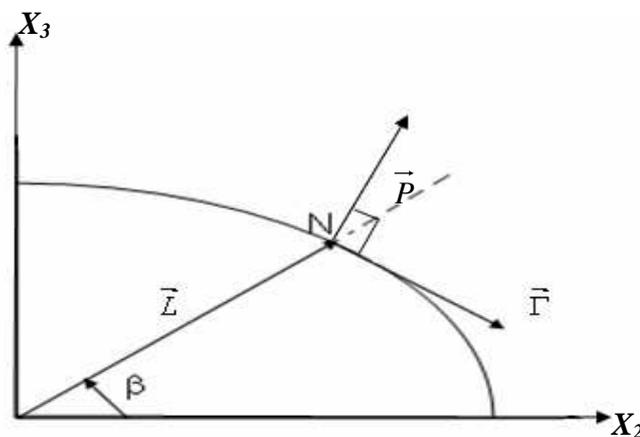


Figure 4 : Construction du diagramme polaire du vecteur lenteur de dissolution \vec{L}

Dans les théories cinématiques le vecteur déplacement \vec{P} est perpendiculaire à $\vec{\Gamma}$, et ses composantes cartésiennes dX_2 et dX_3 vérifient l'équation [17]:

$$\vec{P} = \begin{bmatrix} dX_2 = \pm \frac{\Gamma_3}{f(\beta)^2} dt \\ dX_3 = m \frac{\Gamma_2}{f(\beta)^2} dt \end{bmatrix} \quad (2.10)$$

La connaissance de l'équation du diagramme polaire de la lenteur $f(\beta)$ est donc suffisante pour déterminer le vecteur déplacement \vec{P} et ainsi suivre la trajectoire de l'élément de profil Δr_i dans le cristal au cours de l'attaque chimique.

2. Modèle tri-dimensionnel

Dans le modèle 3D de l'attaque chimique anisotrope [19] une surface initiale est décomposée en une succession d'éléments de surface \vec{ds} , correspondant chacun à un plan réticulaire de coupe (φ, θ) . La normale intérieure \vec{n} à un élément de surface \vec{ds} a ses composantes cartésiennes (n_1, n_2, n_3) dans le repère de référence (x_1, x_2, x_3) lié au cristal telles que:

$$\begin{aligned} n_1 &= \sin \varphi \cos \theta \\ n_2 &= -\cos \varphi \cos \theta \\ n_3 &= -\sin \theta \end{aligned} \quad (2.11)$$

Le vecteur lenteur \vec{L} associé à l'élément \vec{ds} est donc un vecteur de norme $L(\varphi, \theta)$ colinéaire à la normale \vec{n} . Lorsque les angles de coupe varient, l'extrémité du vecteur \vec{L} décrit dans l'espace une surface représentative de la lenteur (**Fig. 5**). Dans le repère de référence l'équation $L(\varphi, \theta)$ de cette surface est donnée par une expression analytique faisant intervenir des tenseurs de dissolution [17]. Si le taux de dissolution V_N dépend exclusivement des angles de coupe (φ, θ) , un élément de surface se propage à l'intérieur du cristal suivant une trajectoire linéaire [19]. Nous pouvons donc toujours définir un vecteur déplacement \vec{P} et par généralisation de l'analyse 2D nous pouvons montrer [19] que le vecteur déplacement \vec{P} associé à un élément \vec{ds} d'orientation (φ, θ) est maintenant orthogonal au plan tangent à la

surface de la lenture en $L(\varphi, \theta)$. Les composantes cartésiennes de \vec{P} se déduisent donc de l'équation de la surface de la lenture.

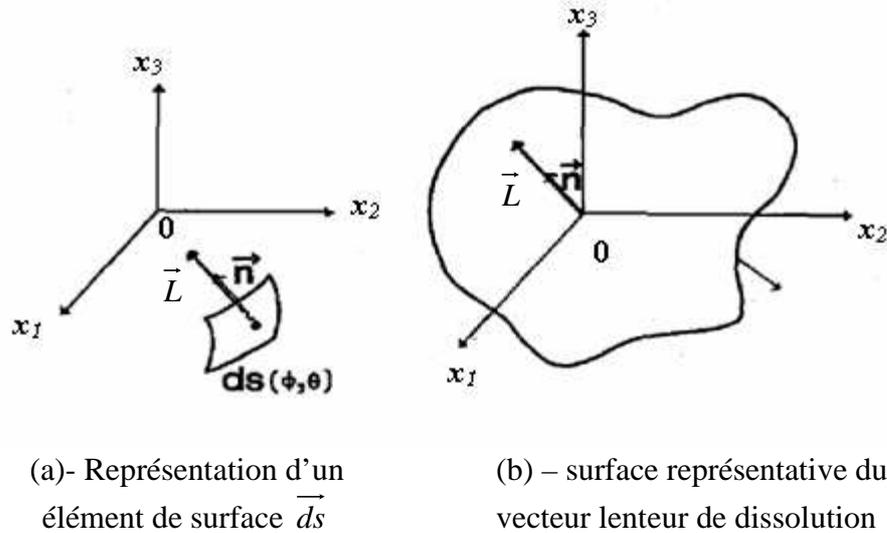


Figure 5 : Définition du vecteur \vec{L} lenture de dissolution et sa surface représentative dans un modèle à trois dimensions.

III. Critères de dissolution et constructions géométriques

Nous venons de voir que les trajectoires des différents éléments de surface potentiellement présents à la surface de départ sont des droites. Le déplacement \vec{P} d'un élément \vec{ds} peut se faire à droite ou à gauche de la normale intérieure \vec{n} . Dans le cas particulier où la lenture \vec{L} associée à \vec{ds} passe par un extremum (minimum ou maximum) le déplacement \vec{P} est colinéaire à la normale \vec{n} et le déplacement scalaire vaut:

$$\|\vec{P}\| = \frac{1}{\|\vec{L}\|} \Delta t \quad (2.12)$$

si Δt est la durée de l'attaque.

Cette propriété est utilisée dans une méthode approchée de construction géométrique des formes usinées [10,17]. Cette méthode de construction géométrique fait appel à des critères dit critères de dissolution établis dès 1970 par Irving [7] dans le cas particulier des formes usinées 2D (profils de surface). Ces critères peuvent être étendus à des formes 3D.

Les critères d'Irving sont basés sur l'existence de trajectoires divergentes et convergentes et sur la notion de stabilité des formes qui en réalité correspond à la conservation ou non de l'angle \hat{I} formé par l'intersection de deux éléments de surface plans (**Fig. 6**) $\overrightarrow{ds_1}$ et $\overrightarrow{ds_2}$.

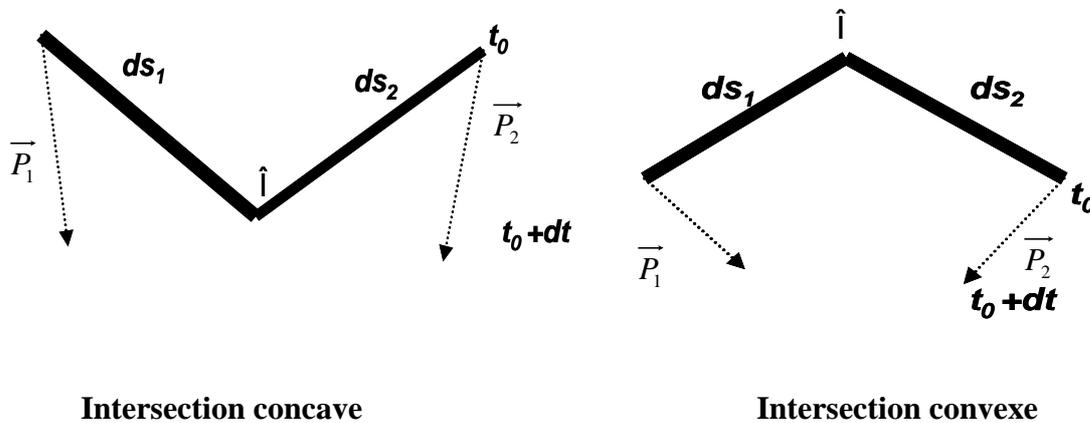


Figure 6 : Définition de trajectoires convergentes.

La figure 6 indique en effet que si $\overrightarrow{P_1}$ et $\overrightarrow{P_2}$ convergent l'angle \hat{I} se conserve au cours de la dissolution. Si les déplacements $\overrightarrow{P_1}$ et $\overrightarrow{P_2}$ divergent (**Fig.7**) alors la continuité de la matière n'est assurée que si l'intersection s'incurve et est composée d'éléments de surface dont les orientations sont comprises entre celles des 2 éléments de départ $\overrightarrow{ds_1}$ et $\overrightarrow{ds_2}$. Dans ce cas, la stabilité de forme de l'intersection au cours de l'usinage n'est plus vérifiée.

Les propriétés de convergence et de divergence des déplacements $\overrightarrow{P_1}$ et $\overrightarrow{P_2}$ obéissent aux critères de dissolution suivants:

- Une intersection concave, formée par deux éléments de surfaces $\overrightarrow{ds_1}$ et $\overrightarrow{ds_2}$ de lenteurs respectives $\overrightarrow{L_1}$ et $\overrightarrow{L_2}$ est stable lorsqu'il n'existe pas d'autres éléments de surface entre $\overrightarrow{ds_1}$ et $\overrightarrow{ds_2}$ ayant une plus grande lenteur de dissolution que $\overrightarrow{L_1}$ ou $\overrightarrow{L_2}$.
- Réciproquement, une intersection convexe est stable lorsqu'il n'existe pas d'autres éléments de surface entre $\overrightarrow{ds_1}$ et $\overrightarrow{ds_2}$ ayant une plus faible lenteur de dissolution que $\overrightarrow{L_1}$ ou $\overrightarrow{L_2}$.

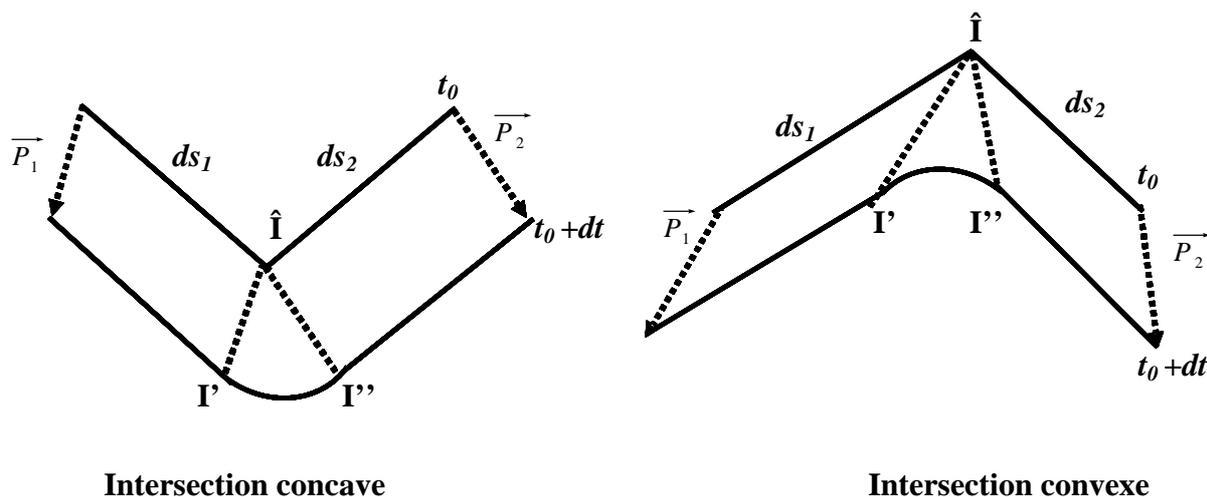


Figure 7 : Définition des trajectoires divergentes.

En d'autres termes autour d'un extremum de la lenteur, les déplacements divergent ou convergent suivant le type (minimum ou maximum) de l'extremum et la nature convexe ou concave de l'intersection. Lorsque les trajectoires divergent beaucoup, on assiste à un aplanissement important de l'intersection incurvée \hat{I} et à la formation d'une facette plane dite facette limite dont l'orientation correspond à l'extremum de \vec{L} .

Dans la méthode de construction géométrique, on admet que la forme finale de la structure usinée n'est composée que de ces facettes limites. Cette méthode approchée est aussi utile lorsque l'on veut analyser rapidement les formes usinées expérimentales. Il est clair que cette méthode s'applique essentiellement dans le cas des formes 2D, aux contours usinés des lames et aux profils de sillons usinés chimiquement [11, 14].

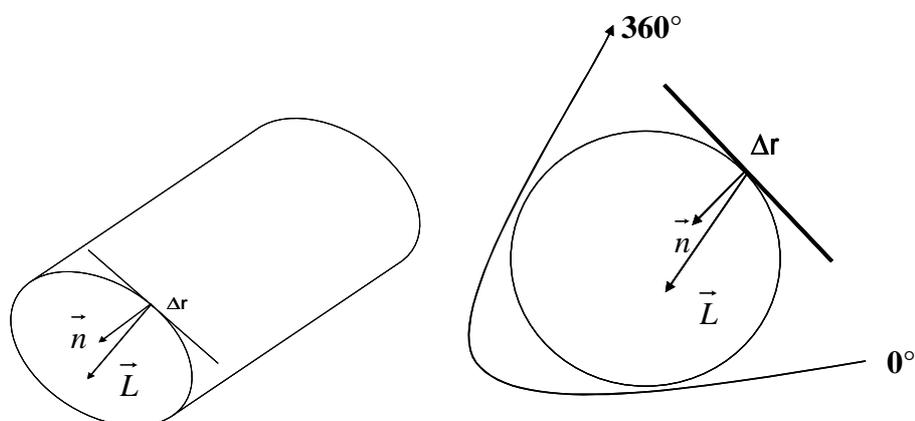


Figure 8 : Contour circulaire convexe d'une lame de coupe (φ, θ)

Le contour initialement circulaire d'une lame de coupe (φ, θ) est un profil de départ convexe (**Fig. 8**). Les orientations α_i des éléments constituant le contour de départ varient de 0 à 360° et les lenteurs sont dans le plan de section droite. Le contour étant convexe, les critères de dissolution indiquent que le contour usiné est constitué des éléments de profils associés aux minima du diagramme polaire de \vec{L} correspondant au plan de coupe (φ, θ).

Au contraire un profil de sous gravure est concave sous le masque (**Fig.9**). Le profil usiné fera donc intervenir les maxima du diagramme de la lenteur (plan de coupe droite) situés pour le profil de la figure 9 à gauche du bord O du masque. Les maxima utilisés sont dans un secteur angulaire de 180°.

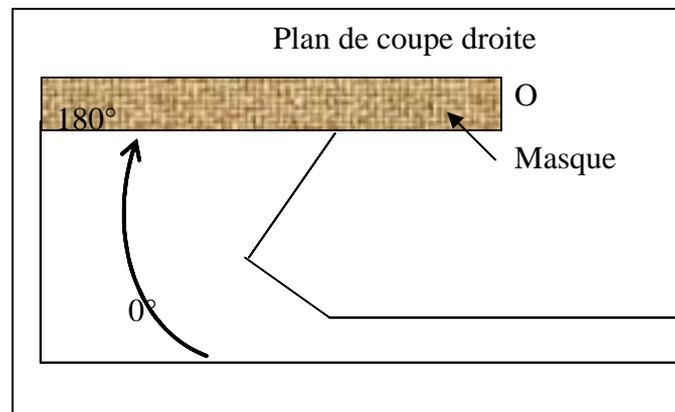


Figure 9 : profil de sous gravure concave

La méthode de construction géométrique n'est évidemment pas adaptée aux profils de surface pour lesquels les éléments de profil concernent un faible secteur angulaire (inférieur à 40°).

IV. Equation de la surface représentative de la lenteur

Dans un modèle tridimensionnel de la dissolution, le vecteur \vec{L} est associé à un élément de surface \vec{ds} , sa direction est confondue avec celle de la normale intérieure \vec{n} à l'élément de surface (**Fig. 5**). Lorsque l'orientation de l'élément de surface varie, l'extrémité du vecteur \vec{L} décrit dans l'espace une surface représentative, dite surface de la lenteur, dont l'on doit connaître l'équation analytique.

La recherche de cette équation semble à priori très difficile. Toutefois, nous pouvons contourner cette difficulté en notant que seule l'équation de la surface représentative, c'est-à-

dire l'équation exprimant le module $L(\varphi, \theta)$, de \vec{L} pour toute orientation (φ, θ) , nous intéresse et que nous pouvons toujours remplacer cette équation par une régression polynomiale concernant les trois composantes de la normale unitaire \vec{n} intérieure à la surface, à condition de poursuivre cette régression jusqu'à des ordres suffisamment élevés. Dans ces conditions, nous pouvons écrire :

$$L = D_0 + D_1 n_1 + D_2 n_2 + D_3 n_3 + D_{11} n_1^2 + D_{12} n_1 n_2 + D_{13} n_1 n_3 + D_{21} n_2 n_1 + D_{22} n_2^2 + D_{23} n_2 n_3 + D_{31} n_3 n_1 + D_{32} n_3 n_2 + D_{33} n_3^2 + \dots$$

Les variables n_1, n_2, n_3 sont normées et ne sont pas indépendantes.

Cette équation peut s'écrire sous la forme condensée suivante:

$$L(n_1, n_2, n_3) = D_0 + D_i n_i + D_{ij} n_i n_j + D_{ijk} n_i n_j n_k + \dots \quad (2.13)$$

où les coefficients $D_0, D_i, D_{ij}, D_{ijk}$ correspondent aux composantes de tenseurs de rangs $N_R = 0, 1, 2, 3, \dots$. Les composantes des tenseurs sont définies par rapport au repère de référence (x_1, x_2, x_3) et sont réduites de deux façons distinctes. Premièrement, toute permutation des N indices des composantes de la normale \vec{n} laisse inchangées les composantes du tenseur associé. Donc nous pouvons écrire:

$$D_{ijk} = D_{ikj} = D_{jik} = D_{jki} = D_{kij} = D_{kji}$$

Dans un deuxième temps nous réduisons le nombre de constantes en tenant compte des symétries propres au cristal de langasite. Pour cela nous allons exprimer les composantes des tenseurs de dissolution dans un repère tourné (x'_1, x'_2, x'_3) qui suit l'un des éléments de symétrie du cristal.

Pour définir ces axes tournés, nous utilisons les conventions (IEEE standard on piezoelectricity [20]) présentées dans le chapitre I.

Nous faisons donc une première transformation d'axes qui satisfait à la symétrie d'ordre 2 autour de l'axe x_1 on a donc,

$$x'_1 = x_1, \quad x'_2 = -x_2, \quad x'_3 = -x_3$$

Les constantes D'_i, D'_{ij}, D'_{ijk} dans le repère tourné (x'_1, x'_2, x'_3) doivent alors être égales aux constantes de référence respectives $D_i, D_{ij}, D_{ijk}, \dots$. Si cette relation d'égalité n'est pas satisfaite, la constante est considérée comme nulle.

Après cette étape de réduction par la symétrie binaire nous procédons de la même manière pour la symétrie ternaire autour de x_3 . La matrice de transformation s'écrit :

$$\begin{array}{ccc} & x_1 & x_2 & x_3 \\ \begin{array}{c} x_1' \\ x_2' \\ x_3' \end{array} & \begin{array}{ccc} C & S & 0 \\ -S & C & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \end{array}$$

$$\text{avec } C = \cos 120^\circ$$

$$S = \sin 120^\circ$$

Nous obtenons pour chaque rang de tenseur des équations qui nous permettent d'une part, d'établir des relations entre certaines constantes et d'autre part, d'annuler d'autres constantes.

La résolution de ces systèmes d'équations conduit en fait à une restriction importante du nombre de composantes des tenseurs de rang 0 à 10 (**Table 1**).

Rang N_R du tenseur	Constantes de dissolution	Nombre de constantes indépendantes
0	D_0	1
1	<i>Toutes les constantes sont nulles</i>	0
2	$D_{11} = D_{22}, D_{33}$	2
3	D_{111}	1
4	$D_{1111}, D_{1123}, D_{1133}, D_{3333}$	4
5	D_{11111}, D_{11133}	2
6	$D_{111111}, D_{111123}, D_{111133}, D_{111233}, D_{113333}, D_{333333}$	6
7	$D_{1111123}, D_{1111133}, D_{1113333}, D_{1111111}$	4
8	$D_{2222223}, D_{22222333}, D_{22233333}, D_{11111133}, D_{11113333}, D_{11333333}, D_{11111111}, D_{33333333}$	8
9	$D_{111111123}, D_{111111133}, D_{111112333}, D_{111113333}, D_{111333333}, D_{111111111}$	6
10	$D_{222222223}, D_{2222222333}, D_{2222233333}, D_{2233333333}, D_{1111111133}, D_{1111113333}, D_{1111333333}, D_{1133333333}, D_{1111111111}, D_{3333333333}$	10

Table 1 : Constantes de dissolution indépendantes

Si l'on admet que la surface de la lenteur est représentée à l'aide des composantes des tenseurs de rang 7, nous obtenons donc l'équation :

$$L(n_1, n_2, n_3) = D_{1111111}n_1(n_1^2 + n_2^2)^2(n_1^2 - 3n_2^2) + 14D_{1111123}n_1n_2n_3(3n_1^2 - n_2^2)(n_1^2 - 3n_2^2) + 21D_{1111133}n_1n_3^2(n_1^2 + n_2^2)(n_1^2 - 3n_2^2) + 35D_{1113333}n_1n_3^4(n_1^2 - 3n_2^2).$$

Bibliographie

1. Batterman B. W., (1957), "Hillocks, Pits, and Etch Rate in Germanium Crystals", *J. Apl. Phys*, vol 28, pp 1236-1241.
2. Brahim-Bounab A., (1992), "Dissolution anisotrope du cristal de silicium : modèle tensoriel macroscopique et formes usinées expérimentales", Thèse 279, Université de Franche-comté, Besançon.
3. Brahim-Bounab A., Amaudrut J. Y, Tellier C.R., (1991), " The dissolution slowness surface of cubic crystal. Part I: Theoretical and Three-dimensional representation for class 23", *J. Mater. Sci*, vol 26, pp 5585-5595.
4. Frank F. C., (1958), " Growth and perfection of crystals", edited by Doremus R. H and Robert B.W, Turnbull D (J. Wiley New- York), pp 411-419.
5. Heimann R. B., in Gramaier J. (Ed.). (1982), "Silicon Chemical Etching", (Springer, Berlin), pp 197-224.
6. Holmes P. J., (1959), " Etch Pits on Dendritic Germanium. A Clarification", *Acta Met*, vol 7, pp 283-285.
7. Irving B. A, Holmes. P. J., (1962), " The Electrochemistry of semiconductors", (Academic Press, London), pp 256-289.
8. Jacodine R.J., (1962), "Simulation of three-dimensional etch profile of silicon during orientation dependent anisotropic etching", *Appl. Phys*, vol 33, pp 2643-2647.
9. Lighthill M.J., Whitham G. B., (1955), "On Kinematic Waves. I. Flood Movement in Long Rivers", (Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences), vol 229, pp. 281-316.
10. Sangwal K., (1987), " Etching of crystals", (North-Holland, Amsterdam).
11. Tellier. C. R., Brahim- Bounab A., (1994), " Anisotropic etching of silicon crystals in KOH solution. Part I: Theoretical two-dimensional etched shapes: discussion of the adequation of the dissolution slowness surface", *J. Mater. Sci.*, vol 29, pp 6354-6378.
12. Tellier C. R., Brahim-Bounab A., (1998), "Anisotropic etching of silicon crystals in KOH solution. Part II: experimental and theoretical shapes for 3D structures micromachined in (hk0) plates", *J. Mater. Sci.*, vol 33 , pp117-131.
13. Tellier C. R., Charbonnieras A. R., Hodebourg C., (2001), " Simulation of etching shapes for {hhl} structures micromachined in a TMAH 25% solution", *Sensor 2001*, (Nuremberg, Germany), pp 269-274.

14. Tellier C. R., Leblois T. G., (1993), " Bi-and three-dimensional prediction of etching shapes in quartz micromachined structures", Proc. of the IEEE Freq. Contr. Symp. 2-4 Juin 1993, Salt Lake City, USA, 397-406.
15. Tellier C. R., Vaterkowski J. L., (1989), " A tensoriel representation of the dissolution slowness: Application to etched singly rotated quartz plates", J. Mater Sci., vol 24, pp 1077-1088.
16. Tellier C. R., Vialle N., Vaterkowski J.L., (1987), "Determination of the dissolution slowness surface by study of etched shapes I. Morphology of the dissolution slowness surface and theoretical etched shapes ", First European Time and Frequency Forum, Besançon, France Journal de Physique III , vol 2, pp 1259-1286.
17. Tellier C. R., (1988), "Micro usinage chimique du quartz: Modélisation et contrôle par microscope électronique à balayage", rapport final de synthèse contrat DRET n°851099.
18. Tellier C. R., (1989), "A three-dimensional kinematics model for dissolution of crystals ", J. of Crystal. Growth, vol 96, pp 450-452.
19. Tellier C. R., Vialle N., Vaterkowski J.L., (1986), " Experimental study and numerical simulation of Quartz crystal etched figures", Proceedings of the 40th A. F. C. S, Philadelphia, (IEEE New-York), pp 76-85.
20. IEEE Standards on Piezoelectricity, IEEE, New York, (1978), pp 15-27.

CHAPITRE III
METHODES EXPERIMENTALES DE
MESURE

SOMMAIRE

CHAPITRE III	30
METHODES EXPERIMENTALES DE MESURE.....	30
I. Introduction.....	30
II. Coupes et préparation des lames	30
III. Préparation des surfaces	33
1. Préparation mécanique	33
2. Processus de nettoyage des lames de Langasite	35
IV. Les paramètres de l'usinage chimique.....	36
1. Choix des bains d'attaque	36
2. Montage expérimental.....	37
V. Méthodes expérimentales de mesure	38
1. Mesure de l'épaisseur usinée	39
2. Etude des états géométriques de surface	40
2.1. Microscopie électronique à balayage.....	40
2.2. Profilométrie 2D.....	42
3. Mesure de la forme de sections usinées (circularométrie)	44
Bibliographie.....	46

I. Introduction

Ce chapitre présente les méthodes de préparation des lames, les conditions expérimentales de l'attaque chimique ainsi que les méthodes expérimentales de mesure qui ont été retenues pour caractériser l'anisotropie des formes usinées.

Nous avons vu dans le chapitre II que si le bain d'attaque conduit à une anisotropie des formes usinées [2, 5, 9, 12-15, 17], l'effet de l'orientation sur la lenteur de dissolution peut être décrit par une équation de la lenteur faisant intervenir des constantes de dissolution. Nous devons évaluer ces constantes à partir des résultats expérimentaux. Il a été montré [12,13] qu'il est possible d'obtenir des jeux de constantes de dissolution satisfaisants si l'on dispose des résultats suivants :

a- Variations de la lenteur de dissolution d'une lame avec les angles de coupe ce qui impose des mesures de l'épaisseur usinée de lames dont les deux faces sont attaquées avec le même taux de dissolution.

b- Evolution des profils de non circularité associés aux contours usinés des lames avec l'orientation de la lame.

c- Forme des profils de surface relevés dans deux directions parfaitement identifiées sur les lames de diverses orientations.

Les méthodes expérimentales de mesure présentées dans ce chapitre répondent à cet objectif.

II. Coupes et préparation des lames

Pour cette étude, nous avons utilisé des cristaux obtenus par croissance Czochralski fournis par la société FOMOS. Ces cristaux sont sciés suivant différentes orientations cristallographiques. L'orientation des coupes est contrôlée en utilisant un double goniomètre à Rayons X. Le sciage d'un monocristal permet d'obtenir plusieurs lames de même orientation avec une épaisseur d'environ 400 μ m.

Les coupes retenues correspondent (**Fig.1**) à :

- des coupes de base : coupes X, Y ou Z
- des lames (lames $Y \pm \theta$) qui sont des lames à simple rotation autour de l'axe X

Lame X	Lame Y	Lame Z
$\varphi = 90^\circ, \theta = 0^\circ$	$\varphi = 0^\circ, \theta = 0^\circ$	$\varphi = 0^\circ, \theta = 90^\circ$

Table 1 : Angles de coupes pour les coupes fondamentales X, Y et Z

Les lames sont ensuite nettoyées puis triées car seules les lames qui ne comportent pas de gros défauts sont sélectionnées. En effet toutes les lames comportant une forte densité de défauts macroscopiques (inclusions, fractures...) ne sont pas utilisées pour l'étude.

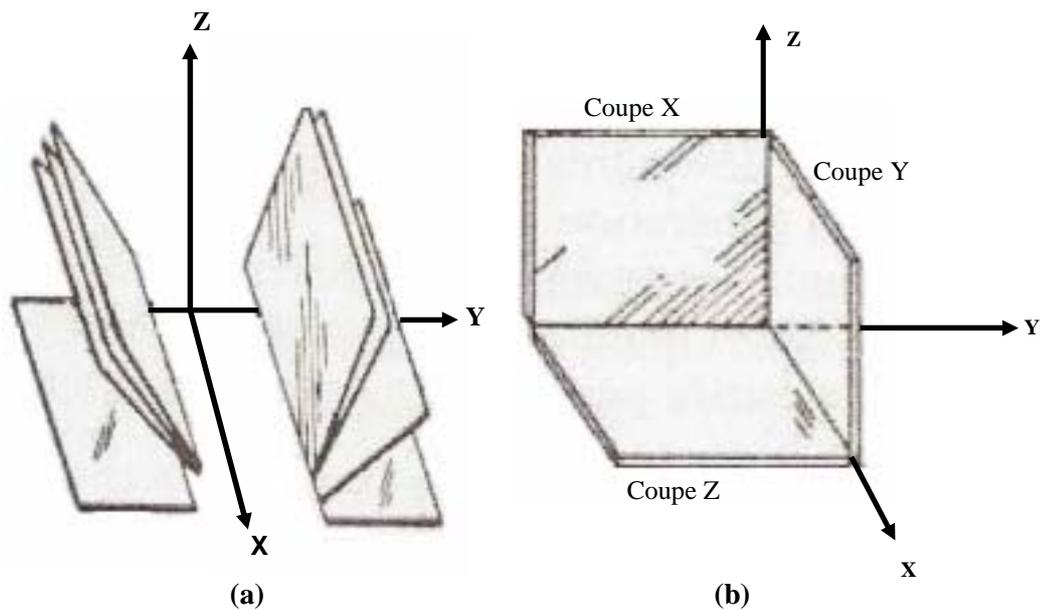


Figure 1 : Découpe d'un cristal de la famille de la langasite (LGS ou LGT), (a) : lames $Y \pm \theta$ et (b) : lames X, Y, Z.

Pour la découpe nous avons prélevé à partir d'un lingot de langasite de la société FOMOS (**Fig. 2**) de 70 mm de diamètre et de direction de croissance [001], n tranches de 16 mm d'épaisseur en utilisant une scie annulaire de type TS23 (**Fig. 3**). Dans ces échantillons nous avons ensuite découpé des barreaux d'axe principal Y (**Fig. 4**) de $16 \times 16 \text{ mm}^2$ de section droite dans lesquels on découpera des lames à simple rotation ($\varphi = 0^\circ, \theta = \pm\theta_0$) de différentes orientations (Y, Z et $Y \pm \theta_0$).

Les valeurs de l'angle θ ont été choisies de façon à parcourir un demi-espace puisque l'axe X est un axe binaire. L'écart entre les angles est le plus souvent de 10° . Les coupes Y et Z sont des cas particuliers avec $\varphi = 0$ et θ respectivement égal à 0° et 90° (**voir Table 1**).

La table 2 résume l'ensemble des orientations $Y \pm \theta$ choisies.

Angles	Lame $Y\pm\theta$
φ (°)	0
θ (°)	$\pm 15, \pm 25, \pm 35, \pm 45, \pm 55, \pm 65$

Table 2 : Angles de coupe pour les coupes $Y\pm\theta$ (rotation autour de l'axe X).



Figure 2 : Lingot de Langasite (LGS) de type FOMOS obtenu par croissance Czochralski.

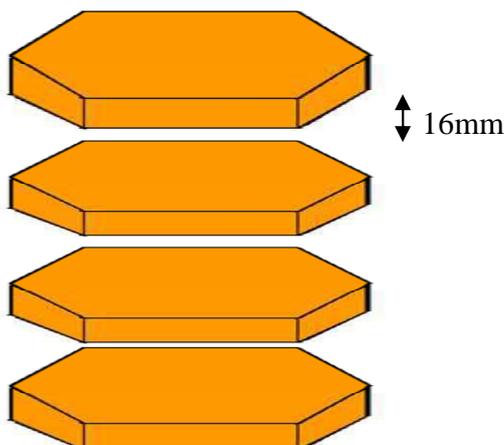


Figure 3 : N tranches Z d'épaisseur 16 mm de Langasite (LGS)

Les contrôles de ces différentes orientations au goniomètre ont montré qu'aucune retouche angulaire n'était nécessaire si la précision était de 10 minutes d'angle. Les wafers sont ensuite extraits de ces barreaux (**Fig. 4**) suivant les orientations choisies.

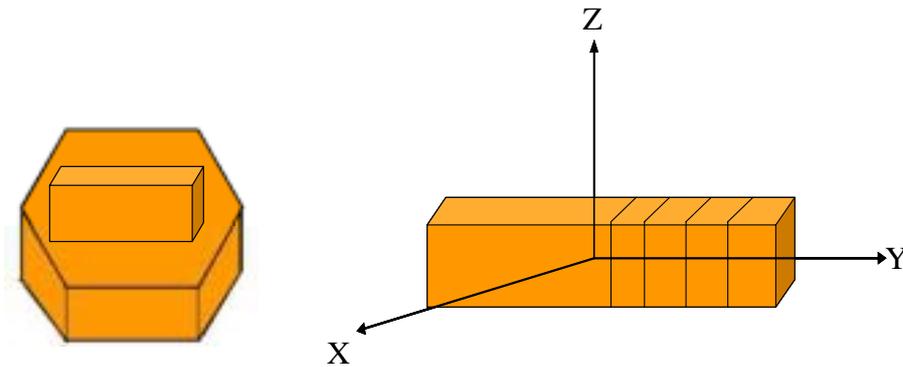


Figure 4 : Découpe d'une plaquette dans un barreau brut de LGS à partir d'un lingot rectangulaire orienté selon l'axe Y.

Pour chacune de ces orientations nous avons repéré (**Fig.5.a**) la direction Z' , soit par un trait, tracé par une pointe carbure pour les études de non circularité, soit par un méplat qui est perpendiculaire à l'axe X c'est à dire parallèle à l'axe Z' , nécessaire pour l'orientation des masques lors de la photolithographie chimique (**Fig.5.b**). Puis les différentes lames sont mises au rond (diamètre 13,2 mm) par rectification cylindrique, en utilisant successivement 3 meules diamantées. Les diamètres des grains de diamant sont respectivement $46\mu\text{m}$, $30\mu\text{m}$ et $10\mu\text{m}$.

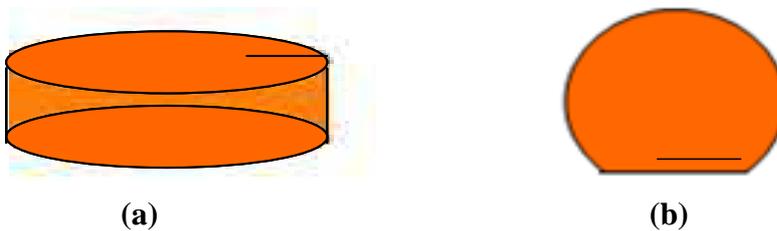


Figure 5 : Repère selon la direction Z' dans le plan des lames (trait (a) et méplat (b)).

III. Préparation des surfaces

1. Préparation mécanique

Cette préparation comporte les étapes de rodage et de polissage des lames. Cette préparation est importante et nécessaire car elle permet d'éliminer la couche superficielle qui a été perturbée lors du sciage. En particulier pour le micro usinage 3D les wafers de LGS de $500\mu\text{m}$ d'épaisseur doivent posséder un très bon état géométrique de surface. Le degré de préparation mécanique des lames est fonction de leur utilisation. Pour une caractérisation rapide des états géométriques de surface un rodage fin est plus approprié. On commence par

un collage des lames sur un support en verre suivi par un rodage manuel de chaque face avec un abrasif (alumine) dont les grains ont un diamètre de $6\ \mu\text{m}$ (**Fig.6**).

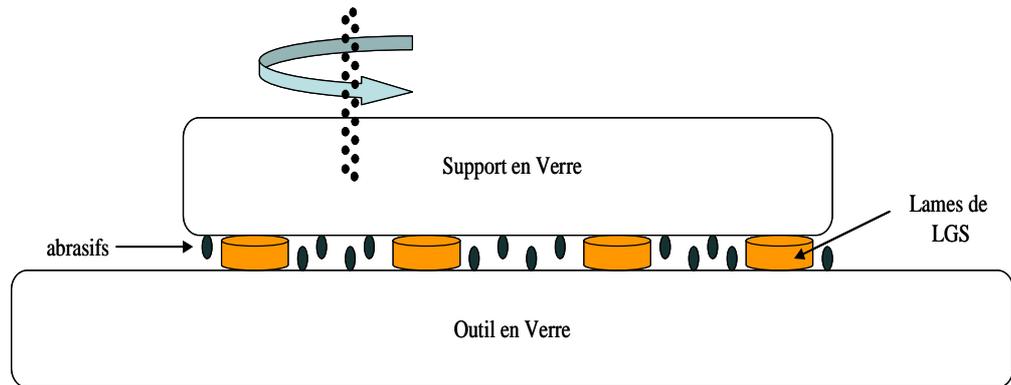


Figure 6 : Coupe schématique du rodage manuel des faces.

Dans cette étape les épaisseurs avant et après rodage sont les suivantes :

- Pour les échantillons épais l'épaisseur est de 1,6 mm avant rodage et 1,3 mm après rodage
- Pour les échantillons minces elle est de 1 mm avant rodage, et 0,7 mm après rodage.

Le polissage des wafers s'effectue à l'aide d'une polisseuse double face en utilisant l'oxyde de cérium (grains de diamètre $2\ \mu\text{m}$) pour une série de lames et la silice colloïdale (grains de diamètre 20-40 nm (**Fig.7**)) pour l'autre. L'avantage de cette méthode est l'usinage simultané des deux faces de la lame ce qui permet d'obtenir des lames planes à faces parallèles. Cette technique simple est plus rapide que celle qui utilise un polissage manuel classique. En effet, avec cet appareil les échantillons n'ont pas besoin d'être collés et le porte échantillon permet l'usinage simultané de 4 à 8 lames (**Fig. 8**).

Après cette étape les dimensions des lames « minces » destinées au micro usinage 3D sont de 1,01 mm de diamètre et $350\ \mu\text{m}$ d'épaisseur. Pour l'étude des motifs de dissolution avec ou sans dégradation de la surface initiale, nous avons effectué un rodage manuel sur une seule face en utilisant l'alumine comme abrasif.

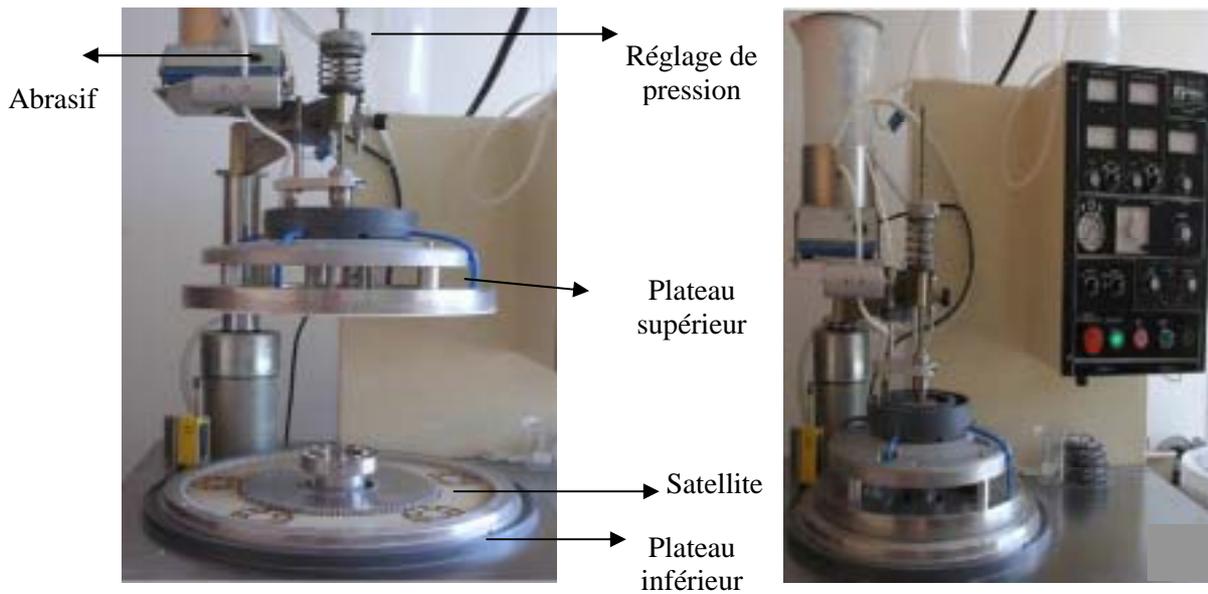


Figure 7 : Polisseuse double face.

Une fois le polissage achevé, les wafers sont plongés successivement dans différents bains de nettoyage afin d'éliminer les contaminations éventuelles (poussière, graisse, particules abrasives ou métalliques) résultant de la préparation mécanique [2].



Figure 8 : Satellites de la polisseuse double face et d'un porte-échantillon.

2. Processus de nettoyage des lames de Langasite

Les étapes de préparation mécanique (sciage, rodage, polissage) ont pour effet de contaminer les lames en surface par des impuretés de type organique (poussières, empreintes de doigts, graisse...) ou autres (particules abrasives, métaux...). Aussi avant l'attaque chimique ou avant dépôt d'un masque (photolithographie) un nettoyage très soigné de nos lames doit être entrepris. Ce nettoyage chimique a pour but d'éliminer les liaisons ioniques et atomiques des

différents contaminants. Le principe repose sur l'oxydation de la surface puis la dissolution de la couche d'oxyde ainsi formée.

L'analyse de plusieurs travaux publiés [2-7] nous a permis de définir un procédé de nettoyage proche de celui utilisé dans l'industrie des semi-conducteurs.

Ce nettoyage comporte les deux étapes suivantes :

1. dégraissages successifs:
 - a- Décon
 - b- Trichloréthylène
2. Nettoyage pendant quinze minutes et sous ultrasons dans successivement :
 - a- Acétone
 - b- Ethanol

Chacune de ces étapes est suivie d'un rinçage à l'eau désionisée sous ultrasons.

IV. Les paramètres de l'usinage chimique

1. Choix des bains d'attaque

L'attaque chimique des monocristaux a fait depuis 30 ans l'objet de nombreuses études [2, 5, 9, 14, 15, 17]. Les bains d'attaque ont été bien caractérisés en regard de leurs actions (action de polissage, de révélation de défauts cristallins comme les lignes de dislocation, etc.....) même si les différentes réactions chimiques intervenant au cours de l'attaque chimique n'ont pas toutes été parfaitement élucidées à ce jour. En particulier il est de coutume de différencier les bains suivant la nature du processus de dissolution : isotrope ou anisotrope.

Les bains ont été choisis grâce à une étude préliminaire qui a consisté à étudier les états géométriques des lames de différentes coupes brutes de sciage. Cette étude a permis de qualifier les bains d'attaque « anisotropes ». La dissolution de LGS a été étudiée dans 3 bains d'acide différents (Table 4).

Bain	Rapport volumique	Température
H ₃ PO ₄ :H ₂ O	2 :1	358 ± 1K
H ₂ SO ₄ :H ₂ O	2 :1	358 ± 1K
HCl : H ₂ O	2 :1	358 ± 1K

Table 4 : Les différents bains utilisés

Cette étude a concerné les coupes X, Y et Z et a révélé que les surfaces usinées sont recouvertes (**Fig. 9**), pour ces trois bains d'attaque, par des motifs, dits motifs de dissolution dont les formes dépendent de l'orientation de la lame.

2. Montage expérimental

La nature, la concentration et la température des solutions, ont une influence sur le résultat d'une attaque chimique. Le montage expérimental doit donc présenter les caractéristiques suivantes:

- une bonne régulation en température
- un système étanche permettant de garder la concentration constante
- une homogénéisant par agitation

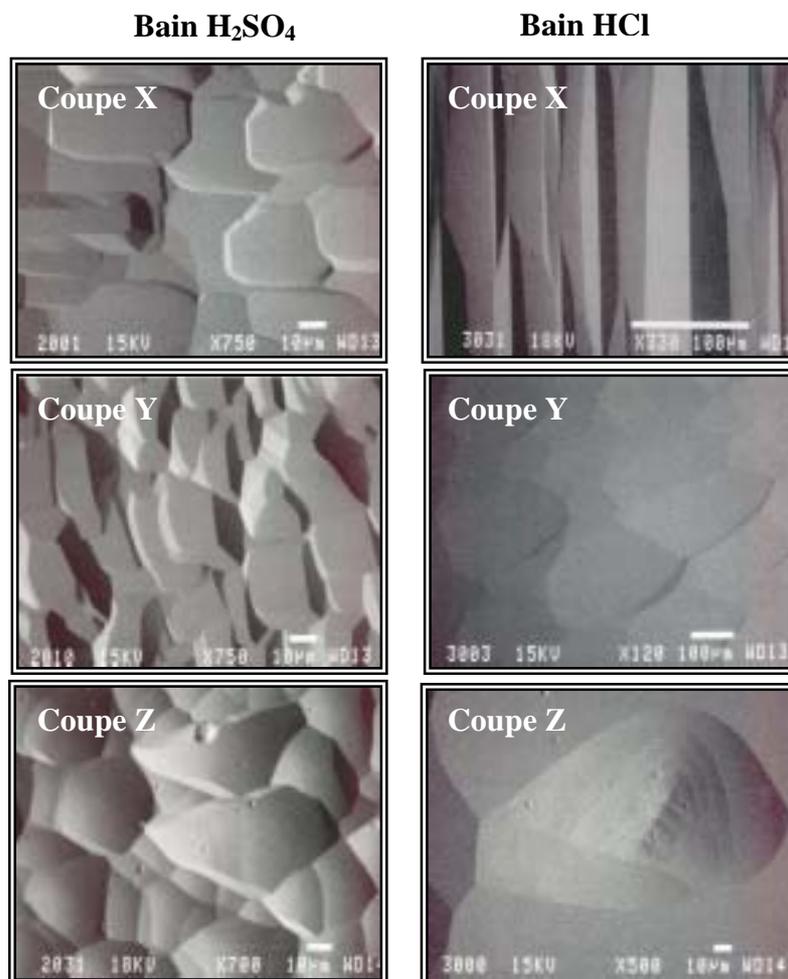


Figure 9 : Motifs de dissolution des coupes X, Y et Z dans les bains H₂SO₄ et HCl.

Le dispositif expérimental (**Fig. 10**) est constitué d'un bain d'eau. Des billes en polypropylène évitent l'évaporation excessive de l'eau et contribuent à stabiliser la température du bain. Le bain d'attaque est porté à une température T réglée à $\pm 1^\circ\text{C}$, le contrôle de la température se faisant également par un thermocouple plongé en permanence dans le bain marie. Les lames sont placées dans un porte échantillon qui permet de traiter au moins quatre lames en même temps. Lorsque la température du bain d'attaque est stabilisée, les lames sont immergées. Le seul paramètre que l'on puisse faire varier est alors le temps de dissolution. Pour stopper la dissolution, les échantillons sont plongés dans de l'eau distillée à température ambiante (T_A), puis rincés et séchés.

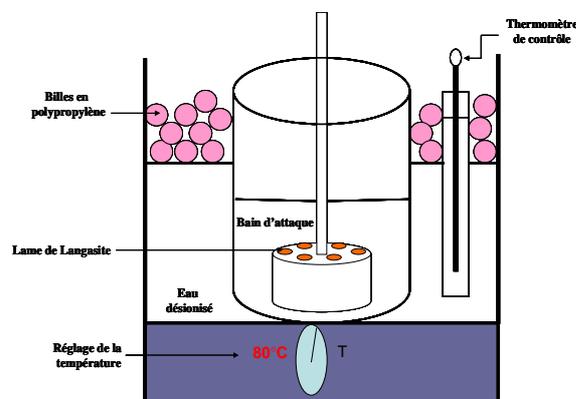


Figure 10 : Dispositif expérimental utilisé pour l'usinage chimique des lames de la famille de la Langasite (LGS).

V. Méthodes expérimentales de mesure

La caractérisation de l'attaque chimique anisotrope des lames de langasite nécessite l'utilisation de différents procédés de mesure et d'observation afin de :

1. Déterminer le taux de dissolution $R(\varphi, \theta)$ d'une lame de coupe (φ, θ) .
2. Suivre l'évolution des états géométriques de surface au cours de l'usinage. Deux méthodes de mesure ont été retenues à cette fin à savoir :
 - L'observation par microscopie électronique à balayage (MEB).
 - La profilométrie 2D qui permet d'une part de visualiser la forme des profils de surface et d'autre part, fournit les valeurs des critères de rugosité.
3. Suivre au cours de l'usinage les modifications de forme des contours des lames afin d'extraire les profils de non circularité des lames pour différentes durées d'usinage.

1. Mesure de l'épaisseur usinée

La mesure de l'épaisseur usinée Δd d'une lame amincie permet d'évaluer le taux de dissolution d'une face d'une lame uniquement dans le cas où les deux faces de la lame ont la même « vitesse » normale de dissolution V_N .

En effet la vitesse normale d'une face i pour une attaque chimique de durée Δt s'écrit

$$V_{Ni} = \frac{\Delta d_i}{\Delta t}$$

Où Δd_i est la profondeur d'attaque de la face i . V_{Ni} représente donc le taux de dissolution de la face i .

La mesure de l'épaisseur $\Delta d = \Delta d_1 + \Delta d_2$ conduit à la vitesse normale de chaque face si $\Delta d_1 = \Delta d_2$ (**Fig.11A**). Cette condition est vérifiée pour les lames $Y \pm \theta_0$ puisque l'axe X contenu dans le plan de coupe est un axe d'ordre 2. Pour ces lames la mesure de Δd est faite en utilisant un palmer de marque TESA[®] qui fournit des mesures de l'épaisseur Δd avec une précision de $\pm 1\mu\text{m}$. Nous répétons pour chaque lame cette mesure en différents points car l'attaque chimique génère pour certaines coupes des motifs de dissolution dont la hauteur dépasse $5\mu\text{m}$. Les valeurs des taux de dissolution rapportées dans ce manuscrit sont donc des valeurs statistiquement moyennes.

Si les faces n'ont pas le même taux de dissolution la mesure du taux de dissolution ne peut se faire (**Fig.11. B**) qu'en réalisant une marche par gravure chimique

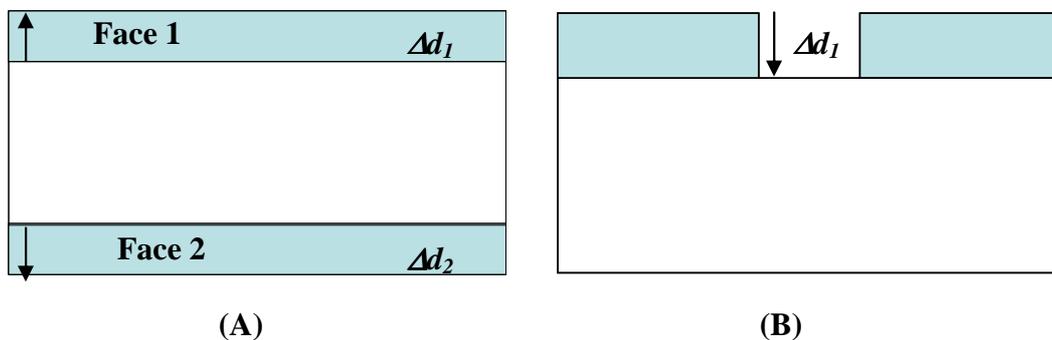


Figure 11: Définition du taux de dissolution

2. Etude des états géométriques de surface

2. 1. Microscopie électronique à balayage

Afin de caractériser la forme des états de surface après attaque chimique des échantillons, l'observation fine des motifs de dissolution est indispensable. La méthode d'observation de la topographie des surfaces qui est retenue est la microscopie électronique à balayage [1]. Elle est utilisée pour contrôler la forme et les dimensions des motifs de dissolution qui se développent au cours de l'usinage chimique. Les photographies de la surface usinée des lames de Langasite ont été obtenues en déposant une mince couche d'or conductrice (de 200 Å) à la surface des lames. Il est alors possible en travaillant avec des tensions d'accélération de 20 KV d'utiliser le mode "électrons retrodiffusés" pour obtenir des images MEB très contrastées. La microscopie électronique à balayage permet des observations sur des petites surfaces 1,3µm x 1µm ou sur des grandes surfaces 4,5mm x 4mm. La figure 12 schématise les différents éléments d'un microscope électronique à balayage.

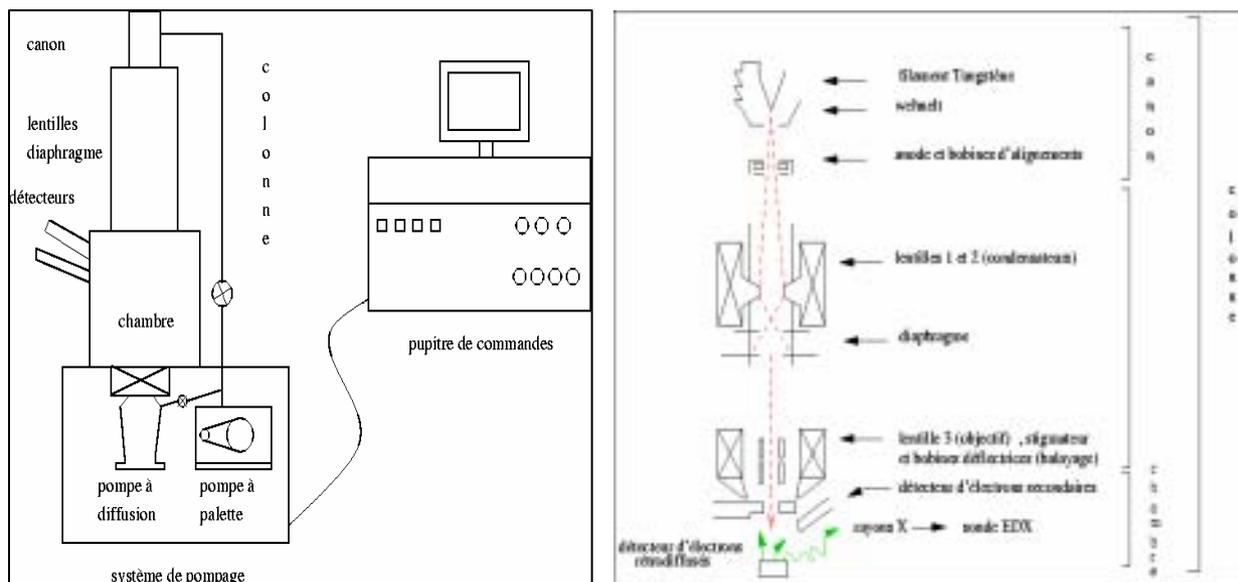


Figure 12 : Vue générale d'un MEB

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétro-diffusés et des électrons secondaires émis par

l'échantillon (**Fig.12**) sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent le signal à l'écran cathodique.

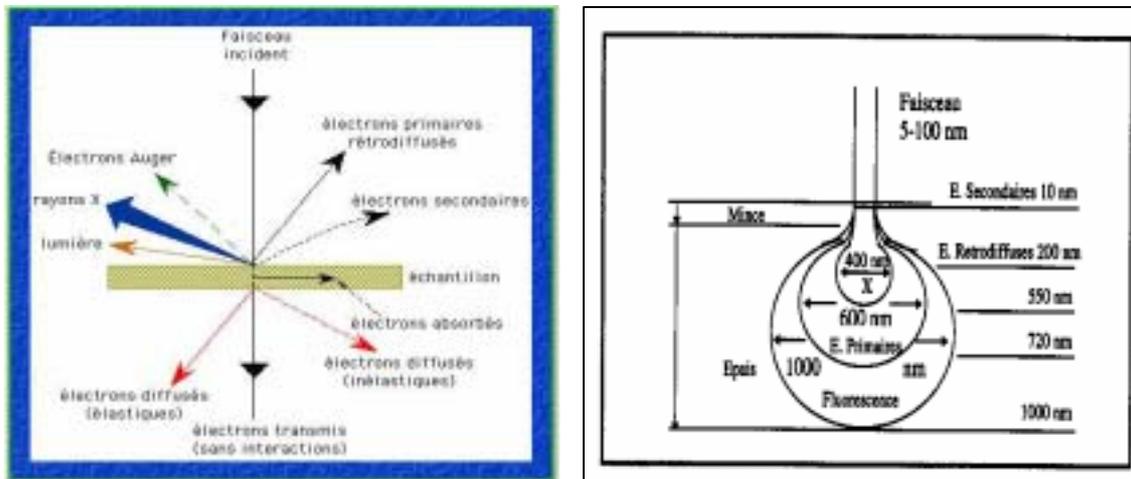


Figure 13 : Interaction électron - matière [22].

La figure 12 donne le schéma de principe de l'appareil utilisé (JEOL JSM 840). Un faisceau d'électrons produit par une cathode émettrice (le filament) se propage dans un vide de l'ordre de 10^{-5} Torr. Les électrons sont accélérés sous une tension pouvant être réglée entre quelques centaines de volts et 40 kV. Les trajectoires des électrons se croisent entre l'anode et la cathode en un point, appelé le crossover, de diamètre d_0 . Ensuite des bobines d'alignement et un système de deux lentilles dites condenseurs de grossissement G1 et G2 (<1) forment une image très réduite du crossover. Le faisceau traverse alors les lentilles de balayage qui contrôlent le déplacement ligne par ligne du faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon.

Si la tension d'accélération est suffisamment élevée (supérieure à 10KV en pratique), le faisceau d'électrons primaires qui vient bombarder la surface génère deux types d'électrons réfléchis par la surface de l'échantillon (**Fig. 13**).

- Les électrons secondaires vrais (mode SEI) qui sont les moins énergétiques et qui sont réémis à une faible profondeur de la surface de l'échantillon (100 Å environ). Ces électrons nous permettent de travailler avec de faibles tensions d'accélération.
- Les électrons rétro-diffusés (modes TOPO) qui subissent de nombreuses collisions inélastiques avant d'être éjectés à partir d'une profondeur pouvant atteindre 1000 Å. Les électrons rétro-diffusés nécessitent l'utilisation de fortes tensions d'accélération (~

20 KV) et il devient alors indispensable de métalliser les échantillons (dépôt d'une couche mince d'or par pulvérisation) pour évacuer vers la masse les charges accumulées en surface.

2.2. Profilométrie 2D

L'état de surface est aussi caractérisé après chaque usinage, par profilométrie 2D (PERTHOMETRE MAHR MEASURE). Nous utilisons un profilomètre dont l'unité d'avance du palpeur mécanique est pilotée par ordinateur (**Fig. 15**). L'interfaçage avec l'ordinateur permet de contrôler la longueur de palpation L_p . Un logiciel fournit :

- Des tracés de profils de surface avant et après redressement sur une longueur de mesure $L_m = 0,8 L_p$
- Les valeurs après filtrage des critères de rugosité « standard » R_a , R_q notamment.

L'échantillon est placé sur un support parfaitement plat. Le palpeur se déplace parallèlement à la surface à caractériser. Le convertisseur mécanique transforme les déplacements verticaux du palpeur, causés par le relief de la surface de l'échantillon, en une grandeur électrique.

Pour éviter toute erreur due à la méthode de mesure, tous les échantillons ont été mesurés en utilisant la même longueur de palpation soit 1,75mm. De plus, nous avons mesuré les différents paramètres d'états de surface selon plusieurs directions (mesure de R_a et R_q selon deux directions différentes, X et Z').

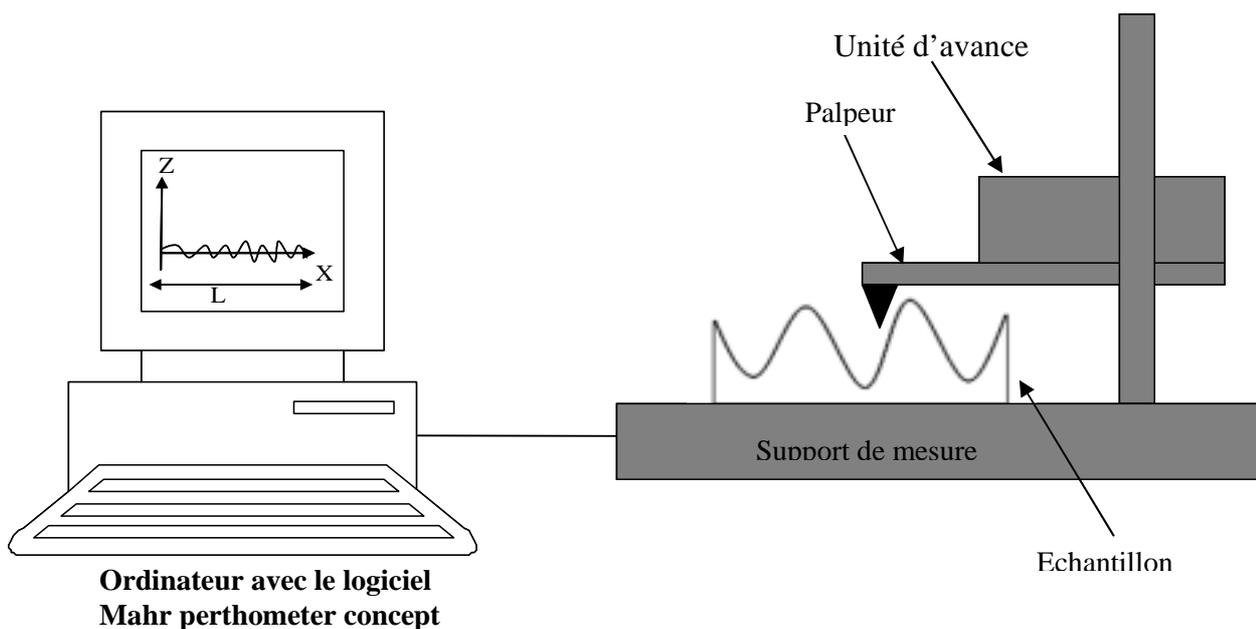


Figure 15 : Appareil de mesure de l'état de surface des lames usinées (rugosimètre).

L'étude profilométrique concerne la description de profils de surface qui constituent l'intersection de la surface plane avec un plan de coupe à cette surface. A partir d'une surface plane usinée, nous pouvons obtenir une multitude de profils de surface dont la forme dépend de la direction D_A de déplacement du palpeur (effet directionnel). Nous avons choisi de limiter volontairement (pour les lames $Y_{\pm\theta}$) l'étude profilométrique à deux profils de surface spécifiques correspondant à un déplacement du palpeur mécanique :

- le long de l'axe cristallographique X (profil **X**)
- le long de la direction Z' contenue dans le plan de coupe XOZ' et positionnée à 90° de l'axe X (profil Z')

Nous verrons ultérieurement que les profils Z' sont les plus faciles à analyser par les modèles cinématiques du processus de dissolution.

Un rugosimètre à palpeur mécanique interfacé avec un ordinateur a donc été utilisé d'une part pour une représentation graphique (profil total) des profils mesurés (**Fig. 16**), la plus conforme aux profils réels et d'autre part, pour des mesures quantitatives des états de surface. Ce rugosimètre permet de mesurer les critères de rugosité définis par les normes françaises [8, 16]. Parmi ces critères statistiques, deux critères, seulement ont été retenus :

- le critère « écart moyen arithmétique de la rugosité par rapport à la ligne moyenne » dit Ra qui est défini par la relation suivante. Ce critère est le plus utilisé actuellement.

$$Ra = \frac{1}{L_m} \int_0^{L_m} |y| dx \quad (3.1)$$

où L_m est la longueur effective de mesure et y la profondeur du profil au point d'abscisse x.

- le critère « écart moyen géométrique de la rugosité par rapport à la ligne moyenne » qui se définit comme la moyenne quadratique des écarts de profil de rugosité par rapport à la ligne moyenne :

$$Rq = \frac{1}{L_m} \left[\int_0^{L_m} y^2 dx \right]^{1/2} \quad (3.2)$$

et qui est associé à la notion de variance.

Tous nos échantillons ont été analysés en utilisant ces critères.

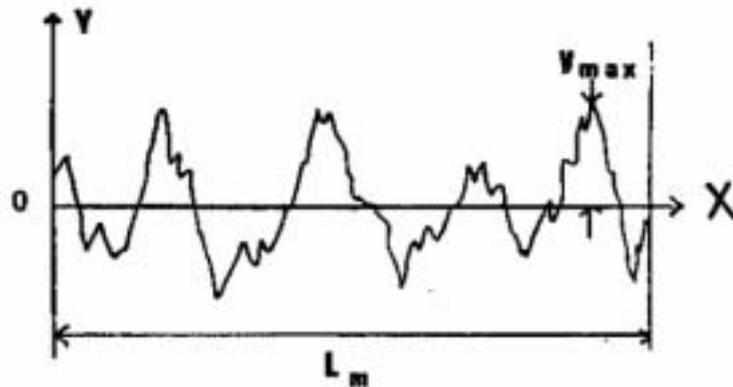


Figure 16 : Représentation d'un profil de rugosité

3. Mesure de la forme de sections usinées (circularométrie)

Il s'agit de suivre l'évolution au cours de la dissolution de la forme usinée d'une section de départ initialement circulaire. Les lames de départ sont polies sur la tranche et sur les faces. La forme initiale de la lame de départ est contrôlée en utilisant un circularomètre TALYROND 200. L'échantillon, centré sur un plateau rotatif à vitesse de rotation constante (6 tours /min), est en contact avec un palpeur mécanique fixe couplé à un convertisseur électromécanique qui délivre un signal analogique. Ce signal est analysé pour déterminer un cercle de référence moyen correspondant au cercle des moindres carrés. Les écarts (distances entre le contour usiné de la lame et le cercle de référence) définissent les défauts de circularité. Ces écarts sont enregistrés sur un graphe dit graphe de non circularité. (**Fig. 17**).

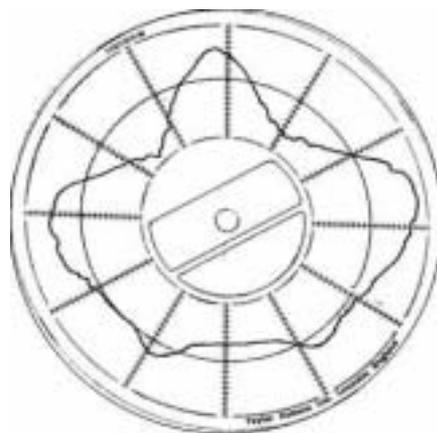


Figure 17 : Forme expérimentale d'un profil de non-circularité d'une lame Y+15 usinée chimiquement dans un solvant HCl maintenu à 85°C pendant 1 heure.

Les profils de non circularité sont relevés sur des lames sans méplat. La figure 17 révèle que dans le cas des coupes $Y \pm \theta_0$ le profil de non circularité présente une symétrie miroir apparente qui en fait est dû au fait que l'axe X binaire est dans le plan de coupe. Nous pouvons donc identifier la direction X sur ces graphes ce qui nous permettra de déterminer les angles pour lesquels le graphe de non circularité présente des pics (maxima) et des vallées (minima) successifs.

Bibliographie

1. Agius B., Froment M et col. ed Dunod., (1990), ‘ Surfaces interfaces et films minces. Observation et analyse’, Bordas (paris), pp 95.
2. Brahim-Bounab. A., (1992), ‘ Dissolution anisotrope du cristal de silicium: modèle tensoriel macroscopique et formes usinées expérimentales’, thèse 279, Université de Franche-Comté, Besançon.
3. Gatos H. C., (1960), ‘The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors’ edited by H. C. Gatos, New-York, London, John Wiley and Sons Inc., pp 381.
4. Hariri A., Hockett R. S and Evans C., (1989), ‘Analysis of Trace Impurities on Wafers from Cleaning’, vol 8, pp 74.
5. Irving B. A., Holmes P. J., (1962), ‘ The Electrochemistry of semiconductors’, (Academic Press, London), pp 256-289.
6. Kern W and Deckert C.A., (1978), ‘ Chemical Etching’, Part V-1, Thin Film Processes, J. L. Vossen and W. Kean, Editors, (Academic Press, New-York, N. Y), pp 401-496.
7. Kern W, (1983), ‘ Plasma etching process for MOS circuit pregate etching utilizing a multi-step power reduction’, RCA Engineer, vol 28- 34, pp 99-105.
8. Riout J., (1979), Note technique n°18 « Les Etats de surface » (CETIM, Senlis, France).
9. Sangwal K., (1987), ‘ Etching of crystals’, (North-Holland, Amsterdam).
10. Skidromre K, (1987), ‘ Apparatus for wafer processing with in situ rinse’, Semiconductor International, vol 8, pp 80-85.
11. Tellier C. R., Vaterkowski J. L., (1989), ‘ A tensorial representation of the dissolution slowness: Application to etched singly rotated quartz plates’, J. Mater Sci., vol 24, pp 1077-1088.
12. Tellier C. R., Charbonnieras A. R., Hodebourg C., (2001), ‘ Simulation of etching shapes for {hhl} structures micromachined in a TMAH 25% solution’, Sensor 2001, (Nuremberg, Germany), pp 269-274.
13. Tellier C. R., (1988), ‘Micro usinage chimique du quartz: Modélisation et contrôle par microscope électronique à balayage’, rapport final de synthèse contrat DRET n°851099.
14. Tellier C. R. and. Jouffroy F., (1983), ‘ Orientation effects in chemical etching of quartz plates’, J. Mater. Sci, vol 18, pp 3621-3632.

- 15.** Tellier C. R., (1982), ‘ some results on chemical etching of AT-cut quartz wafers in ammonium bifluoride solutions, J. Mater. Sci. vol 17, pp 1348-1354.
- 16.** Thomas C. R. (Ed.), (1981), ‘ Rough surfaces’’, (Longman, London, chapter 4).
- 17.** Vig. J. R., Brandmayer R.J and Filler R.L., (1979), ‘ Etching Studies on Singly and Doubly Rotated Quartz Plates’’, Proceeding of the 33rd Annual Symposium on Frequency Control pp 351-358.

CHAPITRE IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX DE

L'ATTAQUE CHIMIQUE ANISOTROPE DE LA

LANGASITE

SOMMAIRE

CHAPITRE IV	48
RESULTATS EXPERIMENTAUX DE L'ATTAQUE CHIMIQUE ANISOTROPE DE LA LANGASITE.....	48
I. Introduction.....	48
II. La dissolution dans un bain de H ₃ PO ₄	49
1. La lenteur de dissolution.....	49
2. Les états géométriques des surfaces usinées	51
2.1. Etude par Microscopie Electronique à Balayage.....	51
2.2. Profilométrie 2D.....	55
2.2.1. Étude typologique	55
2.2.2. Critères de rugosité.....	60
2.3. Les formes usinées des sections initialement circulaires.....	67
III. La dissolution dans un bain de HCl.....	71
1. La lenteur de dissolution.....	71
2. Les états géométriques de surfaces usinées.....	73
2.1. Etude par Microscopie Electronique à Balayage.....	73
2.2. Etude profilométrique	75
2.2.1. Stabilité "temporelle" des formes usinées	75
2.2.2. Etude typologique	76
2.2.3. Critères de rugosité.....	80
3. Les profils de non- circularité.....	83
IV. La dissolution anisotrope dans un bain de H ₂ SO ₄	85
1. La lenteur de dissolution.....	85
2. Les états géométriques des surfaces usinées	86
2.1. Etude par Microscopie Electronique à Balayage.....	86
2.2. Profilométrie 2D.....	88
2.2.1. Étude typologique.....	88
2.2.2. Critères de rugosité.....	91
2.2.3. les formes usinées des sections intialement circulaires.....	92
V. Analyse des résultats expérimentaux.....	96
1. Analyse comparative.....	96
1.1. Forme des profils de non-circularité	95
1.2. Motifs de dissolution	97
2. Le point de vue théorique.....	97
2.1. Les principes d'analyse	97
2.1.1. Analyse des PNC	97
2.1.2. Analyse des profils de surface.....	98
2.1.3. Corrélation entre forme des profils de surface et forme des PNC.....	101
2.2. Analyse des profils de non circularité et lenteur de dissolution.....	102
2.3. Analyse combinée des PNC et des profils de surface.....	103
2.3.1. Analyse des profils X.....	103
2.3.2. Analyse des profils Z'	104

VI. Conclusion	106
Bibliographie.....	107

I. Introduction

Cette partie détaille la dissolution de la famille de langasite (LGS) dans trois bains d'attaque (H_3PO_4 , H_2SO_4 et HCl) pour vérifier le caractère anisotrope de l'attaque chimique du cristal de langasite (LGS) puisque à notre connaissance peu de travaux [8, 22] ont été consacrés à l'usinage chimique de ce type de matériau (voir chapitre I). En ce qui concerne l'aspect géométrique des surfaces usinées, nous devons rappeler que le processus de dissolution anisotrope donne naissance à des motifs géométriques «macroscopiques» (dimensions généralement supérieures au $1\mu m$) que nous appelons figures fondamentaux de dissolution. La génération de ces motifs de dissolution peut être décrite par la modélisation proposée dans le chapitre II. Mais en plus de ces motifs de dissolution, des structures géométriques constituées de facettes peuvent aussi se développer aux points d'émergence des dislocations ou sur des sites de défauts ponctuels. Pour distinguer ces structures des figures fondamentaux de dissolution, nous les désignerons sous le terme général de "motifs de dissolution". Il n'est pas inutile de rappeler que la croissance de ces figures de dissolution, appelées suivant leur aspect en cuvettes ou en dômes "etch - pits" ou "etch - hillocks" dans la littérature, dépend de l'orientation de la lame. Certaines coupes favorisent la génération des figures de dissolution qui présentent alors les symétries propres à la coupe aux points d'émergence avec la surface. Les théories cinématiques de la dissolution peuvent aussi rendre compte de la structure géométrique des figures de dissolution. Toutefois nous ne nous attacherons pas à l'étude des figures de dissolution mais uniquement à l'étude des motifs de dissolution. L'apparition de figures de dissolution sur une lame ne pourra que venir perturber l'observation des effets d'orientation macroscopiques relevant de la modélisation tensorielle du processus de dissolution anisotrope.

Le chapitre comportera donc 3 sections principales dédiées à chaque bain d'attaque. Chaque section sera divisée en quatre sous sections dont les trois premières traitent successivement :

- (1) : De la lenteur de dissolution
- (2) : Des états géométriques de surface
- (3) : Des profils de non circularité

Une analyse des effets d'orientation sera menée dans la section 4.

II. La dissolution dans un bain de H_3PO_4

1. La lenteur de dissolution

Les variations de la lenteur de dissolution $L(\varphi, \theta)$ des coupes $Y \pm \theta$ avec l'angle θ sont tracées sur la **Fig. 1**. Sur cette figure a été également placé en pointillés un tracé moyen approché. Il faut noter que ces variations correspondent à des coupes dont les surfaces sont recouvertes de motifs de dissolution dont les dimensions évoluent avec la durée de l'attaque. Les points correspondent donc à des valeurs moyennes.

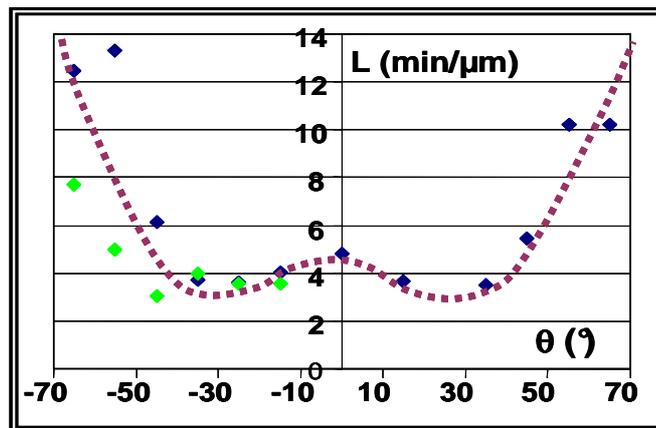


Figure 1: Variations de la lenteur L de dissolution avec l'angle de coupe [24].

L'analyse met en évidence les points suivants :

- Les coupes qui s'usinent le plus lentement sont proches de la coupe Z ($\theta = \pm 90^\circ$).
- La coupe Y (angle $\theta = 0^\circ$) correspond à un maximum secondaire de la lenteur de dissolution.
- La lenteur de dissolution devient d'autant plus grande que l'on s'approche de la coupe Z.
- Le rapport d'anisotropie K (K est le rapport de la plus forte lenteur de dissolution sur la plus faible lenteur des coupes. Dans notre cas on ne prend en compte que les coupes $Y \pm \theta$) est voisin de 6.

Ces conclusions doivent être prises avec précaution car les mesures ont été faites sur des lames recouvertes de motifs de dissolution et non sur des plans cristallins parfaits.

Nous avons également mené pour les trois coupes X, Y et Z, une étude de la cinétique chimique. A cet effet la vitesse de dissolution a été mesurée en fonction de la température. La **Fig. 2** représente l'évolution de la vitesse de dissolution de trois lames d'orientation différentes (coupes X, Y et Z) en fonction de la température, les trois coupes X, Y, Z ayant

subi des attaques isothermes successives de même durée. L'analyse se fait en admettant que la vitesse de dissolution suit une loi d'Arrhenius [9, 12]. Le taux V_N de dissolution s'écrit donc :

$$V_N = A_{(\theta)} \exp\left(\frac{-E_a}{K_B T}\right)$$

Où K_B : constante de Boltzmann ($1,3806503 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$)

E_a = énergie d'activation apparente de la réaction

Pour un processus gouverné par l'orientation $A_{(\theta)}$ dépend de l'angle de coupe.

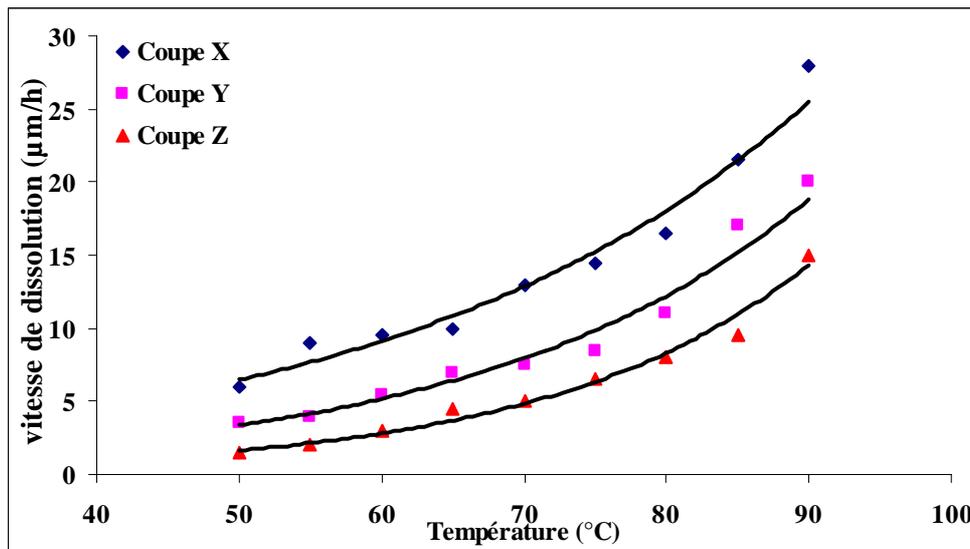


Figure 2 : Courbes d'Arrhenius pour les coupes X, Y et Z plongées dans l'acide phosphorique.

En traçant $\ln(V_N)$ en fonction de $1/T$ (**Fig. 3**), on peut déterminer les énergies d'activation de la réaction de dissolution pour chacune des coupes X, Y, Z. Si l'on ne considère pas les derniers paliers de température ($T > 333\text{K}$) les variations sont linéaires pour les trois courbes. Les droites présentent des pentes voisines à partir desquelles ont été évaluées pour chaque coupe (**Table 1**) l'énergie d'activation apparente E_a . Les valeurs proches de $0,53 \pm 0,2\text{eV}$ ne permettent pas, compte-tenu des précisions des mesures de conclure sur un éventuel effet d'orientation affectant l'énergie apparente d'activation. Notons que l'énergie d'activation E_a présente une valeur moyenne conforme à celle observée pour les lames de quartz (comprise entre 0,36 et 0,46 eV [12]) et pour des wafers (100) et (110) de silicium (voisine de 0,56 eV [3]). Il s'agit d'une valeur bien inférieure à celle nécessaire pour rompre les liaisons entre atomes et l'on en déduit que comme pour le quartz, le silicium et l'arseniure de gallium,

l'attaque chimique se fait en plusieurs étapes successives. Ceci justifie l'introduction d'une énergie d'activation globale E_a .

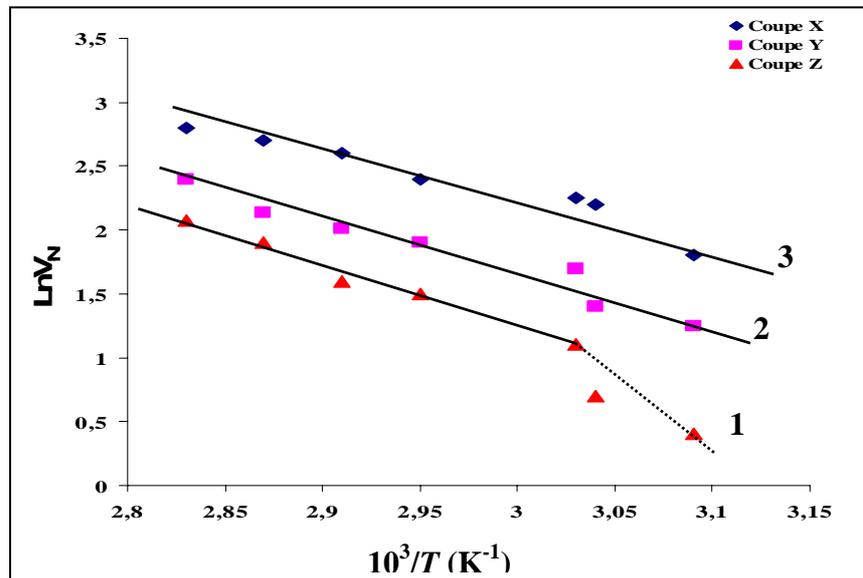


Figure 3: Variations de $\text{Ln}(V_N)$ en fonction de $1/T$ pour les trois orientations cristallines X, Y et Z.

	Coupe X	Coupe Y	Coupe Z
E_a (eV)	0,513	0,5157	0,55

Table 1: Valeurs de l'énergie d'activation apparente E_a pour les coupes X, Y et Z

(incertitude : $\pm 10\%$).

2. Les états géométriques des surfaces usinées

2.1. Etude par Microscopie Electronique à Balayage

Après chaque attaque isotherme, les états géométriques de surface sont aussi caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB). Avec cette méthode, il est possible d'obtenir des photographies de la surface usinée de la langasite de bonne qualité si on prend la précaution de déposer une mince couche d'or conductrice sur la surface de chaque lame.

La **Figure 4** permet d'apprécier l'évolution progressive de la forme des motifs de dissolution avec l'angle θ . Ces motifs sont tous alignés suivant une direction particulière qui pour les

coupes Y et Z peut être identifiée avec l'axe X, tandis que pour la coupe X les motifs sont sous forme de sillons allongés dans la direction Z.

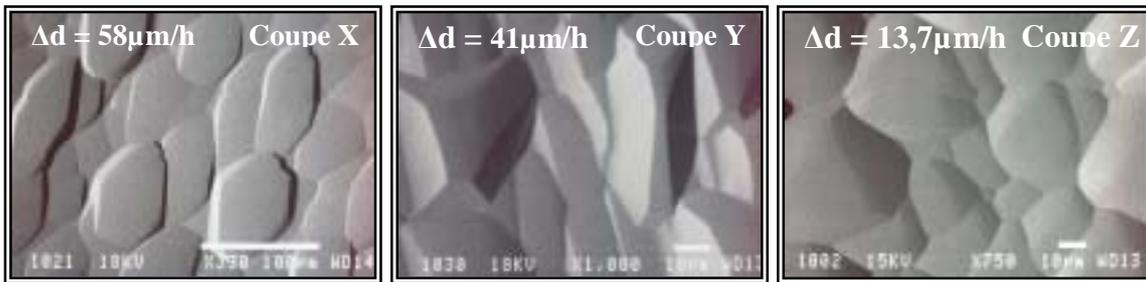


Figure 4: Photographies par microscopie électronique à balayage (MEB) des différentes coupes X, Y et Z usinées dans une solution d'acide ortho phosphorique (H_3PO_4).

La figure 5 montre pour différentes coupes $Y \pm \theta$ l'évolution de la forme des motifs de dissolution en fonction de l'angle de coupe θ . Toutes ces images MEB ont été prises après la deuxième attaque chimique isotherme ce qui facilite l'observation des motifs de dissolution. Les coupes proches de la coupe Z (coupes Y-55 et Y-65) sont exemptes de motifs de dissolution. En pratique nous n'observons que des rayures générées par le procédé de préparation mécanique de surface de ces coupes et en fait que pour ces 2 coupes nous soyons partis de faces polies et non de faces rodées. Pour les autres coupes nous remarquons que les surfaces rodées sont bien recouvertes après usinage de motifs dont la forme dépend de l'angle de coupe. Les images de MEB (de la figure 5) montrent clairement que le processus de dissolution est principalement limité par l'orientation de la lame sur laquelle les motifs se forment et que l'usinage des lames à simple rotation $Y \pm \theta$ induit la formation des motifs de dissolution à caractère fractal. Les caractéristiques géométriques des motifs sont rassemblées dans la Table 2. Les motifs sont souvent qualifiés de «dômes » ou de «cuvettes ». En fait la formation des dômes et des cuvettes alignées suivant une direction privilégiée est typique d'une attaque chimique anisotrope. Des études antérieures menées sur différents cristaux (silicium [3, 6, 15-18], quartz [8, 10-13], AsGa [26]) ont montré que l'attaque chimique génère souvent des motifs identifiables à des dômes ou à des cuvettes.

L'étude topologique des surfaces initialement rodées révèle une génération précoce de motifs de dissolution caractéristiques de l'orientation de la surface sur laquelle ils se forment. Une succession d'attaques isothermes se traduit seulement par une croissance plus ou moins lente de la taille des motifs. Toutefois il reste difficile sur les images de MEB de distinguer les

parties concaves des parties convexes. Une méthode pour surmonter cette difficulté est de réaliser une étude des formes de profils de surface par profilométrie 2D.

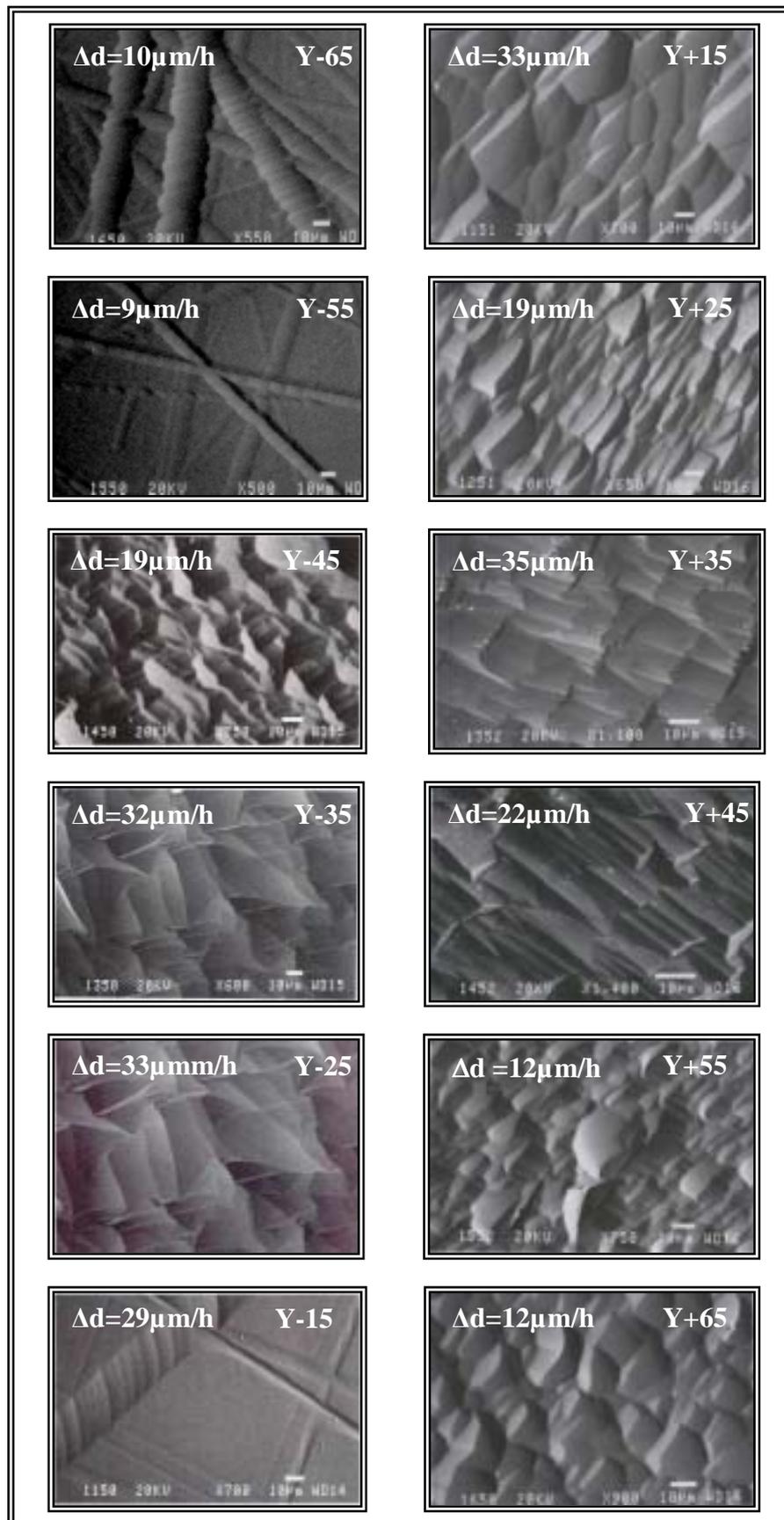


Figure 5: Photographies par microscopie électronique à balayage (MEB) des différentes coupes $Y\pm\theta$ usinées dans une solution d'acide phosphorique.

Angle θ (°)	Aspect Visuel des motifs de dissolution observés au M.E.B
- 65	Face polie
- 55	Face polie
- 45	« parallélépipèdes » à 3 faces
- 35	Dômes arrondis
- 25	Dômes arrondis
- 15	Face polie
0 (coupe Y)	Cuvettes allongées
+15	Cuvettes allongées
+25	≈ cuvettes
+ 35	Dômes arrondis
+45	Dômes aplatis (« marches »)
+55	≈ Cuvettes
+65	Cuvettes

Table 2 : Aspects visuels des motifs de dissolutions observés par Microscopie Electronique à Balayage après une attaque chimique de 60 minutes.

2.2. Profilométrie 2D

2.2.1. Étude typologique

L'étude par microscopie électronique à balayage indique que les formes des motifs de dissolution usinés sur les lames $Y \pm \theta$ dépendent de l'angle de coupe θ (effet d'orientation). Comme les motifs sont le plus souvent alignés suivant des directions spécifiques (**Fig. 6**), il est clair que la forme d'un profil de surface va aussi dépendre de la direction du relevé profilométrique. Ceci constitue ce que par la suite on appelle "l'effet directionnel".

Des travaux [3, 12] ont mis en évidence, que d'un point de vue typologie, la forme des profils de surface n'est pas modifiée au cours d'usinages successifs. Cette propriété est vérifiée [12] lorsque la couche morte générée par le processus de rodage mécanique est détruite par l'usinage chimique. Il nous a semblé intéressant de contrôler si cette propriété de "stabilité typologique" est également vraie pour le cristal de LGS. Certaines coupes comme les coupes Y-55 et Y+65 ont été retenues pour cette étape de vérification qui a été limitée à deux usinages isothermes successifs d'une durée d'une heure chacune. Les résultats sont regroupés sur la **Fig. 6**. Ils montrent que le caractère concave (coupe Y+65, profil Z') ou convexe-concave (coupe Y-55 et profils Z' et X ; Y+65 profil X) est conservé au cours de l'usinage chimique.

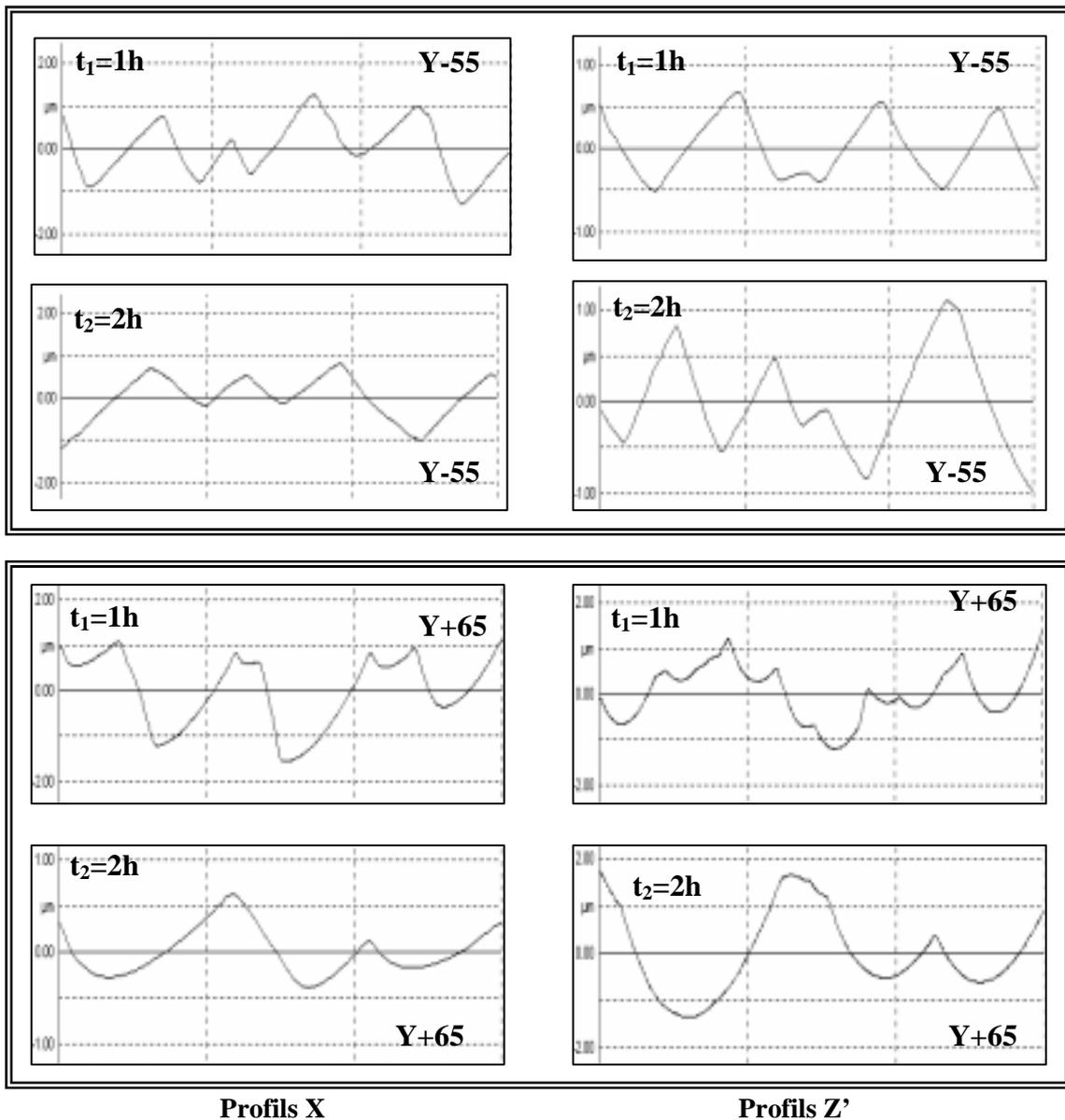


Figure 6 : Profils de surface dans une solution d'acide phosphorique, pour les coupes Y+65, Y-55

Nous pouvons donc conclure que le critère de "stabilité typologique" est respecté lors de l'attaque chimique anisotrope des lames de LGS par le solvant H_3PO_4 .

Pour mettre en évidence l'effet directionnel nous avons rassemblé sur les **Fig. 7** et **Fig. 8**, des zooms des relevés profilométriques effectués dans les directions X et Z' sur les différentes coupes $Y \pm \theta$. Rappelons que les profils correspondant aux coupes Y-15, Y-55 et Y-65 qui présentent de faibles amplitudes verticales ne sont pas significatifs car ils sont associés à des faces de départ polies.

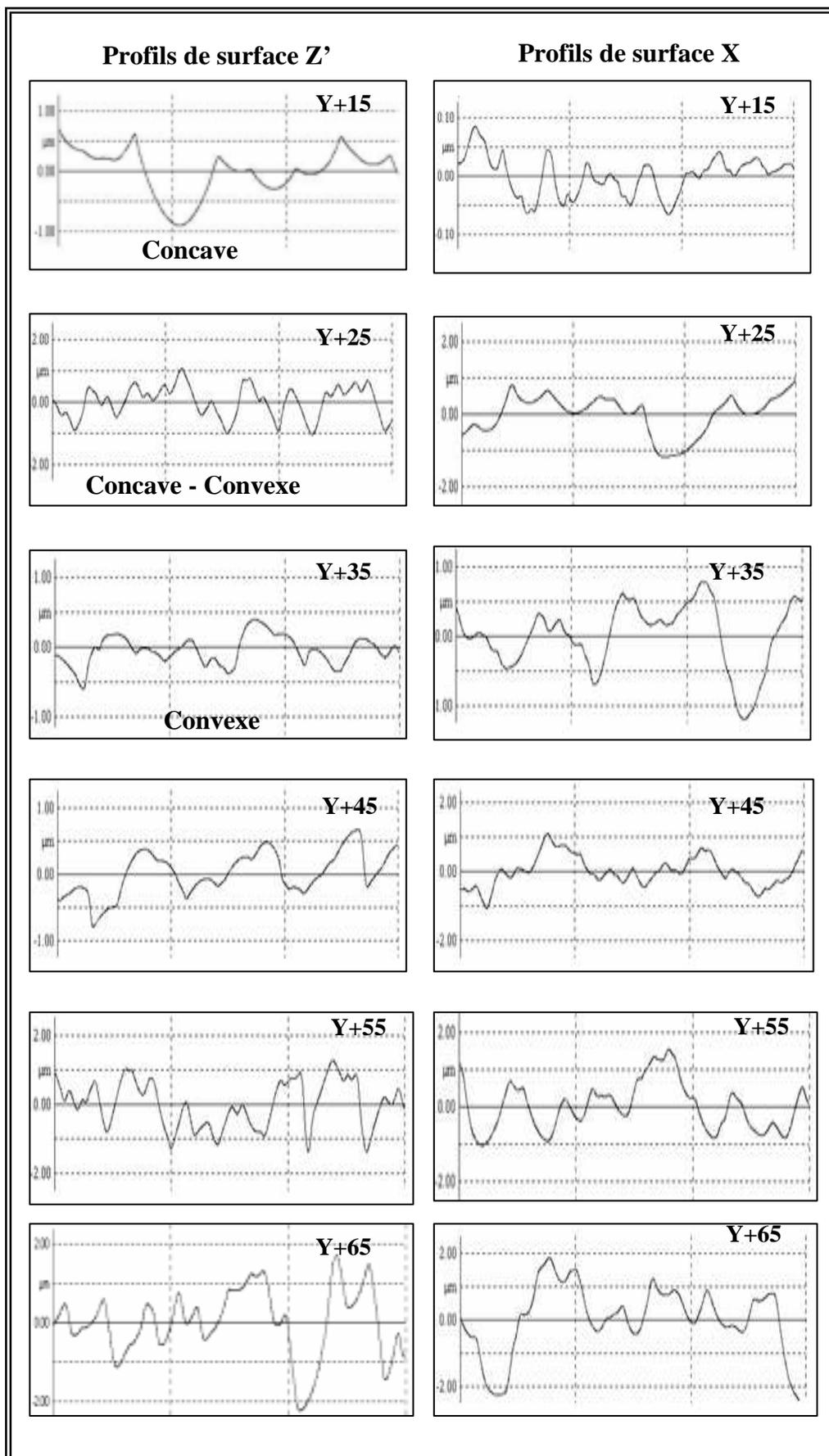


Figure 7: Profils de surface X et Z' pour des coupes Y+ θ dans une solution d'acide phosphorique après 1h.

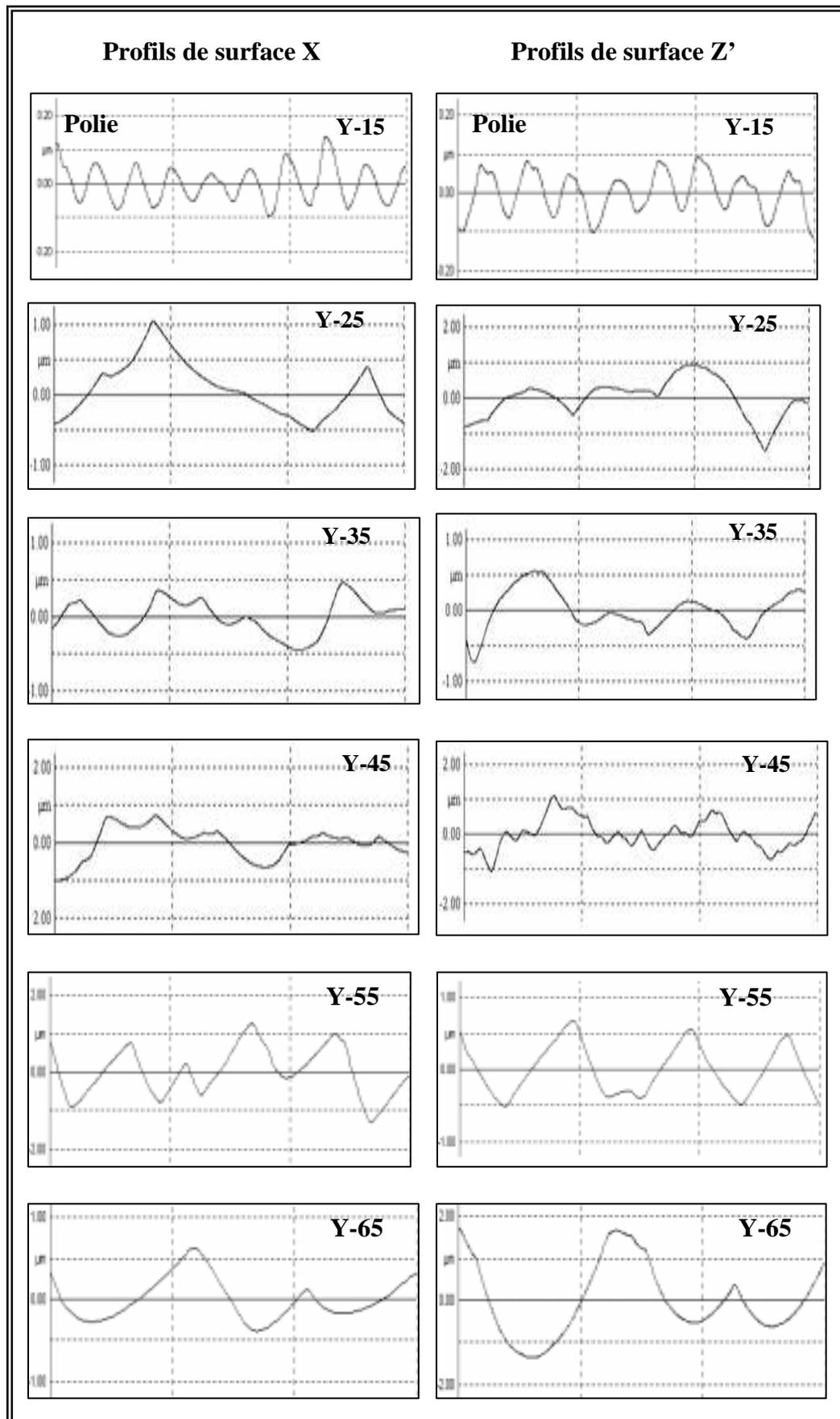


Figure 8 : Profils de surface X et Z' pour des coupes Y- θ dans une solution d'acide phosphorique après 1h.

L'observation des figures 7 et 8 appelle trois remarques fondamentales :

1. Pour une même coupe la typologie d'un profil de surface est déterminée par la direction du relevé profilométrique. Cet effet directionnel est bien mis en évidence par les traces profilométriques X et Z' relatives aux coupes Y+25 et Y+35 (**Fig. 7**) et d'autre part (**Fig. 8**) aux coupes Y-25 et Y-35. Tous les profils de surface comportent des motifs incurvés et les motifs des différents profils peuvent se ranger dans l'une des catégories suivantes :

- Motif simple concave
- Motif simple convexe
- Motif de forme alternée convexe-concave ou concave-convexe
- Motif à pentes "constantes" concave-concave
- Motif à pentes "constantes" convexe-convexe

Pour plus de clarté nous avons indiqué sur certains relevés la forme du motif. Le fait que les profils de surface soient constitués d'éléments incurvés est l'une des conséquences d'une attaque chimique gouvernée par l'orientation [3, 11, 14, 15]. Dans une attaque chimique anisotrope les trajectoires divergent autour des extrema de la lenteur provoquant la formation de motifs de dissolution composés d'éléments courbes répétitifs.

2. la forme des profils de surface Z' varie progressivement avec l'angle de coupe θ . Cette propriété est bien illustrée par les profils de surface Z' des **Fig. 7** et **Fig. 8**. En effet nous passons successivement des formes :

Quasi concave (Y+15) \longrightarrow concave-convexe (Y+25) \longrightarrow convexe (Y+35)
 Quasi convexe (Y+45) \longrightarrow convexe – concave (Y+55).

La forme des motifs de dissolution pour une direction de palpation fixée dépend donc de l'orientation de la lame (effet d'orientation) et pour une lame donnée de la direction d'exploration (effet directionnel). Les profils de surface agrandis rassemblés sur les figures 7 et 8 (profil X) et (profil Z') mettent bien en évidence ces effets d'anisotropie. La **Tableau 3** dresse la liste des formes expérimentales de profils de surface Z' des motifs caractéristiques et répétitifs constituant les traces X et Z'.

Angle des coupes (°)	Axe X	Axe Z'
-90	Concave (concavité étendue)	concave
-65	Concave (dissymétrique)	Concave (concavité étendue)
-55	Alterné concave-convexe	Alterné concave-convexe
-45	Alterné concave-convexe	Alterné (pentes constantes)
-35	Alterné Concave - Convexe	Convexe
-25	Alterné Concave - Convexe	Convexe
-15	Face polie	Face polie
0	Concave	concave
+15	Alterné concave - convexe	Concave (concavité étendue)
+25	Alterné	Alterné
+35	Alterné concave - convexe	Alterné avec convexité étendue
+45	Alterné	Alterné avec convexité étendue
+55	Alterné concave - convexe	Alterné
+65	Alterné	Alterné (concavité étendue)

Table 3: Caractères géométriques des profils de surface (bain H₃PO₄).

2.2.2. Critères de rugosité

Si le but du micro usinage chimique est la fabrication de résonateurs à ondes de volume UHF le contrôle des états géométriques des faces usinées est absolument nécessaire. Des études antérieures ont en effet montré que le coefficient de qualité chute lorsque l'attaque chimique dégrade les surfaces. L'amincissement de la lame n'est pas possible lorsque des motifs de dissolution de grande taille se forment après un usinage prolongé. Il nous a donc semblé opportun de mesurer les critères de rugosité pour les différentes coupes étudiées. Toutefois nous devons signaler que les surfaces usinées présentent des motifs de dissolution de grande taille et de grande profondeur (défauts) qui en fait se développent autour de fractures ou d'écaillages générées par le rodage mécanique. Il est clair que ces défauts vont influencer les valeurs des critères de rugosité et comme ils apparaissent en grand nombre sur certaines coupes (Y-45, Y+55,...) il faudra en tenir compte pour les conclusions.

Des travaux sur d'autres cristaux ont montré que les variations des critères de rugosité Ra et Rq en fonction de l'angle de coupe et la direction d'exploration traduisent fréquemment des

effets directionnels et d'orientation. Les variations des critères de rugosité des lames avec la durée d'attaque sont en outre fréquemment attribuées à deux mécanismes successifs [12]:

1. Pendant la première étape, l'attaque concerne essentiellement la couche amorphe de surface formée par les procédés mécaniques de préparation de surfaces.
2. Si le processus de dissolution est anisotrope, l'attaque de la surface cristalline conduit à la formation des motifs de dissolution dont les dimensions, la forme et la profondeur dépendent de la nature du solvant et de son aptitude à révéler des défauts cristallins ou la présence d'impuretés pour la génération des figures de dissolution [3-5, 7, 12].

Il nous a donc semblé utile de suivre l'évolution des critères de rugosité en fonction de l'angle de coupe pour une durée d'usinage qui assure la formation des motifs de dissolution (mécanisme 2).

La **Fig. 9** donne pour les deux directions de palpé explorées ici, les variations du critère de rugosité R_a en fonction de l'angle de coupe θ pour un temps d'attaque d'une heure. Les points indiqués sur ces courbes correspondent à des valeurs moyennes de critères.

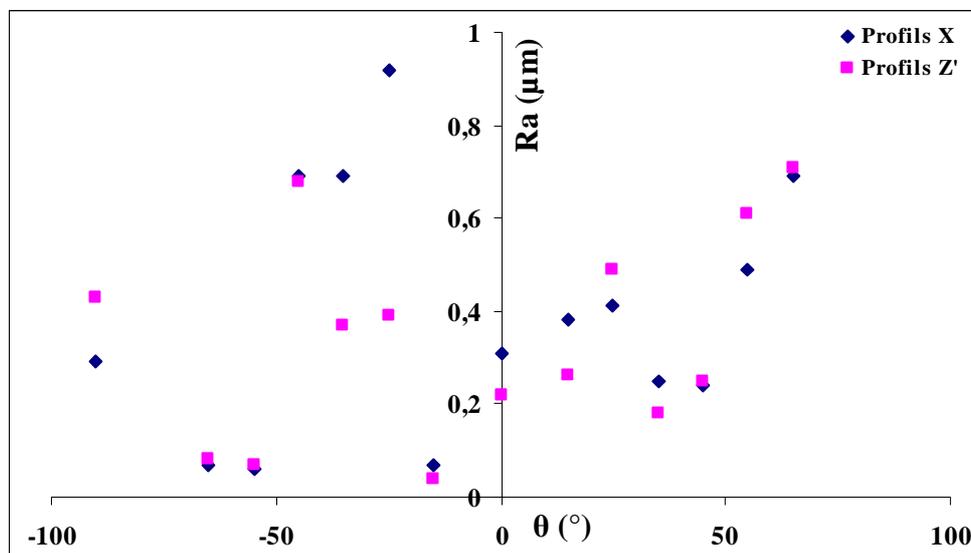


Figure 9 : Variations du critère R_a en fonction de l'angle θ pour deux directions de palpé (bain H_3PO_4).

De plus les mesures pour les coupes d'angle $\theta = -65^\circ$, $\theta = -55^\circ$ et $\theta = -15^\circ$ ont sans doute été faites sur les faces polies ce qui explique les valeurs faibles de critères de rugosité ($R_a \leq 0,1\mu\text{m}$). Malgré tout certaines coupes d'angle θ négatif présentent pour les profils X un critère

Ra plus élevé que le critère Ra relatif aux coupes d'angle θ positif ($0 < \theta \leq 45^\circ$). En effet ces valeurs d'angles correspondent à des motifs de dissolution en forme de plateaux (Y+45), de dômes arrondis (Y+35) et de cuvettes plates (Y+15, coupe Y). Les valeurs inférieures à $0,2\mu\text{m}$ correspondent en fait aux coupes polies déjà identifiées dans les sections précédentes. D'autre part compte tenu de la dispersion des mesures il n'y a pas dans le cas d'une même coupe de différences nettes entre les valeurs obtenues pour un profil X et pour un profil Z'. Ceci est dû au fait que pour beaucoup de coupes on n'observe pas de différence notable entre les étendues des motifs de dissolution dans les directions X et Z'.

Les remarques émises pour le critère Ra restent valables pour les critères Rq (**Fig. 10**) qui bien entendu pour une même coupe présentent des valeurs plus élevées que le critère Ra.

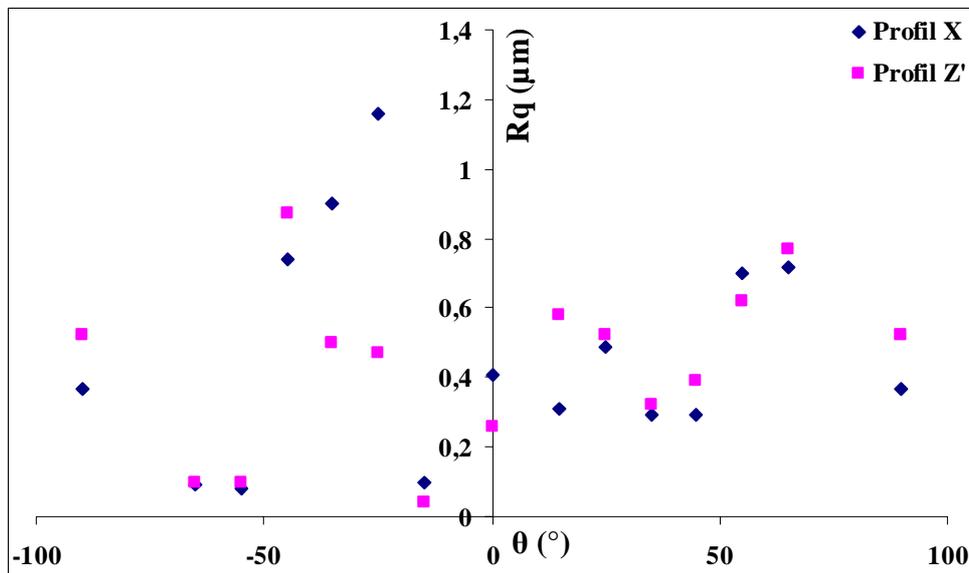


Figure 10 : Variations du critère Rq en fonction de l'angle θ pour deux directions de palpation (bain H_3PO_4).

Pour les coupes à fort critère de rugosité (coupe Y-45, Y-25, Y+65 par exemple) en fin d'usinage, il peut s'avérer intéressant de suivre l'évolution des critères Ra et Rq avec la profondeur d'attaque Δd . Les figures A et B de la **Fig. 11** reproduisent les variations pour les coupes X et Y.

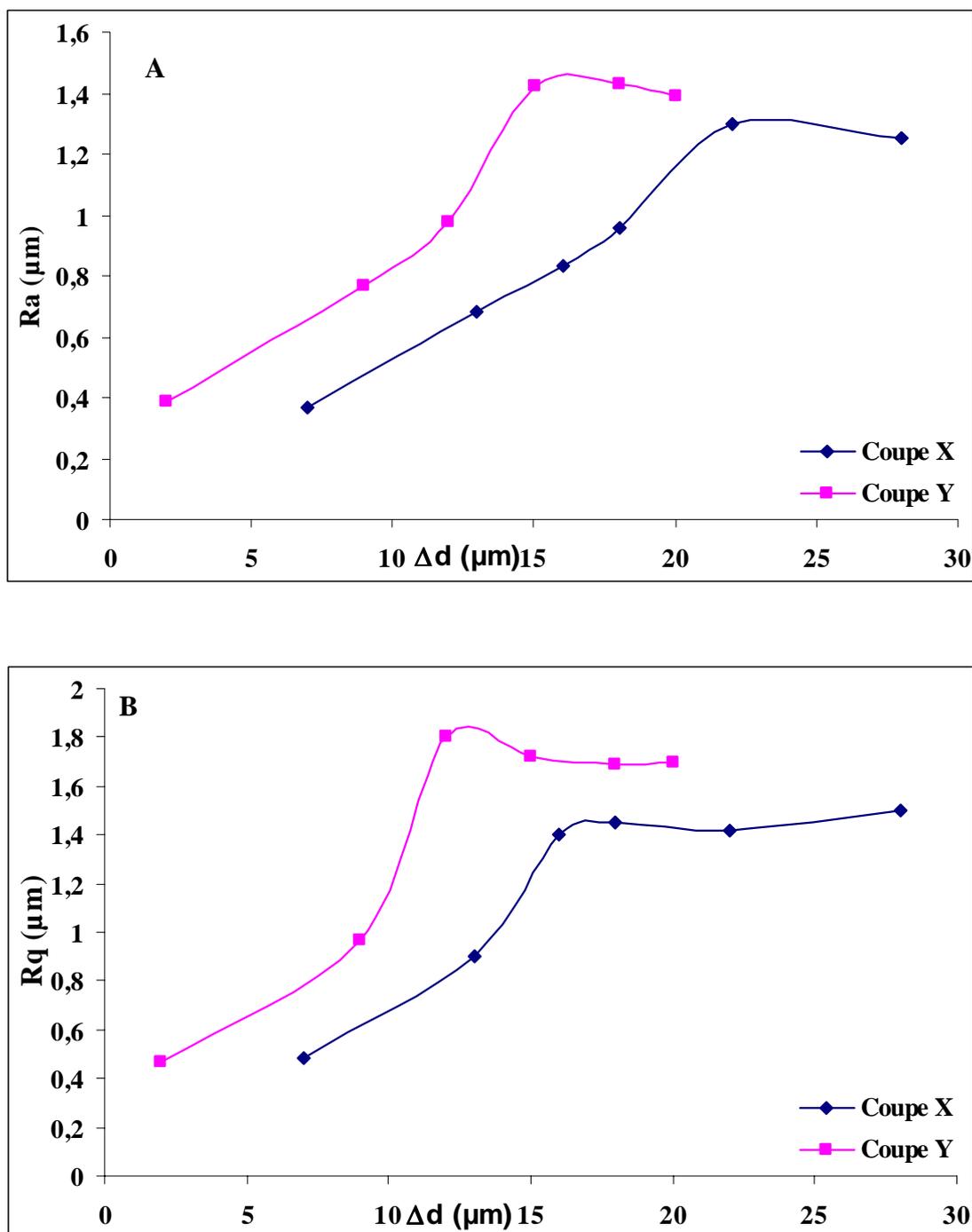


Figure 11 : variation de rugosité de surface Ra (A) et Rq (B) en fonction de la profondeur (Δd) d'attaque à $T=85^{\circ}\text{C}$

Les coupe X et Y présentent pour le critère Ra et aussi le critère Rq des montées lentes vers des paliers lorsque la profondeur d'attaque Δd augmente. Pour les deux coupes X et Y le critère Ra (**Fig. 11A**) atteint une valeur voisine de $1,3 \mu\text{m}$. Ce palier intervient plus vite ($\Delta d \approx$

13 μm) pour la coupe Y que pour la coupe X ($\Delta d \approx 22 \mu\text{m}$). Un comportement semblable est observé pour le critère Rq (**Fig. 11B**). Ces comportements peuvent être attribués :

- i) à faible profondeur d'attaque, l'effet d'une part d'une couche « amorphe » est encore sensible.
- ii) à plus forte profondeur Δd , les motifs de dissolution se forment et grossissent en taille (augmentation des critères). Puis l'augmentation progressive de l'étendue latérale des motifs de dissolution induite, par effet de filtrage spatial, une stabilisation (palier) des critères de rugosité.

Les figures **12A** et **12B** montrent l'évolution du critère Ra pour différentes coupes $Y \pm \theta$. Comme Δd est supérieure à $15 \mu\text{m}$ l'effet éventuel d'une couche morte ne peut être observé. Les critères Ra et Rq ne présentent donc qu'un palier dont la valeur moyenne (**Table 4** et **Table 5**) dépend de la coupe.

Coupe	Y	Z	Y+15	Y+25	Y+35	Y+45	Y+55	Y+65
Ra (μm)	1,2	0,29	0,38	0,41	0,25	0,24	0,5	1
Rq (μm)	1,4	0,37	0,44	0,54	0,34	0,31	0,7	1,2

Table 4 : Valeurs de Ra et Rq pour les différentes coupes $Y + \theta$.

Coupe	Y-15	Y-25	Y-35	Y-45	Y-55	Y-65
Ra (μm)	0,07	0,92	0,69	0,69	1,15	0,85
Rq (μm)	0,1	1,16	0,9	0,88	1,6	1,15

Table 5 : Valeurs de Ra et Rq pour les différentes coupes $Y - \theta$.

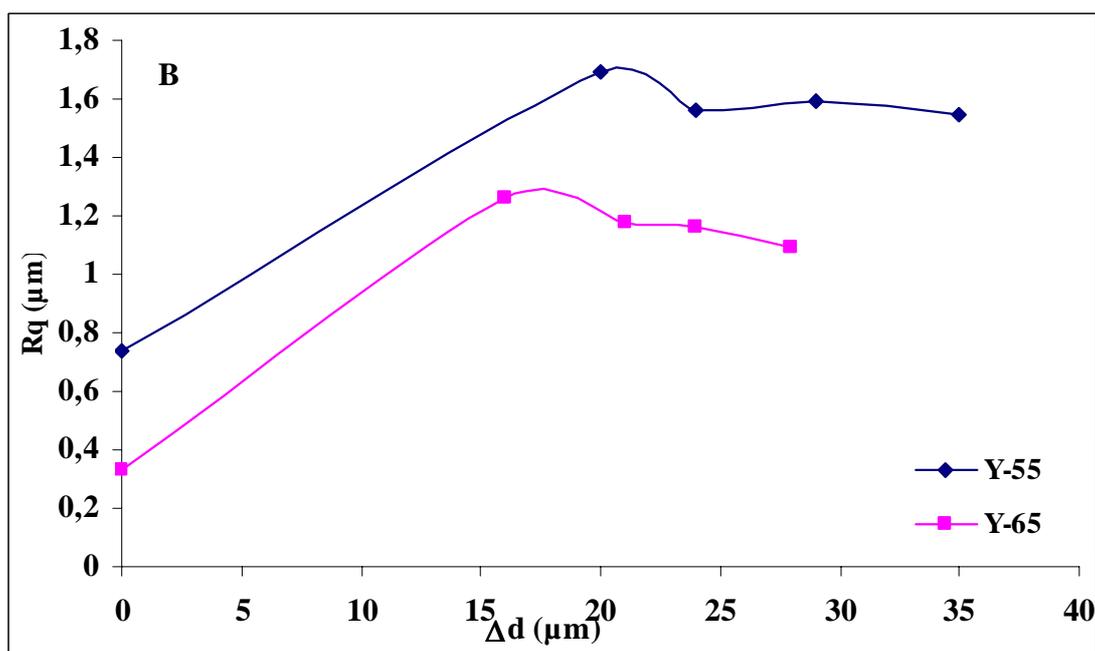
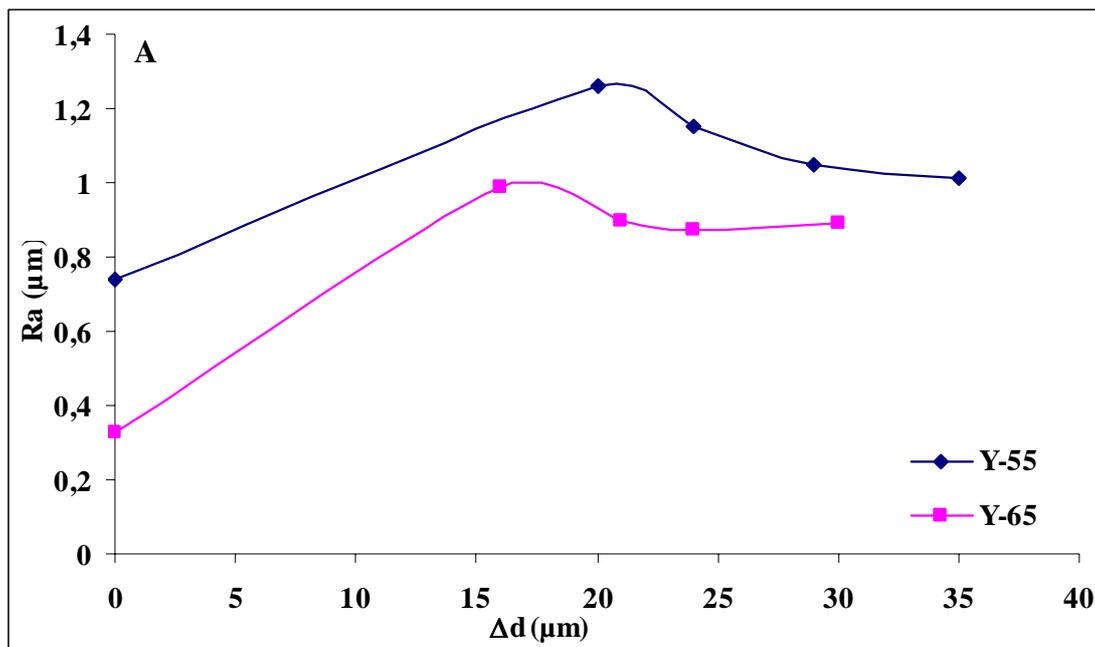


Figure 12 A : Rugosité moyenne Ra (A) et Rq (B) en fonction de la profondeur d'attaque de coupes Y-θ

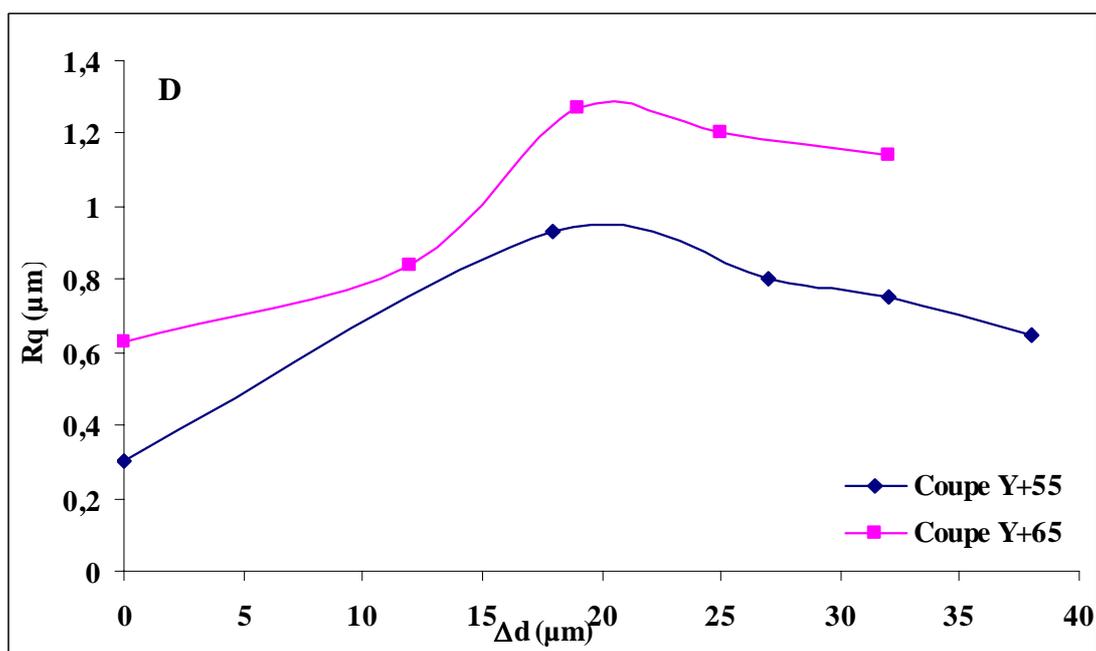
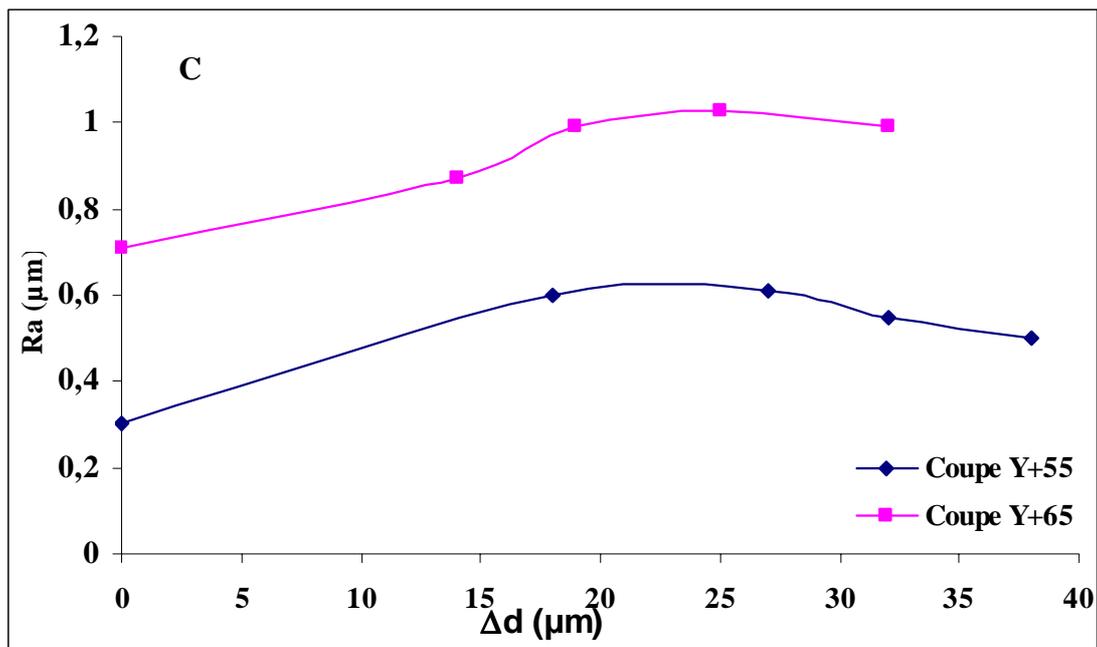


Figure 12B : Rugosité moyenne Ra (C) et Rq (D) en fonction de la profondeur d'attaque de coupes $Y+\theta$

2.3. Les formes usinées des sections initialement circulaires (TALYROND)

L'attaque chimique anisotrope provoque également des modifications de la section initialement circulaire d'un cristal, modifications qui dépendent de l'orientation θ de la section droite. Les profils de non-circularité (PNC) sont très utiles pour la caractérisation de l'attaque chimique anisotrope parce qu'ils offrent une image du diagramme de la lenteur de dissolution \vec{L} dans ces différents plans de coupe [14, 16, 23, 25]. Les angles ψ correspondant aux pics et aux vallées des profils de non circularité d'une section circulaire coïncident respectivement avec les angles pour lesquels des maxima et des minima apparaissent dans le diagramme polaire de la lenteur L correspondant à cette section. Les profils de non-circularité expérimentaux comportent des pics et des vallées mais aussi des irrégularités dues aux figures de dissolution qui se développent sur la tranche des lames. Ce sont les fractures et les rayures initiées par le rodage et le polissage qui sont à l'origine de ces figures de dissolution. Malgré tout nous pouvons conclure que les profils de non circularité autorisent une première identification du contour « moyen » des profils de non-circularité. Les **figures 13 et 14** reproduisent les PNC expérimentaux obtenus pour les différentes coupes $Y \pm \theta$. A partir de ces PNC nous pouvons émettre les remarques suivantes :

- (1) Les graphes expérimentaux présentent les symétries propres de la classe 32 avec notamment:
 - (i) La symétrie d'ordre 3 sur le graphe correspondant au plan Z (**Fig. 13H**) et par conséquent un secteur angulaire tel que $\psi \in [0, 120^\circ]$ suffit pour définir l'anisotropie.
 - (ii) La symétrie d'ordre 2 autour de l'axe X qui apparaît sur tous les PNC relatifs aux coupes $Y \pm \theta$. Cette symétrie se traduit par l'apparition d'une fausse symétrie miroir par rapport au plan vertical contenant l'axe X.
- (2) La forme finale des profils de non circularité dépend des angles de la coupe. En particulier la position angulaire des crêtes et des vallées dans le profil de non-circularité est caractéristique de l'orientation.
- (3) Les changements de la forme des PNC avec l'orientation semblent être très progressifs.

La **table 6** rassemble les angles pour lesquels se produisent un pic (angle ψ_M) et une vallée (angle ψ_m). L'axe X des graphes de non-circularité qui est aisément identifiable grâce à la symétrie binaire, sert ici d'origine pour la mesure de ce troisième angle ψ (**Fig.13 et Fig.14**). La précision sur la mesure des angles ψ_M et ψ_m est estimée à $\pm 5^\circ$.

θ (°)	Ψ_M (°)	Ψ_m (°)
90*	64°, 180°	0°, 118°
65	60°, 180°	0°, 122°
55*	60°, 180°	0°, 122°
45*	78°, 180°	0°, 132°
35	0°, 75°, 180°	12°, 140°
25*	0°, 55°, 180°	10°, 115°
15	0°, 78°, 180°	18°, 130°
Coupe Y	0°, 85°, 180°	14°, 142°
-15	0°, 85°, 180°	10°, 140°
-25	0, 80°, 180°	15°, 140°
-35	0, 80°, 180°	19°, 140°
-45	0, 76°, 180°	18°, 135°
-55	70°, 180°	0°, 120°
-65	58°, 180°	0°, 125°

Table 6: Evolution de la position angulaire des pics et des vallées, en fonction de l'angle de coupe θ (bain H_3PO_4).

* : les figures sont distordues

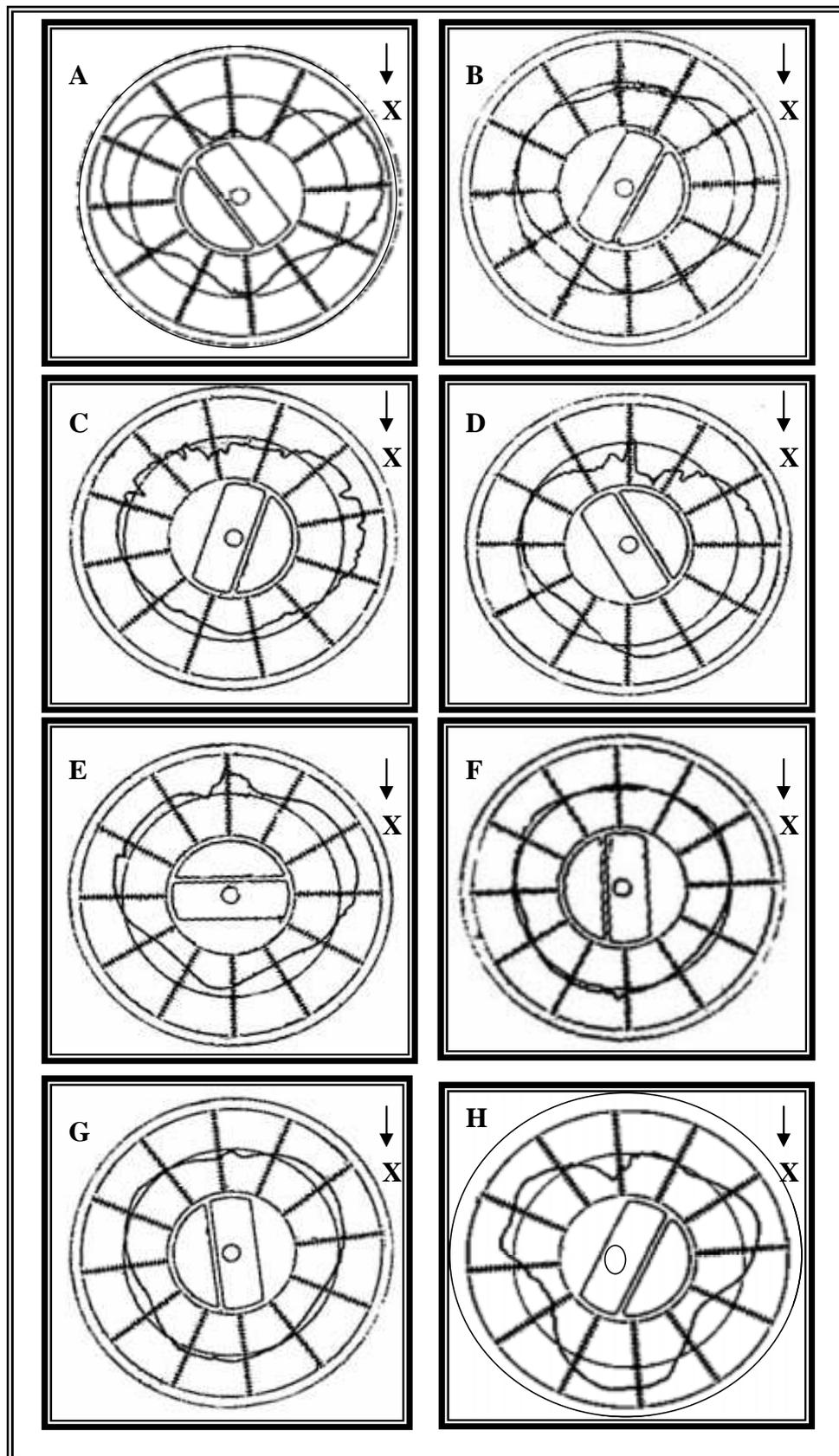


Figure 13 : Effet de l'orientation sur les profils de non-circularité relatifs à différentes sections Y- θ (bain H_3PO_4).

A) : $\theta=0^\circ$ B) : $\theta= -15^\circ$ C) : $\theta= -25^\circ$ D) : $\theta= -35^\circ$
 E) : $\theta= -45^\circ$ F) : $\theta= -55^\circ$ G) : $\theta= -65^\circ$ H) : $\theta= -90^\circ$

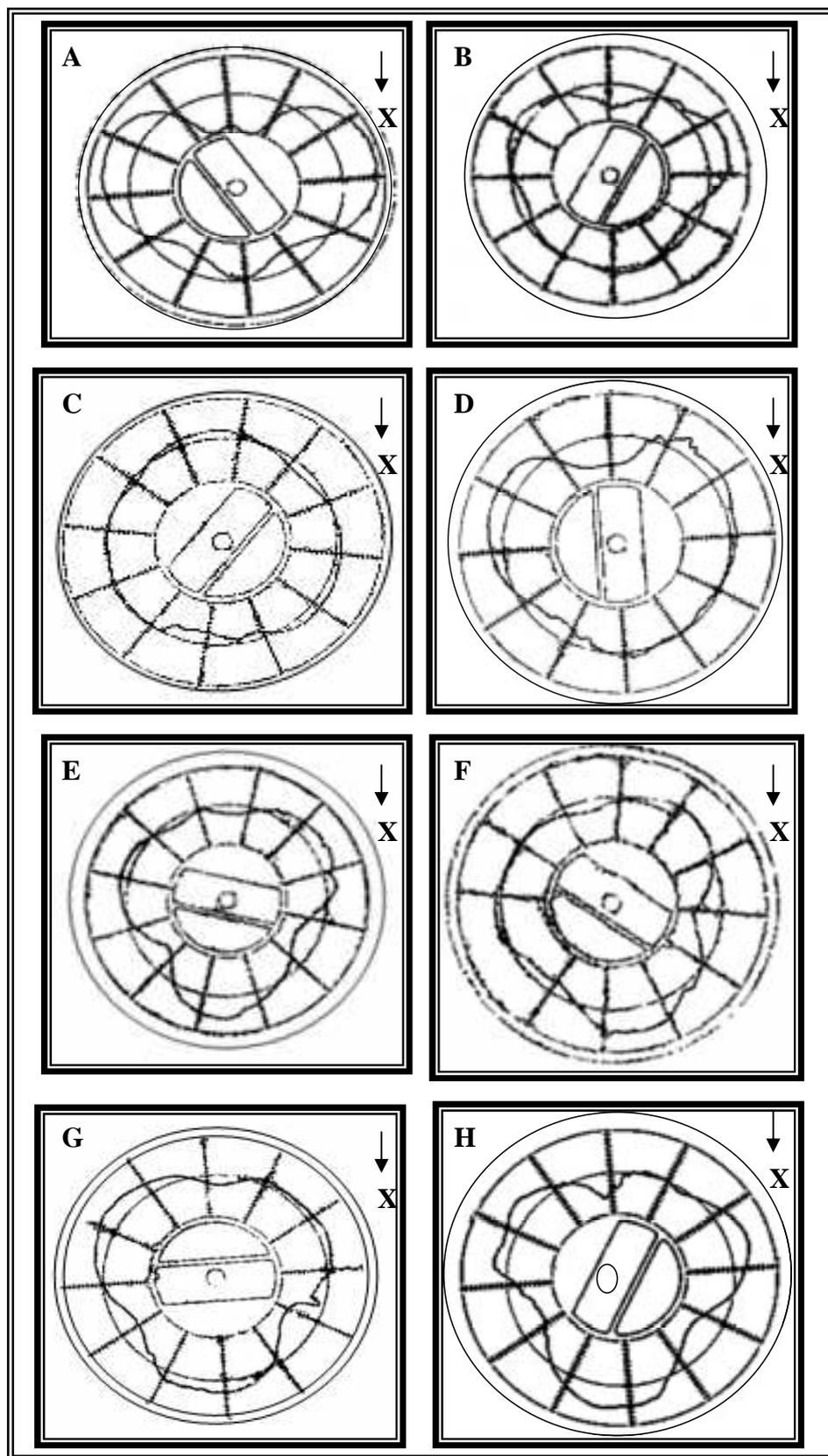


Figure 14 : Effet de l'orientation sur les profils de non-circularité relatifs à différentes sections Y+ θ (bain H₃PO₄).

A) : $\theta=0^\circ$ B) : $\theta= +15^\circ$ C) : $\theta= +25^\circ$ D) : $\theta= +35^\circ$
 E) : $\theta= +45^\circ$ F) : $\theta= +55^\circ$ G) : $\theta= +65^\circ$ H) : $\theta= 90^\circ$.

III. La dissolution dans un bain de HCl

1. La lenteur de dissolution

La **figure 15** représente les variations de la lenteur de dissolution en fonction de l'angle de coupe θ pour le bain HCl. Pour de nombreuses coupes plusieurs usinages ont été nécessaires pour confirmer ou infirmer les valeurs obtenues après le premier usinage. Cette étude permet de montrer que : la coupe Y (angle $\theta = 0^\circ$) correspond à un maximum secondaire de la lenteur, tandis que la coupe Z (angle $\theta = \pm 90^\circ$) semble être la coupe de la plus faible vitesse de dissolution c'est-à-dire de plus grande lenteur de dissolution. Mais le fait majeur est que les lenteurs de dissolution sont 10 fois plus faibles pour le bain HCl que pour le bain d'acide phosphorique (H_3PO_4). Ainsi ce bain peut s'avérer intéressant lorsqu'il s'agit de réaliser des micro-dispositifs mécaniques par usinage chimique car il présente des vitesses d'attaque voisines de celles observées pour le cristal de silicium [3, 6, 15, 22].

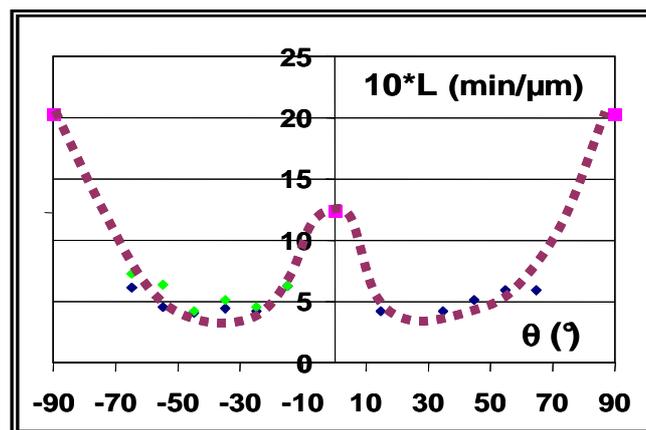


Figure 15: Variations de la lenteur L de dissolution avec l'angle de coupe [24].

Nous avons également mené une étude sur la cinétique chimique (**Fig. 16**). La courbe représentant les variations de la vitesse "normale" de dissolution en fonction de l'inverse de la température absolue (**Fig. 17**) obéit à la loi d'Arrhenius pour les trois orientations cristallographiques considérées (coupes X, Y et Z).

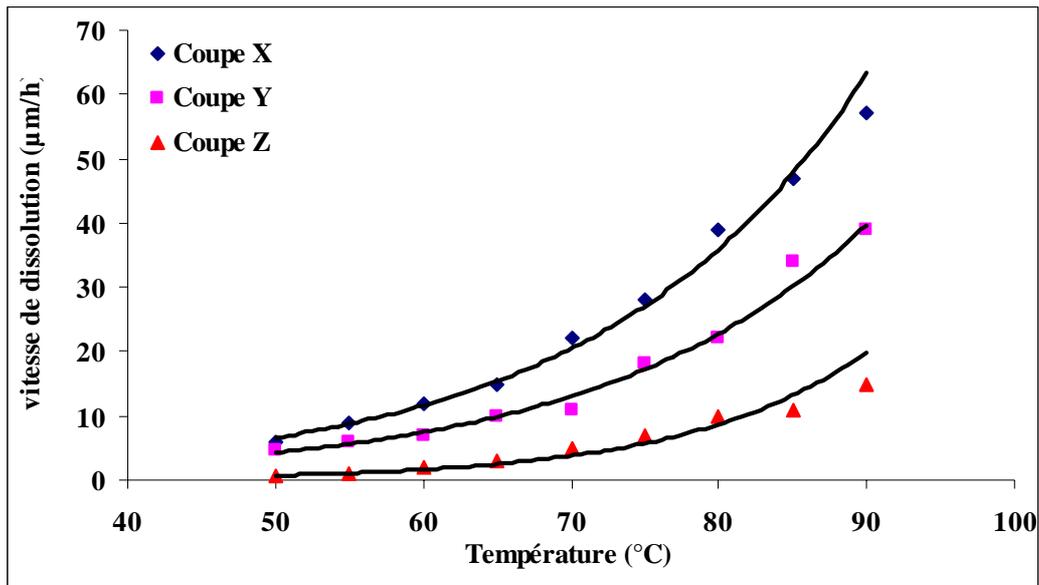


Figure 16: Variations de la vitesse normale de dissolution en fonction de la température pour trois coupes différentes.

En traçant $\ln(V_N)$ en fonction de $1/T$ (**Fig. 17**) on peut déterminer l'énergie d'activation apparente de la réaction de dissolution pour chacune des coupes X, Y, Z. les résultats sont reportés dans la **Table 7**. On constate encore que les énergies d'activation sont proches ($\approx 0,56 \text{ eV} \pm 0,02 \text{ eV}$) pour les trois coupes étudiées.

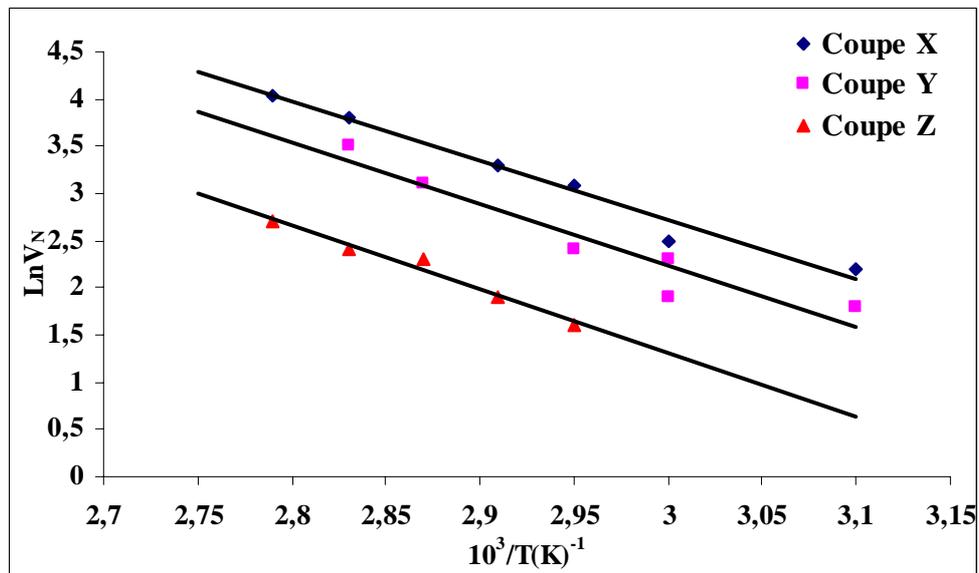


Figure 17: Tracés d'Arrhenius pour les coupes X, Y et Z

	Coupe X	Coupe Y	Coupe Z
E_a (eV)	0,54	0,56	0,58

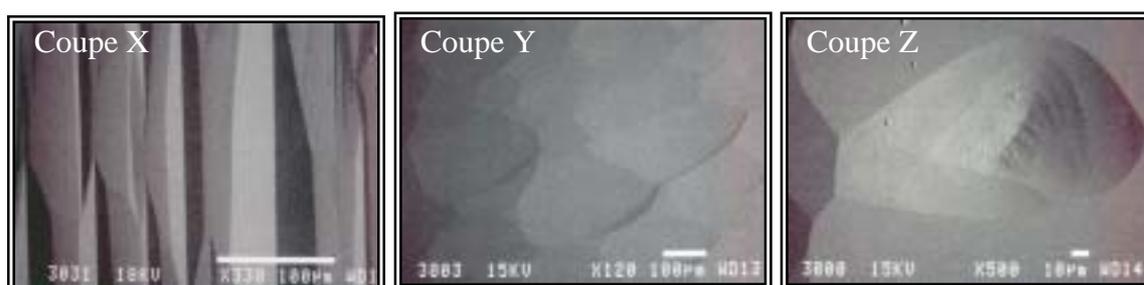
Table 7: Energie d'activation apparente E_a

Nous trouvons donc des valeurs proches pour les trois coupes avec une valeur moyenne de 0,56 eV et compte tenu de la dispersion des points sur la **Fig. 17** il n'est pas possible de conclure quant à une éventuelle faible influence de l'orientation sur l'énergie d'activation de la réaction globale.

2. Les états géométriques de surfaces usinées

2.1. Etude par Microscopie Electronique à Balayage

Les états géométriques de surface sont aussi caractérisés par une étude topographique par microscopie électronique à balayage (MEB), après une 1h d'usinage isotherme à 85°C. Les **figures 18 et 19** regroupent les différentes images MEB. Les observations MEB des surfaces usinées des différentes coupes montrent que pour toutes les coupes, les deux surfaces des lames sont entièrement recouvertes de motifs de dissolution encastrés les uns dans les autres. La forme de ces motifs est caractéristique de l'angle de coupe θ . De plus pour de nombreuses coupes (Y-55, Y-45, Y+45 par exemple (**Fig.19**)) nous obtenons des motifs à caractère anguleux.

**Figure 18:** Photographies par microscopie électronique à balayage (MEB) des différentes coupes X, Y et Z usinées dans une solution d'acide chlorhydrique.

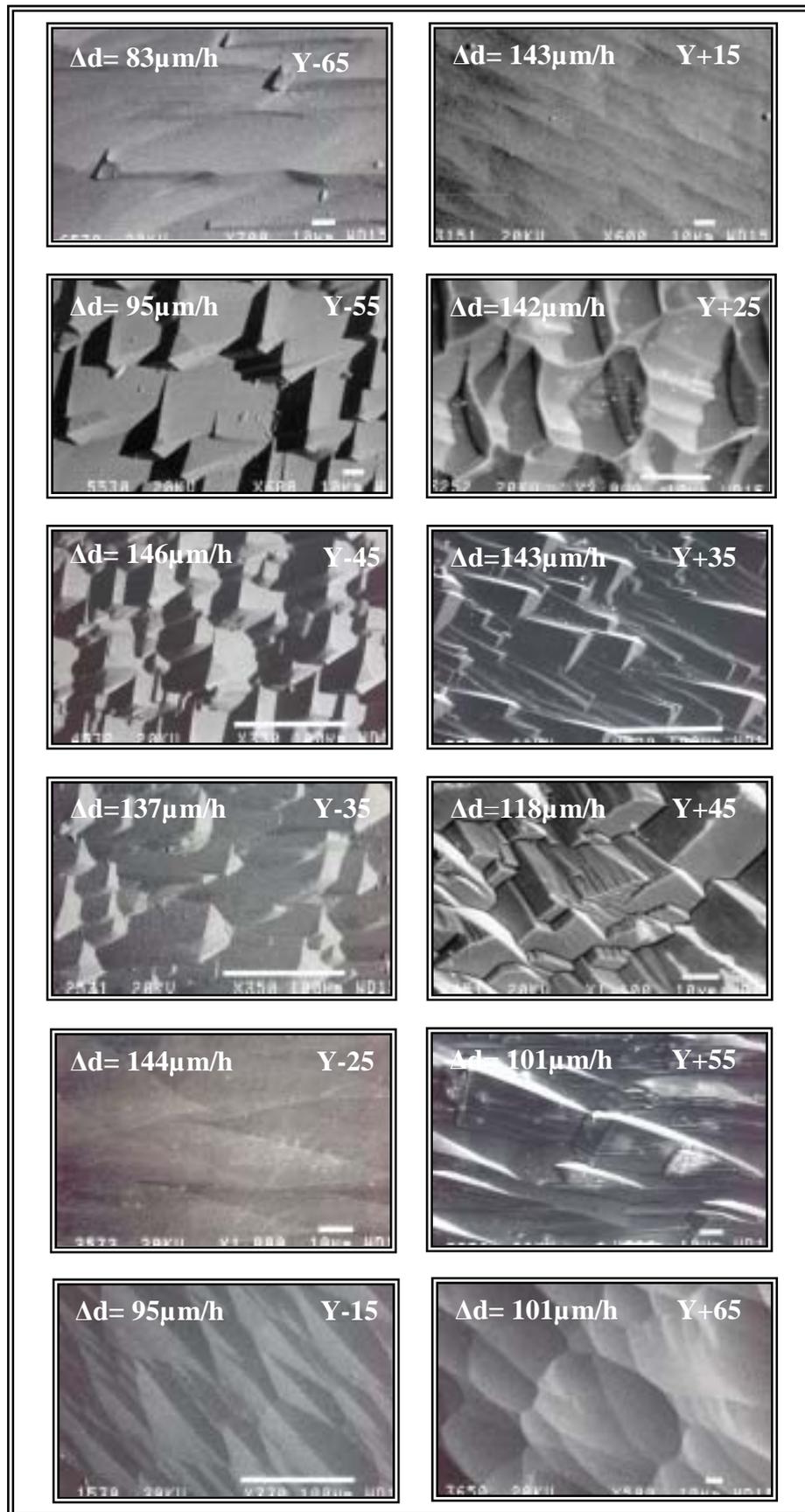


Figure 19 : Photographies par microscopie électronique à balayage (MEB) des différentes coupes $Y \pm \theta$ usinées dans une solution d'acide chlorhydrique.

Nous avons dressé (**Table 8**) un tableau précisant les caractères typologiques des motifs de dissolution.

Coupe	Aspect Visuel des motifs de dissolution observés au M.E.B
Coupe Z ou Y+90	Cuvettes
Y-65	Motifs en marche d'escalier
Y-55	Motifs anguleux type parallélépipède
Y-45	''parallélépipède'' à 3 faces
Y-35	''parallélépipède'' avec convexité
Y-25	Motifs type ''Dômes'' allongés
Y-15	Cuvettes allongées
Coupe Y ou Y+0	Cuvettes à fond plat alignées
Y+15	Dômes aplatis allongés
Y+25	≈ cuvettes
Y+35	En marche d'escalier
Y+45	''parallélépipèdes'' à 3 faces
Y+55	Motifs allongés avec striations
Y+65	Cuvettes

Table 8: Caractère typologique des motifs de dissolution formés sur les différentes coupes (bain HCl).

2.2. Etude profilométrique

2.2.1. Stabilité ''temporelle'' des formes usinées

Après chaque attaque chimique isotherme d'une durée d'une heure les profils de surface ont été explorés suivant les deux directions orthogonales, l'axe X et l'axe tourné Z', des coupes à simple rotation (par exemple Y-35 et Y+35). Les résultats obtenus avec un palpeur mécanique se déplaçant suivant les directions X et Z' sont rassemblés sur la **figure 20**. Avec cette figure nous montrons la stabilité des formes de motifs de dissolution au cours de l'attaque chimique pourvu que l'épaisseur soit suffisante pour faire disparaître les effets dûs au rodage mécanique. Pour les coupes Y-35 et Y+35 des motifs à pentes constantes sont observés après chaque attaque isotherme.

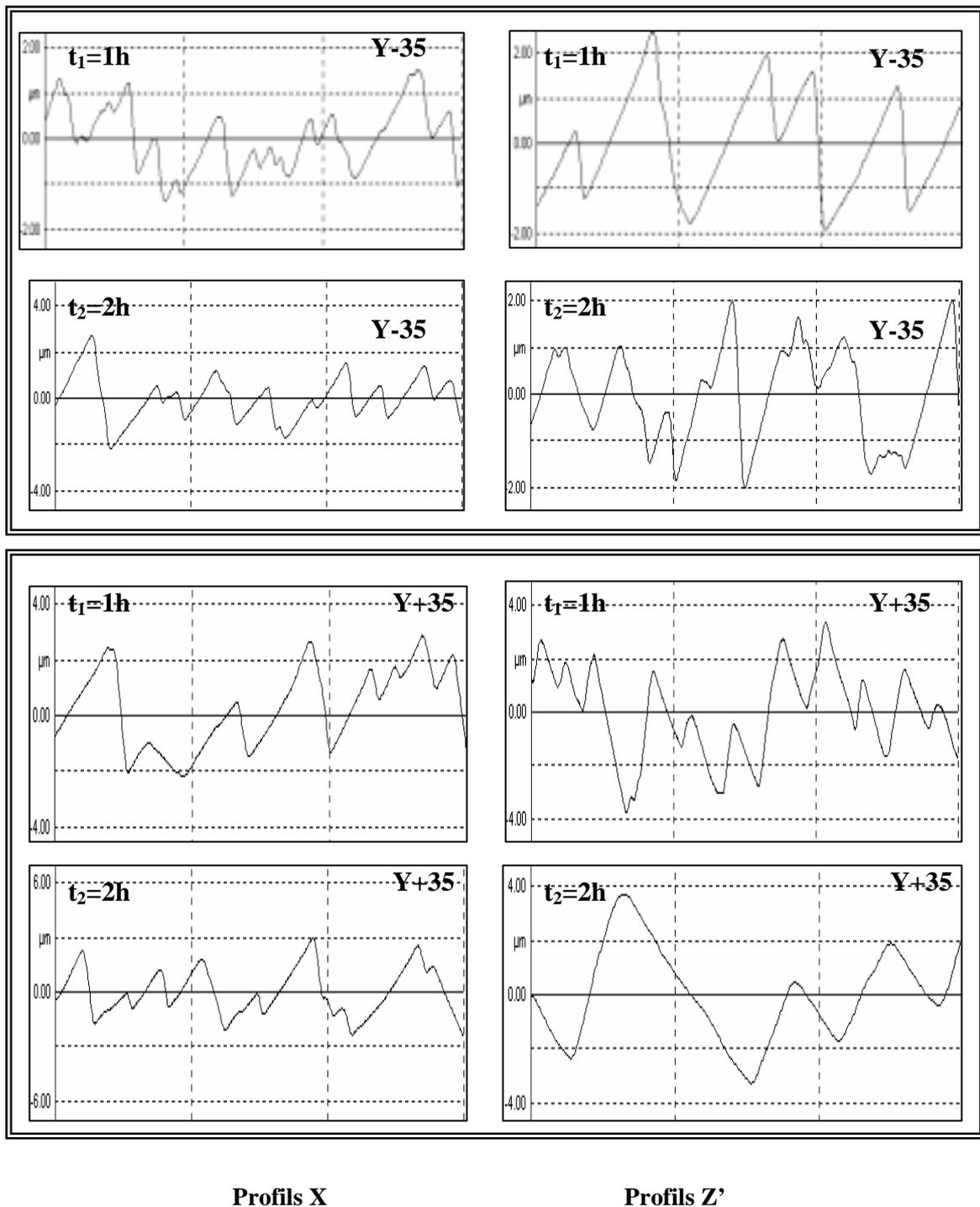


Figure 20 : Profils de surface dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl)

2.2.2. Etude typologique

Les profils X et Z' correspondant aux différentes coupes sont représentés après usinage sur les **figures 21 et 22**. Différentes formes de motifs peuvent être observées et il apparaît donc que la forme des motifs de dissolution pour une direction de palpage fixée dépend de l'orientation

de la lame (effet d'orientation) et pour une lame donnée de la direction d'exploration (effet directionnel). Les profils de surface agrandis rassemblés sur les figures (profil X) et (profil Z') mettent bien en évidence ces effets d'anisotropie. Toutefois à des fins de comparaison aisée les aspects visuels des différents profils réels agrandis sont reportés dans la **Table 9**.

Angle de coupe (°)	Axe X	Axe Z'
-90	Concave	Concave
-65	Plutôt concave	Alterné (concavité étendue)
-55	Alterné concave - convexe	Alterné (fortes pentes)
-45	Alterné (fortes pentes)	Alterné (fortes pentes)
-35	Alterné (fortes pentes)	Fortes pentes et convexité faibles pentes
-25	Alterné	Alterné
-15	Alterné concave- convexe	Concave
0	Concave	Concave (pentes étendues)
+15	Symétrie Concave - concave	Alterné (convexité étendue)
+25	Alterné concave- convexe	Alterné convexe - concave
+35	Alterné concave- convexe	Alterné convexe - concave
+45	Alterné concave- convexe	Alterné
+55	Alterné concave- convexe	Alterné (fortes pentes convexes)
+65	Plutôt concave	Alterné (concavité étendue)

Table 9 : Caractères géométriques des profils de surface dans une solution d'acide chlorhydrique.

Nous constatons que les profils X sont constitués pour une grande part de motifs concave-convexe. La forme des motifs n'évolue quasi pas avec l'angle de la coupe. Il n'en est pas de même pour les profils Z' où selon l'angle de coupe des motifs de forme concave, alternée et convexe peuvent être obtenus.

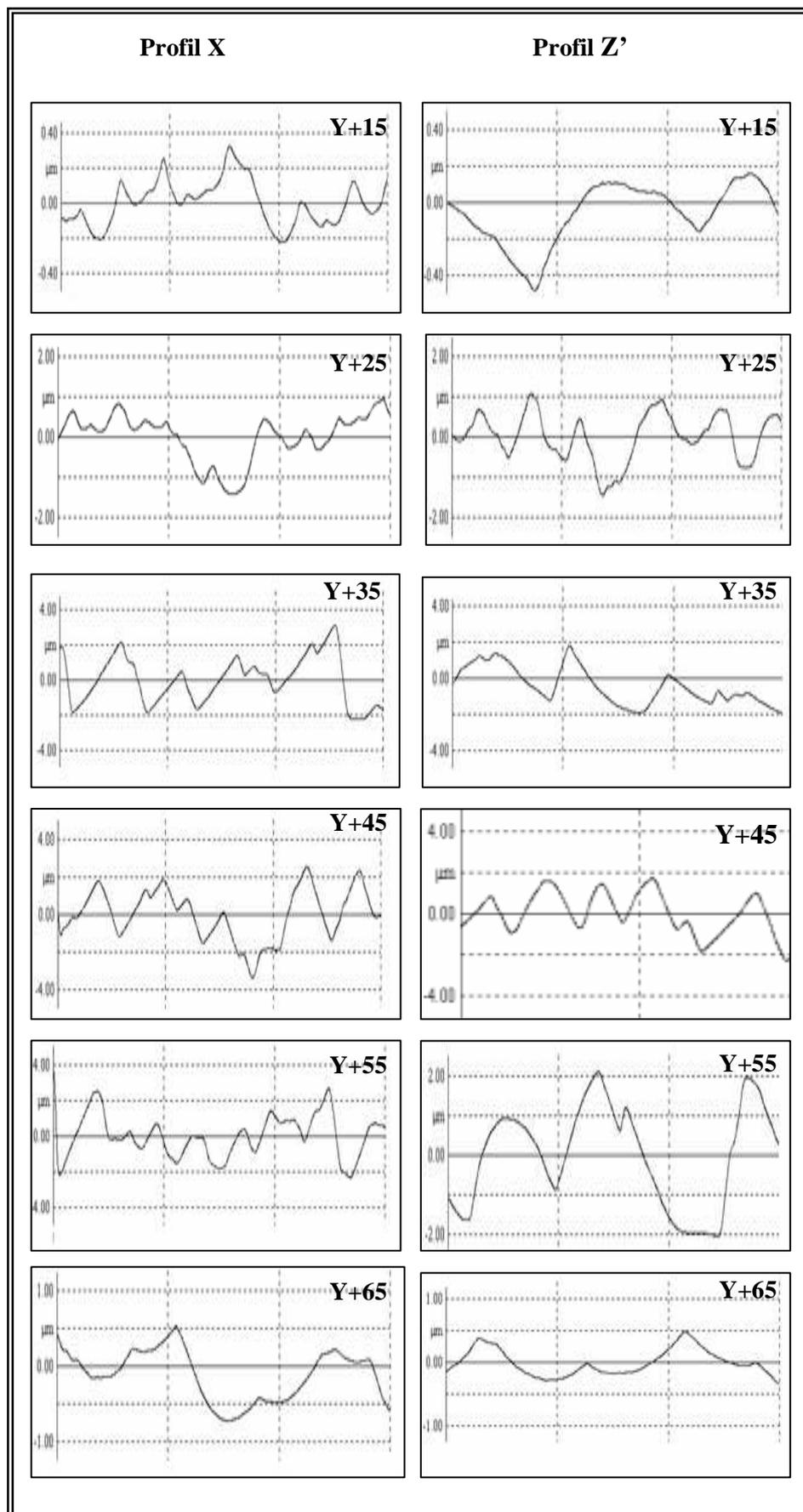


Figure 21: Profils de surface X et Z' pour des coupes Y+ θ dans une solution d'acide chlorhydrique.

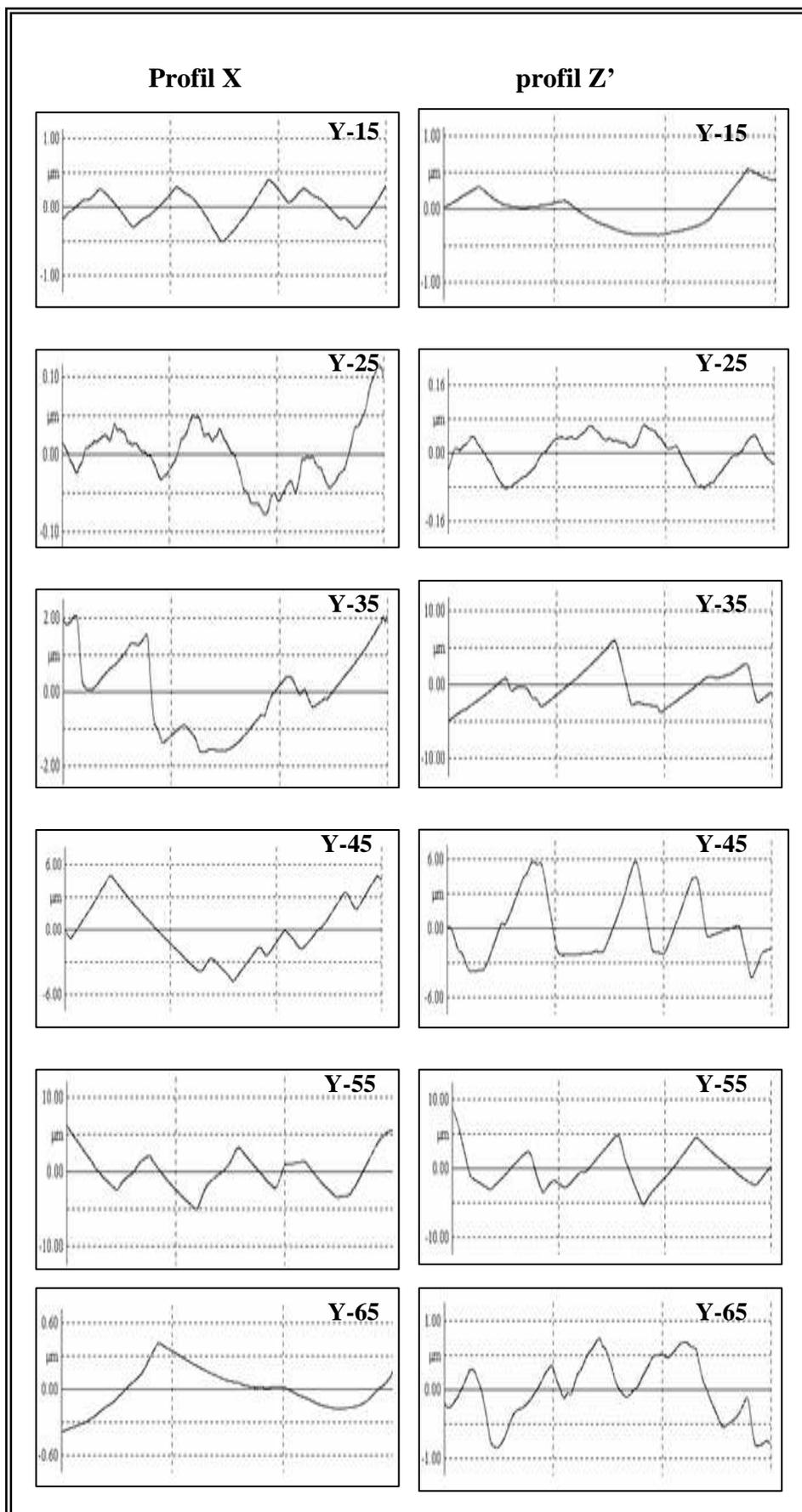


Figure 22 : Profils de surface X et Z' pour des coupes Y- θ dans une solution d'acide chlorhydrique.

2.2.3. Critères de rugosité

Les variations des critères de rugosité avec les angles de coupes sont représentées pour les deux directions de palpation X et Z' (**Figures 23 et 24**). Nous n'observons pas de différences très grandes entre les valeurs pour une coupe donnée pour les critères de rugosité Ra mesurés sur les profils X et Z' (moins de 10% d'écart). Mais il existe un effet d'orientation qui se manifeste par des valeurs plus élevées des critères de rugosité pour les coupes Y-55 et Y-45 sur lesquelles se développent des motifs 'parallélépipédiques'. En pratique seule la coupe Y a un critère de rugosité Ra inférieur à 0,3 μ m.

Nous avons également pour les coupes fondamentales X, Y et Z suivi l'évolution des critères de rugosité avec l'épaisseur usinée (**Figs. 25A et 25B**).

Nous observons un comportement identique pour toutes les coupes et traces étudiées : les valeurs des critères de rugosité augmentent avec l'épaisseur usinée Δd et ne montrent un palier que pour des épaisseurs usinées critiques Δd_c (**Table 10**).

Coupes	Critère Ra		Critère Rq	
	Ra (μ m)	Δd_c (μ m)	Rq (μ m)	Δd_c (μ m)
X	2,3	95	2,6	95
Y	1,3	70	1,8	70
Z	1,9	50	3	50

Table 10 : Valeurs moyennes des critères Ra et Rq sur le palier intervenant à Δd_c

Les valeurs de Δd_c dépendent de la coupe; le fait que la valeur de Δd_c soit plus faible pour la coupe Z que pour la coupe X peut être attribuée à deux causes :

- Les motifs de dissolution sont des cuvettes plutôt arrondies et les effets directionnels n'interviennent quasi pas (voir valeurs des critères Ra et Rq pour $\theta = -90^\circ$ sur les **figures 23 et 24**). En particulier les étendues latérales des motifs ne sont pas "sensibles" à la direction de palpation. Il n'en est pas de même pour la coupe X où l'effet directionnel est très marqué (**Fig. 18**).
- L'étendue latérale des motifs générés sur une coupe Z augmente rapidement avec l'épaisseur usinée. L'effet de filtrage spatial intervient donc plus vite pour une coupe Z que pour une coupe X recouverte de motifs en forme de sillons.

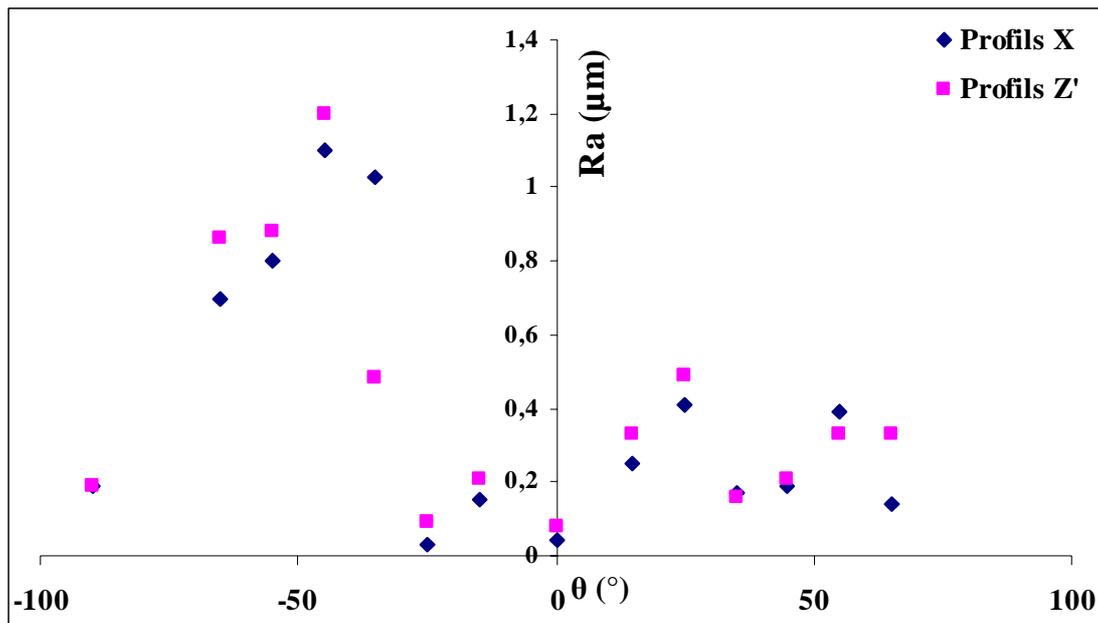


Figure 23: Variations du critère du rugosité Ra en fonction de l'angle de coupe θ pour les profils X et Z' (bain HCl)

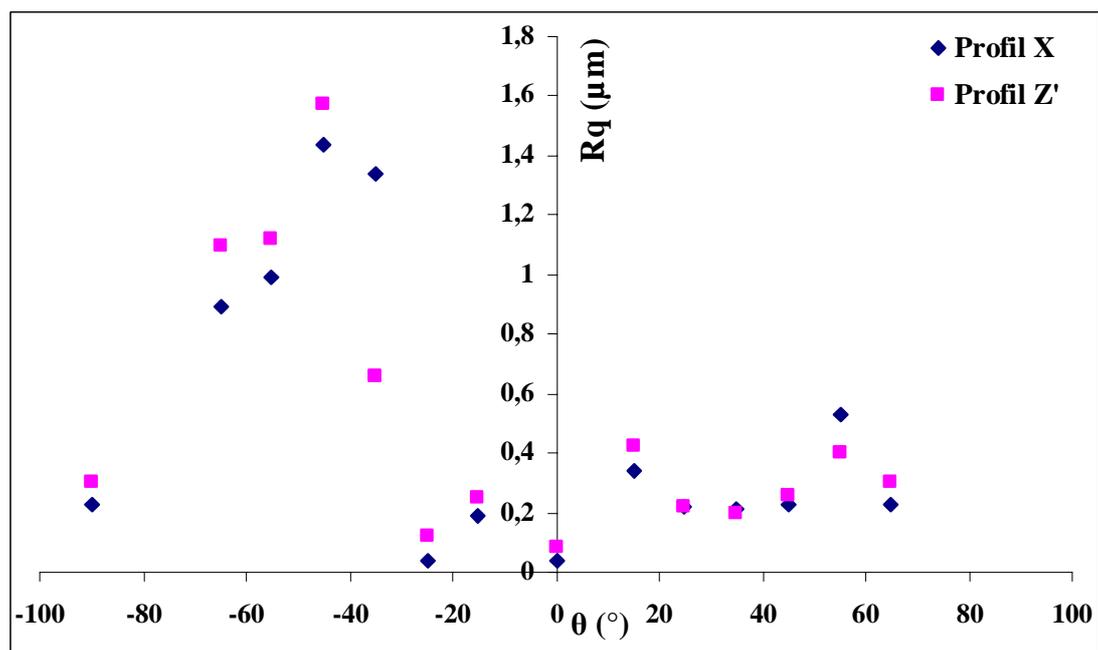


Figure 24: Variations du critère du rugosité Rq en fonction de l'angle de coupe θ pour les profils X et Z' (bain HCl)

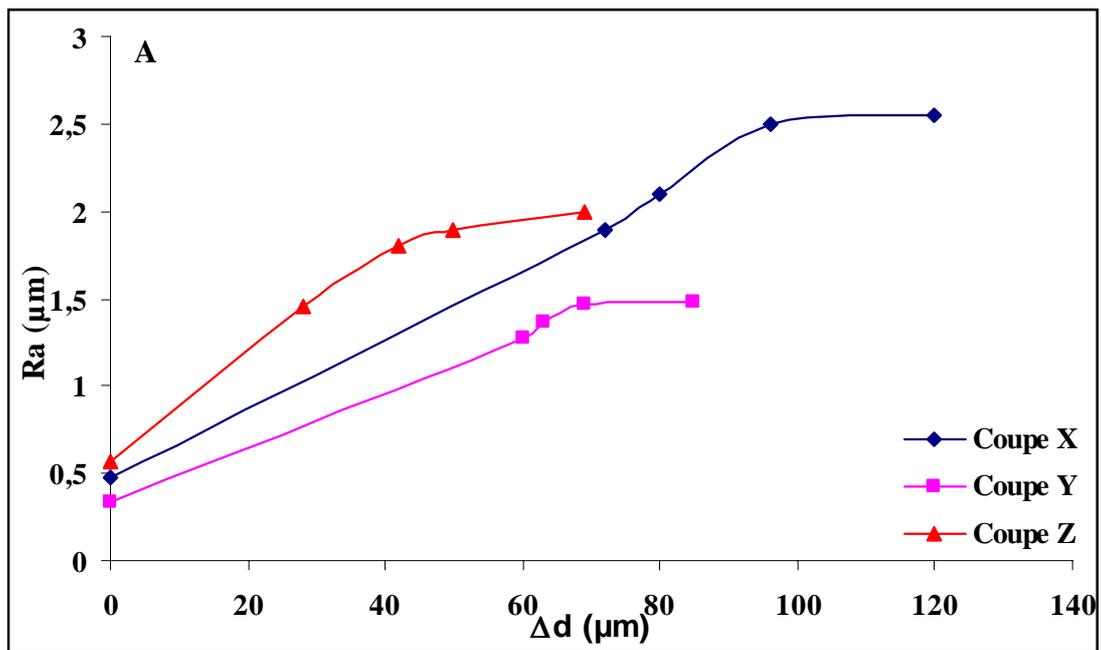


Figure 25A: Variation des critères de rugosité de surface Ra (A) des lames de LGS en fonction de l'épaisseur usinée.

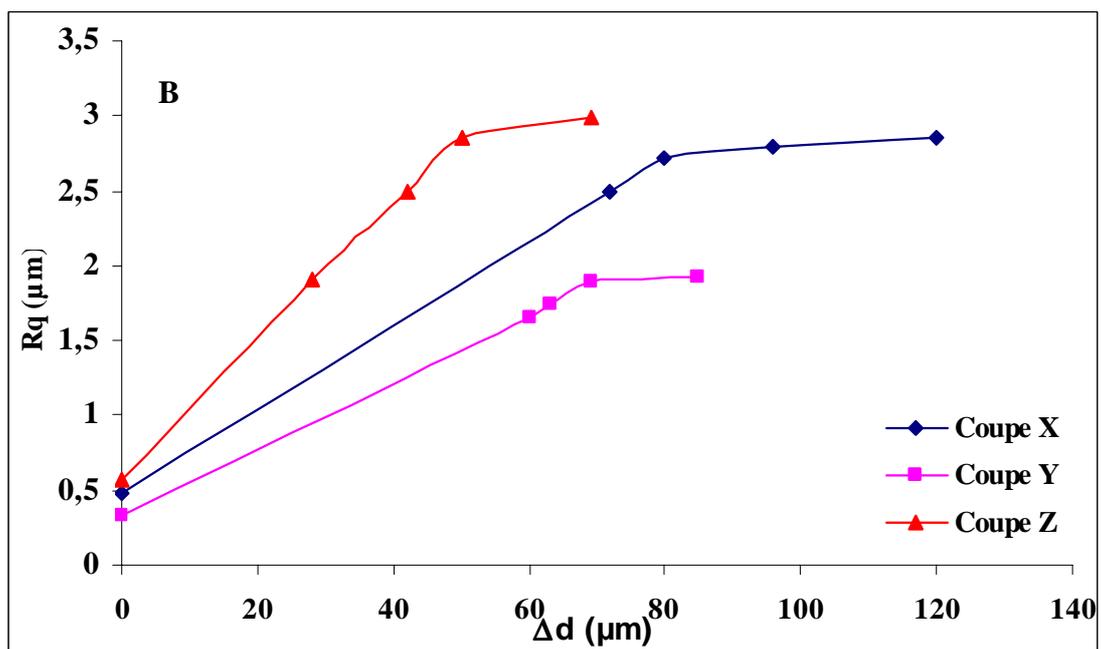


Figure 25B: Variation des critères de rugosité de surface Rq (B) des lames de LGS en fonction de l'épaisseur usinée.

3. Les profils de non- circularité

Nous avons regroupés sur les **figures 26 et 27** les profils de non-circularité relatifs aux différentes coupes $Y \pm \theta$. La direction de l'axe X est indiquée sur les différents graphes qui satisfont tous à la symétrie binaire associée à l'axe X.

Le PNC associé à la coupe Z (**Fig. 26H**) vérifie en plus la symétrie ternaire autour de l'axe Z. Bien évidemment les formes des PNC sont caractéristiques d'un effet d'anisotropie. Mais cet effet d'anisotropie se traduit par une évolution lente des formes avec l'angle de coupe θ . Le **Table 11** vient confirmer cette observation avec en particulier les pics à $\Psi_M = 180^\circ$ et à Ψ_M proche de 30° qui se retrouve sur les PNC associés à toutes ($\Psi_M = 180^\circ$) ou à un grand nombre de coupes ($\Psi_M = 30^\circ$).

θ (°)	Ψ_M (°)	Ψ_m (°)
90*	58*, 180	0,112
65	38, 112,180	0, 90,135
55	28, 114,180	0, 75,136
45	29, 110,180	0, 75,147
35	26, 107,180	0, 60,138
25	-	-
15	31, 92,180	0, 50,140
0	30, 90,180	0, 54,140
-15	38, 97,180	0, 65,145
-25	33, 100,180	0, 60,144
-35	30, 107,180	0, 65,142
-45	31, 118,180	0, 70,142
-55	31, 111,180	0, 78,135
-65*	38, 115,180	0, 96,137

Table 11 : Evolution de la position angulaire (mesurée par rapport à l'axe X) des extrema successifs observés sur les différents profils de non-circularité des lames $Y \pm \theta$ (bain HCl).

* les figures de dissolution sont distordues

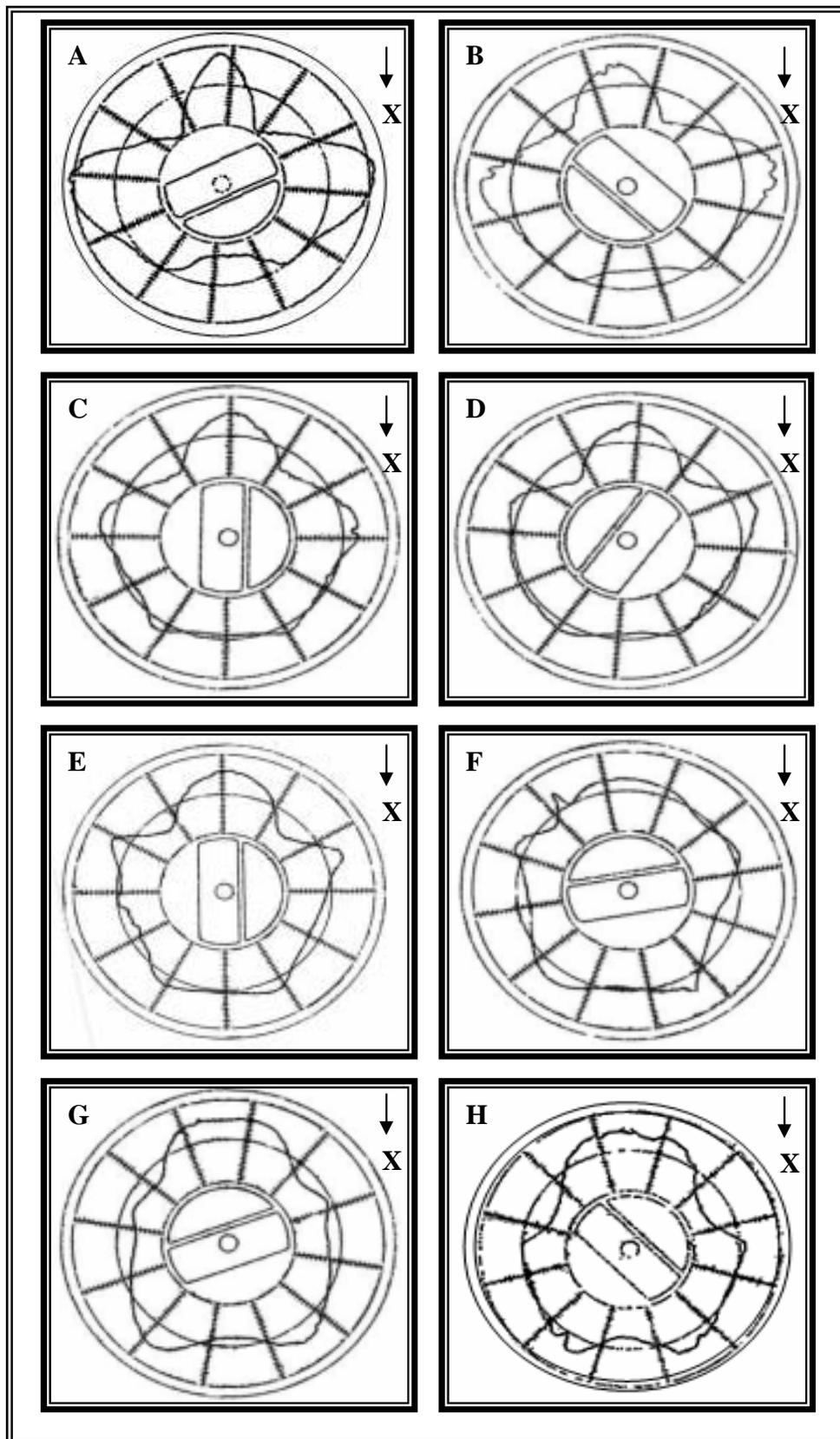


Figure 26 : Effet de l'orientation sur les profils de non-circularité relatifs à différentes sections Y- θ (bain HCl)

- | | | | |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| A) : $\theta=0^\circ$ | B) : $\theta= -15^\circ$ | C) : $\theta= -25^\circ$ | D) : $\theta= -35^\circ$ |
| E) : $\theta= -45^\circ$ | F) : $\theta= -55^\circ$ | G) : $\theta= -65^\circ$ | H) : $\theta= -90^\circ$ |

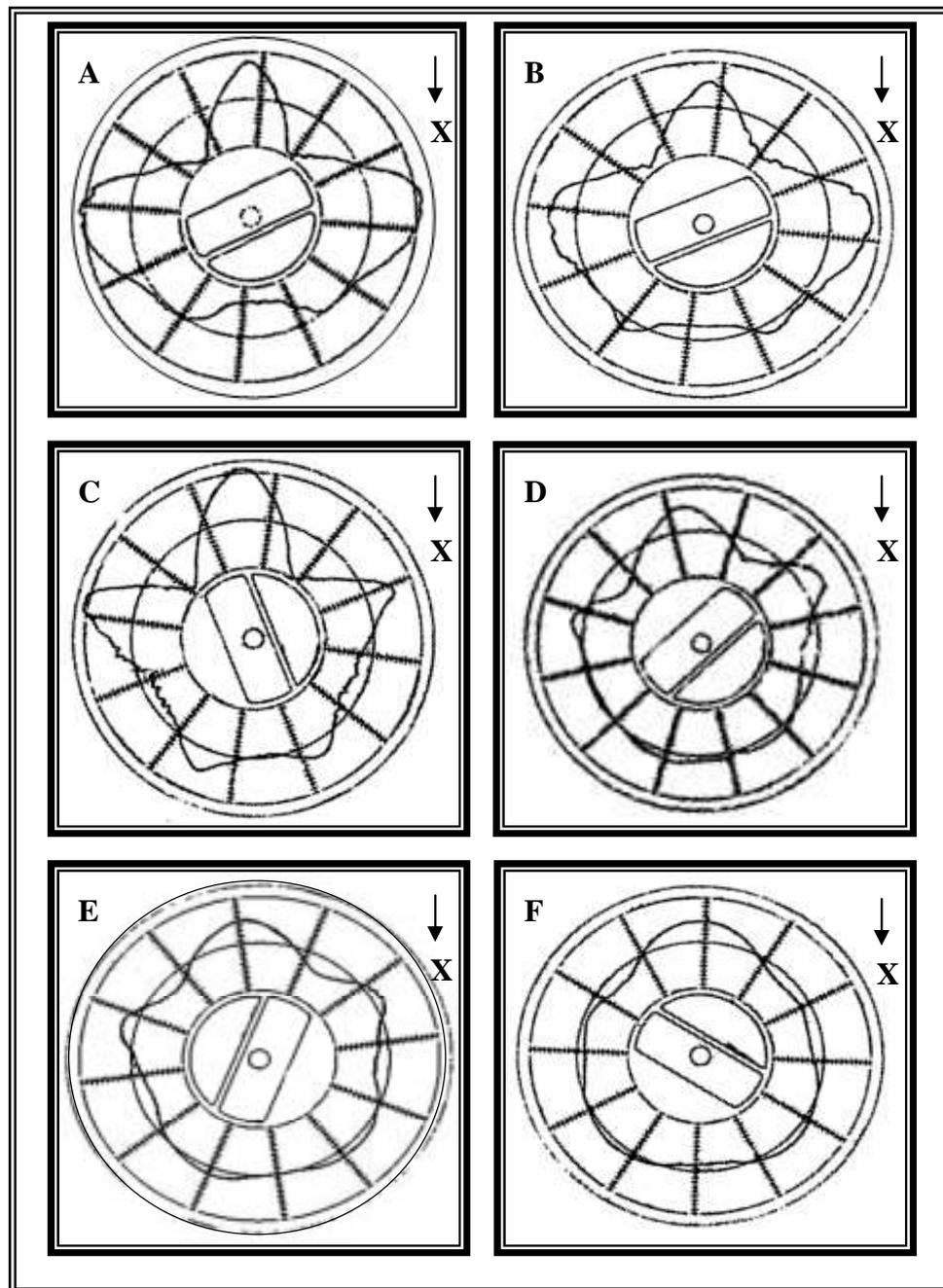


Figure 27 : Effet de l'orientation sur les profils de non-circularité relatifs à différentes sections $Y+\theta$ (bain HCl).

A): $\theta=0^\circ$ **B):** $\theta= +15^\circ$ **C) :** $\theta= +35^\circ$ **D) :** $\theta= +45^\circ$ **E) :** $\theta= +55^\circ$ **F) :** $\theta= +65^\circ$

IV. La dissolution anisotrope dans un bain de H_2SO_4

1. La lenteur de dissolution

Les variations de la lenteur de dissolution en fonction de l'angle de coupe θ pour le bain H_2SO_4 sont représentées sur la figure 28.

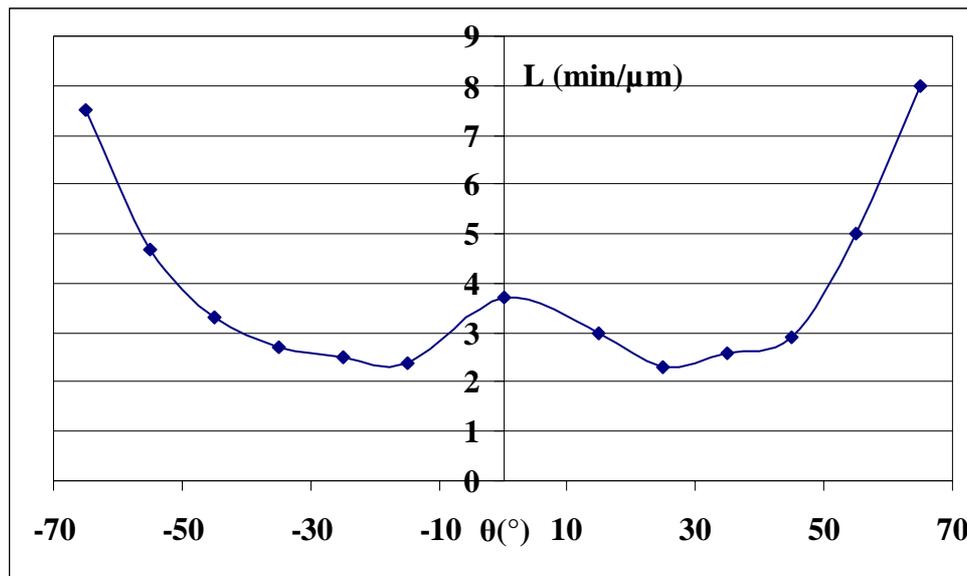


Figure 28: Variations de la vitesse de dissolution L avec l'angle de coupe θ dans une solution d'acide sulfurique.

2. Les états géométriques des surfaces usinées

2.1. Etude par Microscopie Electronique à Balayage

Les figures (**Fig. 29** et **Fig. 30**) suivantes reproduisent les images MEB des surfaces usinées de différentes coupes. Nous constatons que les formes des motifs dépendent de l'orientation de la coupe. Nous avons identifié ces différentes formes dans la **Table 12**. Suivant la coupe nous reconnaissons des formes type "dômes" ou "cuvettes" très fréquentes lorsque l'on a affaire à une attaque chimique anisotrope.

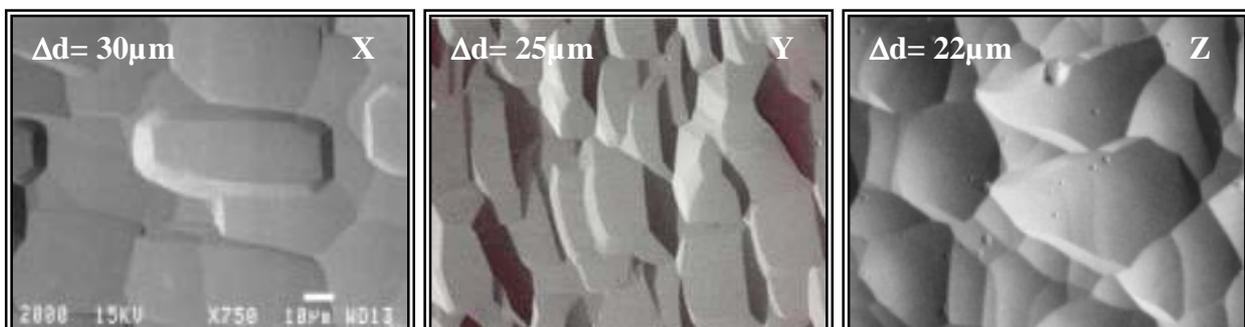


Figure 29 : Images MEB des coupes X, Y et Z après usinage chimique

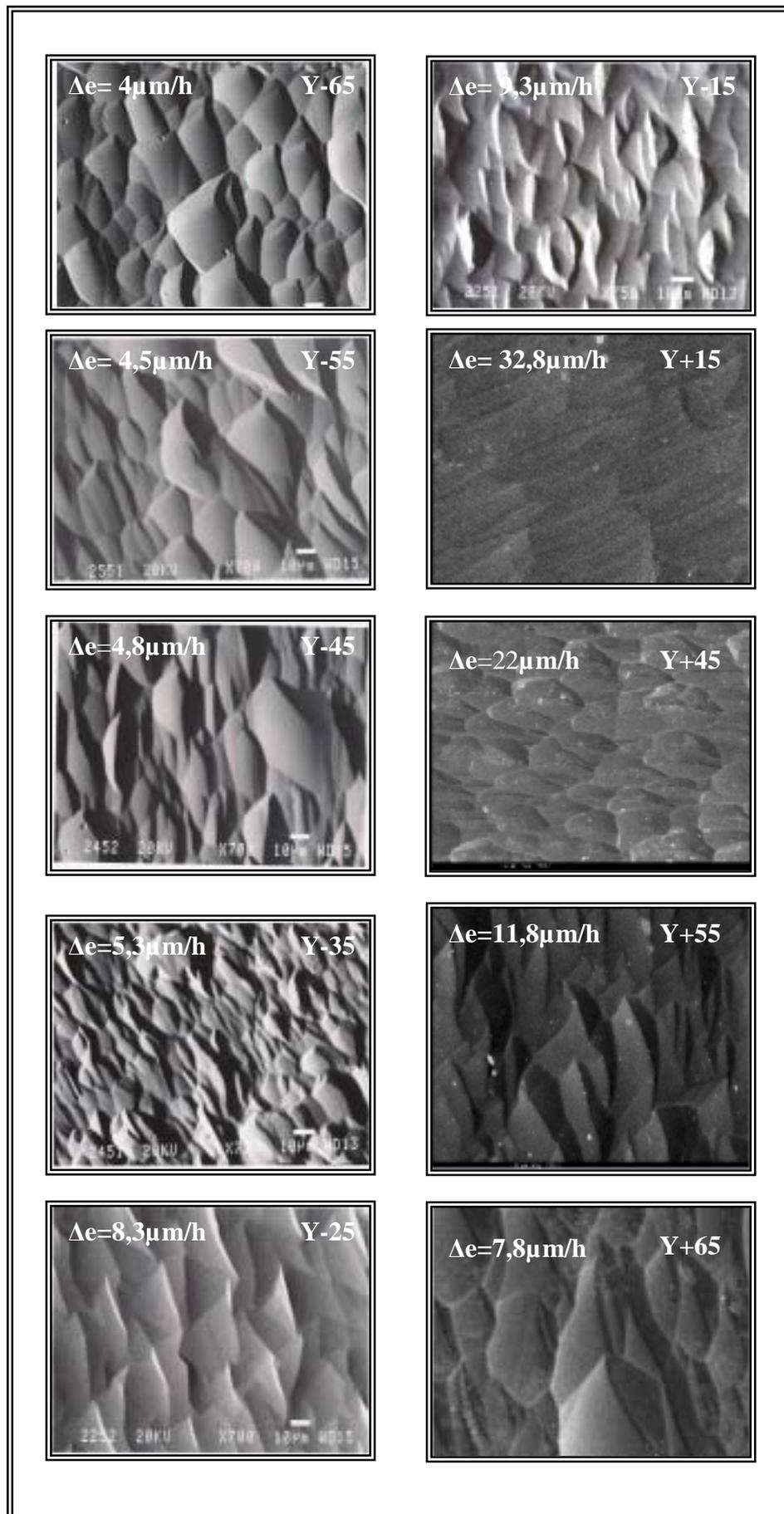


Figure 30: Images MEB des coupes $Y \pm \theta$ après usinage chimique.

Coupe	Aspect Visuel des motifs de dissolution observés au M.E.B (H_2SO_4)
Coupe Z ou Y+90	Cuvettes
Y-65	Cuvettes arrondies
Y-55	cuvettes
Y-45	Cuvettes
Y-35	Cuvettes
Y-25	Dômes arrondis
Y-15	Dômes arrondis
Coupe Y ou Y+0	Cuvettes alignées
Y+15	Dômes aplatis avec stries
Y+45	Cuvettes en terrasse
Y+55	Cuvettes "concave-convexe"
Y+65	Cuvettes arrondies

Table 12: Caractère typologique des motifs de dissolution formés sur les différentes coupes.

2.2. Profilométrie 2D

2.2.1. Étude typologique

Pour le bain H_2SO_4 nous avons regroupé sur les **figures 31 et 32** les différentes traces expérimentales relevées suivant les directions X et Z'. A partir de ces traces nous avons tenté d'identifier (**Table 13**) les caractères géométriques des motifs de dissolution répétitifs.

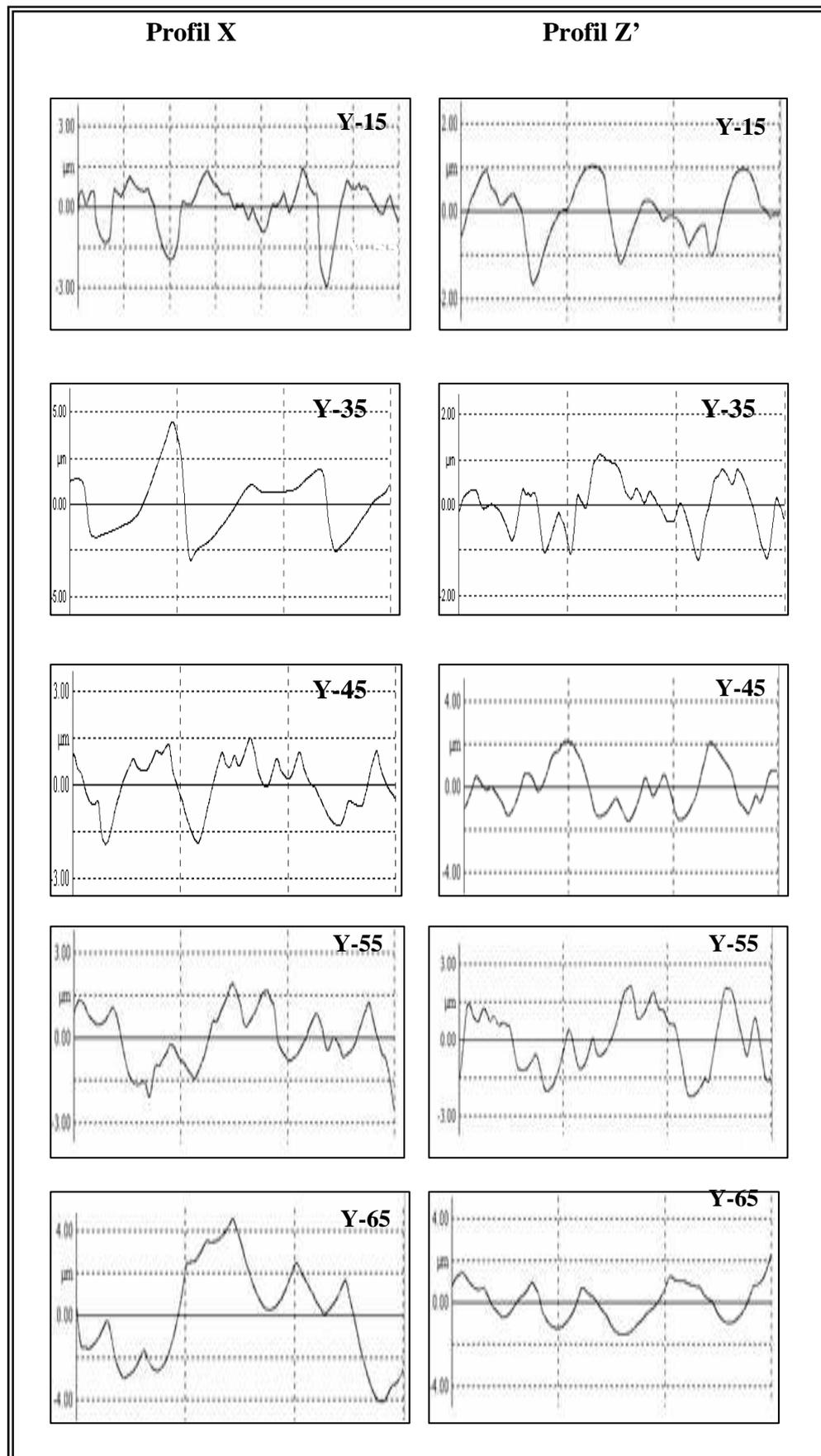


Figure 31 : Profils de surface X et Z' pour des coupes Y- θ (acide sulfurique).

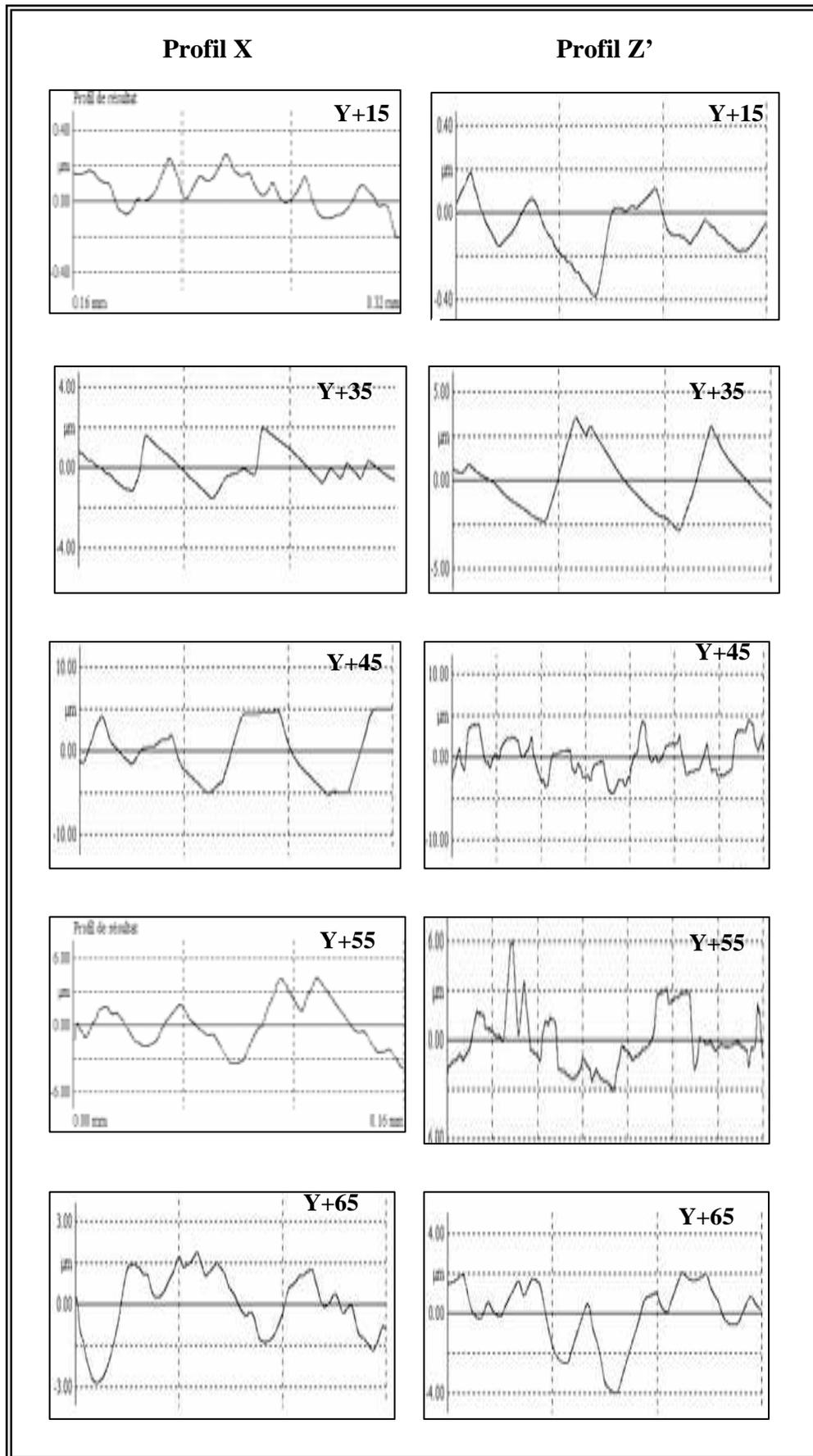


Figure 32 : Profils de surface X et Z' pour des coupes Y+ θ (acide sulfurique).

- **Forme des motifs**

Angle des coupes (°)	Axe X	Axe Z'
-90	Concave	Concave
-65	Plutôt concave	Alterné (concavité étendue)
-55	Alterné concave-convexe	Alterné
-45	Alterné	Alterné
-35	Alterné	Alterné
-15	Alterné	Convexe
+15	Alterné (concavité étendue)	Alterné
+35	Alterné (convexité étendue)	Alterné (concavité étendue)
+45	Alterné Concave-convexe	Alterné
+55	Alterné Concave-convexe	Alterné
+65	Alterné (concavité étendue)	Alterné (concavité étendue)

Table 13 : Caractères géométriques des profils (solution d'acide sulfurique).

Comme pour les deux autres bains d'attaque la **table 13** indique que le caractère géométrique des motifs de dissolution relatifs aux profils X varie peu : la plupart des motifs peuvent être qualifiés d'alternés (concave-convexe). La diversité plus grande de formes avec une évolution progressive des caractères géométriques des motifs est de nouveau observée pour les profils Z'.

2.2.2. Critères de rugosité

Pour le bain H₂SO₄ nous avons simplement mesuré les critères Ra et Rq après 2h d'attaque chimique. Les **figures 33 et 34** montrent que les critères Ra et Rq prennent pour de nombreuses coupes des valeurs élevées (Ra > 0,6µm) qui traduisent une dégradation notable des surfaces initialement rodées. Seules les coupes proches de la coupe Y, (coupes Y+15 et Y-15 notamment) présentent de plus faibles valeurs (Ra ≤ 0,2µm). Les images MEB (**Fig. 30**) montrent qu'en effet l'attaque chimique induit la formation de "dômes" arrondis et plutôt aplatis sur ces coupes.

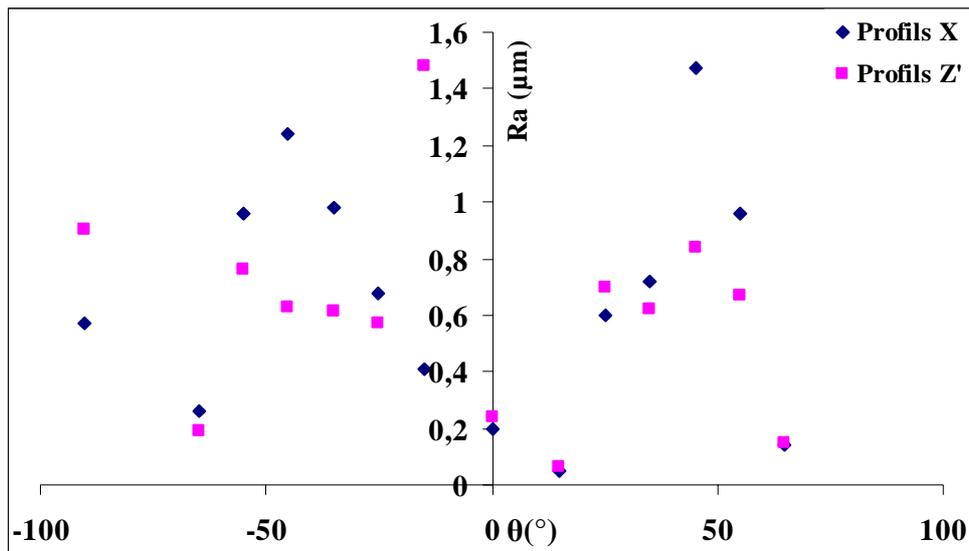


Figure 33: Courbes de variation du critère de rugosité Ra en fonction de l'angle θ , (bain H_2SO_4).

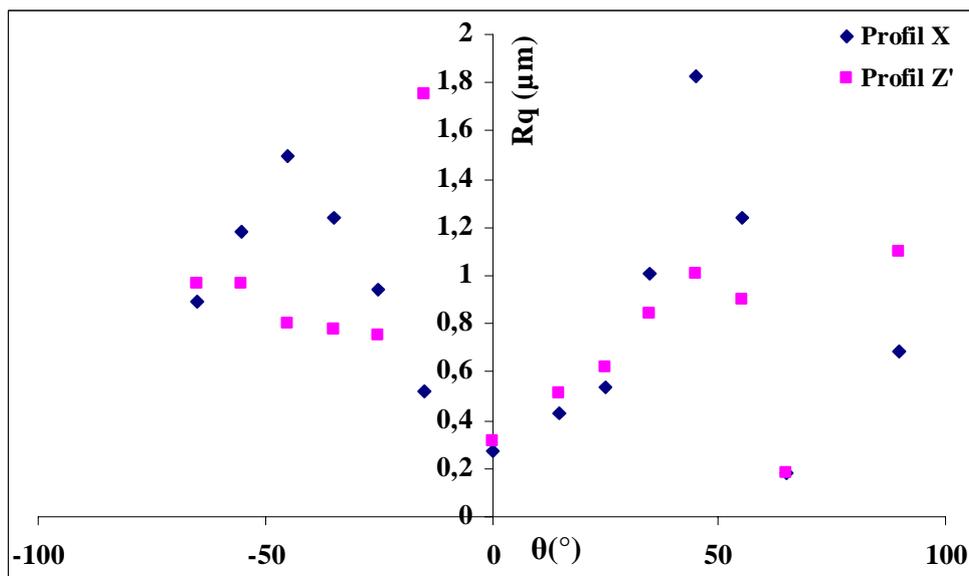


Figure 34: Courbes de variation du critère de rugosité Rq en fonction de l'angle θ , (bain H_2SO_4).

2.2.3. Les formes usinées des sections initialement circulaires

Nous avons regroupé sur les **figures 35 et 36** les profils de non-circularité obtenus après une attaque chimique isotherme ($85^\circ C$) d'une durée de 60 minutes. Outre les effets de symétrie (binaire pour toutes les coupes $Y \pm \theta$ et ternaire en plus pour la coupe Z) propres à une attaque

chimique anisotrope nous observons là encore une lente évolution de la forme des PNC avec l'angle θ .

La **Table 14** rassemble les angles pour lesquels se produisent un maximum (Ψ_M) et un minimum (Ψ_m) sur les différents graphes. L'identification de certains pics et vallées de faible amplitude s'est parfois révélée difficile.

La **table 14** révèle pour le bain H_2SO_4 une évolution des positions angulaires (Ψ_M) et (Ψ_m) des pics et vallées qui présentent les mêmes caractéristiques fondamentales que pour les deux autres bains à savoir :

- (i) la persistance d'un pic à (Ψ_M) = 180° pour toutes les coupes
- (ii) un changement très progressif des autres pics et vallées.

Les points d'interrogation indiquent des difficultés d'identification de la nature de l'extremum (minimum ou maximum)

θ ($^\circ$)	Ψ_M ($^\circ$)	Ψ_m ($^\circ$)
90	60,180	0,120
65	57,180	0,124
55	58,180	0,124
45	22, 80,180	0, 35,130
35	?	?
15	?	?
Coupe Y	0, 85,180	34,140
-15	0, 74,180	19,152
-35*	0 ?, 45,180	0 ?,146
-45	0,45 ?,180	13,120 ?
-55	0,60, 180	12,113
-65	57,180	0,115

Table 14 : Evolution de la position angulaire (mesurée par rapport à l'axe X) des pics et vallées successifs.

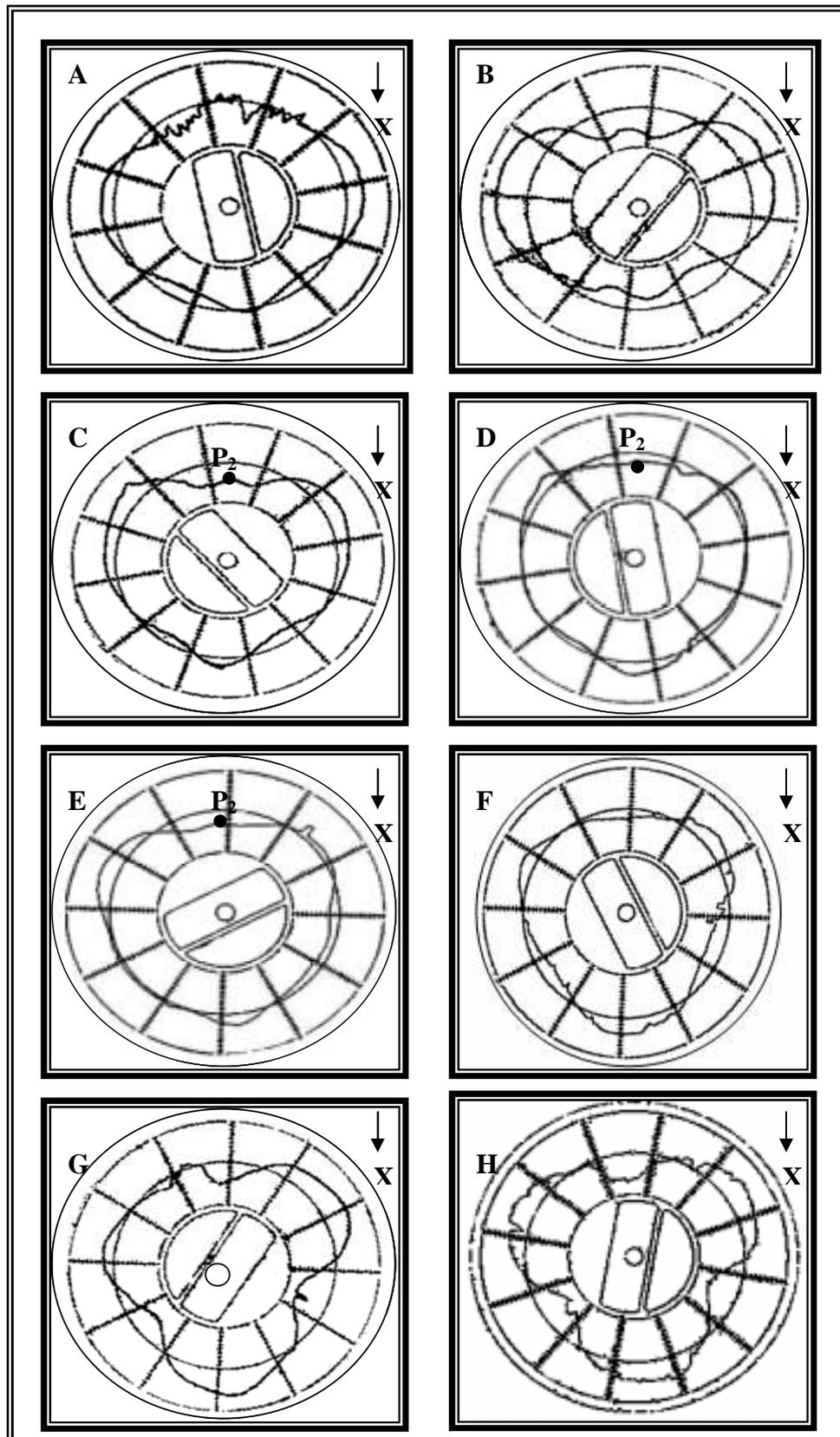


Figure 35 : Effet de l'orientation sur les profils de non-circularité relatifs à différentes sections Y - θ .

- | | | | |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| A) : $\theta=0^\circ$ | B) : $\theta= -15^\circ$ | C) : $\theta= -25^\circ$ | D) : $\theta= -35^\circ$ |
| E) : $\theta= -45^\circ$ | F) : $\theta= -55^\circ$ | G) : $\theta= -65^\circ$ | H) : $\theta= -90^\circ$ |

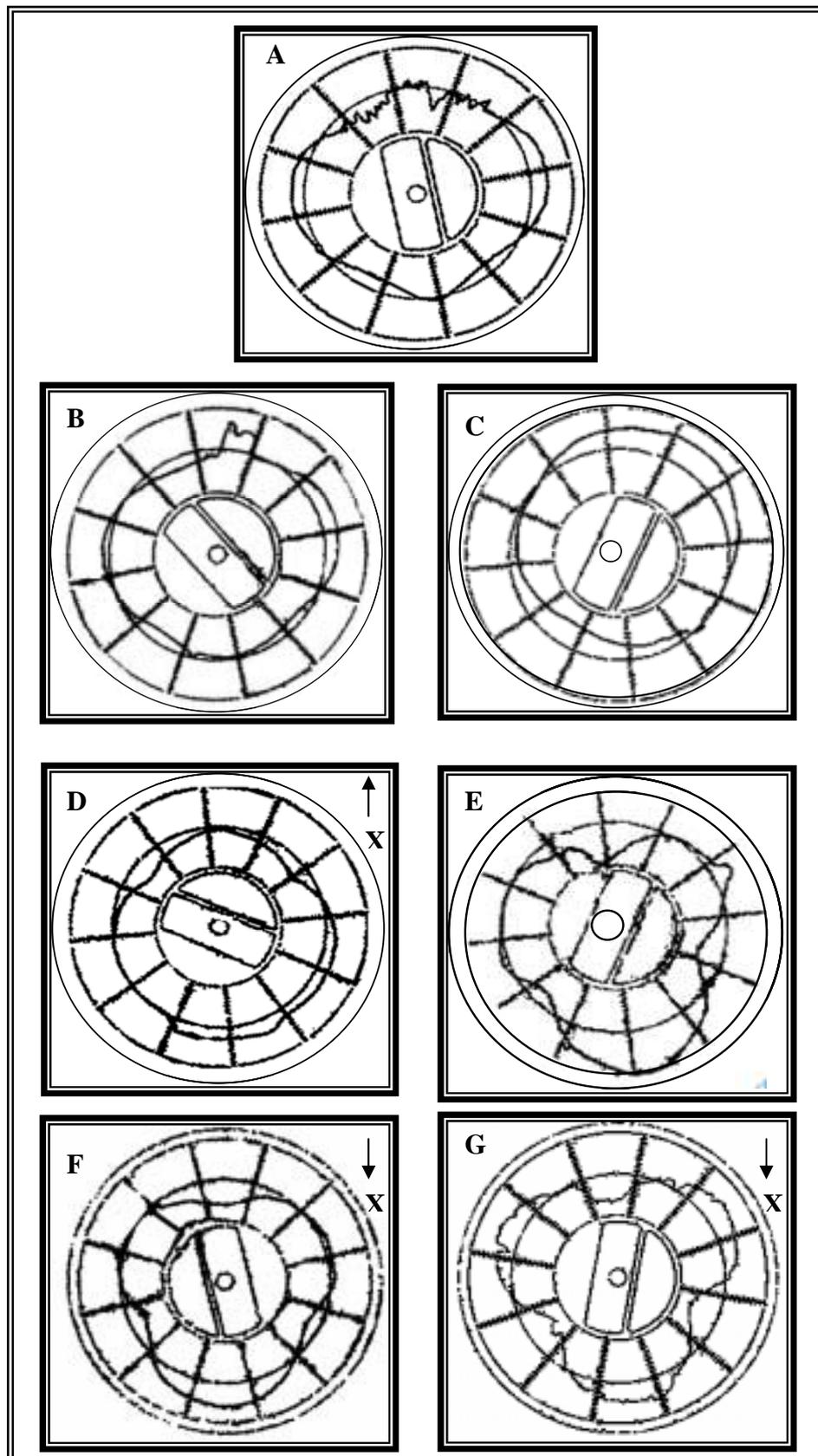


Figure 36 : Effet de l'orientation sur les profils de non-circularité relatifs à différentes sections $Y + \theta$.

A) : $\theta = 0^\circ$ **B**) : $\theta = +15^\circ$ **C**) : $\theta = +35^\circ$ **D**) : $\theta = +45^\circ$
E) : $\theta = +55^\circ$ **F**) : $\theta = +65^\circ$ **G**) : $\theta = +90^\circ$

V. Analyse des résultats expérimentaux

Dans cette section nous nous proposons de mener des analyses des résultats expérimentaux en nous appuyant sur deux points de vue :

1. un point de vue pratique. A cette fin nous comparons les anisotropies de formes générées par les différents bains d'attaque. Nous tenterons également de tirer des conclusions utiles pour le micro-usinage chimique de structures en langasite.
2. un point de vue théorique. Nous chercherons en particulier à vérifier si les formes usinées satisfont à la théorie cinématique de la dissolution anisotrope et aux critères d'Irving [7].

1. Analyse comparative

1.1. Forme des profils de non-circularité

Considérons dans un premier temps les différences de formes entre les PNC de la coupe Y obtenues pour les trois bains. Nous observons que :

- (i) Pour les trois bains les PNC de la coupe Y présentent des formes différentes dans les directions $+X$ et $-X$ avec en plus un comportement spécifique pour le bain HCl. En effet dans les directions $+X$ et $-X$ les bains H_2SO_4 et H_3PO_4 conduisent à des pics d'amplitudes différentes sur les PNC. Mais pour le PNC Y relatif au bain HCl nous obtenons dans une direction X un pic et dans l'autre direction une large vallée.
- (ii) Pour les trois bains les PNC Y comportent dans la direction Z les pics les plus accentués.
- (iii) En pratique lorsque l'on considère les évolutions des positions angulaires Ψ_m et Ψ_M des extrema des PNC avec l'angle de coupe θ (Tables 6, 11, 14, et Fig. 13, Fig. 14, Fig. 26, Fig. 27, Fig. 35, Fig. 36) nous observons que les positions sont proches pour toutes les coupes $Y_{\pm\theta}$ usinées dans les bains H_2SO_4 et H_3PO_4 . Le bain HCl conduit (coupe Z exceptée) à des valeurs différentes d'extrema.

Ainsi le bain HCl se distingue des deux autres bains. Mais ce bain est celui qui présente les plus faibles lenteurs de dissolution et nous pouvons penser qu'il existe une corrélation entre faible lenteur et formes différentes des PNC.

1.2. Motifs de dissolution

Pour apprécier les différences de formes des motifs de dissolution qui se forment sur les coupes $Y \pm \theta$ usinées dans les trois bains il suffit de se reporter aux **Tables 2, 8, 12** et aux **Fig. 5, Fig. 19, et Fig. 30**. Il est clair que dès que l'on s'éloigne suffisamment de la coupe Z ($|\theta| \leq 45^\circ$) nous observons des différences entre les motifs générés par les trois bains. Il existe pour un nombre limité de coupes une certaine similitude de formes (coupe Y-25 par exemple) pour les deux bains H_3PO_4 et H_2SO_4 . Le bain HCl se distingue de ces deux bains car il conduit pour un grand nombre de coupes à des motifs très anguleux (type parallépipède). Nous observons ces motifs anguleux même pour la coupe Y-55.

De même si nous considérons les résultats de mesure de rugosité il apparaît (**Figs 23, 24 et 25**) que la formation de motifs de dissolution anguleux conduit à des valeurs élevées de critères de rugosité.

Le bain HCl peut s'avérer intéressant à cause de ses taux de dissolution élevés pour le micro-usinage de microstructures résonnantes ouvertes. Mais ce même bain n'est pas adapté à la réalisation de résonateurs à mesa inversé pour lesquels il est nécessaire d'avoir des surfaces usinées présentant des faibles rugosités. Il serait donc intéressant de tester les bains H_3PO_4 et H_2SO_4 en partant de coupes polies et non rodées finement. Nous avons déjà vu que certaines coupes (Y-65, Y-55, Y-15) conservaient longtemps leur poli lorsqu'elles étaient usinées dans le bain H_3PO_4 .

2. Le point de vue théorique

2.1. Les principes d'analyse

Notre étude concerne deux types de formes usinées 2D à savoir les PNC qui traduisent les modifications de forme de lames "circulaires" et les profils de surface. Nous allons donc exposer les principes d'analyse retenus pour ces deux types de forme.

2.1.1. Analyse des PNC

Comme il a été fait mention dans les sections précédentes un PNC relatif à une coupe constitue une image approchée du diagramme polaire de la lenteur correspondant à cette coupe. Considérons le contour circulaire d'une lame $Y + \theta$ et un point M_ψ sur ce contour qui

correspond à l'angle de rotation Ψ autour de l'axe x_2'' (ou axe tourné Y') (**Fig. 37**) et notons $L(\theta, \Psi)$ la lenteur de dissolution du plan P_Ψ tangent au point M_Ψ .

Lorsque le diagramme polaire de la lenteur dans le plan de coupe $Y+\theta$ passe par un minimum (maximum) en M_Ψ le plan P_Ψ s'usine plus rapidement (plus lentement) que les plans situés de part et d'autre de ce plan (d'angle $\Psi \pm \Delta\Psi$) et par conséquent le PNC présente en M_Ψ un minimum (maximum). Les PNC permettent donc de repérer les angles Ψ pour lesquels les diagrammes polaires $L(\theta, \Psi)$ (Ψ est alors l'angle polaire) présentent des pics (maxima de la lenteur) et des vallées (minima de la lenteur). Dans le cas de LGS la mesure des valeurs de Ψ reste difficile et des erreurs importantes ($\pm 5^\circ$) peuvent se produire sur la mesure des angles. En effet il est possible que le centre du PNC ne coïncide plus avec le centre de la lame usinée et dans ce cas on pourrait avoir des écarts notables entre les valeurs de Ψ relevées sur les PNC expérimentaux et les valeurs théoriques.

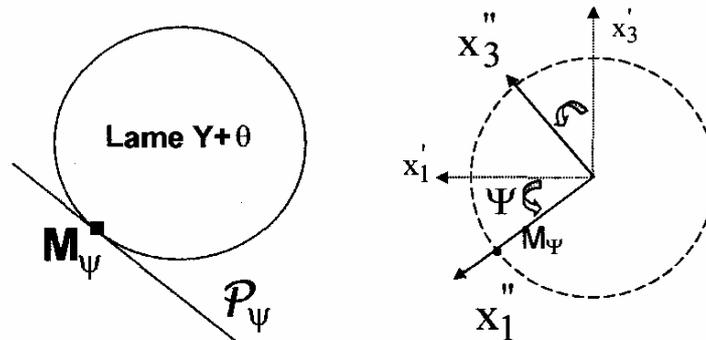


Figure 37 : Définition des systèmes d'axes (x_1'', x_2'', x_3'') relatifs au plan P. Nous rappelons que la coupe correspond au système (x_1', x_2', x_3') .

De toute façon le repérage des angles Ψ_M (pic sur le PNC) et Ψ_m (vallée sur le PNC) est totalement tributaire du centrage de la lame usinée sur l'appareil de mesure Talyrond. Dans l'analyse des PNC nous commenterons donc les évolutions des valeurs expérimentales des angles Ψ_M et Ψ_m avec l'angle de coupe θ .

2.1.2. Analyse des profils de surface

Les profils de surfaces expérimentaux fournissent des informations sur un petit secteur $[\alpha_1, \alpha_2]$ du diagramme polaire de la lenteur correspondant au plan de coupe droite (plan PCD dans lequel se déplace le palpeur mécanique). Pour des lames initialement rodées les pentes du profil de départ sont en général comprises entre -20° et $+20^\circ$, le secteur angulaire est donc de

40°. La forme du diagramme polaire mis en jeu lors du relevé d'un profil de surface usiné dépend pour une coupe $Y \pm \theta$ donnée de la direction de la trace. C'est la raison pour laquelle nous avons retenu deux directions particulières (direction X et direction Z'). Pour plus de clarté il semble important d'identifier pour une coupe $Y \pm \theta$ les plans PCD associés aux traces X et Z'.

La figure 38 précise :

- (i) Quels sont les plans de coupe droite
- (ii) Quel secteur du diagramme polaire de la lenteur est à prendre en compte lors de l'analyse.

Identification des diagrammes polaires associées aux traces X et Z'

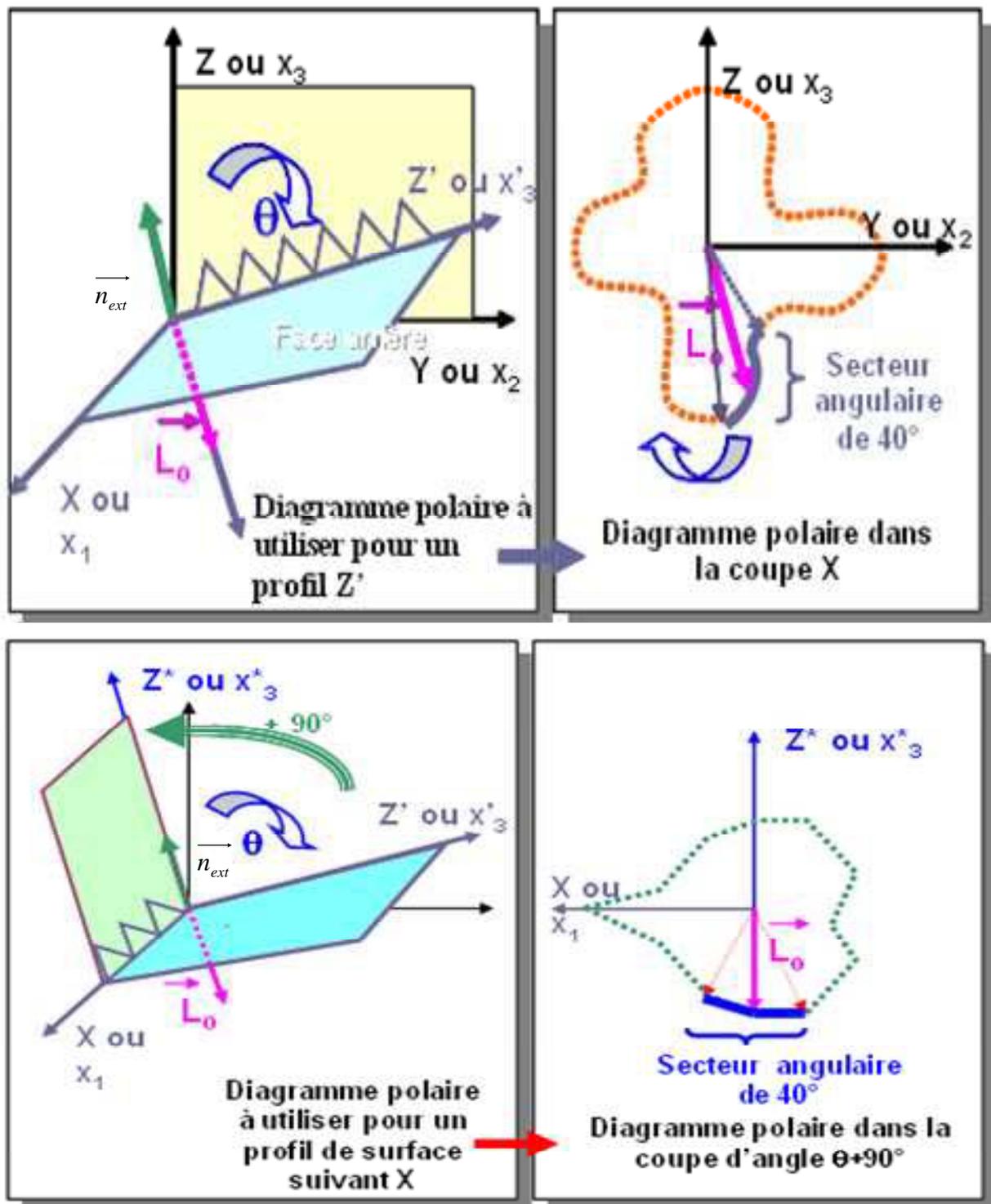


Figure 38 : Diagrammes polaires utilisés lors de la simulation des formes de profils de surface relevés suivant les directions X et Z'

Nous voyons donc que pour toutes les coupes $Y \pm \theta$ les profils Z' de départ (symbolisé sur la figure par un profil triangulaire) sont dans le plan X_2X_3 (c'est-à-dire la coupe X). Un profil Z'

relatif à une coupe $Y_{\pm\theta}$ fournit donc des informations sur un secteur angulaire de 40° du diagramme polaire correspondant à la coupe X, secteur centré sur la lenteur \vec{L}_0 de la coupe $Y_{\pm\theta}$.

Lorsque l'angle θ varie de -90° à $+90^\circ$ le secteur se déplace avec \vec{L}_0 sur le diagramme polaire X. En principe nous avons donc des informations sur tout le diagramme polaire X.

Considérons maintenant un profil de surface X mesuré sur une coupe d'angle θ . Le plan P_{DC} correspond maintenant à une coupe d'angle $\theta+90^\circ$ (plan XZ^* sur la **Fig. 38**). Lorsque la valeur de θ change le plan XZ^* change et par conséquent nous obtiendrons des informations sur un petit secteur angulaire (40°) associé à différents diagrammes polaires.

Si la théorie cinématique de la dissolution anisotrope est valable les profils de surface après usinage ne sont composés que d'éléments incurvés. En utilisant les critères d'Irving, il est possible [7] de corrélater la forme finale d'un profil de surface au nombre et aux extrema du diagramme polaire de la lenteur présents dans le secteur angulaire $[\alpha_1, \alpha_2]$. La **Table 15** résume les principaux résultats.

Concave simple		1 maximum central (Correspondant à L_0)
Convexe simple		1 minimum central (Correspondant à L_0)
Forme alternée		1 minimum (pentes < 0) 1 maximum (pentes > 0)
A pentes Moyennes « constantes »	Convexe-convexe 	1 maximum central 2 minima latéraux
	Concave-concave 	1 minimum central 2 maxima latéraux

Table 15 : Nombre de minima et de maxima et forme du profil (Selon les critères d'Irving)

2.1.3. Corrélation entre forme des profils de surface et forme des PNC

Les profils de non-circularité nous permettent d'identifier les angles Ψ pour lesquelles la lenteur d'un diagramme polaire passe par un maximum ou un minimum. Si le plan du PNC

correspond à un plan de coupe droite il est donc possible de se servir du PNC expérimental pour corréler la forme du profil de surface à la forme du PNC. La table 16 permet de relier les profils X aux PNC. La double flèche indique que l'identification fonctionne dans les deux sens.

Coupe		Identification des sections "PNC"	
Coupe Z	←→		Coupe Y
Y-25	←→		Y+65
Y-35	←→		Y+55
Y-45	←→		Y+45
Y-55	←→		Y+35
Y-65	←→		Y+25

Table 16 : Correspondance entre PNC et profils X associés aux diverses coupes.

2.2. Analyse des profils de non circularité et lenteur de dissolution

L'analyse des PNC nous permet de dégager quelques conclusions sur les lenteurs de dissolution, à savoir :

(i) Les deux faces d'une coupe X s'usinent avec des lenteurs différentes. Cette propriété est commune aux trois bains d'attaque. L'anisotropie entre les lenteurs des faces +X et -X est plus forte pour les bains H_3PO_4 et HCl que pour le bain H_2SO_4 . En outre l'une des faces X est associée avec un maximum de la surface de la lenteur. Pour l'autre face, la nature de l'extrema (diagramme polaire de la coupe Y) dépend du bain. Nous avons un minimum (**Figure 26A**) pour le bain HCl et un maximum (**Figures 14A et 36A**) pour les bains H_3PO_4 et H_2SO_4 . Nous en déduisons que les surfaces de la lenteur des trois bains présenteront des différences dans un petit secteur angulaire centré sur la lenteur de cette surface X.

(ii) Pour les trois bains la lenteur de la coupe Z (que l'on retrouve sur le diagramme polaire de la coupe Y dans la direction perpendiculaire à l'axe X) correspond au maximum le plus accentué de la surface représentative de la lenteur. Ainsi contrairement au cristal de quartz [9-12] la face Z du cristal de LGS est celle qui s'usine le plus lentement.

(iii) l'accentuation de la courbure des trois lobes formant le diagramme polaire de la lenteur dans une coupe Z varie d'un bain à l'autre (voir les PNC des **figures 13H et 26H** par exemple). Nous pouvons donc nous attendre pour les trois bains à des différences entre les diagrammes polaires pour des plans correspondant à des valeurs absolues de l'angle θ supérieures à 45° .

2.3. Analyse combinée des PNC et des profils de surface

2.3.1. Analyse des profils X

Dans la section 2.1.2. (**Fig. 38**) nous avons vu que la lenteur \vec{L}_0 d'une coupe $Y \pm \theta$ est dans la direction perpendiculaire à l'axe X appelée axe Z^* . Par conséquent (**Fig. 38**) nous devons considérer un secteur angulaire de $\pm 20^\circ$ centré sur l'axe Z^* du PNC correspondant à la coupe $Y \pm (\theta + 90^\circ)$. Un exemple d'analyse (profil X de la coupe Y-45) est donné **figure 39** où pour plus de clarté le PNC expérimental de la coupe Y+45 est obtenu pour un bain H_2SO_4 . Nous voyons que \vec{L}_0 se situe sur une partie convexe du PNC relatif à la coupe Y+45. Donc le profil X de la coupe Y-45 devrait présenter, d'après les critères d'Irving, une concavité prédominante. C'est ce que nous observons sur le profil expérimental. Nous avons donc tenté de corréler toutes les formes de profils X aux formes des PNC identifiés dans la **Table 16** en nous limitant bien entendu au secteur angulaire centré sur \vec{L}_0 .

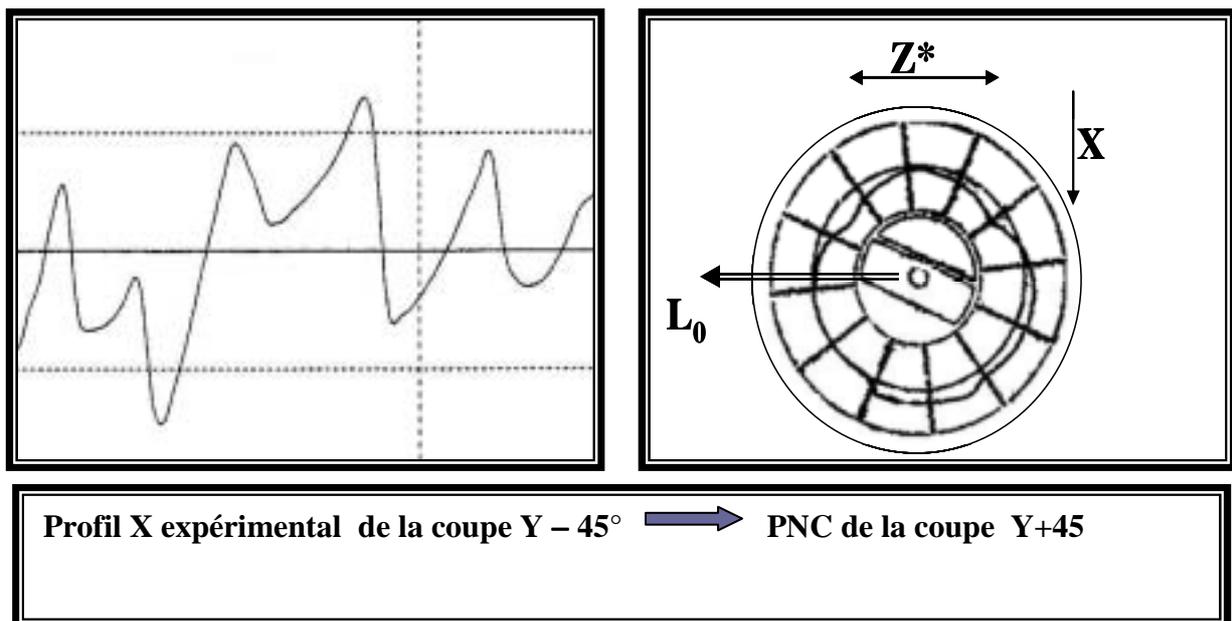


Figure 39 : Exemple d'analyse d'un profil X (Bain H_2SO_4)

Cette analyse a été menée pour les trois bains. Pour tous les PNC mis en cause au cours de cette analyse nous avons constaté que la forme du diagramme polaire dans le secteur angulaire de 40° correspond à l'un des deux cas suivants :

1. Cas 1 : Forme avec une seule courbure convexe (\overline{L}_0 est proche d'un pic)
2. Cas 2 : Forme incurvée avec deux courbures successives l'une convexe et l'autre concave (\overline{L}_0 entre un pic et une vallée).

La **Table 17** identifie pour les différentes coupes si la prédiction de la forme usinée du profil X se fait à partir d'un secteur angulaire dont la forme relève du cas 1 ou du cas 2. Il est important de noter que dans le cas 1 le profil X usiné doit présenter une succession de motifs concaves. Dans le cas 2, la forme caractéristique du profil X doit être du type alterné concave-convexe. En comparant les formes expérimentales des profils X relevés sur les différentes coupes $Y \pm \theta$ avec les résultats de l'analyse rassemblés **Table 17** nous observons que les conclusions sont en accord avec les résultats expérimentaux. D'autre part nous observons que pour une coupe donnée la forme typologique et caractéristique d'un profil X usiné ne dépend pas en général du bain.

Bain H₃PO₄	
Cas 1	Cas 2
Coupes Y, Y+65, Y-65, Z	Y+55, Y+45, Y+35, Y+25, Y-25, Y-35, Y-45, Y-55
Bain HCl	
Cas 1	Cas 2
Coupes Y, Y-65, Z	Y+65, Y+55, Y+45, Y+35, Y+25, Y-25, Y-35, Y-45, Y-55
Bain H₂SO₄	
Cas 1	Cas 2
Coupes Y, Y+65, Y-65, Z	Y+55, Y+45, Y+35, Y+25, Y-25, Y-35, Y-45, Y-55

Table 17 : Identification des coupes pour lesquelles les profils X relèvent des cas 1 et 2.

2.3.2. Analyse de profils Z'

L'analyse des profils Z' fait intervenir les PNC associés à la coupe X. Nous avons présenté sur la **figure 40** les PNC obtenus lorsque l'on usine des lames X dans les trois bains. Le PNC X obtenu avec le bain HCl est en fait inexploitable car il comporte de nombreux défauts.

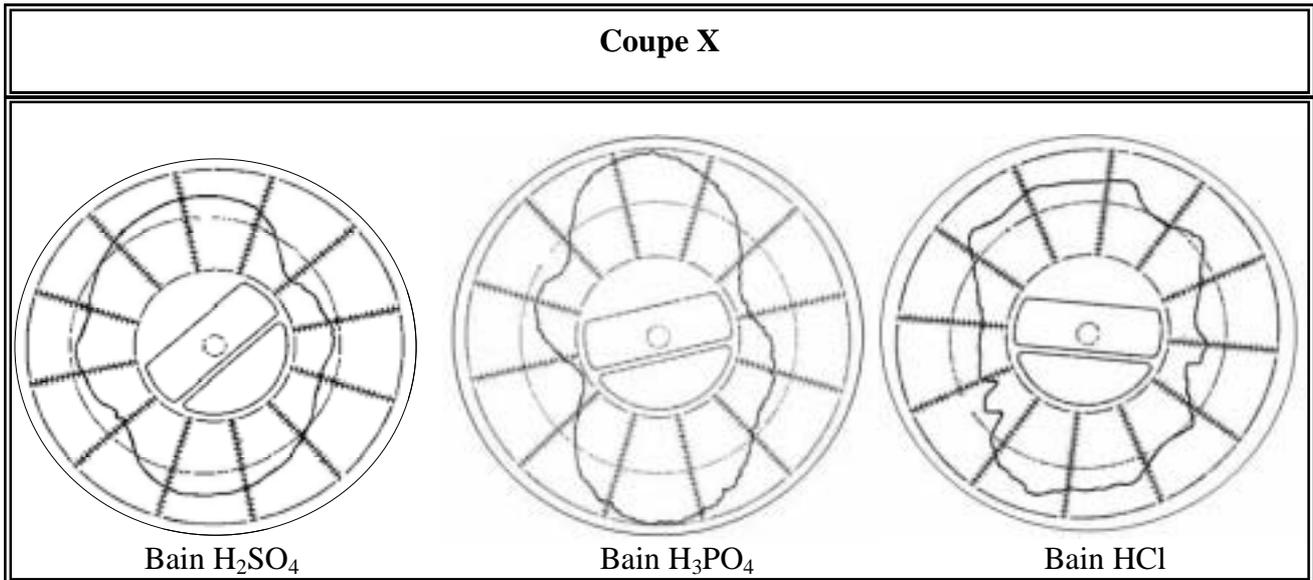


Figure 40 : PNC correspondant à la coupe X

Le PNC X relatif au bain H₃PO₄ ne satisfait pas parfaitement la symétrie binaire autour de l'axe X et on peut s'attendre à des erreurs sur la mesure des angles. Seul le PNC relatif au bain H₂SO₄ est satisfaisant. La **figure 41** reprend le principe d'analyse et montre que deux vallées interviennent pour $\theta \approx \pm 25^\circ$. Les profils Z' des coupes d'angle $\theta \approx \pm 25^\circ$ doivent donc être constitués de motifs convexes. C'est bien ce que l'on observe sur la **figure 42** pour la coupe Y-25.

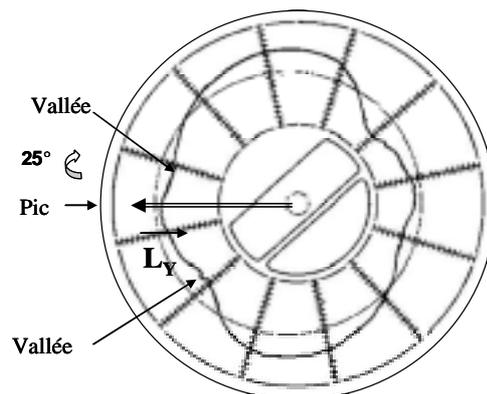


Figure 41: Exemple d'analyse des profils Z'. La longueur L_Y correspond à la longueur d'une face Y.

Les profils Z' des coupes $Y \pm \theta$ avec $\theta = \pm 15^\circ$ devraient présenter une forme alternée concave-convexe. De même les profils Z' coupes $Y \pm 45$, $Y \pm 55$ et $Y \pm 65$ devraient aussi avoir une forme alternée convexe-concave. Seules les coupes Y et Z devraient conduire à des

profils Z' parfaitement concaves. L'examen de la **table 13** montre que ces conclusions sont conformes aux résultats expérimentaux.

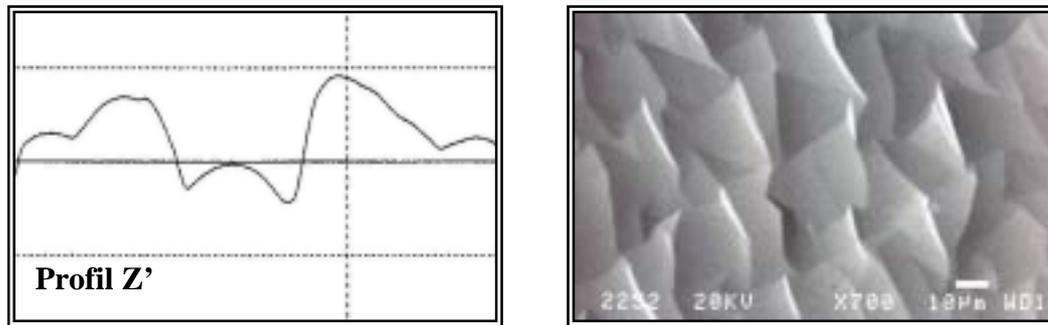


Figure 42 : Résultat pour la coupe Y-25 (Bain H_2SO_4)

V. Conclusion

L'attaque chimique de lames de LGS de diverses orientations a montré que cette attaque est gouvernée par l'orientation pour les trois bains H_3PO_4 , H_2SO_4 et HCl . L'anisotropie des formes usinées ne change pas radicalement lorsque l'on change le bain d'attaque. En fait des différences mineures sont observées sur les PNC des coupes $Y \pm \theta$ notamment sur les parties de graphes voisines des orientations des deux faces X. Les différences minimales qui existent pour les trois surfaces de la lenteur conduisent néanmoins à des états géométriques de surface qui pour certaines coupes varient sensiblement d'un bain à l'autre.

Nous avons montré qu'il est possible de mener une analyse des formes usinées 2D (PNC, profils de surface) qui permettent d'obtenir des informations exploitables pour établir des bases de données [25, 27].

Rappelons que ces bases de données constituées des constantes de dissolution sont introduites dans le logiciel TENSOSIM dont il a été prouvé [13, 18, 19, 25, 26, 27] qu'il pouvait restituer des formes usinées 2D et 3D satisfaisantes .

Bibliographie

1. Akil M., Tellier C.R., Leblois T.G., (2006), "Chemical Etching of Langasite (LGS), Evidence for Anisotropy", 20th European Frequency Control symposium and Time Forum (EFTF), 27-30 Mars 2006, Braunschweig- Allemagne, pp 47-53.
2. Akil M., Tellier C.R., Leblois T.G., (2006), " Usinage Chimique Anisotrope de la famille de Langasite, étude de coupes métrologiques », Cinquième Colloque Franco-Libanais sur la Science des Matériaux (CSM5), 17-19 Mai 2006, Beyrouth – Liban
3. Brahim-Bounab A., (1992), "Dissolution anisotrope de cristal de silicium : modèle tensoriel macroscopique et formes usinées expérimentales", Thèse 279, Université de Franche-Comté, Besançon.
4. Brantley S. L., Crane S. R., Crerar D. A., Hellmann R. and Stallard R., (1986), "Dislocations etch pits in quartz. ASC Symposium Series 323", Geochimica Processes Miner. Surf, pp 635-649.
5. Hyoung H., Shim K.B., Auh K.H., Fukuda T., (2000), "The defect distribution and chemical etching of langasite crystals grown by the Czochralski method ", Materials Letters, Vol 146, pp 354-357.
6. Hodebourg C., Tellier C.R., (2001), "Some investigations on the anisotropy of the chemical etching of (hk0) and (hhl) silicon plates in a NaOH 35% solution. Part I: 2D etching shapes", Active and Passive Electrocomp., vol 34, pp 31-56.
7. Irving B. A., (1962), "The Electrochemistry of Semiconductors", edited by P.J. Holmes, in Academic press, London, pp 256-289.
8. Laffey S., Hendricson M., Vig J.R., (1994), "Polishing and Etching Langasite quartz Crystals", proceeding of the IEEE Int. Frequency Control Symposium 1994, pp 245-250.
9. Tellier C. R., (1982), "some results on chemical etching of AT-cut quartz wafers in ammonium bifluoride solutions", J. Mater. Sci., vol 17, pp 1348-1354.
10. Tellier C. R. and Jouffroy F., (1983), "Orientation effects in chemical etching of quartz plates", J. Mater. Sci., vol 18, pp 3621-3632.
11. Tellier C. R. and Vaterkowski. J.L., (1985), Surface Technol., vol 26, pp 275-285.
12. Tellier C.R., (1988), "Micro-usinage Chimique du Quartz : Modélisation et Contrôle par Microscopie Electronique à Balayage", Rapport DRET, Convention 85.34.099.470.75.01, 169 pp.

13. Tellier C.R., Leblois T.G., Maitre P.C., (1989), "Dissolution shapes of Y-rotated quartz plates and Y sections derived from the polar diagram of the dissolution slowness", *Journal of Material Science*, vol 24, pp 3029-3039.
14. Tellier C.R., Amaudrut J.Y., Brahim-Bounab A., (1991), "Dissolution slowness surfaces of cubic crystals II. Applications to class 23 and to combined etching and lithography techniques", *J. Mater. Sci.*, vol 26, pp 5595 -5607.
15. Tellier C. R., Brahim-Bounab A., (1994), "Anisotropic etching of silicon crystals in KOH solution. Part I: Experimental etched shapes and determination of the dissolution slowness surface", *J. Mater. Sci.*, vol 29, pp 5953-5971.
16. Tellier C.R., Brahim-Bounab A., (1994), "Anisotropic etching of silicon crystals in KOH solution. Part II Theoretical two-dimensional etched shapes: discussion of the adequation of the dissolution slowness surface", *J. Mater. Sci.*, vol 29, pp 6354-6378.
17. Tellier C. R., Charbonnieras A., Leblois T.G., (1998), "A comparative study for the chemical etching of {hk0} silicon plates in EDP, KOH and T.M.A.H. solutions", proceeding of the 9th Cimtec, Forum New Materials. Florence Italy, June 14-19.
18. Tellier C. R., (2000), "Anisotropic etching of silicon in KOH and TMAH solutions: Etched surfaces and micromachining. Experimental study and simulation of etching shapes", proceeding of the 2nd Workshop on Physical chemistry of wet etching of silicon, 15-16 mai 2000, Toulouse, France, pp 1-10.
19. Tellier C.R., (1998), "Anisotropic etching of silicon crystals in KOH solution. Part 3. Experimental and theoretical shapes for 3D structures micromachined in (hk0) plates", *Journal of Material Science*, vol 33, pp 117-131.
20. Tellier C.R., Leblois T.G., (2000), "Micromachining of quartz plates: Determination of a database by combined stereographic analysis and 3D simulation of etching shapes", *IEEE Trans. UFFC*, vol 47, pp 1204-1216.
21. Tellier C.R., Hodebourg C., and Leblois T.G., (2003), "Some investigation on the anisotropy of the chemical etching of (hk0) and (hhl) silicon plates in a NaOH 35% solution. Part III: determination of the database for the simulator TENSOSIM and prediction of 2D etching shapes", *Active and Passive Electronic Components*, vol 26 (2), pp 95-109
22. Takeda H., Okamura S., Shiosaki T., (2002), "Chemical etching of lanthanum gallium silicate single crystals", *J. Mater. Sci.*, vol 21, pp1117-1119.

23. Tellier C.R., Huve G., and Leblois T.G., (2004), "Anisotropic Chemical Etching of III-V crystals. Dissolution slowness surface and application to GaAs", *Active and Passive Electrocomponents*, vol 27, pp 133-154.
24. Tellier C.R., (2005), "Etude de nouveaux matériaux piézoélectriques pour applications aux senseurs inertiels", Contrat DGA N° 03034020 : Fourniture 6.
25. Tellier C.R., Akil M., Leblois T.G., (2006), "Wet Etching of LGS Crystals in $H_3PO_4:H_2O$. Characterization of Anisotropy and Simulation", *Proceeding of the IEEE International Ultrasonics Symposium*, 3-6octobre 2006, Vancouver-Canada, pp 1931-1934.
26. Tellier C.R., Huve G., and Leblois T.G., (2006), "Micromachining of GaAs structures with an acidic hydrogen peroxide solution. Experimental and theoretical 3D etching shapes", *Sensors and Actuators A*, vol 127, pp 179-193.
27. Tellier C.R., Akil M., Leblois T.G., (2007), "A Database for the Wet Etching of LGS in H_2SO_4 ", *Proceeding of the 21th European Frequency Control symposium and Time Forum (EFTF), Frequency control Symposium (IEEE-FCS), and European Navigation Conference (ENC-GNSS)*, 29 Mai-1juin 2007, Geneva –Switzerland.

CHAPITRE V

SURFACE REPRESENTATIVE DE LA

LENTEUR ET SIMULATIONS DES FORMES

USINEES 2D

SOMMAIRE

CHAPITRE V	110
SURFACE REPRESENTATIVE DE LA LENTEUR ET SIMULATIONS DES FORMES USINEES 2D.....	110
I. Méthodologie suivie	110
II. Surface de la lenteur de dissolution pour le bain H₃PO₄ et simulation	113
1. Surface de la lenteur	113
2. Simulations	113
2.1 Simulation des PNC	113
2.2. Simulation des formes usinées des profils de surface.....	117
III. Surface représentative de la lenteur de dissolution du langasite pour le bain H₂SO₄ et simulation.....	125
1. Diagrammes polaires de la lenteur	125
2. Simulations des profils de non-circularité	126
3. Simulation des formes usinées des profils de surface.....	127
IV. Conclusion	131
Bibliographie.....	132

I. Méthodologie suivie

La surface représentative de la lenteur de dissolution est déterminée à partir de résultats expérimentaux qui en principe doivent nous permettre d'estimer avec une précision convenable les constantes de dissolution. La méthode la plus commune consiste semble-t-il à effectuer un grand nombre de mesures expérimentales des taux de dissolution de lames de langasite de diverses orientations (mesure de la profondeur d'attaque). Cette méthode suscite plusieurs remarques :

- Pour une coupe à double rotation (cas des lames X et X+ θ), les deux faces des lames ne s'usinent pas de la même façon et n'ont donc pas la même lenteur de dissolution. La méthode de mesure de la profondeur usinée, Δd , ne s'applique donc pas aux coupes à double rotation.
- Pour une coupe à simple rotation (cas des lames Y et Y $\pm\theta$) la mesure de la profondeur d'attaque ne permet de retrouver que le diagramme polaire de la lenteur de dissolution associé au plan de la coupe X.
- A partir des résultats du chapitre IV, on peut voir que les surfaces de lames sont souvent recouvertes par des motifs de dissolution de forte profondeur ce qui rend difficile la mesure de Δd donc la mesure correcte de la lenteur.

Il faut donc recourir à d'autres types de mesures expérimentales pour déterminer complètement la surface représentative de la lenteur de dissolution d'un cristal et il est donc fait appel à deux autres types d'analyse. Premièrement, un procédé capable de fournir des informations sur les formes de diagrammes polaires de la lenteur de dissolution dans les plans des différentes coupes est l'utilisation des PNC. Il a été en effet démontré [2, 3, 8, 11] que le profil de non circularité généré par l'attaque chimique relatif à une coupe constitue une image approchée du diagramme polaire de la lenteur correspondant à cette coupe. Considérons le contour circulaire d'une lame Y+ θ et un point M_Ψ sur ce contour qui correspond à l'angle de rotation Ψ autour de l'axe x_2'' (ou axe tourné Y') (voir Fig. 37, chapitre IV) et notons $L(\theta, \Psi)$ la lenteur de dissolution du plan P_Ψ tangent au point M_Ψ .

Lorsque le diagramme polaire de la lenteur dans le plan de coupe Y+ θ passe par un minimum (maximum) en M_Ψ le plan P_Ψ s'usine plus rapidement (plus lentement) que les plans situés de part et d'autre de ce plan (d'angle $\Psi \pm \Delta\Psi$) et par conséquent le profil de non circularité présente en M_Ψ un minimum (maximum). Ces profils permettent donc de repérer les angles Ψ pour lesquels les diagrammes polaires $L(\theta, \Psi)$ (Ψ est alors l'angle polaire) présentent des

pics (maximum de la lenteur) et des vallées (minimum de la lenteur). Le repérage des angles se fait à $\pm 2^\circ$ lorsque la lenteur de dissolution présente un centre de symétrie (PNC relatifs à des lames de silicium cristal centro-symétrique par exemple). Dans le cas contraire (donc dans le cas de LGS) la mesure des valeurs de Ψ reste très difficile et des erreurs plus importantes peuvent se produire. En effet il est possible que le centre du PNC ne coïncide plus avec le centre de la lame usinée et dans ce cas on pourrait avoir des écarts notables entre les valeurs de Ψ relevées sur le PNC et sur les diagrammes polaires ou évidemment l'origine est le centre de la lame. De toute façon le repérage reste très tributaire du centrage de la lame usinée sur l'appareil de mesure Talyrond. Pour générer les surfaces de la lenteur nous avons donc décidé d'utiliser:

- En priorité les PNC avec comparaison formes des PNC \longleftrightarrow formes des diagrammes polaires de la lenteur
- De retenir des valeurs de constantes de dissolution qui assurent des rapports d'anisotropie k proches des rapports expérimentaux.

Le profil de non-circularité doit donc fournir avec précision des valeurs des angles Ψ pour lesquels les profils de non-circularité passent, dans le plan de coupe par des vallées associées aux minima de la lenteur de dissolution. Si les symétries du cristal l'autorisent (diagramme polaire avec extrema dits symétriques), les positions angulaires des maxima peuvent aussi être restituées. Pour les coupes à simple rotation du cristal de langasite ces conditions sont respectées et nous pouvons donc en théorie parler d'images des sections de la surface de la lenteur. En pratique toutefois nous n'obtiendrons des images satisfaisantes que si lors de la mesure de circularométrie le cercle de moindres carrés est correctement estimé ou si les tranches usinées ne comportent pas trop d'irrégularités géométriques.

Le deuxième type d'analyse concerne l'exploitation des résultats sur les formes des motifs de dissolution constituant les profils de surface. Considérons **Fig. 1** un profil de départ constitué d'éléments linéaires dont les pentes correspondent à un secteur angulaire $[\alpha_1, \alpha_2]$. Les lenteurs des éléments de profils sont toutes situées dans le plan de coupe droite (plan PCD dans lequel se déplace le palpeur mécanique). La forme du profil usiné va dépendre directement de la forme du diagramme polaire de la lenteur dans le plan PCD (**Fig. 1b**). Comme la lenteur de la lame cristalline \vec{L}_0 est verticale seule la forme du diagramme polaire dans le secteur angulaire (α_1, α_2) centré sur \vec{L}_0 est à prendre en compte.

Analyse des profils de surface : Corrélation entre : Forme du diagramme polaire ↔ Forme du profil

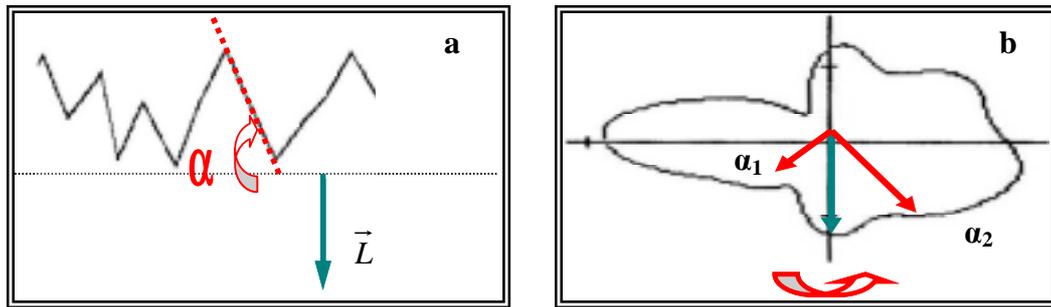


Figure 1 : Profil de départ (a) et zone du diagramme polaire utilisée pour l'analyse ou dans la simulation (b).

Comme il a été dit dans la section V du chapitre IV la forme du profil usiné dépend du nombre et de la nature des extrema de la lenteur présents dans le secteur angulaire (α_1, α_2). En considérant d'une part la **Fig. 1b** et d'autre part la **table 16** du chapitre IV, il apparaît que L passe par un maximum et par conséquent le profil usiné présentera des motifs en dômes arrondis. Les profils de surface expérimentaux ne donnent donc que des informations sur un secteur angulaire restreint (environ 30° à 40° pour une lame de départ rodé finement). Ils sont souvent utilisés pour détecter de petits extrema difficilement identifiables sur les PNC expérimentaux.

Dans ce chapitre, nous utilisons les outils de simulation TENSOSIM développés par C. TELLIER de 1988 à ce jour à savoir :

Les bases de données de cette étude ont donc été déterminées en suivant une méthode itérative [2, 5, 6, 9] qui s'appuie sur l'analyse :

1. Des profils de non circularité (PNC) qui sont des images approchées des diagrammes polaires de la lenteur de dissolution situés dans les différents plans de coupe. En pratique les angles Ψ pour lesquels apparaissent des pics et vallées sur les PNC correspondent bien aux angles pour lesquels les diagrammes polaires présentent des maxima et des minima. Mais les PNC ne permettent pas d'évaluer les amplitudes relatives des extrema successifs de la lenteur. Enfin, il est souvent difficile d'identifier sur les PNC la présence de faibles extrema secondaires.
2. Des profils de surface qui en principe fournissent des informations sur un petit secteur angulaire (**Fig. 1**) du diagramme polaire de la lenteur de dissolution (plan du relevé

profilométrique). La forme du profil de surface dépend donc aussi de la direction du relevé profilométrique.

Les outils constituant le logiciel TENSOSIM ont été développés en plusieurs étapes avec :

- (i) Un premier modèle de simulation numérique [2] directement issu de modèle de Frank et qui utilise des lois $L = f(\alpha)$ ou α est l'orientation d'un élément de profil par rapport à une surface de référence d'orientation θ .
- (ii) Un deuxième modèle de simulation [3, 4, 6] à deux dimensions, où l'on introduit une analyse vectorielle de la dissolution. La connaissance de l'équation de la courbe polaire d'un vecteur \vec{L} , qui représente la lenteur de dissolution autorise alors une prédiction théorique de la forme des surfaces usinées. L'un des avantages de ce nouveau modèle est qu'il concerne toute orientation θ , de la surface de référence comprise entre 0 et 360° et peut donc en principe s'appliquer au problème de la forme des sections de sillons gravés dans les lames de langasite.
- (iii) Une simulation 3D [7-10, 14] de la lenteur de dissolution qui s'appuie sur l'analyse tensorielle de la lenteur et qui a déjà été appliquée avec succès aux cristaux de quartz [7], de silicium [8-10] et d'arséniure de gallium [14].

II. Surface de la lenteur de dissolution pour le bain H_3PO_4 et simulation

1. Surface de la lenteur

En suivant la procédure décrite précédemment plusieurs bases de données [12] constituées des constantes de dissolution de rang élevée ($N_R > 5$) ont été déterminées pour le bain H_3PO_4 . Ces lois ont été ensuite testées en comparant formes expérimentales et formes théoriques.

2. Simulations

2.1 Simulation des PNC

La méthode de détermination des constantes de dissolution est itérative. Après chaque changement de valeur des constantes de dissolution, les formes des profils de non circularité (PNC) associés aux différentes coupes étudiées sont comparées aux formes théoriques fournies par le logiciel TENSOSIM, notamment les formes des PNC. Ces comparaisons nous ont conduit à ne retenir au final qu'une seule base de données. Avec cette base de données nous obtenons les diagrammes polaires de la lenteur regroupés sur la **Figure 2**. Les simulations des PNC pour les coupes associées aux diagrammes polaires de la **Figure 2** sont

reproduites sur la **Figure 3**. A condition de tourner de 180° les PNC nous retrouvons une similitude entre les diagrammes polaires et les PNC avec en particulier :

- Même nombre de pics et de vallées sur les PNC et les diagrammes polaires de la lentreur
- Accentuation "similaire" des différents pics et vallées successifs
- Valeurs des angles correspondant aux maxima et aux minima des PNC et aux diagrammes polaires proches voire identiques comme on le constate en considérant la **table 1**.

La comparaison avec les profils de non circularité présentés dans le chapitre IV (**Figs.13, 14, 26, 27 et 35, 36**) appelle plusieurs remarques :

- la comparaison pour les lames $Y-\theta$ reste délicate car la tranche des lames présente de nombreux défauts géométriques.
- les PNC relatifs aux lames $Y-\theta$ ont des minima symétriques (m_1 et m_2) dont l'amplitude relative augmente lorsque θ passe de -65° à -15° et dont la position angulaire évolue lentement : c'est ce que l'on observe également pour les profils de non-circularité expérimentaux.
- le maximum M_1 qui apparaît sur les diagrammes polaires correspondant à $0^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$ semble effectivement présent sur les PNC des coupes Y et Y+25 (Maximum M_2) et ce maximum tend semble t-il à disparaître pour la coupe Y+45.

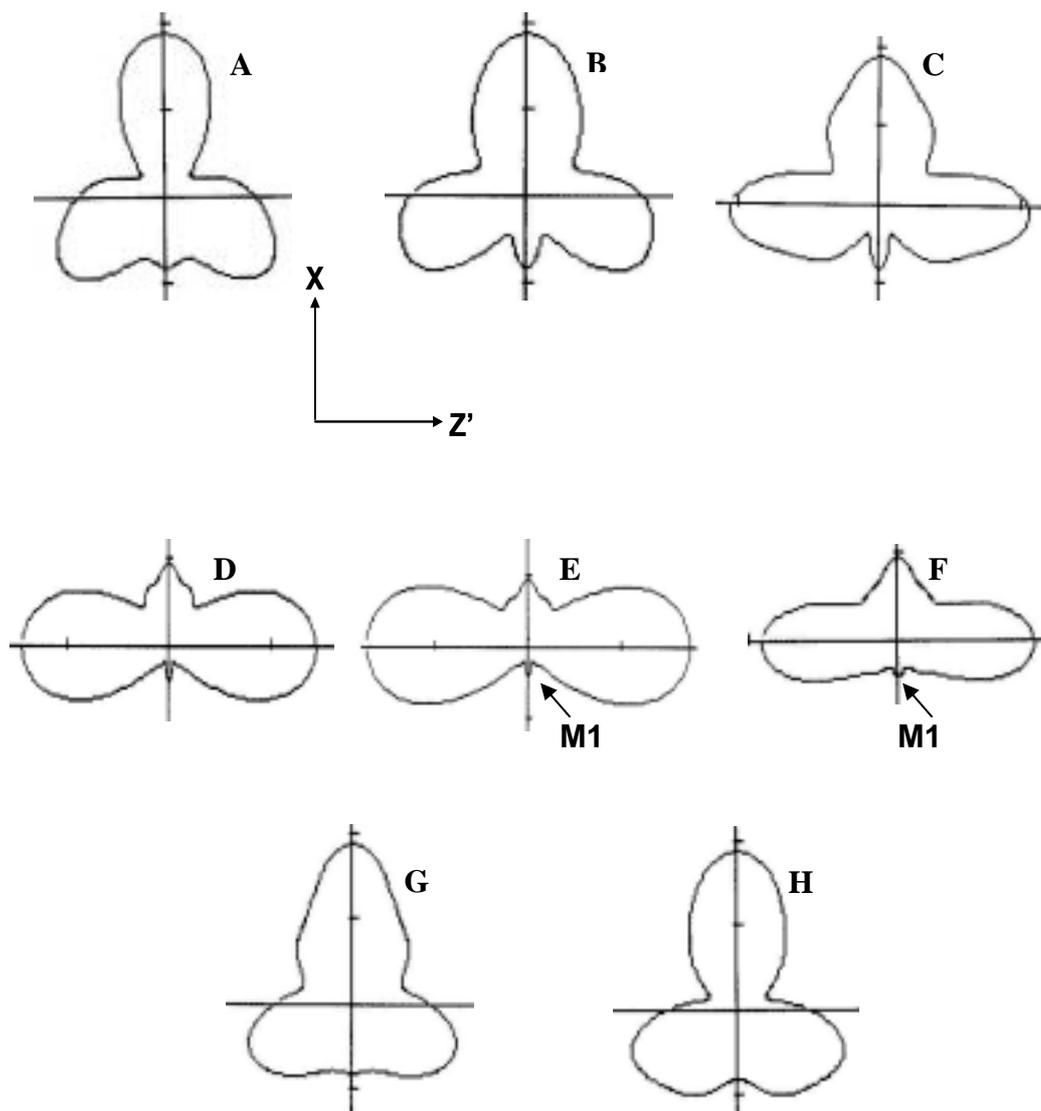


Figure 2 : Diagrammes polaires de la lenteur dans différentes sections des coupes $Y \pm \theta$ (bain H_3PO_4) :

- A)** $\theta = -65^\circ$ **B)** $\theta = -45^\circ$ **C)** $\theta = -35^\circ$ **D)** $\theta = -15^\circ$
E) $\theta = 0^\circ$ **F)** $\theta = +25^\circ$ **G)** $\theta = +45^\circ$ **H)** $\theta = +65^\circ$

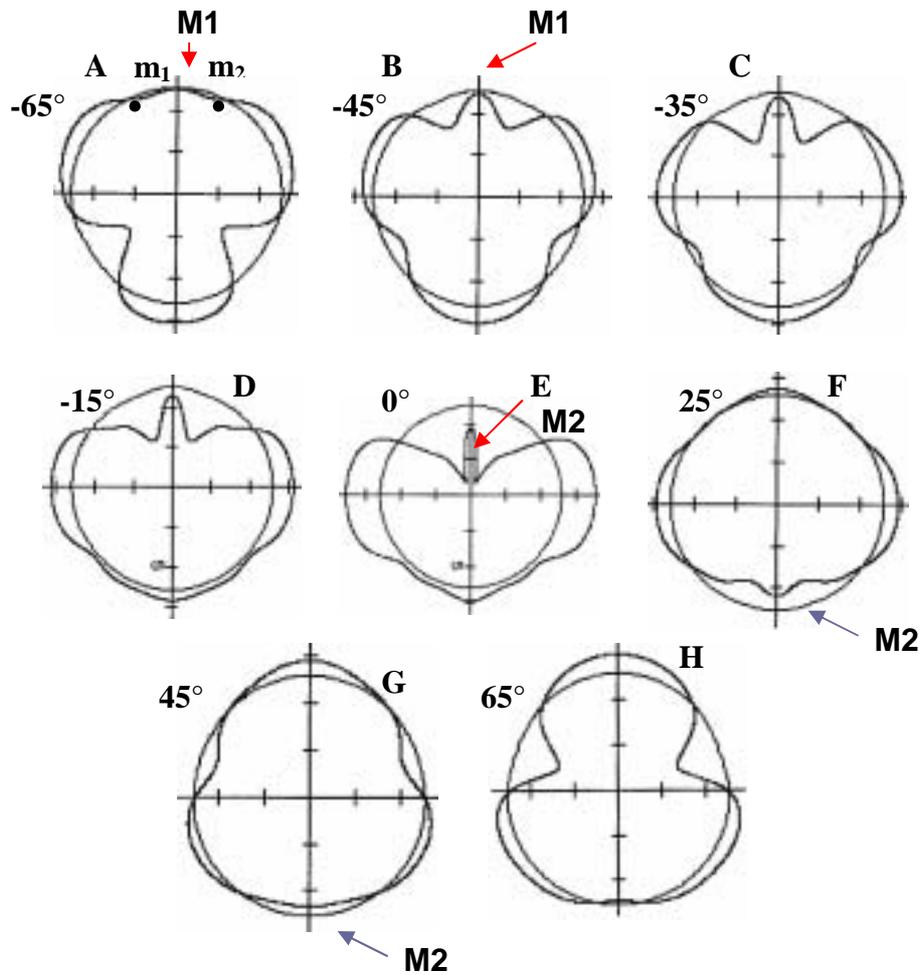


Figure 3 : Simulation des PNC pour deux lois différentes dans H_3PO_4
A) $\theta = -65^\circ$ **B)** $\theta = -45^\circ$ **C)** $\theta = -35^\circ$ **D)** $\theta = -15^\circ$
E) $\theta = 0^\circ$ **F)** $\theta = 25^\circ$ **G)** $\theta = 45^\circ$ **H)** $\theta = 65^\circ$

θ ($^\circ$)	Ψ_M ($^\circ$)		Ψ_m ($^\circ$)	
	Expérimentale	Théorique	Expérimentale	Théorique
90*	64°, 180°	60°, 180°	0°, 118°	0°, 120°
65	60°, 180°	0, 67°, 180°	0°, 122°	0°
45*	78°, 180°	0°, 97°, 180°	0°, 132°	11°, 108°
25*	0°, 55°, 180	0°, 88°, 180°	10°, 115°	18°, 133°
Coupe Y	0°, 85°, 180°	0°, 90°, 180°	14°, 142°	20°, 137°
-15**	0°, 85°, 180°	0°, 90°, 149°, 180°	10°, 140°	22°, 133°, 158°
-35	0, 80°, 180°	0°, 87°, 180°	19°, 140°	22°, 122°
-45	0, 76°, 180°	0°, 63°, 180°	18°, 135°	22°, 121°
-65	58°, 180°	0°, 58°, 180°	0°, 125°	17°, 126°

Table 1 : valeurs des angles des PNC par comparaison avec les diagrammes polaires

** : les minimum et les maximum sont très proches : < 7% pour Y et <10% pour Y-65.

2.2. Simulation des formes usinées des profils de surface

Les surfaces usinées dans le solvant H_3PO_4 comportent des motifs de dissolution mais aussi pour certaines coupes une grande densité de figures de dissolution. Il est nécessaire de travailler avec un profil de départ (dit profil réel) correspondant à une surface rodée. Aussi nous nous sommes contentés de simuler les changements de forme du profil de départ de la figure 4 dont les pentes α sont dans les secteurs angulaires $[\alpha_1, \alpha_2]$ (**Fig. 4**), avec $\alpha_2 = -\alpha_1 = 20^\circ$. Dans ces conditions pour la simulation nous utilisons un petit secteur angulaire α de (40°) du diagramme polaire.

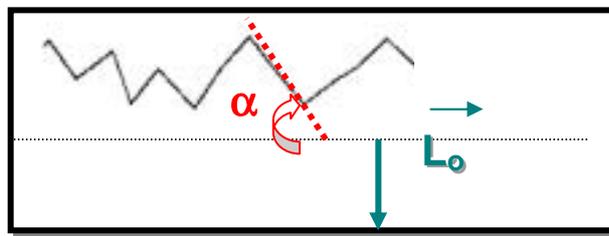


Figure 4 : Profil de départ et définition de la pente α

Les figures ci-dessous (**Fig. 5 à Fig. 8**) montrent les profils de surface simulés.

A titre d'exemple différentes simulations sont rassemblées sur les Figures 5 et 6. Ces simulations concernent le bain H_3PO_4 et la loi « hp_f5 ». Sur ces figures nous avons :

1. En a, A, les diagrammes polaires utilisés où la lenteur L_0 est identifiée par une flèche
2. En b, B, les lois de variation de la lenteur $L(\alpha)$ en fonction de la pente α (en degré) pour les éléments du profil de départ (pentes comprises entre $\pm 20^\circ$). Pour $\alpha = 0^\circ$ nous retrouvons bien étendu la lenteur L_0 de la surface $Y \pm \theta$.
3. En c, d et C, D les profils expérimentaux et théoriques respectivement.

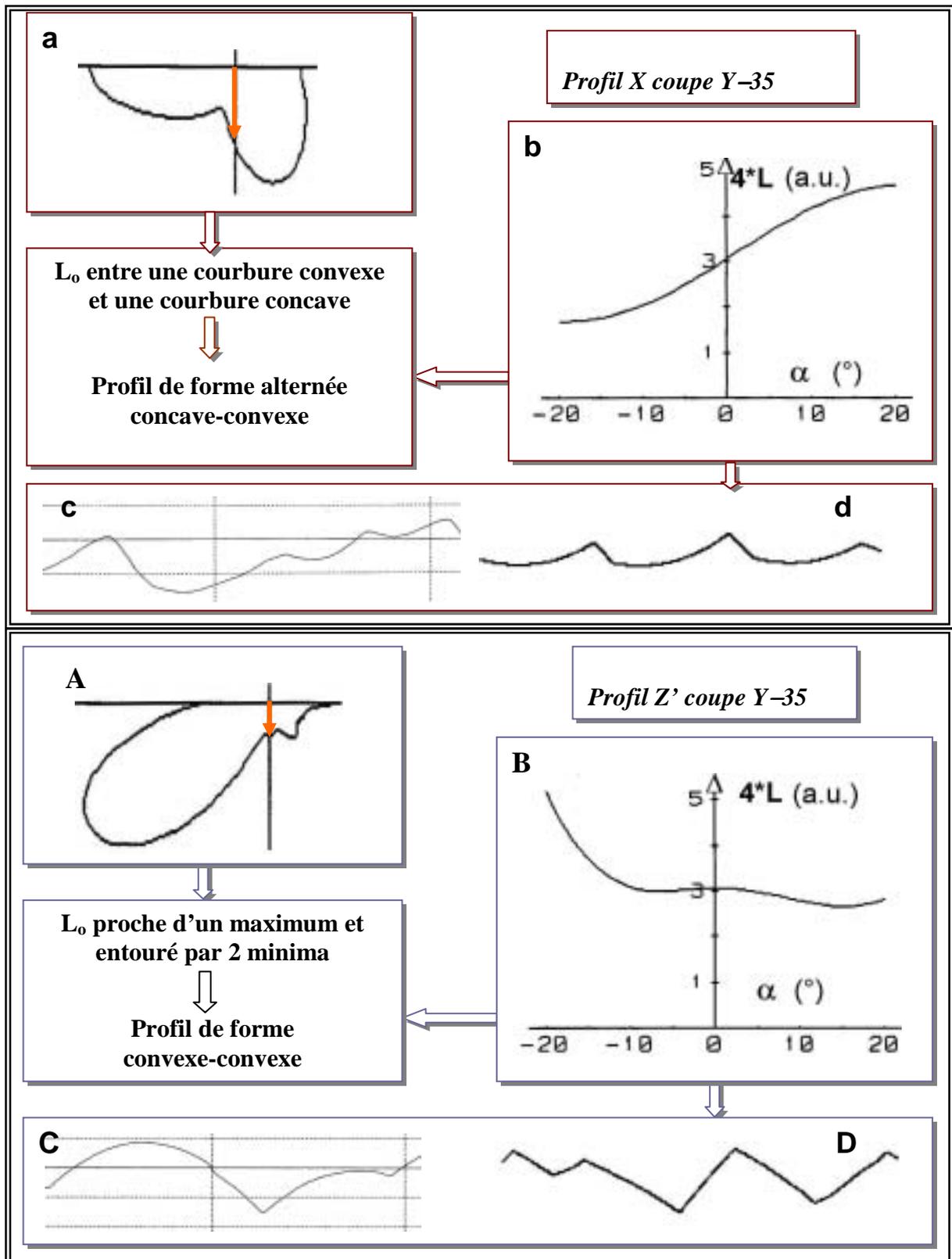
Afin de commenter les résultats de simulations, nous avons choisi deux coupes (Y-35, et Y+45) car :

- Elles permettent de retrouver les différentes formes incurvées de profils schématisées sur la table 15 du chapitre IV.
- Il s'agit de coupes pour lesquelles il a fallu ajuster la base de données pour retrouver les formes expérimentales des profils Z'.

L'analyse des figures 5 et 6 amène plusieurs remarques :

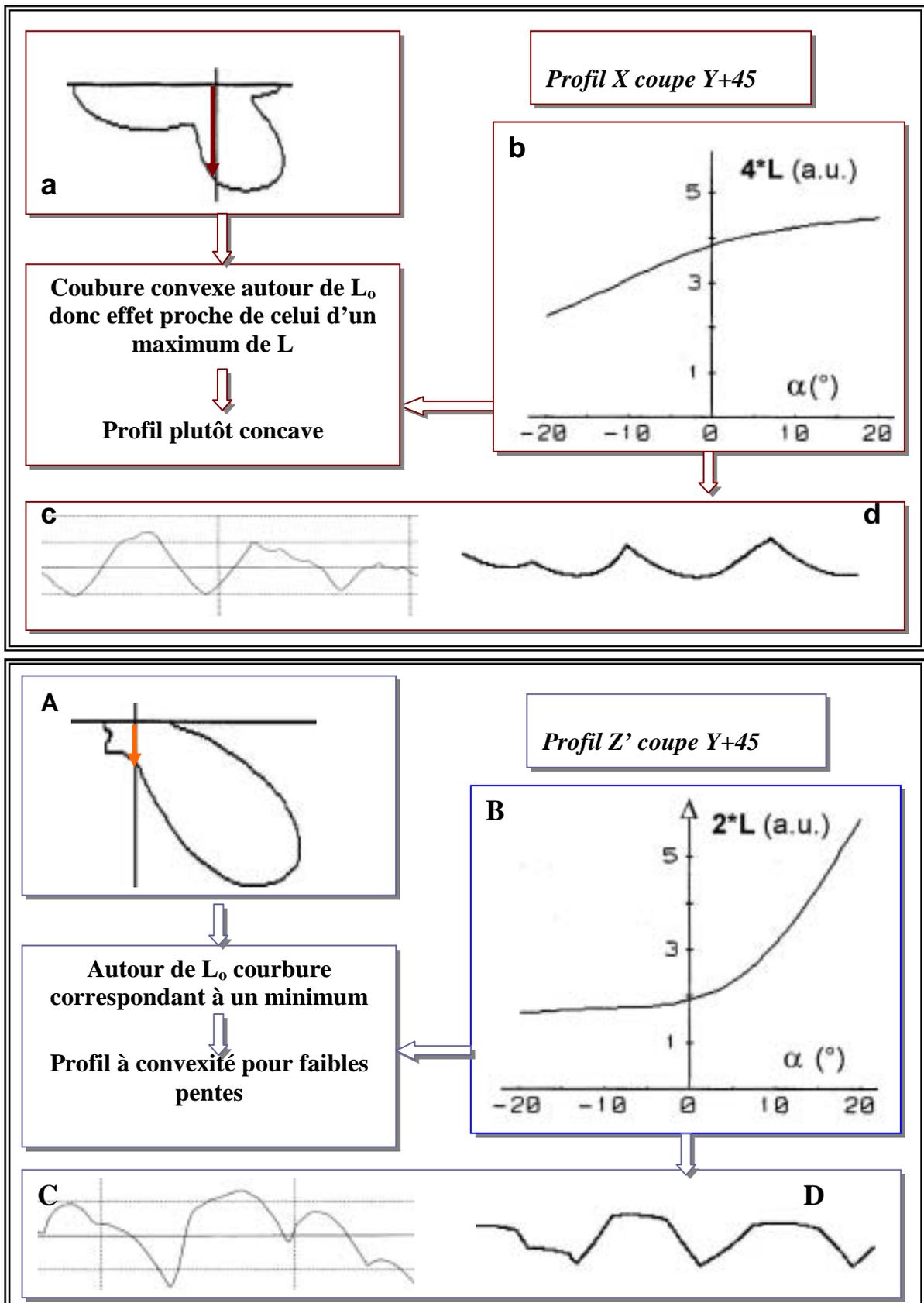
- ✓ Il n'est pas nécessaire qu'un extremum soit présent dans le secteur angulaire de départ (α_1, α_2) pour générer une forme incurvée de base (concave simple ou convexe simple). Seule la courbure du diagramme polaire autour de L_0 (ou plus simplement la courbure de la courbe $L(\alpha)$) détermine si les trajectoires des différents éléments potentiellement présents dans le profil de départ divergent. C'est la divergence des trajectoires qui en fait donne naissance à des motifs incurvés. Une courbure « convexe » du tracé $L(\alpha)$ ou une courbure « concave » entraîne les mêmes effets que la présence effective d'un maximum ou d'un minimum de la lenteur. Les figures (5b, d) et (6b, d) ainsi que (6B, D) mettent bien en évidence l'influence de la courbure. Cet effet de « courbure » rend plus difficile (à partir des profils usinés) l'évaluation des angles pour lesquels la lenteur passe par des extrema.
- ✓ La présence de faibles perturbations (trois extrema peu accentués) sur la courbe $L(\alpha)$ (**Fig. 5B**), conduit à la formation de profils à pentes « constantes » définis sur la table 15 du chapitre IV et que l'on reconnaît aisément sur la figure 5D.
- ✓ Pour les deux coupes l'ajustement des constantes de dissolution s'est avéré fructueux. Une corrélation un peu moins satisfaisante entre profil théorique et profil expérimental n'apparaît que pour le profil théorique Z' de la coupe Y-35. En effet le profil de surface révélé sur cette coupe (**Fig. 5C**) est plus arrondi que le profil théorique.

Résultats de simulation pour certaines coupes $Y \pm \theta$ dans les deux directions de palpage.



Coupe Y-35 : profil X et Z' H_3PO_4 , loi « hp-f5 »

Figure 5: Comparaison profils expérimentaux \leftrightarrow profils simulés et corrélation entre formes de profil et loi $L(\alpha)$.



Coupe Y+45 : Profils X et Z' H_3PO_4 , loi « hp_f5»

Figure 6: Comparaison profils expérimentaux ↔ profils simulés et corrélation entre formes de profil et loi $L(\alpha)$.

Les **figures 7 et 8** fournissent les formes finales théoriques des profils X et Z' pour les coupes étudiées précédemment. La simulation numérique conduit à la formation de profils X et de profils Z' constitués suivant la coupe de motifs concaves, convexes et alternés concave-convexe ou alternés convexe-concave similaires aux profils expérimentaux. Nous constatons une bonne concordance entre profils de surface théoriques et expérimentaux tant pour les profils X que pour les profils Z'. Nous allons aussi tenter d'expliquer les formes obtenues à l'aide des courbes L (α) traduisant la variation de la lenteur de dissolution dans les différentes coupes (**Fig. 9 et Fig. 10**).

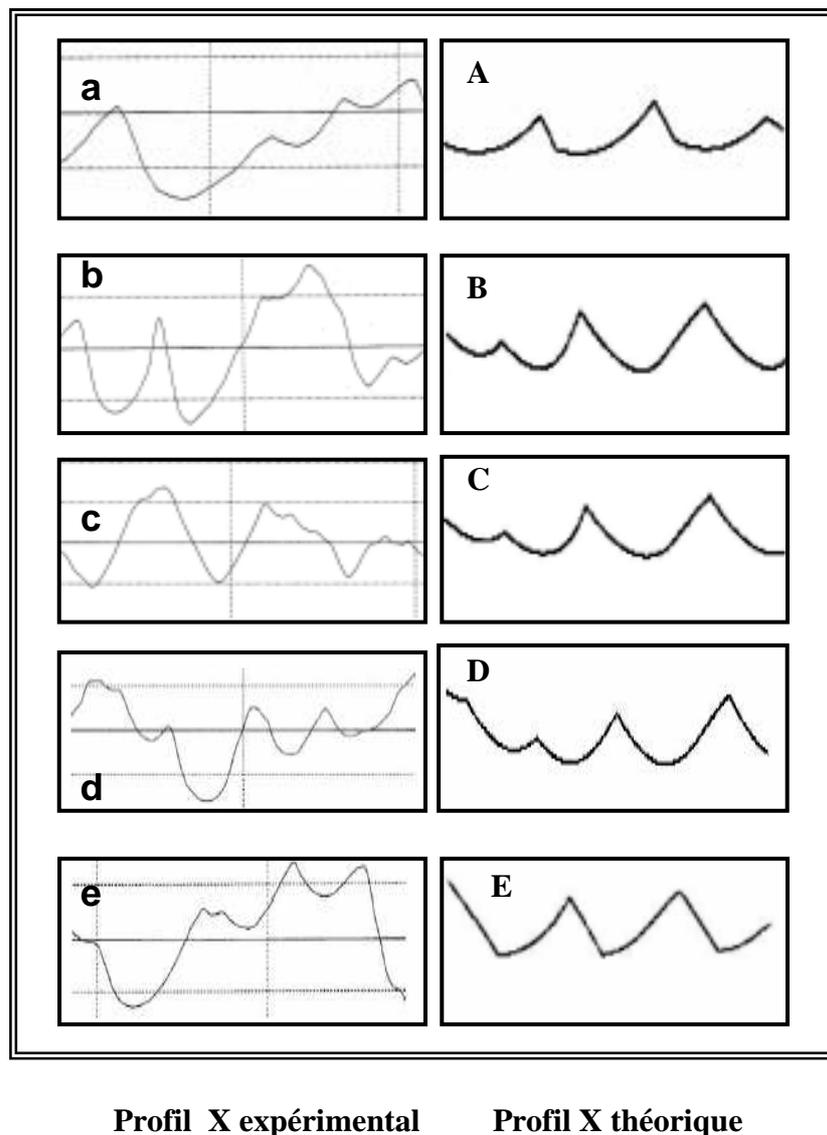


Figure 7 : Simulation graphique des profils X de coupes à simple rotation $Y \pm \theta$
a, A: $\theta = -35^\circ$ **b, B:** $\theta = 25^\circ$ **c, C:** $\theta = 45^\circ$ **d, D:** $\theta = 65^\circ$ **e, E:** $\theta = -45^\circ$.

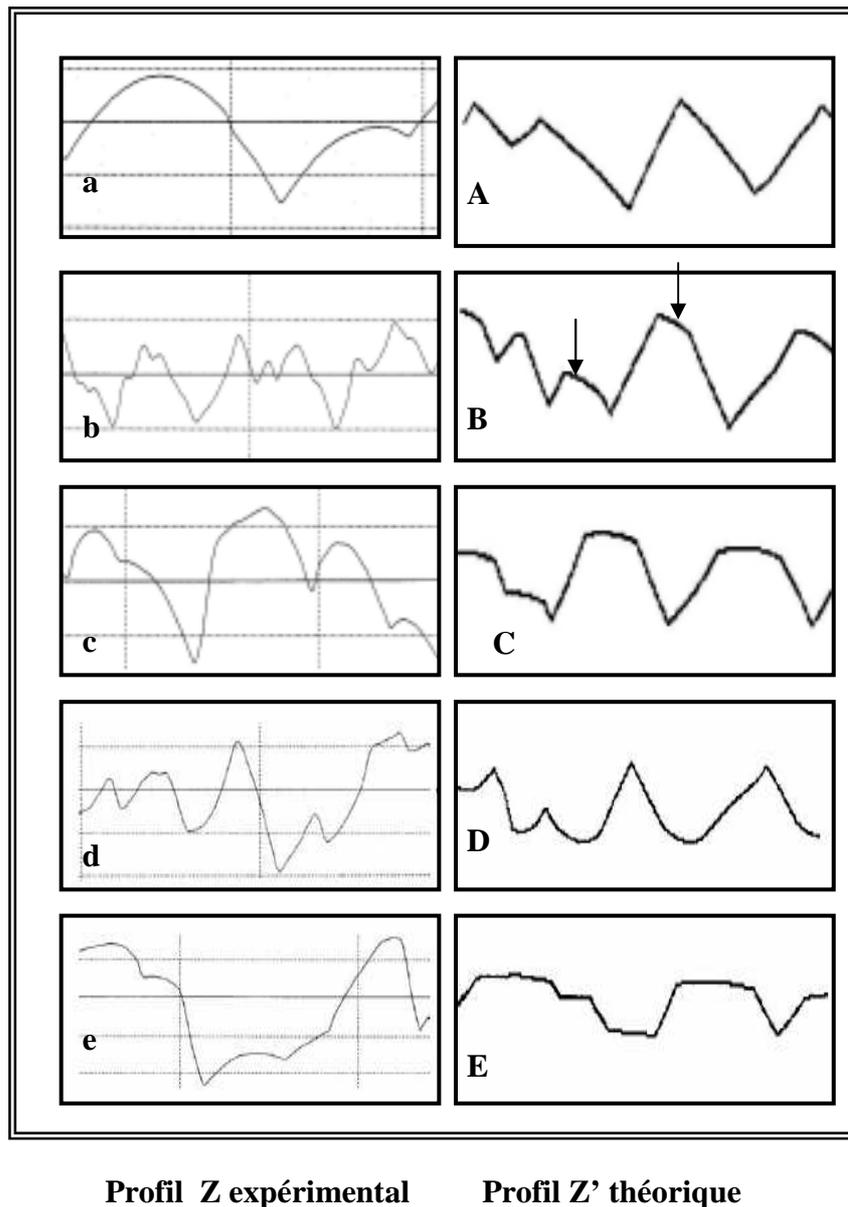


Figure 8 : Simulation graphique des profils Z' de coupes à simple rotation $Y \pm \theta$

a, A: $\theta = -35^\circ$ **b, B:** $\theta = 25^\circ$ **c, C:** $\theta = 45^\circ$ **d, D:** $\theta = 65^\circ$ **e, E:** $\theta = -45^\circ$

Sur les **Figs. 9 et 10** sont rassemblés les tracés de la lenteur $L(\alpha)$ en fonction de α qui sont utilisés pour les profils théoriques X et Z' respectivement. Nous constatons **Figs. 9A et 9E** que l'association de deux courbes l'une concave et l'autre convexe conduit à la formation (**Figs 7A et 7E**) de profils de forme alternée concave-convexe. De plus lorsque la courbure de la fonction $L(\alpha)$ est faible (**Fig. 9B par exemple**) nous observons (**Fig. 7B par exemple**) une évolution plus lente du profil de départ.

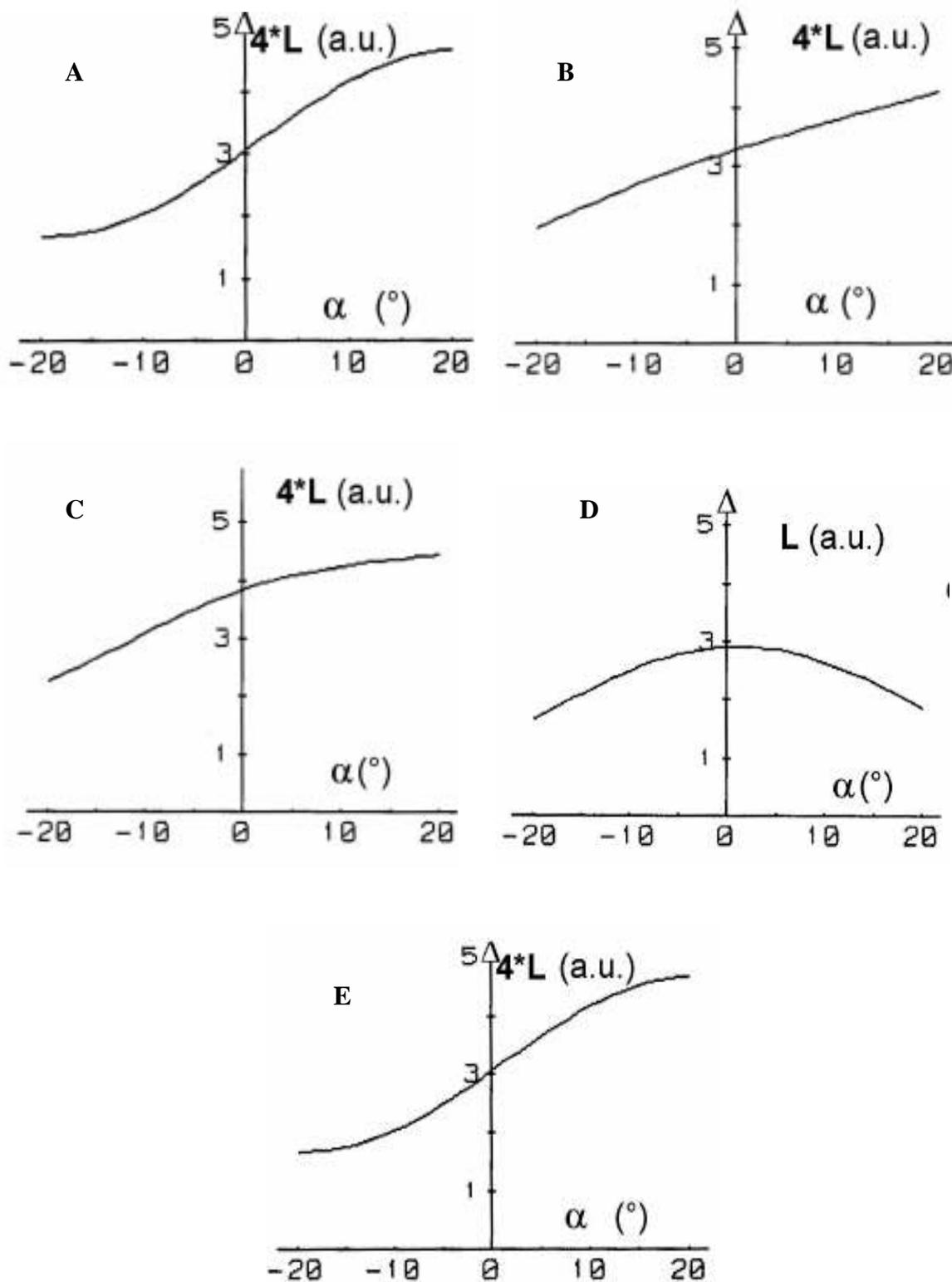


Figure 9 : Variation de la lenteur de dissolution L avec l'angle α : simulation des profils X des coupes d'angle :

A) : $\theta = -35^\circ$ B) : $\theta = 25^\circ$ C) : $\theta = 45^\circ$ D) : $\theta = 65^\circ$ E) : $\theta = -45^\circ$.

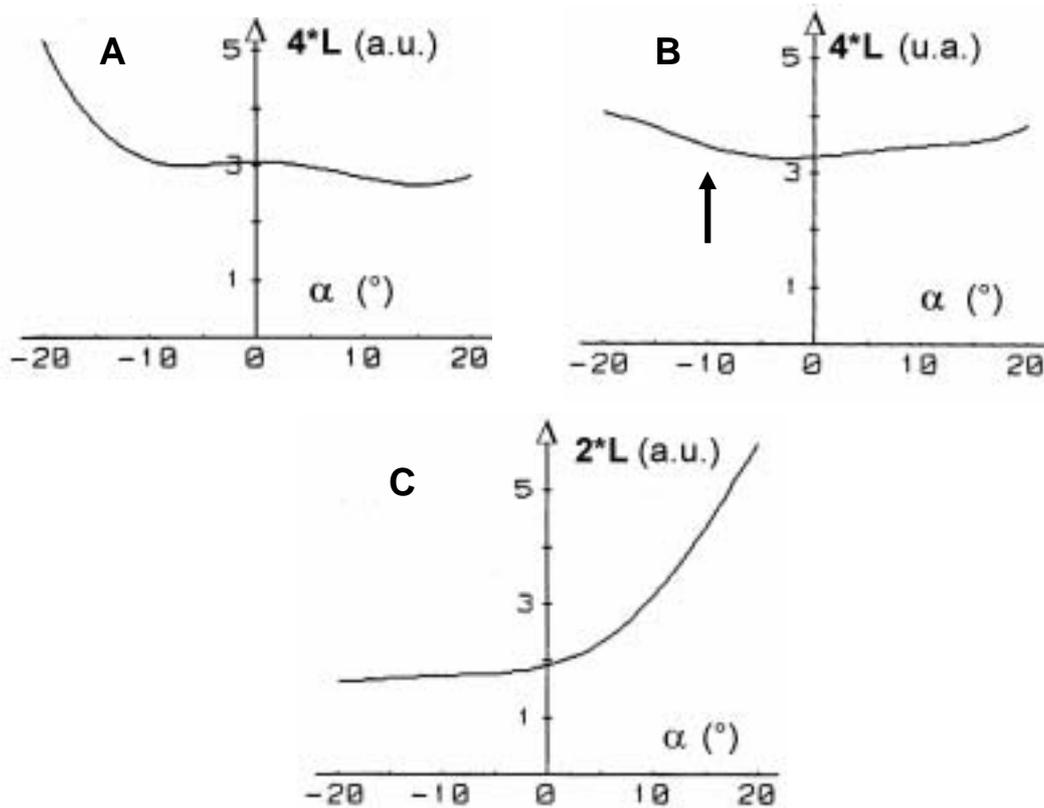


Figure 10 : variation de la lenture de dissolution L avec l'angle α : simulation des profils Z' des coupes d'angle :

A) $\theta = -35^\circ$ B) $\theta = 25^\circ$ C) $\theta = 45^\circ$

Dans le cas des profils Z' les courbes $L(\alpha)$ sont plus complexes. Pour les coupes Y-35 nous relevons (**Fig. 10A**) la présence d'un maximum central entouré par 2 minima. En terme de critère d'Irving une telle situation doit conduire à la formation d'un profil convexe-convexe. Les courbures de $L(\alpha)$ autour des minima sont peu accentuées il en est de même de la convexité des éléments (pentes positive et négative) de profil Z' comme nous l'observons sur la **Fig. 8A**. La courbe $L(\alpha)$ de la coupe Y+25 présente également différents changements de courbure. Mais seule la courbure convexe intervenant pour les pentes négatives (voir flèche sur la **Fig.10B**) a une forte influence (voir flèches **Fig. 8B**).

III. La surface représentative de la lenteur de dissolution de la langasite pour le bain H_2SO_4 et simulation

Dans cette partie nous avons suivi la procédure établie pour le bain H_3PO_4 . Les principaux résultats sont exposés ci-après.

1. Diagrammes polaires de la lenteur

Les diagrammes polaires associés à certaines coupes $Y\pm\theta$ usinées dans le bain H_2SO_4 sont rassemblés sur la figure 11. La comparaison avec les profils de non circularité expérimentaux (Fig. 35 et Fig. 36) du chapitre IV des coupes $Y\pm\theta$ montre une bonne similitude de forme entre les diagrammes polaires et les PNC associés aux mêmes coupes $Y\pm\theta$.

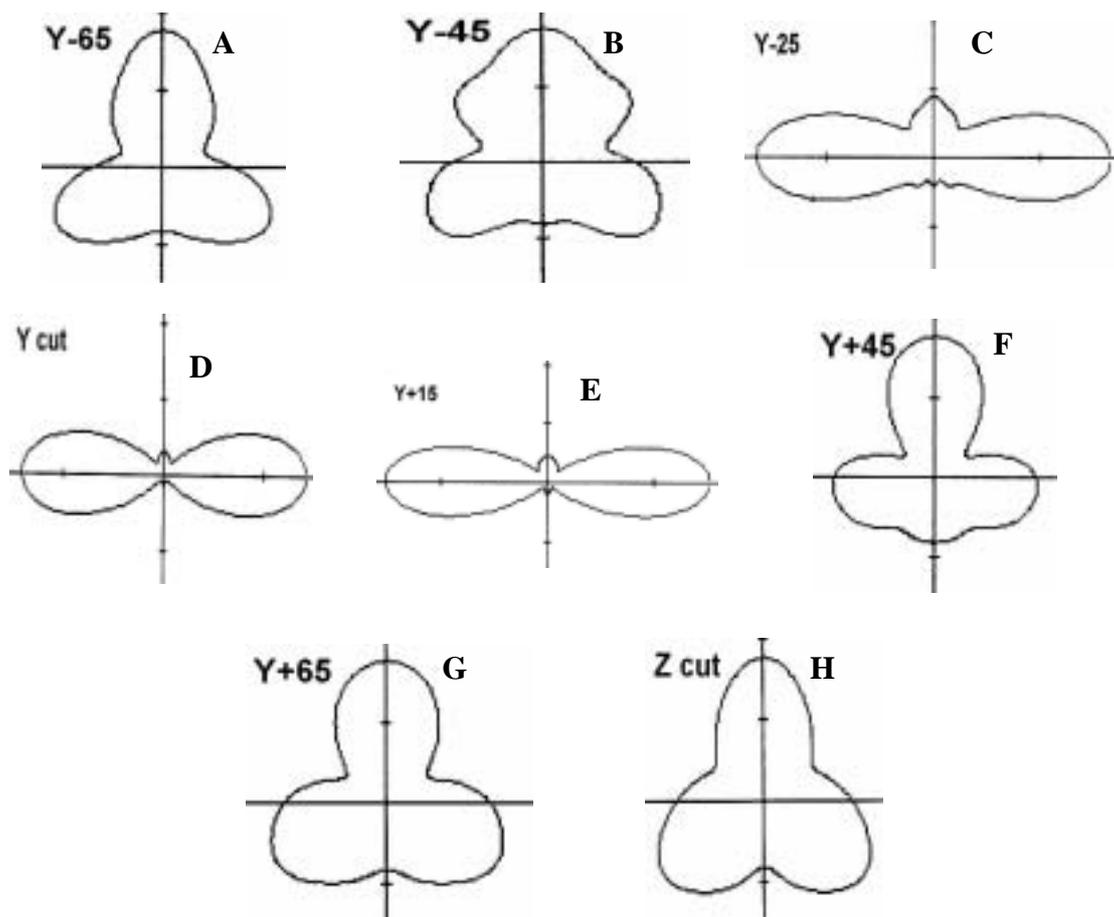


Figure 11: Diagramme polaire de la lenteur de dissolution dans un bain de H_2SO_4

- | | | | |
|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| A) : $\theta = -65^\circ$ | B) : $\theta = -45^\circ$ | C) : $\theta = -25^\circ$ | D) : $\theta = 0$ |
| E) : $\theta = +15^\circ$ | F) : $\theta = +45^\circ$ | G) : $\theta = +65^\circ$ | H) : $\theta = 90^\circ$ |

2. Simulations des profils de non-circularité

Le simulateur TENSOSIM fournit les formes de PNC présentées **Fig. 12** lorsque l'on travaille avec les diagrammes polaires de la lenteur de dissolution de la **Figure 11**. La **figure 12** reproduit en fait les formes simulées des PNC relatifs à diverses coupes pour une loi particulière (**loi HS11**). Nous pouvons vérifier que ces diagrammes polaires fournissent bien des images approchées des formes simulées des PNC représentés sur les **figures 35 et 36**. Nous constatons en particulier que lorsque l'on bascule de la coupe Y+65 vers la coupe Y+45 la vallée V_1 se transforme en pic P_1 en accord avec les PNC D et F de la **figure 36** du chapitre IV. De même le pic P_2 présent sur le PNC théorique de la coupe Y+15 est aussi visible sur le PNC B expérimental figure 36. L'accord est également très satisfaisant pour les coupes Y, Y-25 et Y-45. Les pics théoriques P_2 sont également observés sur les pics des PNC expérimentaux (**Figure 35 chapitre IV**).

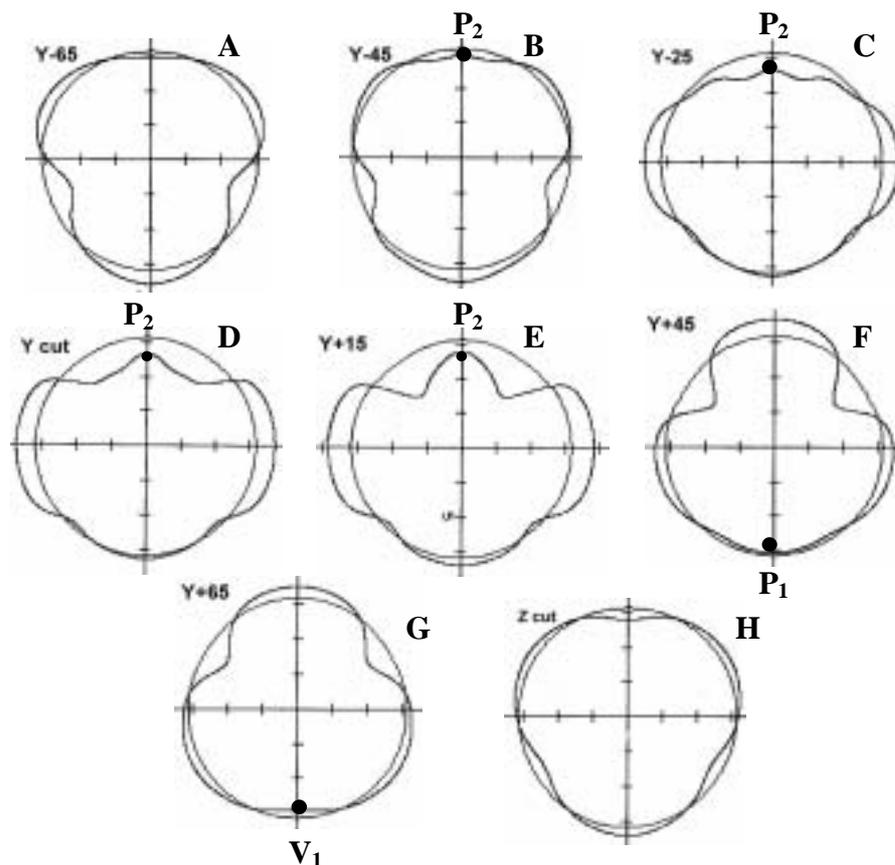


Figure 12 : Simulation des profils de non-circularité dans un bain d'acide sulfurique.

A) : $\theta = -65^\circ$ B) : $\theta = -45^\circ$ C) : $\theta = -25^\circ$ D) : $\theta = 0^\circ$
 E) : $\theta = +15^\circ$ F) : $\theta = +45^\circ$ G) : $\theta = +65^\circ$ H) : $\theta = 90^\circ$

3. Simulation des formes usinées des profils de surface

Le simulateur TENSOSIM a fourni pour certaines coupes $Y+\theta$, les profils Z' et X présentés sur les **figures 13 et 14**. En face des profils théoriques se trouvent les profils expérimentaux. Une comparaison visuelle des profils expérimentaux plaide pour un bon ajustement de la base de données HS11 (**Fig.13**).

Nous avons donc étendu la simulation aux coupes $Y-\theta$ et aux profils Z' (**Figs.15**) et X (**Fig.16**). De même la comparaison est satisfaisante pour de nombreuses coupes avec en particulier :

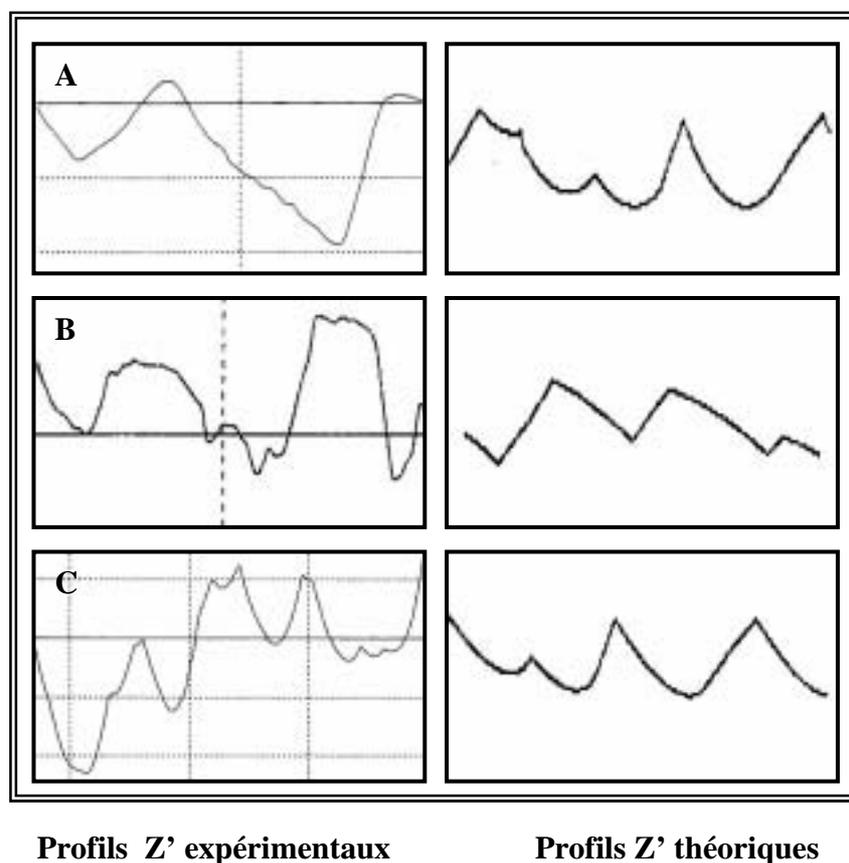


Figure 13 : Simulation des profils Z' des coupes à simple rotation $Y+\theta$.

A) $\theta = 15^\circ$ B) $\theta = 45^\circ$ C) $\theta = 65^\circ$.

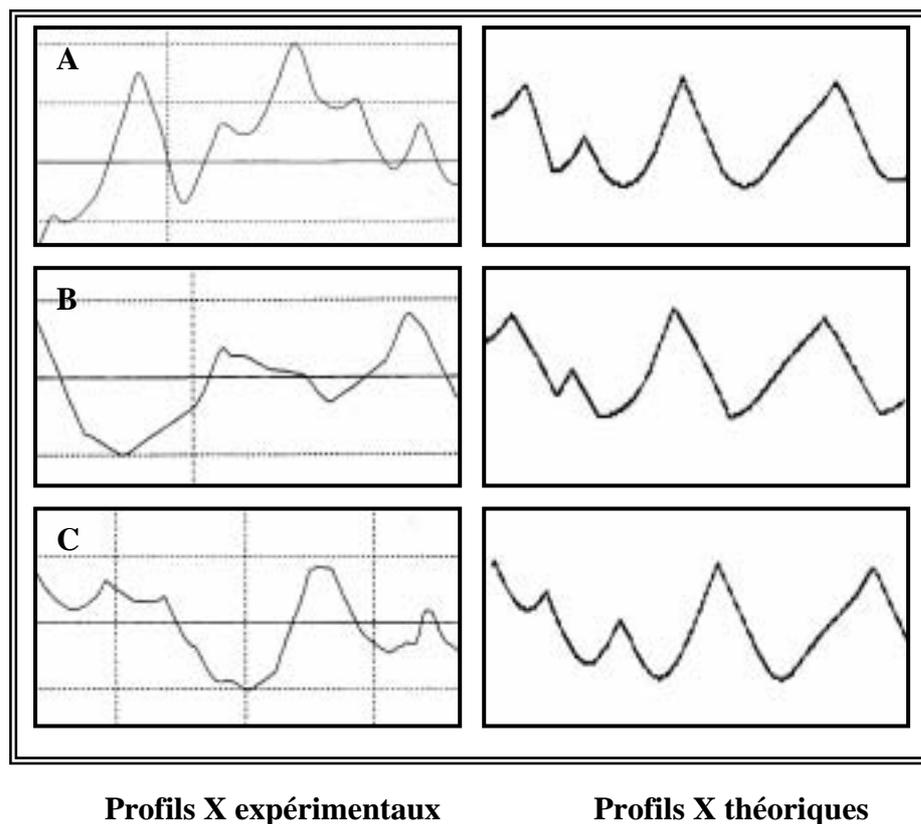
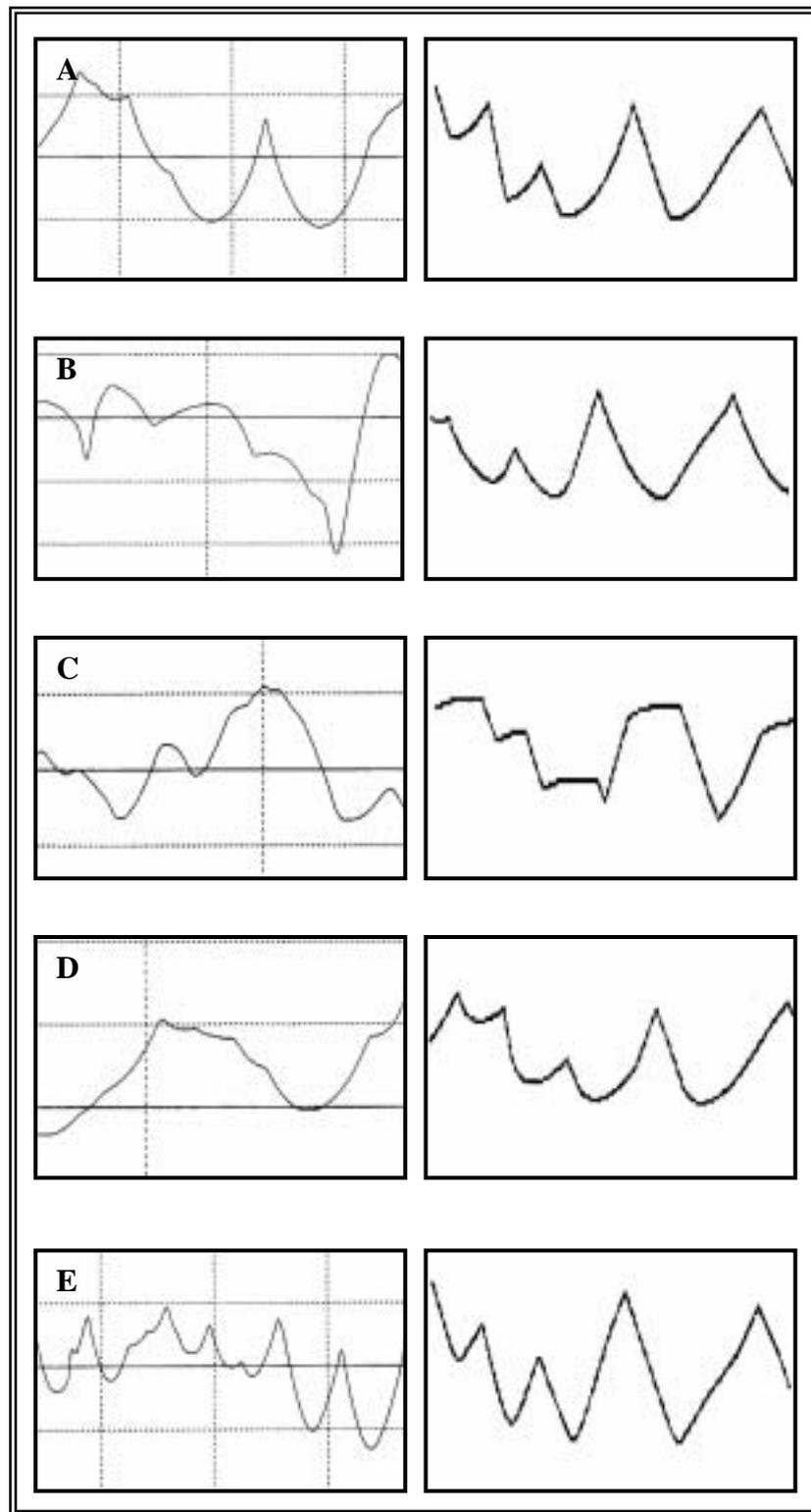


Figure 14 : Simulation des profils X de coupes à simple rotation $Y+\theta$.

A) $\theta = 15^\circ$ B) $\theta = 45^\circ$ C) $\theta = 65^\circ$

- Pour les profils théoriques Z' (**Fig.15**) un très bon accord pour les coupes Y, Y-45, Y-65, et Z. Pour la coupe Y-25 seulement, la simulation ne donne pas les mêmes caractères typologiques de profil (concave-convexe avec convexité étendue pour le profil expérimental. Concave-convexe avec importances identiques de la concavité et de la convexité pour le profil simulé).
- Un très bon accord pour toutes les coupes entre les profils X simulés et les profils X expérimentaux.



Profil Z' expérimental

Profil Z' théorique

Figure 15 : Simulation graphique des profils Z' de coupes à simple rotation $Y \pm \theta$.

A) $\theta = 0^\circ$ **B)** $\theta = -25^\circ$ **C)** $\theta = -45^\circ$ **D)** $\theta = -65^\circ$ **E)** $\theta = 90^\circ$

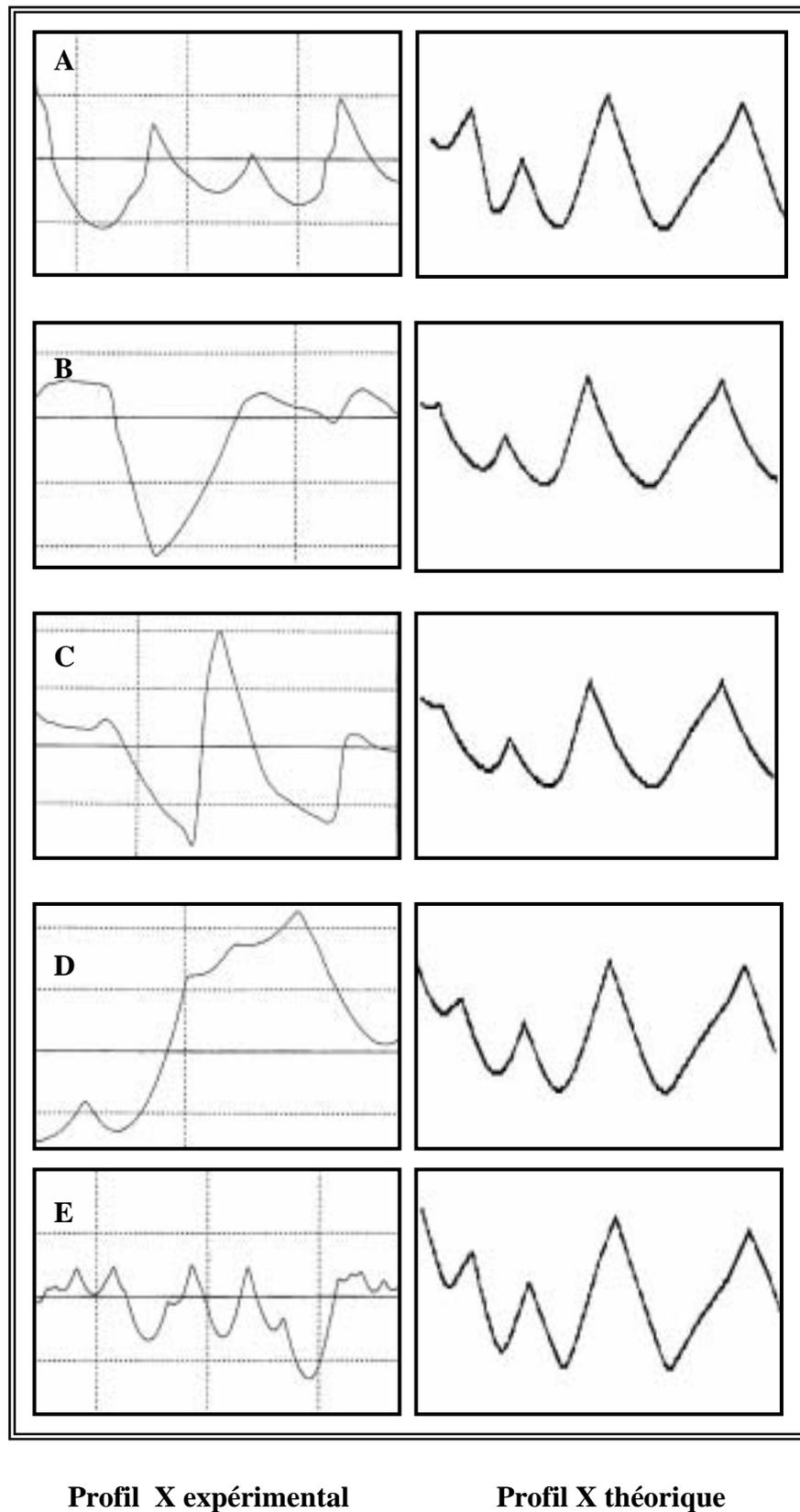


Figure 16 : Simulation graphique des profils X de coupes à simple rotation $Y \pm \theta$.

A) $\theta = 0^\circ$ B) $\theta = -25^\circ$ C) $\theta = -45^\circ$ D) $\theta = -65^\circ$ E) $\theta = 90^\circ$.

VI. Conclusion

En conclusion il a été possible d'ajuster les bases de données par une méthode itérative de façon à satisfaire aux observations expérimentales sur les formes 2D. Mais cette méthode itérative qui utilise les formes usinées 2D dans un premier temps doit nécessairement dans un deuxième temps considérer les formes usinées 3D (micro-usinage de structures 3D à partir de masques de test). Seule l'analyse des microstructures 3D va permettre d'ajuster les amplitudes des maxima et minima principaux de la surface de la lenteur. Il est donc indispensable de faire suivre cette étude par une caractérisation du micro-usinage chimique de structures 3D. Cette caractérisation associée à un ajustement final des constantes de dissolution nous permettra d'avoir des bases de données performantes pour le logiciel TENSOSIM.

Bibliographie

1. Akil M., Tellier C.R., Leblois T.G., (2006), 'Chemical Etching of Langasite (LGS): Evidence for Anisotropy', proceeding of the 20th European Frequency Control symposium and Time Forum (EFTF), 27-30 Mars 2006, Braunschweig- Allemagne, pp 47-53.
2. Tellier C.R., (1988), "Micro-usinage Chimique du Quartz : Modélisation et Contrôle par Microscopie Electronique à Balayage", Rapport DRET, Convention 85.34.099.470.75.01, 169 p.
3. Tellier C. R., Leblois T. G., Maitre P. C., (1989), " Dissolution shapes of Y-rotated quartz plates and Y sections derived from the polar diagram of the dissolution slowness", Journal of Materials Science, vol 24, pp 3029-3039.
4. Tellier C. R., Amaudrut J. Y and. Brahim-Bounab. A., (1991), " Dissolution slowness surfaces of cubic crystals II. Applications to class 23 and to combined etching and lithography techniques", Journal of Materials Science, vol 26, pp 5595-5607.
5. Leblois T. G., Tellier C. R., (1992), "Determination of the dissolution slowness surface by study of etched shapes I. Morphology of the dissolution slowness surface and theoretical etched shapes", Journal de Physique III, pp 1259-1286.
6. Tellier C.R., (1994), "Anisotropic etching of silicon crystals in KOH solution. Part II Theoretical two-dimensional etched shapes: discussion of the adequation of the dissolution slowness surface", J. Mater. Sci., vol 29, pp 6354-6378.
7. Tellier C.R., Messaoudi T., Leblois T.G., Durand S., (1997), "Convex and concave undercuttings in the micromachining of quartz and silicon structures", Proceeding of the 11th European frequency and Time Forum, Neuchatel, Switzerland, 4-7march, pp 386-390.
8. Tellier C.R., (1998), "Anisotropic etching of silicon crystals in KOH solution. Part III. Experimental and theoretical shapes for 3D structures micromachined in (hk0) plates", J. Mater. Sci., vol 33, pp 117-131.
9. Tellier C.R., Charbonnieras A., (1999), "Characterization of the anisotropic chemical attack of {hk0} silicon plates in a TMAH solution. Determination of a database", Sensors and Actuators A, vol 77, pp 81-97.
10. Tellier C.R., Charbonnieras A. R., Hodebourg C., (2001), "Simulation of etching shapes for {hhl} structures micromachined in a TMAH 25% solution", Sensors 2001, May 8-10, Nuremberg, Germany (AMA Service Gmbh Publisher, 2001), pp 269-274.

- 11.** Tellier C.R., (2005), “ Etude de nouveaux matériaux piézoélectriques pour applications aux senseurs inertiels”, Contrat DGA N° 03034020.
- 12.** Tellier C.R., Akil M., Leblois T.G., (2006), “Wet Etching of LGS Crystals in $H_3PO_4:H_2O$. Characterization of Anisotropy and Simulation”, proceeding of the IEEE International Ultrasonics Symposium, 3-6octobre 2006, Vancouver-Canada, pp 1931-1934.
- 13.** Tellier C.R., Akil M., Leblois T.G., (2007),“ A Database for the Wet Etching of LGS in H_2SO_4 ”, proceeding of the 21th European Frequency Control symposium and Time Forum (EFTF), Frequency control Symposium (IEEE-FCS), and European Navigation Conference (ENC-GNSS), 29 Mai-1juin 2007, Geneva –Switzerland
- 14.** Tellier C.R., Huve G., Leblois T.G., (2005), “ Micromachining of GaAs structures with an acidic hydrogen peroxyde solution. Experimental and theoretical 3D etching shapes”, Sensors and Actuators A, vol 127, pp 179-193.