

De la chimie au radar du Rafale

Bertrand Demotes-Mainard est diplômé de l'École Polytechnique et de l'École Nationale Supérieure des Techniques Avancées (ENSTA). Il est vice-président Recherche et Technologie Matériels de la Direction technique du groupe Thales. Ce groupe est spécialisé dans les technologies de l'information, l'aérospatiale et la défense.

Des « émetteurs-récepteurs » se trouvent dans le radar d'un Rafale, comme dans les satellites de télécommunication et dans les téléphones portables. Les équipements de haute technologie progressent au rythme soutenu auquel progressent ces composants essentiels. La chimie joue un rôle clé dans leur conception comme dans leur réalisation : c'est ce qu'aborde le présent chapitre, qui traite en particulier de ce qui a été fait pour l'avion Rafale.

1 Les matériaux semi-conducteurs²

1.1. Les enjeux actuels

Les émetteurs-récepteurs radiofréquences se trouvent partout, dès que les fonctions de télécommunication sont sollicitées.

2. Un semi-conducteur est un matériau dont la conductivité électrique se situe entre celle d'un isolant et celle d'un conducteur. Dans l'usage courant, le terme « semi-conducteur » désigne plus fréquemment tout composant fabriqué avec des matériaux semi-conducteurs.

1. www.thalesgroup.com



Figure 1

Des émetteurs-récepteurs sous toutes les formes, à toutes les échelles : téléphone portable (A), satellite (B) et radar (C).

On en trouve au moins un dans chaque téléphone portable ou Smartphone, voire trois si l'on compte wifi et Bluetooth. Ils sont de la catégorie « un dixième de watt », très concentrés et à très faible consommation électrique (Figure 1A).

Dans un satellite comme celui de la constellation Iridium (Figure 1B) actuellement en développement, la puissance est d'une dizaine de watt par émetteur-récepteur ; pour faire une antenne active qui pointe directement la Terre (une antenne intelligente), on en met quelques centaines.

Dans le cas du radar du Rafale (Figure 1C), où il va falloir également pointer couramment et de façon « intelligente », et avoir une bonne portée, puisque c'est cela qui donne la qualité du radar, on en met des milliers. Cela exige une très forte densité

d'énergie et une bonne efficacité.

L'efficacité énergétique est toujours une préoccupation. Ce qui limite très souvent les performances (dans un satellite comme dans un avion), c'est la capacité d'emporter suffisamment d'énergie pour le fonctionnement de tous ces matériels.

1.2. La famille des semi-conducteurs « III-V »

À côté du silicium, le matériau emblématique des hautes technologies de la communication, se développe une autre famille, celle des composés semi-conducteurs dits « III-V », capables de supplanter le silicium comme « matériau de base » pour un certain nombre d'applications.

Dans l'acronyme III-IV, III et V font référence aux colonnes III et V du tableau périodique de Mendeleïev (Figure 2). Le silicium figure dans la colonne IV entre le carbone et le germanium. À l'instar du carbone, dont la forme cristalline diamant est l'une des plus stables qui existent, le silicium cristallise sous une forme très stable, et c'est une propriété – en complément de ses propriétés électriques, bien sûr – qui explique son adaptation à la microélectronique.

Figure 2

Le silicium, principal composant des semi-conducteurs, figure entre le carbone et le germanium dans la colonne IV du tableau périodique de Mendeleïev. Et si l'on essayait des éléments des colonnes III et V (arséniure de gallium [GaAs], phosphore d'indium [InP], nitrure de gallium [GaN], etc.) ?

3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	He
	B	C	N	O	F	Ne												
	BORE	CARBONE	AZOTE	OXYGÈNE	FLUOR	NEON												
13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
	Al	Si	P	S	Cl	Ar												
	ALUMINIUM	SILICIUM	PHOSPHORE	SOUFRE	CHLORE	ARGON												
30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr											
	ZINC	GALLIUM	GERMANIUM	ARSENIC	SELENIUM	BROME	KRYPTON											
48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66
	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe											
	CADMIUM	INDIUM	ÉTAIN	ANTIMOINE	TELLURE	IODÉ	XÉNON											
80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98
	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn											
	MERCURE	THALLIUM	PLOMB	BISMUTH	POLONIUM	ASTATE	RADON											

Les associations III-V présentent des propriétés comparables à celles du silicium et peuvent le remplacer dans une certaine mesure, mais elles présentent aussi des différences qui peuvent se révéler intéressantes (voir l'**Encart « La richesse de la chimie au service de substituts du silicium »**).

Les structures électroniques des éléments assurant la qualité de leur liaison chimique, il faut encore considérer la qualité du cristal qu'ils forment et la géométrie de la maille³ (Figure 3). Quand on a affaire à un élément unique, comme le carbone, on obtient une maille régulière. Dans un composé binaire, les structures sont moins simples que la structure idéale du produit monoatomique. Si l'on va plus loin en considérant un mélange de mélanges, on peut avoir des tensions dans les structures telles qu'il n'est pas facile de réaliser un cristal bien ordonné ; des procédés spécifiques peuvent être mis au point pour certaines des compositions de mélanges. Pour la microélectronique, il est nécessaire de réaliser des composés ultra-purs et bien cristallisés, ce qui demande le choix des mélanges et le développement de procédés adaptés. Comment réaliser ces mélanges et comment les faire de façon pure, 10⁻⁶ au moins en pureté, c'est-à-dire 99,999 % ? La chimie est là pour y parvenir.

3. La maille d'un cristal est une partie finie de l'espace par translation de laquelle le motif cristallin infini peut être obtenu à nouveau.

LA RICHESSE DE LA CHIMIE AU SERVICE DE SUBSTITUTS DU SILICIUM

L'atome de silicium possède quatre électrons périphériques. La liaison entre deux atomes de silicium met donc en jeu huit atomes et obéit ainsi à la règle de l'octet qui correspond aux liaisons chimiques particulièrement stables. Cela explique la stabilité du métal silicium que l'on peut comparer à la phase isoélectronique* du carbone, le diamant, bien connu pour son exceptionnelle stabilité chimique.

Pour enrichir le choix en matériaux isoélectroniques, on a étudié systématiquement les composés d'un atome de la **colonne III (aluminium, gallium, indium)** avec un atome de la **colonne V (azote, phosphore, arsenic, antimoine)** (Figure 2). Le plus adapté à la fabrication de transistors s'est révélé être l'arséniure de gallium (GaAs ou AsGa), mais l'antimoniure d'indium (SbIn) peut être également utilisé ; le nitrure de gallium (GaN) est par ailleurs prometteur pour certaines applications, en particulier dans les diodes pour l'éclairage.

La combinaison entre un élément de la colonne II et un de la colonne VI respecte elle aussi la règle de l'octet. Les composés correspondants peuvent présenter des propriétés électroniques intéressantes pour quelques applications de niche, mais souffrent d'une instabilité chimique trop grande pour être promises à un grand avenir.

*Deux atomes ou molécules sont dites isoélectroniques quand ils possèdent le même nombre d'électrons.

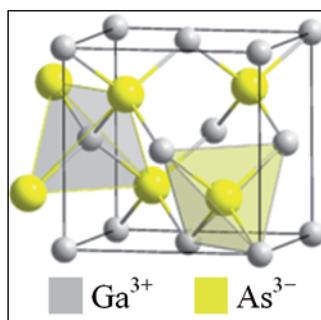


Figure 3

La maille cristalline de InGaAs.

1.3. Les semi-conducteurs III-IV peuvent faire plus que le silicium

Grâce à la combinaison d'éléments chimiques, on peut obtenir des performances très

intéressantes. Ainsi on observe dans les composés III-V une mobilité des électrons beaucoup plus forte que dans le silicium. Cette propriété permet au transistor de fonctionner à des fréquences beaucoup plus hautes.

Par ailleurs, contrairement au silicium, les III-V ont des propriétés performantes pour l'émission et la réception de la lumière. On peut ainsi les utiliser comme matériau laser – ce qui est impossible avec le silicium. Dans toutes les applications où l'on trouve un laser solide (lecture de DVD, CD, pointeurs lumineux, etc.), on sait qu'un composé III-V est utilisé.

Une autre propriété importante est leur haute densité de puissance ; le nitrure de gallium par exemple offre une densité de puissance plus de mille fois plus élevée que celle du silicium. Quand on cherche la performance – en l'occurrence la miniaturisation – plus que le prix, on fait donc appel aux matériaux III-V dont on sélectionne le plus adapté à l'application visée.

2 Du gaz au lingot : comment synthétiser des semi-conducteurs III-V ?

2.1. La création du matériau massif par croissance du lingot

Les matières de départ de la fabrication du composé semi-conducteur III-V sont l'arsine (AsH_3) sous forme gazeuse et le gallium sous forme de métal. En utilisant une méthode bien éprouvée en chimie du

solide (d'ailleurs utilisée pour la fabrication de lingots de silicium), qui est le procédé Czochralski, on peut faire croître des lingots d'arséniure de gallium (**Figure 4**). Il s'agit d'un procédé de construction très progressive du lingot, couche atomique par couche atomique, réclamant un grand contrôle de la température et de la pression (**Figure 5**). Il permet d'obtenir un cristal très pur, presque sans défaut et de grande dimension, pouvant mesurer plusieurs mètres de longueur en restant monocristallin.

2.2. L'épithaxie, pour une croissance ultra-contrôlée

Le lingot obtenu dans la première phase de la fabrication n'a pas les performances (en pureté et en qualité du cristal) requises pour son utilisation en semi-conducteur. Une nouvelle croissance est nécessaire. Elle se fait à partir du lingot préalablement découpé en plaques, par une méthode dénommée épithaxie, d'un mot grec qui veut dire « croissance par le dessus ».

Dans le cas du GaAs, on va faire croître l'arséniure de gallium sur un support d'arséniure de gallium ; dans le cas du nitrure de gallium on va le faire croître par exemple sur du carbure de silicium ou sur du silicium. Ce sont les problèmes d'accord de maille entre le support et la couche en croissance qui vont entrer en jeu pour permettre la croissance d'une couche ultra-fine répondant aux objectifs. En fait, pour l'utilisation en électronique, ce ne sont que les quelques microns ou



Figure 4

Lingot d'arséniure de gallium (AsGa) monocristallin.

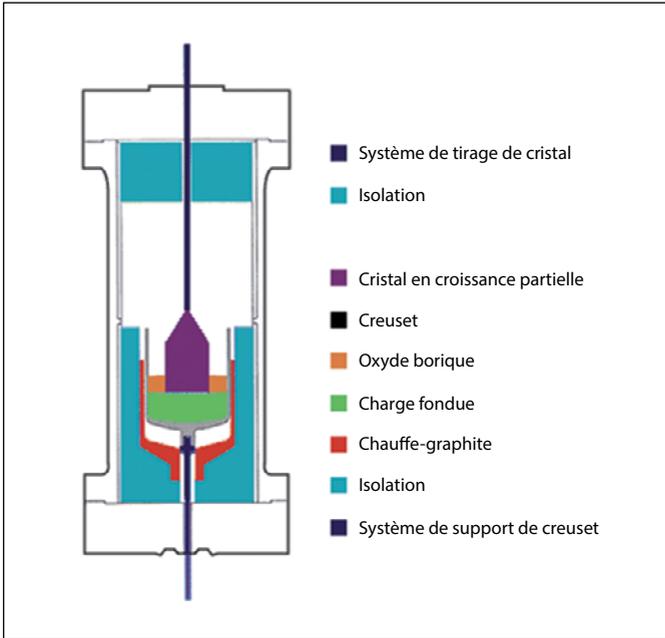


Figure 5

Système utilisé dans le procédé de Czochralski pour la croissance de monocristaux.

même nanomètres du dessus qui nous intéressent. Le reste n'est qu'un support mécanique.

La technique de dépôt par épitaxie se fait par l'une ou l'autre des deux méthodes suivantes. Une première est la MOVCD (« Metal Organic Vapor Chemical Deposition »), une croissance à partir de la phase gazeuse. On part de l'arsine, par exemple mélangée avec un composé de gallium gazeux, le triméthylgallium (Figure 6). Les gaz se décomposent sur les plaques chauffées, les débits et les températures doivent être soigneusement contrôlés, et la couche de GaAs se forme à la surface de la plaque.

L'autre technique est dite « dépôt sous vide ». La Figure 7 représente une cuve dans laquelle le vide est maintenu,

avec les entrées de vapeurs des éléments chimiques constitutifs de la couche à fabriquer. Quand le clapet d'entrée est ouvert, quelques atomes entrent dans la cuve et vont se condenser sur la plaque que l'on veut épitaxier ;



Figure 6

Réaction en phase vapeur (MOVCD) :
 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ (triméthylgallium)
 + AsH_3 (arsine) \rightarrow GaAs (arséniure de gallium) + 3CH_4



Figure 7

Cuve sous vide pour la synthèse de plaques semi-conductrices III-V par épitaxie.

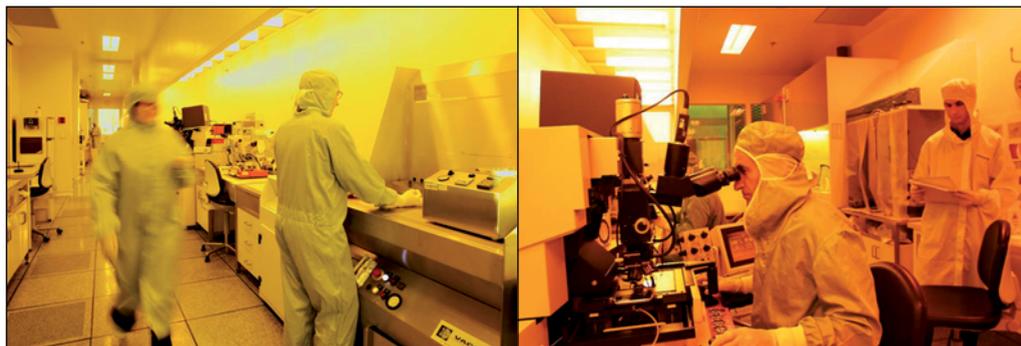


Figure 8

Chambres blanches où sont effectués les traitements chimiques des plaques de semi-conducteurs : lithographie, gravure, dépôt de matériaux conducteurs ou isolants et passivation pour stabiliser le composant.

Photos : Peter Allan.

le processus est utilisé pour le nombre de couches atomiques souhaité.

2.3. Du matériau au composant électronique

Les techniques de fabrication des circuits électroniques pour parvenir au composant sont les mêmes pour les III-V et pour le silicium. Elles sont évoquées dans d'autres chapitres de l'ouvrage *Chimie et technologies de l'information* (EDP Sciences, 2014) : il s'agit la lithographie⁴ avec résines photosensibles⁵, de la gravure à base d'attaques chimiques, du dépôt des matériaux conducteurs et des isolants sur le circuit. Une dernière phase, la passivation, permet d'éviter la poursuite des réactions chimiques au-delà de ce que l'on peut

4. La lithographie est une technique qui utilise un faisceau d'électrons pour tracer des motifs sur une surface. Voir le **Chapitre de Y. Le Tiec** de *Chimie et technologies de l'information*, coordonné par M.-T. Dinh-Audouin, D. Olivier et P. Rigny, EDP Sciences, 2014.

5. La photosensibilité est la propriété de certains matériaux à réagir à la lumière.

tolérer et d'éviter l'oxydation parasite ultérieure⁶ (**Figure 8**).

3 Ouverture vers une innovation : les lasers à cascade quantique

Une épitaxie complexe crée en quelque sorte un matériau artificiel puisque la maille cristalline du dépôt est imposée par le support. Il devient possible de choisir son matériau en fonction de la propriété que l'on recherche. Voici un exemple : la réalisation d'un laser dit « à cascade quantique ».

Le principe généralise celui d'un laser à solide. Dans celui-ci, on fait passer, par excitation, un électron d'un niveau d'énergie d'un atome constituant le solide à un niveau supérieur. En retombant dans son état fondamental, le système émet une lumière (un photon) dont l'énergie (qui détermine la longueur d'onde) correspond à la différence

6. Cette oxydation ultérieure fait référence à l'attaque du métal par l'oxygène de l'air environnement : c'est le phénomène de corrosion. La passivation sert à protéger les métaux de la corrosion.

entre les deux niveaux électroniques, excité et fondamental. Le cristal placé dans une cavité optique appropriée constituera un laser.

Les longueurs d'onde des rayonnements émis par ce processus sont données par les atomes mis en jeu dans la matrice solide ; elles ne peuvent pas être modifiées à volonté. La création de « matériaux artificiels » ouvre de nouvelles possibilités. Par dépôt sous vide (**Figure 7**), on obtient des structures quasi périodiques qui évoquent un mille feuilles (**Figure 9**). On peut en réaliser toute une variété en jouant sur la composition chimique de la couche – on utilise souvent des matériaux ternaires (« à trois éléments chimiques »). On peut même différencier les compositions couche par couche. Si la pureté du dépôt est suffisante – ainsi qu'on est capable de l'assurer par le contrôle de l'épitaxie –, le parcours de l'électron dans

le dépôt est assez grand pour qu'il « voie » la moyenne des couches du dépôt. L'émission se fait alors à une énergie qui est la moyenne de celle qui correspond séparément aux différentes couches.

Ces techniques ouvrent un grand choix de longueurs d'ondes accessibles. Un travail de modélisation des longueurs d'ondes en fonction de la nature et de la succession des couches atomiques permet de définir le dépôt à réaliser pour définir les zones « injecteur » (chemin des électrons amenant l'énergie) et « puits quantiques actifs » (zone où les électrons, devant passer d'une couche de puits quantique à l'autre, vont émettre des photons à la longueur d'onde définie par l'épaisseur et la nature de la couche) (**Figure 10**).

La détection sélective de molécules gazeuses, par exemple pour la surveillance de l'environnement, devient aisément réalisable à l'aide de

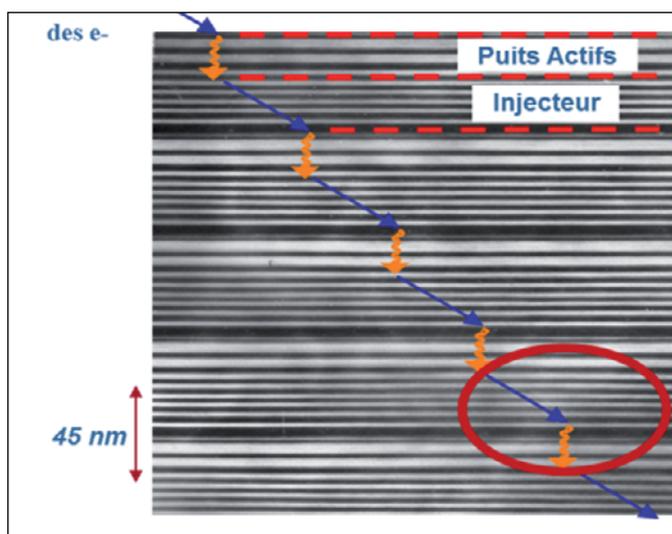
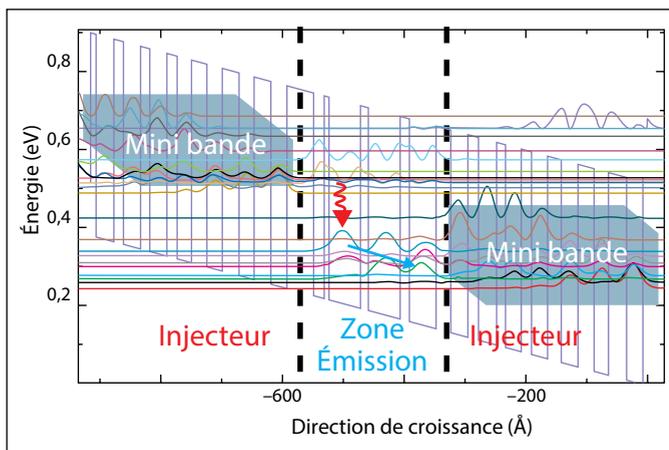


Figure 9

Enchaînement de couches périodiques dans un « laser à cascade quantique ».

Figure 10

Diagramme de l'énergie en fonction de la direction de croissance.



ces lasers à cascades quantiques. On construit, par les méthodes citées plus haut, un laser émettant une longueur d'onde infrarouge absorbée par la molécule recherchée. Grâce à l'utilisation de lasers à cascades quantiques, qui

permettent de choisir toute longueur d'onde infrarouge – au moins dans une large gamme – des détecteurs de gaz variés, adaptés à de nombreuses molécules sensibles, sont actuellement en développement.

La chimie doit mettre au point les matériaux III-V de demain

Les éléments III-V sont déjà largement utilisés dans les dispositifs électroniques d'aujourd'hui. Ils entrent dans la composition des téléphones portables, en particulier dans les Smartphones, et seront certainement encore plus présents demain – tout en restant certainement dans l'ombre de l'industrie du silicium. Également, ils constituent les lasers à état solide qui sont montés dans nombre de dispositifs d'usage courant, comme les CD et les DVD. Ils sont également à la base du développement de l'Internet mondial à haut débit, qui a pu voir le jour grâce aux répéteurs optiques permettant de traverser des océans quasiment

sans limite de débit. Ainsi, les III-V comptent parmi les matériaux qui ont changé l'économie de l'information et notre vie quotidienne.

À relativement court terme, les III-V seront utilisés pour l'éclairage à très faible consommation et très grand rendement. Ils le seront aussi pour les alimentations électriques compactes dont on a besoin pour les ordinateurs. L'utilisation du nitrure de gallium pour la fabrication de panneaux solaires⁷ est également très prometteuse pouvant conduire à une meilleure qualité et un meilleur rendement.

Ces développements ne sont pas encore tous accessibles. De nombreux obstacles apparaissent pour que les procédés de fabrication soient adaptés, et c'est la chimie à laquelle il revient d'identifier les verrous techniques et de les résoudre. Les techniques de fabrication sous vide, la nécessité de puretés extrêmement élevées pour les matériaux et d'excellentes qualités de cristallisation, posent des conditions incontournables. Il faudra réussir à extrapoler les procédés actuels. Aujourd'hui, on travaille sur des quantités se chiffrant en kilogrammes, sur des surfaces de centimètres carrés. Mais il faudra passer à l'échelle de la tonne et aux surfaces de mètres carrés. Il faudra également réussir des débits de fabrication de milliers de composants. La technique de croissance cristalline se prête mal à ces extrapolations. Une bonne partie des coûts de fabrication vient en effet du temps passé par les composants dans les réacteurs où les processus de croissance demandent de nombreuses heures – la vitesse de croissance étant de l'ordre de quelques microns par heure. Il sera nécessaire d'augmenter cette vitesse si l'on ne veut pas rester dans des « applications de niche », et

7. Voir l'ouvrage *La chimie et l'habitat*, coordonné par M.-T. Dinh-Audouin, D. Olivier et P. Rigny, EDP Sciences, 2011.

développer les applications types hauts rendements pour tous (panneaux solaires, etc.).

Un autre impératif pour développer cette technologie et la faire changer d'échelle est de contourner le recours, aujourd'hui nécessaire, aux matériaux rares comme le gallium, et faire appel à d'autres éléments aussi. C'est une autre demande énergiquement adressée aux chimistes...